

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO TECNOLÓGICO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE SISTEMAS GASOSOS

EM REATORES TUBULARES

UTILIZANDO O MÉTODO DE VOLUMES FINITOS

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

***ADRIANO DA SILVA***

**Orientadora:** Prof<sup>ª</sup>. Dra. Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza

**Co-orientador :** Prof. Dr. Antonio Augusto Ulson de Souza

Florianópolis - SC, junho de 1996.

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE SISTEMAS GASOSOS  
EM REATORES TUBULARES  
UTILIZANDO O MÉTODO DE VOLUMES FINITOS**

por

**Adriano da Silva**

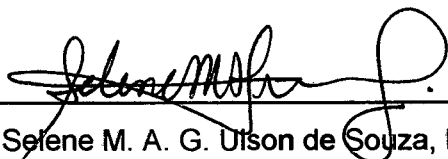
Esta dissertação foi julgada para a obtenção do título de

**Mestre em Engenharia**

**Especialidade Engenharia Química**

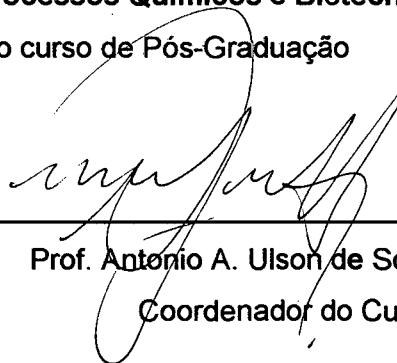
**Área de Concentração Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**

e aprovada em sua forma final pelo curso de Pós-Graduação



Prof.ª Selene M. A. G. Ulson de Souza, Dr. Eng.

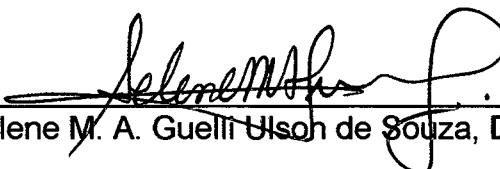
Orientadora



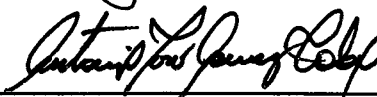
Prof. Antonio A. Ulson de Souza, Dr. Eng.

Coordenador do Curso

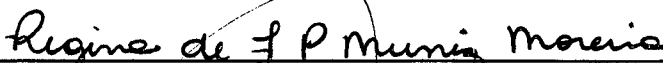
**BANCA EXAMINADORA:**



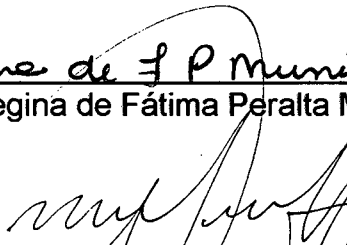
Prof.ª Selene M. A. Guelli Ulson de Souza, Dr. Eng. (Presidente)



Prof. Antonio José Gomez Cobo, D. Sc.



Prof.ª Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, D. Sc.



Prof. Antonio Augusto Ulson de Souza, Dr. Eng.

Florianópolis, 19 de junho de 1996.

A minha esposa, Zenaide e filhas,  
Nathália e Priscila, pelo incentivo,  
carinho e compreensão.

## AGRADECIMENTOS

- Meus sinceros agradecimentos a Prof<sup>a</sup>. Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza que, como orientadora, sempre esteve atenta às dificuldades encontradas no decorrer deste trabalho e sempre esteve presente com suas palavras de incentivo e apoio, transmitindo seus conhecimentos, resultando na realização desta dissertação.

- Ao Prof. Antonio Augusto Ulson de Souza, pelo apoio e conhecimentos transmitidos.

- Aos professores do Curso de Pós-Graduação, pelos conhecimentos transmitidos.

- Aos colegas do LABSIN, pela colaboração e amizade durante o desenvolvimento desta dissertação.

- A meus pais e irmãos, que sempre me apoiaram e incentivaram no decorrer deste curso.

- Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

- Enfim, a todos que, das mais variadas formas, colaboraram para a realização deste trabalho.

## ÍNDICE GERAL

LISTA DE TABELAS .....	vii
LISTA DE FIGURAS .....	viii
SIMBOLOGIA .....	xi
RESUMO .....	xv
ABSTRACT .....	xvi
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....	01
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	06
2.1 REATORES QUÍMICOS: TIPOS E COMBINAÇÕES.....	06
2.2 DESCRIÇÃO DE ALGUMAS METODOLOGIAS NUMÉRICAS .....	15
CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO DE SOLUÇÃO .....	28
3.1 EQUAÇÕES GOVERNANTES .....	28
3.2 TRANSFORMAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO PARA O SISTEMA DE COORDENADAS GENERALIZADAS.....	31
3.3 DISCRETIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO.....	38
3.4 FUNÇÃO DE INTERPOLAÇÃO .....	42
3.5 ACOPLAMENTO ENTRE PRESSÃO - VELOCIDADE .....	46
3.6 AVALIAÇÃO DOS FLUXOS MÁSSICOS NAS FACES DOS VOLUMES DE CONTROLE .....	52
3.7 APLICAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CONTORNO .....	54
CAPÍTULO IV - RESULTADOS NUMÉRICOS.....	57

4.1	CORRELAÇÕES UTILIZADAS NA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS .....	57
4.2	REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO ETANO .....	59
4.3	DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO PARA ESTIRENO .....	70
4.4	OXIDAÇÃO DO O-XILENO PARA A PRODUÇÃO DE ANIDRIDO FTÁLICO .....	74
4.5	CRAQUEAMENTO DA ACETONA .....	82
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....		89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....		92

## LISTA DE TABELAS

TABELA - 1	Alguns processos catalíticos que empregam o reator de leito fixo.....	12
TABELA - 2	Valores de $\phi$ , $\Gamma^\phi$ , $P^\phi$ e $S^\phi$ para as diversas equações de conservação.....	32
TABELA - 3	Expressões correspondentes para $\hat{P}^\phi$ e $\hat{S}^\phi$ .....	36
TABELA - 4	Resultados obtidos numericamente e os apresentados por Nauman [26] para a reação de desidrogenação do etilbenzeno.....	73
TABELA - 5	Resultados obtidos por Rase [37], para a oxidação do o-xileno.....	77
TABELA - 6	Resultados obtidos numericamente e os obtidos por Rase [37] para a conversão do o-xileno na saída do reator, à temperatura de 630 K.	78
TABELA - 7	Desvio obtido no cálculo da conversão do o-xileno na saída do reator, à temperatura de 630 K.....	79

**LISTA DE FIGURAS**

FIGURA 1	- Reator batelada.....	07
FIGURA 2	- Reator semi-batelada.....	08
FIGURA 3	- Reatores CSTR ligados em série.....	09
FIGURA 4	- Reatores tubulares em paralelo (multitubulares) .....	10
FIGURA 5	- Reator de leito fixo .....	11
FIGURA 6	- Arranjo de variáveis desencontradas .....	17
FIGURA 7	- Arranjo de variáveis co-localizadas .....	17
FIGURA 8	- Campo de pressões inconsistentes .....	18
FIGURA 9	- Representação do volume de controle genérico para a integração e obtenção das equações discretizadas.....	39
FIGURA 10	- Pontos vizinhos à face leste do volume de controle centrado em P	52
FIGURA 11	- Volume de controle fictício para as condições de contorno da velocidade.....	54
FIGURA 12	- Extrapolação linear para a pressão na fronteira leste do volume de controle.....	56
FIGURA 13	- Perfil analítico de conversão do etano ao longo do reator tubular, operando isotermicamente a 1100 K.....	62
FIGURA 14	- Perfil analítico de concentração do etano e eteno ao longo do reator tubular, operando isotermicamente a 1100 K .....	62



FIGURA 15 - Condições de contorno para a reação de craqueamento térmico do etano a 1100 K .....	64
FIGURA 16 - Malha 20x20 igualmente espaçada utilizada na simulação numérica.....	64
FIGURA 17 - Perfil analítico e numérico de conversão do etano ao longo do reator tubular, operando isotermicamente a 1100 K .....	65
FIGURA 18 - Perfil analítico e numérico de concentração do etano e do eteno ao longo do reator tubular, operando isotermicamente a 1100 K, obtido com malha 20x20 e 40x40 .....	66
FIGURA 19 - Perfil analítico de concentração do etano e do eteno ao longo do reator tubular, operando isotermicamente a temperatura de 1000 K .....	67
FIGURA 20 - Perfil analítico e numérico de conversão do etano ao longo do reator tubular, operando isotermicamente a temperatura de 1000 K .....	68
FIGURA 21 - Perfil analítico e numérico de concentração para o etano e eteno ao longo do reator tubular, operando isotermicamente a temperatura de 1000 K .....	69
FIGURA 22 - Condições de contorno para a reação de desidrogenação do etilbenzeno .....	72
FIGURA 23 - Condições de contorno para a reação de oxidação do o-xileno.....	77
FIGURA 24 - Perfil de conversão ao longo do reator apresentado por Froment [09] e obtido através da solução numérica para a temperatura de 630 K.....	79

FIGURA 25 - Desvio relativo obtido no cálculo da conversão total do o-xileno ao longo do reator.....	80
FIGURA 26 - Condições de contorno para a reação de craqueamento da acetona. ....	86
FIGURA 27 - Perfil de temperatura ao longo do reator tubular, para malhas 20x10 e 60x20 .....	87
FIGURA 28 - Perfil de conversão da acetona ao longo do reator tubular obtido por Fogler [07] e utilizando-se as malhas 20x10 e 60x20 .....	88

## SIMBOLOGIA

- $a_i$  - coeficientes da equação discretizada onde  $i = P, E, W, S, N, \text{ etc.}$
- $b^\phi$  - termo fonte da equação discretizada
- $\vec{B}$  - vetor força de campo por unidade de volume de fluido, [  $M/(L^2t^2)$  ]
- $C_i$  - concentração molar do componente  $i$ , [Moles/ $L^3$ ]
- $C_1$  - variável definida pela equação (37)
- $C_2$  - variável definida pela equação (38)
- $C_3$  - variável definida pela equação (39)
- $D_{AB}$  - difusividade do componente A no componente B, [  $L^2/T$  ]
- $g_x$  - componente da força do campo por unidade de massa, na direção  $x$ , [  $L/t^2$  ]
- $g_y$  - componente da força do campo por unidade de massa, na direção  $y$ , [  $L/t^2$  ]
- $J$  - jacobiano da transformação
- $k$  - constante da taxa de reação química, [  $t^{-1}$  ]
- $L$  - comprimento do reator tubular, [  $L$  ]
- $L[ ]$  - aproximação numérica da expressão no interior dos colchetes
- $\dot{m}_{fi}$  - vazão mássica do fluido na face  $i$ , [  $M/t$  ]
- $\vec{n}$  - coordenada ao longo da direção normal à face do volume de controle, [  $L$  ]
- $P$  - pressão do sistema, [  $M/(Lt^2)$  ]
- $P^\phi$  - representa o gradiente de pressão na equação (18 ), [  $M/(L^2t^2)$  ]
- $\hat{P}^\phi$  - variável definida na TABELA 3, [  $M/(L^2t^2)$  ]
- $P(i, j)$  - ponto com coordenadas  $x = i$  e  $y = j$
- $Pe$  - número de Peclet,  $Pe = \frac{\rho u \Delta x}{\Gamma^\phi}$

- $r_A'''$  - taxa mássica de reação química do componente A, por unidade de volume,  
[  $M/(L^3t)$  ]
- $R_A'''$  - taxa molar de reação química do componente A, por unidade de volume,  
[ Moles/ $(L^3t)$  ]
- R - raio do reator tubular, [ L ]
- $S^\phi$  - termo fonte das equações de conservação, [  $M\phi/(L^3t)$  ]
- $\hat{S}^\phi$  - variável definida na TABELA 3, [  $M\phi/(L^3t)$  ]
- t - tempo, [ t ]
- T - temperatura (K)
- u - componente da velocidade, na direção x, no sistema cartesiano, [ L/t ]
- U - componente contravariante da velocidade, sem normalização métrica, [L/t]
- v - componente da velocidade, na direção y, no sistema cartesiano, [L/t]
- V - componente contravariante da velocidade, sem normalização métrica, [L/t]
- $\vec{V}$  - vetor velocidade do fluido, [L/t]
- $W_A$  - fração mássica do componente A
- x - coordenada do sistema cartesiano, [ L ]
- $X_A$  - conversão do componente A.
- y - coordenada do sistema cartesiano, [ L ]
- $y_A$  - fração molar do componente A.

## LETRAS GREGAS

- $\alpha$  - componente do tensor métrico da transformação, dada pela equação (40)
- $\beta$  - componente do tensor métrico da transformação, dada pela equação (41)
- $\gamma$  - componente do tensor métrico da transformação, dada pela equação (42)
- $\alpha$  - parâmetro definido pela equação (5)
- $\beta$  - parâmetro definido pela equação (6)
- $\Gamma^\phi$  - difusividade relativa à variável  $\phi$  multiplicada pela massa específica do fluido,  
[ M/ (Lt) ]
- $\eta$  - coordenada do sistema generalizado, no plano transformado, [ L ]
- $\mu$  - viscosidade dinâmica do fluido, [ M/(Lt) ]
- $\xi$  - coordenada do sistema generalizado, no plano transformado, [ L ]
- $\rho$  - massa específica do fluido, [ M/t<sup>3</sup> ]
- $\bar{\tau}$  - tensor tensão, [ M/(Lt<sup>2</sup>) ]
- $\tau_{ij}$  - componente do tensor tensão, [ M/(Lt<sup>2</sup>) ]
- $\phi$  - campo escalar geral

## ÍNDICES SUPERIORES

- ' - correção da variável
- \* - estimativa da variável
- P - valores relativos à equação da pressão
- u - valores relativos à equação de conservação da quantidade da movimento na direção x
- v - valores relativos à equação de conservação da quantidade da movimento na direção y

## ÍNDICES INFERIORES

- e, n, s, w, se, sw, ne, nw - valores relativos às faces leste, norte, sul, oeste, sudeste, sudoeste, nordeste e noroeste, respectivamente, do volume de controle centrado em P
- E, N, S, W, SE, SW, NE, NW - valores relativos aos volumes de controle vizinhos ao volume de controle centrado em P
- nb - pontos vizinhos ao ponto P, como E, W, S, N, etc.

## RESUMO

O reator tubular ideal caracteriza-se por apresentar um escoamento ordenado dos elementos de fluido. Consequentemente, neste tipo de reator, não ocorre difusão nas direções radial e axial, não havendo diferença de velocidade entre dois elementos quaisquer do fluido na mesma seção reta.

Nos reatores tubulares reais, o perfil de velocidade, temperatura e concentração não são uniformes ao longo da seção transversal à direção do escoamento, sendo necessária a utilização de métodos numéricos para a obtenção da conversão final à saída do reator.

Neste trabalho é apresentado um procedimento numérico para a obtenção da solução de problemas envolvendo o escoamento de fluidos com transferência de massa e reação química em reatores tubulares reais, onde gradientes de velocidade, temperatura e concentração na direção radial estão presentes.

O conjunto das equações governantes escritas para o sistema de coordenadas cartesianas é transformado para o sistema de coordenadas generalizadas. O conjunto de equações é discretizado utilizando o método de Volumes Finitos, com o arranjo de variáveis co-localizadas e a função de interpolação do esquema WUDS. O método SIMPLEC é utilizado para tratamento do acoplamento pressão-velocidade e o sistema de equações algébricas resultante é resolvido utilizando o método MSI modificado.

A metodologia de solução apresentada neste trabalho é empregada para a obtenção da solução dos problemas de craqueamento térmico do etano e da acetona, da reação de oxidação do o-xileno e da desidrogenação do etilbenzeno para estireno. Os resultados numéricos obtidos são comparados com os resultados apresentados na literatura.

## ABSTRACT

The ideal tubular reactor is characterized by an ordered flow of fluid elements, so that no diffusion occurs in the radial and axial direction and there is no difference between velocity of two elements of fluid.

However, in real tubular reactors, the velocity, temperature and concentration profiles are not uniform along the cross section, being necessary the utilization of numerical methods for obtaining the overall conversion at the reactors outlet.

In this work it is presented a numerical procedure to solve problems involving fluid flow with mass transfer and chemical reaction, in real tubular reactors, where the velocity, temperature and concentration gradients are present in the radial section.

The set of governing equations, written for the cartesian coordinates, is transformed to generalized coordinates. Further, this new set of equations is discretized using the Finite Volume Method together with an arrangement of co-located variables and the interpolating function based on the WUDS scheme. The SIMPLEC method is employed for treatment of the coupling pressure-velocity and the resulting algebraic equations are solved by the modified MSI method.

The methodology presented here is used to obtain the solution of the thermic cracking of the ethane and acetone, oxidation reaction of the o-xylene and dehydrogenation of the ethylbenzene to styrene. The numerical results obtained are compared with the those presented on literature.



## CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Os Engenheiros Químicos estão a cada dia buscando conhecer mais e melhor os processos químicos, suas interações, seus comportamentos a níveis macroscópicos e microscópicos. As indústrias químicas estão investindo no aprimoramento de seus processos e equipamentos, buscando melhorar o rendimento, com o objetivo final de sobreviver em um mercado cada vez mais competitivo, oferecendo novos produtos com melhor qualidade, além de buscar reduzir seus custos de operação e manutenção.

Na busca de melhor conhecer e resolver problemas que envolvem processos químicos, com todas as suas variações, o Engenheiro Químico tem a sua disposição, basicamente, três ferramentas que podem auxiliá-lo na obtenção da solução: métodos analíticos, métodos numéricos (experimentação numérica) e experimentação em laboratório. Quando o problema físico possui geometrias irregulares, necessitando o uso de condições de contorno mais complexas, a utilização de métodos analíticos tem uma desvantagem pelo fato de que as hipóteses simplificativas necessárias para a obtenção da solução se distanciam da realidade do problema físico. No entanto, as soluções analíticas não podem ser descartadas, pois elas possuem importantes

aplicações como, por exemplo, na validação de casos limites dos modelos numéricos, além de auxiliar no desenvolvimento de novas técnicas numéricas.

Em muitos casos, a experimentação em laboratório possui um altíssimo custo e muitas vezes não pode ser realizada. No entanto, a experimentação em laboratório possui uma grande vantagem que é o fato de se ter a oportunidade de trabalhar com a configuração real do problema, possibilitando observações de todos os fenômenos que envolvem o problema físico.

O uso de técnicas numéricas (experimentação numérica) permite resolver problemas complexos com geometrias variadas, utilizando-se condições de contorno mais complexas. A experimentação numérica possui um custo relativamente baixo quando comparado com o da experimentação em laboratório, para a solução de problemas complexos, possibilitando a resolução de vários problemas com o mesmo equipamento. Entretanto, convém salientar que uma metodologia numérica somente possuirá validade após ser testada, via comparação com soluções já existentes ou com dados experimentais.

A busca da solução de qualquer problema físico necessita de um modelo matemático que o represente de acordo com a realidade, sem perder o sentido físico do mesmo, e que possa ser resolvido com tempos computacionais não proibitivos.

A solução numérica do problema físico pode fornecer dados de fundamental importância para o máximo aproveitamento da matéria prima, do espaço físico, com um melhor dimensionamento do equipamento, já que se pode ter uma melhor visualização do comportamento das variáveis relevantes do processo ao longo do reator como um todo.

Para se obter a solução numérica de um determinado problema, faz-se necessário o conhecimento prévio do processo químico, dos limites de operação do equipamento, das condições e propriedades da matéria-prima, do tipo de reação química a ser realizada, da taxa na qual esta reação ocorre, entre outros.

↑  
\* Em um reator químico, ocorre a transferência de massa e a transferência de calor, juntamente com o movimento de fluido, que inclui os reagentes e os produtos formados ao longo do reator. Portanto, para se obter resultados numéricos que representem com precisão o problema físico, o método utilizado deve resolver de maneira conjunta as equações de conservação da massa, equação de conservação da quantidade de movimento, equação de conservação da espécie química e equação de conservação da energia.

↓  
\* Quando, em um processo químico, ocorrer transferência de massa com reação química, a equação de conservação da espécie química deverá ser resolvida considerando-se o termo referente à taxa da reação, e este deverá ser devidamente conhecido no processo em estudo. Este é um dado importante para que se possa obter, através da solução numérica, os perfis de concentração e conversão ao longo do reator.

↑  
\* Com o grande avanço da tecnologia dos equipamentos computacionais, que estão surgindo com grande capacidade de armazenamento de dados e com velocidade de processamento cada vez maior, tem-se viabilizado o desenvolvimento de técnicas computacionais para a solução de problemas cada vez mais complexos. Existe hoje uma série de métodos numéricos entre os quais se pode citar, o método de Diferenças Finitas [29,40], o método de Elementos Finitos [6,28 e 47], o método de

Volumes Finitos [19,29 e 40], método de Elementos Finitos baseado no volume de controle [42], entre outros.

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver e testar uma metodologia numérica para a obtenção da solução de importantes problemas da engenharia que envolvam escoamento de fluidos com transferência simultânea de massa e calor, com reação química. Optou-se pelo uso do método de Volumes Finitos pois a equação discretizada é obtida realizando-se um balanço da propriedade no volume de controle, garantindo assim a conservação das variáveis do processo a nível elementar e global.

Este trabalho está dividido em vários capítulos conforme descrito a seguir:

**CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** - Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica dos principais tipos e combinações de reatores químicos, bem como de algumas metodologias numéricas e os detalhes referentes a sua utilização.

**CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO DE SOLUÇÃO** - É apresentada, neste capítulo, de forma mais detalhada, a metodologia numérica empregada neste trabalho, bem como, o procedimento para a obtenção das equações em coordenadas generalizadas, sua discretização e a obtenção do sistema de equações algébricas aproximadas utilizadas na solução dos problemas propostos.

**CAPÍTULO IV - RESULTADOS NUMÉRICOS** - São apresentados os resultados obtidos com a metodologia numérica descrita no Capítulo III na solução do problema como o de craqueamento térmico do etano, da acetona, bem como, da reação de

oxidação do o-xileno, da desidrogenação do etilbenzeno para estireno, sendo os resultados comparados com os apresentados na literatura.

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES - Neste capítulo, serão apresentadas as principais conclusões obtidas neste trabalho, bem como, as sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

## **CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo serão apresentados os principais tipos e combinações de reatores químicos, bem como, alguns modelos numéricos e os detalhes referentes a sua utilização, na solução dos problemas que envolvem escoamento de fluidos, com transferência de calor e massa, com reação química.

### **2.1 - REATORES QUÍMICOS : TIPOS E COMBINAÇÕES**

A maioria dos processos químicos industriais utilizam reatores químicos. Diversos tipos e combinações de reatores químicos podem ser utilizados, dependendo do processo a ser realizado e das condições do produto final desejado, conforme discutido por Fogler [07], tais como: reatores contínuos ou reatores em batelada, sistemas de reatores em série ou em paralelo, com alimentação e/ou resfriamento entre os estágios, reciclagem de reagentes, etc. Em termos de configuração física, existem basicamente dois tipos de reatores: o de tanque agitado e o tubular. O reator de tanque agitado pode ser operado em batelada, semi-batelada ou fluxo contínuo. O

reator tubular pode ser formado por apenas um tubo encamisado, ou por um conjunto de tubos em paralelo, com ou sem recheio catalítico.

Dentre os fatores que influenciam na seleção da configuração do reator, pode-se citar: tipo de reação, velocidade de produção desejada, custos do equipamento e da instrumentação necessária, estabilidade operacional, controle e flexibilidade das operações, custos de operação e alimentação do produto, adaptabilidade do equipamento para novas condições de operação ou para novos processos.

O reator batelada é frequentemente usado para reações em fase líquida, quando a produção requerida é pequena. É usado em pequena escala de operação, para testar novos processos que não tenham sido totalmente desenvolvidos, para a produção de produtos com alto valor agregado, sendo principalmente utilizado na indústria farmacêutica, de corantes ou de química fina, e para processos onde a operação contínua se torna impraticável. O reator batelada pode ser ilustrado na FIGURA 1, sendo que este reator possui a vantagem de obter altas conversões para cada partida do reator, mas também tem a desvantagem de necessitar de grandes períodos de tempo de operação, que envolve o enchimento, esvaziamento e limpeza deste reator, ocasionando um alto custo por unidade de produção.

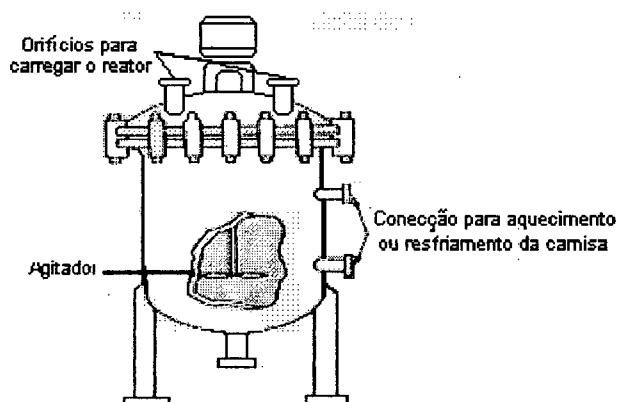


FIGURA 1 - Reator batelada.

O reator de tanque agitado pode ser operado no modelo semi-batelada. Neste modelo, o tanque é parcialmente preenchido com reagentes, sendo que quantidades adicionais de reagentes são alimentadas progressivamente até que a composição desejada seja alcançada.

Apesar do reator semi-batelada, mostrado na FIGURA 2, possuir algumas desvantagens assim como o reator batelada, este tem a vantagem de apresentar um bom controle de temperatura. Este reator é muito utilizado em reações bifásicas, onde um gás é continuamente borbulhado através de um líquido.

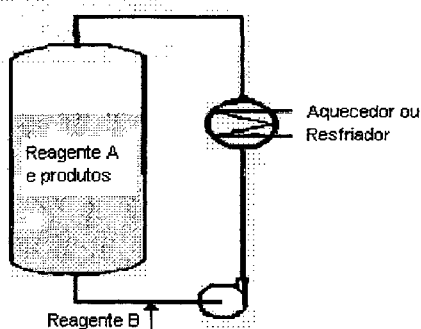


FIGURA 2 - Reator semi-batelada.

O reator de tanque agitado contínuo (CSTR) ideal apresenta uma agitação eficiente, onde os reagentes e produtos da reação química estão sempre com temperatura e composição uniforme, no interior do reator. Este reator possibilita manter um bom controle de temperatura. A configuração física do reator de tanque agitado fornece uma baixa área de transferência de calor por unidade de volume da mistura e, na maioria dos casos, apresenta uma conversão do reagente por volume de reator menor quando comparada com a do reator tubular. Conseqüentemente,



reatores tubulares são requeridos para reações rápidas, envolvendo elevada transferência de energia. O reator de tanque agitado contínuo permite a utilização de uma bateria de reatores ligados em série, conforme ilustra a FIGURA 3.

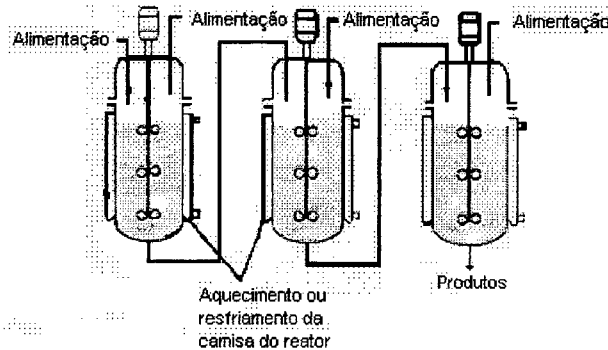


FIGURA 3 - Reatores CSTR ligados em série.

↓ O reator tubular (PFR) pode ser formado por um tubo apenas, juntamente com uma camisa para fornecer ou retirar calor, gerado ou necessário à reação química. No entanto, este modelo de reator pode ser utilizado apenas para reações onde uma pequena taxa de transferência de calor é requerida, devido a sua pequena área para troca de calor por volume de reação. Quando a taxa de transferência de calor exigida pela reação química for muito alta, pode-se utilizar um reator tubular formado por uma série de tubos ou conexões em paralelo, conforme FIGURA 4, dependendo do tempo de residência requerido. Com isto se obtém uma grande área de transferência de calor, possibilitando utilizar este modelo de reator para reações altamente exotérmicas e endotérmicas.

Devido à inexistência de mistura dos elementos de fluido ao longo da direção do fluxo no reator tubular ideal, existe um gradiente contínuo de concentração dos

reagentes nesta direção, o que não é encontrado em reatores de mistura em série. Consequentemente, para uma mesma composição e temperatura de reação, a taxa de reação química será significativamente maior no reator tubular do que no reator de mistura simples ou em um conjunto de reatores de mistura em série. O reator tubular possui a vantagem em relação ao reator de mistura de operar com grandes vazões de produção.

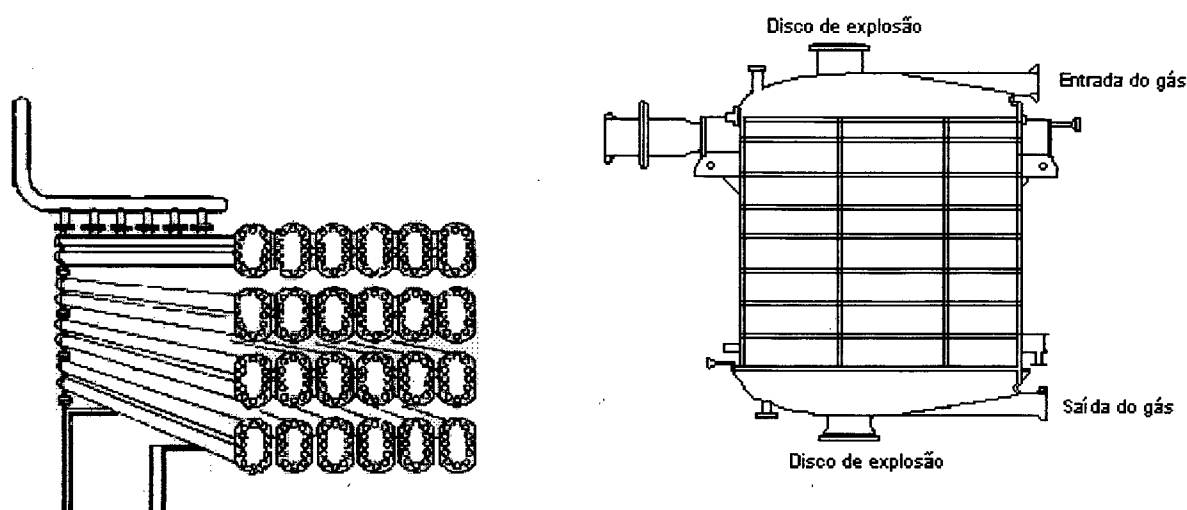


FIGURA 4 - Reatores tubulares em paralelo (multitubulares).

O reator de leito fixo é essencialmente um reator tubular, possuindo um empacotamento de catalisador sólido, conforme ilustra a FIGURA 5. Este sistema de reator heterogêneo é mais frequentemente usado para processar reações catalíticas em fase gasosa. Este modelo de reator possui a mesma dificuldade com o controle de temperatura como qualquer reator tubular, além do catalisador ser de difícil

reposição. A vantagem do reator de leito fixo é que, para a maior parte das reações, oferece altas conversões por peso de catalisador.

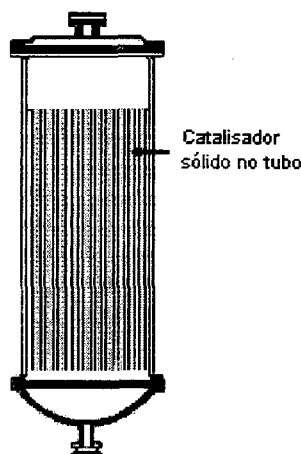


FIGURA 5 - Reator de leito fixo.

Outro modelo de reator catalítico de uso freqüente na indústria química é o reator de leito fluidizado. Este modelo de reator apresenta uma distribuição de temperatura uniforme ao longo do reator, podendo manusear grandes quantidades de reagentes, sendo que este reator é utilizado para um grande número de aplicações. A grande vantagem deste reator é a facilidade de substituição e regeneração do catalisador, o que com o passar do tempo compensa o alto custo dos equipamentos.

Em algumas operações, como a nitração do tolueno, diferentes tipos de reatores são utilizados como o reator batelada, o reator de tanque agitado contínuo e reatores de tanque agitado em cascata. Reatores tubulares são usados para diversos processos como a nitração de glicerina, a sulfonação de aromáticos, bem como, reações em fase gasosa, como o craqueamento térmico ou a nitração de parafinas.

Reatores tubulares, com leito fixo de partículas de catalisador, são utilizados, como por exemplo, na síntese da amônia ou metanol.

A descoberta de catalisadores sólidos e suas aplicações nos processos químicos proporcionou à indústria química o desenvolvimento diversificado de novos processos químicos, bem como, a modificação de processos químicos existentes, baseado no uso de catalisadores sólidos.

A maior parte destes processos catalíticos ocorre em reatores de leito fixo. Alguns processos catalíticos de leito fixo são ilustrados na TABELA 1.

TABELA 1 - Alguns processos catalíticos que empregam o reator de leito fixo.

CATALISADOR	PROCESSOS CATALÍTICOS
$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{CaO}$	- síntese da acetona- a partir da hidratação do acetileno
$\text{V}_2\text{O}_5$	- síntese do ácido sulfúrico - a partir do enxofre
$\text{Co-Zn} / \text{Al}_2\text{O}_3$	- síntese do metanol - a partir da hidrogenação do monóxido de carbono
$\text{Fe c/ promotores} (k_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$	- síntese da amônia - a partir do nitrogênio e hidrogênio
Paládio suportado	- etano - a partir da hidrogenação do acetileno
$\text{MgO} - \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$	- butadieno - a partir do butano
$\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Mo}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$	- anidrido maleico - a partir da oxidação do benzeno
$\text{V}_2\text{O}_5 / \alpha\text{-alumina}$	- anidrido ftálico - a partir da oxidação do o-xileno
$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$	- estireno - a partir da desidrogenação catalítica do etilbenzeno

O reator tubular ideal caracteriza-se por apresentar um escoamento ordenado dos elementos de fluido. Conseqüentemente, neste tipo de reator, não haverá difusão na direção radial, não havendo diferença de velocidade entre dois elementos quaisquer do fluido na mesma seção reta. Tudo se passa como se os reagentes se deslocassem ao longo do reator em uma única linha ordenada. Assim, no modelo de reatores tubulares ideais, o transporte de massa por difusão ou mistura turbulenta são desprezados.

Embora os reatores tubulares reais nunca sigam completamente esses padrões de escoamento, uma parte destes reatores pode ser modelada com erro desprezível com relação ao comportamento ideal. Em outros reatores tubulares, o desvio com relação ao ideal pode ser considerável, o que sugere que algum modelo difusivo possa ser incorporado dentro do modelo básico de reator tubular, para representar os efeitos do fluxo não ideal no desempenho do reator.

A fonte de desvios do reator tubular real com relação ao ideal pode ser de diversas naturezas, entre elas, a formação de canais preferenciais ou de volume morto dentro do reator, causando um menor tempo de residência do fluido no reator.

A formação de canais preferenciais de escoamento ocasiona uma trajetória de menor resistência ao longo do reator, permitindo que uma porção maior do fluido passe ao longo deste canal. Volumes mortos indicam a presença de regiões de estagnação nas quais não há movimento de fluido.

Com a existência de gradientes de velocidade na direção radial, os elementos de fluido não terão o mesmo tempo de residência no reator. Ocorrerá o fenômeno de transferência de massa entre os elementos de fluido, em diferentes posições axiais,

em virtude da difusão molecular e redemoinhos (turbilhões), e o processo de difusão resultante da turbulência influenciará no empacotamento do leito.\*

O desvio da idealidade pode ser atribuído à existência de gradientes radiais de temperatura no reator, que surgem devido à energia liberada por reação química, transferência de calor através da parede do tubo e transporte convectivo de energia. Misturas convectivas surgem devido ao gradiente térmico no reator e podem contribuir para a transferência de massa entre diferentes elementos de fluido. Os desvios são mais significativos em reatores de leito fixo não isotérmicos.

Quando são utilizadas grandes escalas, desvios macroscópicos dos modelos podem surgir devido à difusão dentro do reator, ao perfil de velocidade que se desvia do modelo de reator tubular ideal, ou então, à combinação destes efeitos.

Nem todos os reatores CSTR são perfeitamente misturados e nem todos os reatores tubulares exibem um comportamento de fluxo empistonado. Nestas situações, alguns métodos devem ser usados para avaliar os desvios do comportamento ideal. Modelos de múltiplos parâmetros têm sido desenvolvidos para representar situações mais complexas.

Com a variedade de sistemas disponíveis e fatores a serem considerados, não se pode esperar que uma fórmula simples seja capaz de indicar o arranjo de reatores mais adequado.

## 2.2 - DESCRIÇÃO DE ALGUMAS METODOLOGIAS NUMÉRICAS

No desenvolvimento de um modelo numérico que utilize coordenadas generalizadas, um importante aspecto é o tipo de malha a ser empregada na solução do problema. Na malha não estruturada, os pontos não seguem uma regra de formação, o que facilita a concentração dos pontos em regiões de maior interesse. Para o uso desta malha, é necessário que o sistema de coordenadas seja local, sendo normalmente utilizado o sistema cartesiano. Este tipo de malha é comumente empregado no método de Elementos Finitos, aplicado à solução de problemas envolvendo transferência de calor, quase sempre associada a escoamento de fluidos.

As malhas estruturadas são tipicamente utilizadas no método de Volumes Finitos, apresentando a vantagem da conexão entre os pontos ser estabelecida por uma regra, facilitando assim a implementação computacional, além de serem mais adequadas para esquemas iterativos de solução de sistemas lineares quando comparadas com malhas não estruturadas. No caso de malhas estruturadas, a equação diferencial pode ser transformada para um sistema de coordenadas generalizadas, o que facilita a integração da equação diferencial no volume de controle, pois em coordenadas generalizadas o domínio de cálculo passa a ser coincidente com a fronteira, evitando a necessidade de interpolação das condições de contorno. Uma discussão mais aprofundada sobre algoritmos de geração de sistemas de coordenadas pode ser vista em Maliska [20,21] e Thompson et al. [48].

Um outro aspecto a ser considerado é a utilização de malhas fixas ou adaptativas. A opção quanto ao uso de uma destas duas estratégias de malhas recai na necessidade de se concentrar linhas da malha nas regiões de maior gradiente das

variáveis em estudo, para melhor captar estes efeitos e reduzir os erros de difusão numérica.

Em problemas onde estejam presentes altos gradientes das variáveis envolvidas, o uso de malhas fixas só é apropriado se a localização destes gradientes for previamente conhecida; caso contrário, uma alternativa é a utilização de malhas adaptativas, as quais podem mudar ao longo da obtenção da solução, levando a uma concentração das linhas da malha em regiões de altos gradientes. Desta forma, é possível obter uma maior precisão da solução, além de uma melhor estabilidade e convergência do método. A utilização de malhas adaptativas, em coordenadas generalizadas, na solução de problemas de escoamento de fluidos, é uma linha de pesquisa que vem sendo muito estudada, podendo citar trabalhos como o de Ghia et al. [11], Ulson de Souza [49] e Ulson de Souza et al. [50].

Quanto à localização das variáveis na malha computacional, existem vários esquemas de armazenamento das variáveis na malha, conforme apresentado por Shih, Tan e Hwang [44], Silva [45], Ulson de Souza [51] e Maliska [19]. O arranjo de variáveis desencontradas, onde as componentes do vetor velocidade estão defasadas em relação as outras variáveis como temperatura, pressão, etc., conforme ilustra a FIGURA 6, é um esquema que tem sido amplamente utilizado. Esta forma de armazenamento de variáveis na malha proporciona um adequado acoplamento entre a pressão e velocidade para escoamentos incompressíveis; no entanto, utiliza diferentes volumes de controle para variáveis dependentes, fazendo com que um número maior de informações necessitem ser armazenadas, dificultando a implementação numérica deste arranjo de variáveis devido à complexidade no controle dos índices dos respectivos volumes de controle das variáveis.



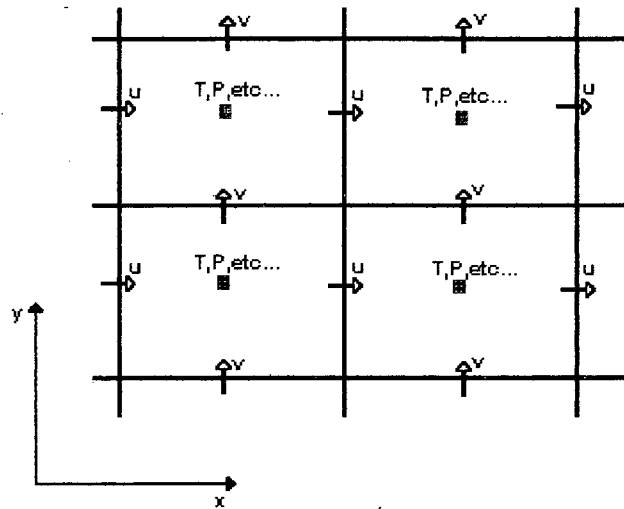


FIGURA 6. Arranjo de variáveis desencontradas.

É possível também utilizar o arranjo de variáveis co-localizadas, onde todas as variáveis dependentes estão armazenadas no mesmo ponto, possuindo o mesmo volume de controle, conforme mostrado na FIGURA 7, sendo este esquema utilizado por Peric et. al. [31], Schneider [41], Majumdar [18], Marchi et. al. [24], Ulson de Souza [51] e Bortoli [03].

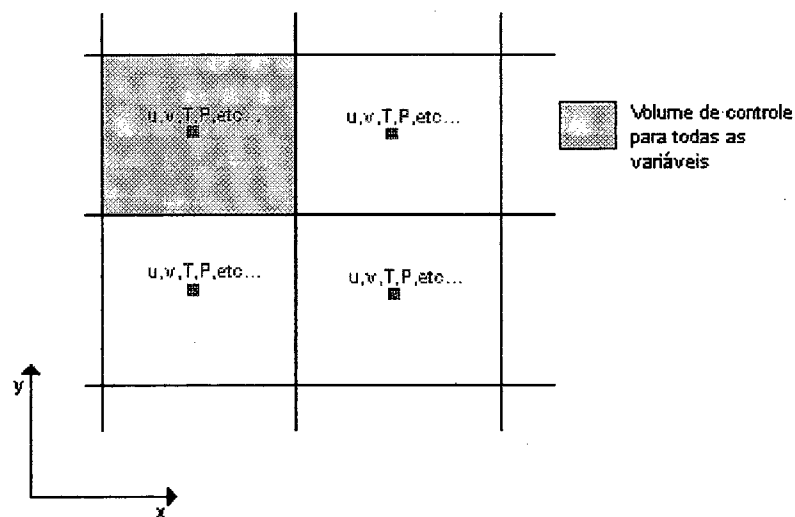


FIGURA 7. Arranjo de variáveis co-localizadas.

O arranjo de variáveis desencontradas passou a ser bastante utilizado nas técnicas computacionais, principalmente após a divulgação do livro de Patankar [29], onde o problema de oscilação do campo de pressão (“checkerboard”), na solução de problemas incompressíveis com o arranjo de variáveis co-localizadas, poderá ocorrer. Um exemplo de “checkerboard”, com valores arbitrários para um campo de pressão, é mostrado na FIGURA 8.

	15	20	15
		$P_N$	
20		15	20
$P_W$		$P_P$	$P_E$
15		20	15
		$P_S$	

FIGURA 8 - Campo de pressões inconsistentes.

Fisicamente este campo de pressão não é consistente e, pelo fato de todas as variáveis estarem localizadas em um mesmo ponto, esta inconsistência não será detectada pelas componentes da equação da conservação da quantidade de movimento, sendo que para o volume de controle das componentes de velocidade centradas em  $P$ , o gradiente de pressão nas direções  $x$  e  $y$  será zero, pois os pontos envolvidos são  $P_E$  e  $P_W$ ,  $P_N$ , e  $P_S$ , respectivamente.

No entanto, o arranjo de variáveis co-localizadas vem sendo cada vez mais utilizado por pesquisadores na solução de problemas envolvendo escoamento de fluidos incompressíveis, principalmente por sua simplicidade de implementação

numérica e pelo fato dos problemas apresentados por Patankar [29] estarem sendo paulatinamente resolvidos com o uso de funções de interpolação cada vez mais completas, que utilizam assim gradientes de pressão mais adequados.

A função de interpolação, no caso de arranjo de variáveis co-localizadas, é de fundamental importância para que se possa especificar os valores das variáveis e de suas derivadas nas faces dos volumes de controle, já que as mesmas estão armazenadas no centro do volume de controle. Uma boa função de interpolação só é alcançada quando esta consegue reproduzir o valor da variável na face do volume de controle, considerando todas as influências do fenômeno físico que envolve a variável.

Existem diferentes esquemas de funções de interpolação, como o esquema CDS, onde a função de interpolação é obtida com o uso de diferenças centrais, na aproximação das derivadas das equações diferenciais. Este esquema, no entanto, apresenta resultados satisfatórios para problemas onde a difusão é dominante, mas apresenta problemas com relação à convergência devido à presença de coeficientes negativos, em casos onde o número de Reynolds ou número de Peclet são elevados. Tentando superar este problema, surgiu o esquema UDS, "upwind", o qual obtém coeficientes positivos utilizando somente valores a montante. Este esquema tem apresentado problemas de difusão numérica como consequência de ser um esquema unidimensional e não prever informações relacionadas ao problema como, por exemplo, a existência do termo fonte e a inclinação do vetor velocidade relativamente à malha, apresentando resultados livres de difusão numérica apenas em casos unidimensionais onde a convecção é dominante.

Diferentes funções de interpolação foram surgindo com a finalidade de melhor transmitir as influências físicas do problema para a variável na face do volume de

controle. Seguindo esta linha, surgiu o esquema híbrido proposto por Spalding [46]. Baseando-se nestas idéias, Raythby e Torrance [36] propuseram o esquema exponencial que usa a função de interpolação obtida da solução exata do problema unidimensional de convecção e difusão. Como a função de interpolação depende da velocidade, é necessário calcular exponenciais para todas as interfaces dos volumes de controle, o que acarreta em um grande tempo computacional. Uma melhoria deste método com simplificações nos cálculos das exponenciais, criando expressões que procuram seguir a expressão exata, dependendo da faixa de número de Peclet, foi proposta por Patankar [29], que é o denominado esquema "Power-Law". Este esquema não é amplamente utilizado devido a seu alto tempo computacional, por não ser exato em situações bidimensionais e tridimensionais e quando os termos fonte são diferentes de zero. No entanto, possui uma boa representação para comportamentos exponenciais.

Raythby [33] propôs o esquema WUDS, que tem sido amplamente utilizado. Este esquema substitui os termos exponenciais do esquema EDS por expressões mais simples, diminuindo o tempo computacional necessário para o cálculo das variáveis nas faces do volume de controle.

Portanto, se o uso de uma função de interpolação unidimensional em problemas multidimensionais acarreta problemas de difusão numérica, a solução então é criar uma função de interpolação com as dimensões do problema. A primeira idéia nesta direção foi apresentada por Raythby [34] ao desenvolver o esquema SUDS onde, para a avaliação da propriedade  $\phi$  na face leste por exemplo, podem participar os valores de  $\phi$  dos volumes de controle centrados em S, P, N, NE, E e SE, dependendo da orientação do vetor velocidade em relação à malha. No entanto, esta formulação

pode apresentar coeficientes com valores negativos ocasionando oscilações espaciais.

Muitos esquemas baseados no esquema de Raithby [34] foram desenvolvidos, todos com o objetivo de eliminar o problema da geração de coeficientes negativos, como por exemplo, o esquema proposto por Hassan et al. [13], onde a positividade dos coeficientes é garantida através do uso de um fator peso incorporado ao cálculo do fluxo de massa na face. Apesar deste esquema ser de fácil implementação numérica, esta metodologia apresenta problemas por ser puramente matemática, sem qualquer embasamento físico.

No esquema WUDS proposto por Raythby [33], a função de interpolação está associada a dois coeficientes,  $\alpha$  e  $\beta$ , que dependem do número de Peclet e servem como pesos entre a convecção e difusão. Tomando a face leste como exemplo, o valor de  $\phi$  e de sua derivada nas faces do volume de controle pode ser escrito como :

$$\phi_e = \left(\frac{1}{2} + \alpha_e\right) \phi_P + \left(\frac{1}{2} - \alpha_e\right) \phi_E \quad (1)$$

e,

$$\Gamma^\phi \left[ \frac{\partial \phi}{\partial x} \right]_e = \beta_e \Gamma_e^\phi \left( \frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta x} \right) \quad (2)$$

Analisando-se as equações (1) e (2), pode se verificar que, para  $\alpha = 0$  e  $\beta = 1,0$ , o esquema CDS é recuperado, enquanto que, para  $\alpha = 0,5$  e  $\alpha = -0,5$  com

$\beta = 0$ , recupera-se o esquema "upwind", para velocidades positivas e negativas, respectivamente.

A expressão para os coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$ , no esquema exponencial, EDS, pode ser escrita como:

$$\alpha_e = \frac{1}{2} - \frac{e^{\frac{Pe}{2}} - 1}{e^{Pe} - 1} \quad (3)$$

$$\beta_e = Pe \frac{e^{\frac{Pe}{2}}}{e^{Pe} - 1} \quad (4)$$

A partir destas expressões, Raythby [33] propôs as seguintes expressões para os coeficientes, no esquema WUDS:

$$\alpha_e = \frac{Pe^2}{10 + 2Pe^2} \quad (5)$$

$$\beta_e = \frac{1 + 0.005Pe^2}{1 + 0.05Pe^2} \quad (6)$$

O problema da difusão numérica pode ocorrer quando são utilizados esquemas híbridos, principalmente devido ao fato do vetor velocidade não estar alinhado à malha computacional e também pelo uso de aproximações unidimensionais em casos bidimensionais ou tridimensionais. Existem trabalhos que objetivam a minimização da

difusão numérica, como o trabalho apresentado por Ulson de Souza [49] e Ulson de Souza et al. [50], onde é proposto o esquema WUDS-E. Este esquema é uma extensão do WUDS; no entanto, o método WUDS-E considera os efeitos dos termos difusivos e convectivos na direção do escoamento, os quais são considerados no WUDS, incluindo todos os efeitos restantes em um termo fonte, que são desprezados nos esquemas híbridos.

A equação utilizada para a obtenção do esquema WUDS-E pode ser escrita da seguinte forma:

$$\rho u \frac{\partial \phi}{\partial x} - \Gamma \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + B^\phi = 0 \quad (7)$$

onde B é dado por:

$$B^\phi = \frac{\partial P}{\partial x} - \Gamma \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \rho u \frac{\partial \phi}{\partial y} - S^\phi \quad (8)$$

No método FIC, proposto por Ulson de Souza [51] e Ulson de Souza et al. [52], é apresentada a função de interpolação completa, onde todos os efeitos são considerados, possuindo assim as dimensões que o problema requer, contendo todas as influências físicas presentes na equação diferencial a ser resolvida. Este esquema, devido à complexidade de seus coeficientes, é de difícil implementação.

Existem diversos esquemas apresentando diferentes funções de interpolação como, por exemplo, o trabalho de Huget [15], que propõe dois novos esquemas

baseados no SUDS, o MSUS e o MWUS. Estes esquemas apresentam resultados melhores que os apresentados pelo SUDS, sendo que o MWUS é muito estável, sem a geração de coeficientes negativos e sem apresentar oscilações na solução convergida.

O método QUICK foi proposto por Leonard [16], empregando um maior número de pontos em uma direção coordenada para obtenção do valor da função na interface. O método TVD, proposto por Hirsch [14], é uma alternativa para se desenvolver funções de interpolação mais robustas. Outras funções de interpolação podem ser encontradas em Lillington [17], Raw [38], Nieckele [27], Schneider e Raw [42], entre outros. Existem ainda trabalhos, como o de Marchi [23], onde são apresentadas comparações entre os métodos QUICK, FIC e TVD, com sugestões para a implementação de novos esquemas de funções de interpolação.

Uma outra preocupação ao se desenvolver uma metodologia numérica é com relação ao processo iterativo de solução, devido ao fato do conjunto de equações a serem resolvidas estarem fortemente acopladas e conterem termos não lineares. Por exemplo, em um caso onde se tem transferência de massa com reação química, juntamente com movimento de fluido, é necessário resolver um conjunto de quatro equações, ou seja, a equação de conservação da massa, equação de conservação da quantidade de movimento nas direções  $x$  e  $y$ , para o caso bidimensional, e a equação de conservação da espécie química. No entanto, tem-se cinco incógnitas a serem determinadas, ou seja, massa específica, concentração, componentes do vetor velocidade, na direção  $x$  e  $y$ , e a pressão. Portanto, é necessária mais uma equação que especifique a pressão, para se obter a solução do problema.



Se a massa específica apresenta uma variação considerável com a pressão, então pode se utilizar uma equação de estado que relacione a massa específica em função da temperatura e da pressão. Assim tem-se o fechamento do problema onde a equação de estado passa a ser a equação para a evolução da pressão enquanto que a massa específica é avançada na solução usando-se a equação da conservação da massa.

Mas, se a massa específica não variar significativamente com a pressão, variando apenas com relação à temperatura, a equação de estado não pode ser mais a equação para a evolução da pressão, pois pequenos erros na determinação da massa específica, via equação de conservação da massa, podem produzir grandes erros na determinação da pressão, utilizando a equação de estado. Portanto, se este campo de pressão for substituído na equação de conservação da quantidade de movimento para a obtenção das componentes de velocidade que serão utilizadas na determinação do próximo valor da massa específica, pode-se gerar instabilidade numérica na solução do sistema de equações. Sendo assim, parece razoável que a equação de estado seja utilizada para o avanço no cálculo da massa específica e, portanto, a pressão passa a não ter uma equação para a sua evolução e a equação de conservação da massa passa a ser apenas uma restrição que deve ser obedecida pelo campo de velocidade resultante.

A grande dificuldade passa a ser então a obtenção de uma equação para a determinação do campo de pressão que, quando inserido na equação de conservação da quantidade de movimento, produza campos de velocidade consistentes e que obedecem à restrição dada pela equação de conservação da massa. Como se pode perceber, existe um forte acoplamento entre a pressão e a velocidade.

Existe na literatura uma série de métodos para tratar o problema do acoplamento entre a pressão e a velocidade, como por exemplo os trabalhos de Harlow e Welch [12], Chorin [04,05], Amsden e Harlow [01]. Patankar e Spalding [30] desenvolveram o método SIMPLE, Patankar [29] propôs o método SIMPLER e Maliska [19] apresenta o método PRIME. O método SIMPLEC foi proposto por Van Doormaal e Raithby [54] e o método CELS foi proposto por Galpin, Van Doormaal e Raithby [10], sendo que comparações entre os diversos métodos podem ser vistas em França [08], Raithby e Schneider [35].

No próximo capítulo serão apresentadas as equações governantes escritas para o sistema de coordenadas cartesianas e transformadas para o sistema de coordenadas generalizadas, conforme Maliska [19,21]. O conjunto de equações é discretizado utilizando o método de Volumes Finitos, com o arranjo de variáveis co-localizadas e a função de interpolação do esquema WUDS. O método SIMPLEC é utilizado para tratamento do acoplamento pressão-velocidade e o sistema de equações algébricas resultante é resolvido utilizando o método MSI modificado, proposto por Schneider e Zedan [43].

Esta metodologia numérica foi utilizada por Valle [53] para a obtenção da solução de problemas envolvendo escoamento de fluidos com transferência de massa. Valle [53] apresenta a solução do problema da sublimação do naftaleno, a difusão em uma cavidade quadrada, o escoamento sobre uma placa plana, obtendo-se a espessura da camada limite mássica, entre outros. Medeiros [25] utiliza esta metodologia na solução do problema de descarga de efluentes líquidos em rios, para várias vazões de efluentes, obtendo-se os perfis de concentração de poluente ao longo do rio.

Esta metodologia numérica será utilizada, neste trabalho, para resolver problemas envolvendo escoamento de fluidos com reação química e transferência de massa, em reatores tubulares.

## CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO DE SOLUÇÃO

Neste capítulo será apresentado o conjunto de equações governantes escritas no sistema de coordenadas cartesianas, bem como, a transformação do conjunto de equações para o sistema de coordenadas generalizadas, apresentando também as equações discretizadas obtidas através do método de Volumes Finitos, juntamente com a função de interpolação e o método de acoplamento entre a pressão e a velocidade utilizados neste trabalho.

### 3.1 - EQUAÇÕES GOVERNANTES

O conjunto das equações governantes dos problemas que envolvem escoamento de fluidos, com transferência de massa e reação química, é dado pela equação de conservação da massa, conservação da quantidade de movimento e conservação da espécie química:

Equação de conservação da massa:

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0 \quad (9)$$

Equação de conservação da quantidade de movimento:

$$\rho \frac{D\vec{V}}{Dt} = \vec{\nabla} \cdot \vec{\tau} + \vec{B} \quad (10)$$

Equação de conservação da Energia:

$$\rho \frac{DE}{Dt} + \vec{\nabla} \cdot \vec{q}'' = q''' + \vec{B} \cdot \vec{V} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{\tau} \cdot \vec{V}) \quad (11)$$

Equação de conservação da espécie química:

$$\rho \frac{Dw_A}{Dt} = \rho D_{AB} \nabla^2 w_A + r_A''' \quad (12)$$

onde  $\vec{B}$  é o vetor dado pelas forças externas, por unidade de volume de fluido,  $\vec{\tau}$  é o tensor tensão,  $E$  é a energia total do fluido por unidade de massa,  $q'''$  é a taxa de energia térmica liberada por unidade de volume de fluido,  $\vec{q}''$  é o fluxo difusivo de calor,  $D_{AB}$  é a difusividade do componente A no componente B,  $r_A'''$  é a taxa mássica de produção por reação química do componente A, por unidade de volume de fluido e  $w_A$  é a fração mássica do componente A.

Para a solução do conjunto de equações formado pelas equações (9), (10), (11) e (12), é necessária a escolha de um sistema de coordenadas para sua representação, podendo assim decompôr a equação de conservação da quantidade de movimento em suas componentes.

Utilizando-se o sistema cartesiano de coordenadas, juntamente com as hipóteses de escoamento laminar bidimensional, de fluido newtoniano e com propriedades físicas constantes, as equações de conservação podem ser expressas como:

Equação de Conservação da Massa:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v) = 0 \quad (13)$$

Equação de Conservação da Quantidade de Movimento na direção x :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v u) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\mu \frac{\partial u}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\mu \frac{\partial u}{\partial y}\right) - \frac{\partial P}{\partial x} + \rho g_x \quad (14)$$

Equação de Conservação da Quantidade de Movimento na direção y :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u v) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v v) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\mu \frac{\partial v}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\mu \frac{\partial v}{\partial y}\right) - \frac{\partial P}{\partial y} + \rho g_y \quad (15)$$

Equação de Conservação da Energia:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho T) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u T) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v T) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{k}{C_p} \frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{k}{C_p} \frac{\partial T}{\partial y}\right) + \frac{q'''}{C_p} \quad (16)$$

Equação de Conservação da Espécie Química A :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho w_A) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u w_A) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v w_A) = \frac{\partial}{\partial x}(\rho D_{AB} \frac{\partial w_A}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho D_{AB} \frac{\partial w_A}{\partial y}) + r_A''' \quad (17)$$

Os termos transientes das equações de conservação foram mantidos somente para efeito dos avanços iterativos da solução.

### 3.2 - TRANSFORMAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO PARA O SISTEMA DE COORDENADAS GENERALIZADAS

O conjunto de equações de conservação (13) à (17) pode ser reescrito para uma variável genérica  $\phi$ , conforme:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \phi) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u \phi) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v \phi) = \frac{\partial}{\partial x}(\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial y}) - P^\phi + S^\phi \quad (18)$$

onde  $\phi$  é a grandeza considerada,  $S^\phi$  é o termo fonte da equação,  $\Gamma^\phi$  é o coeficiente de difusão e  $P^\phi$  é o termo do gradiente de pressão. Estes termos assumem expressões específicas em cada uma das equações de conservação, conforme apresentado na TABELA 2.

TABELA 2 - Valores de  $\phi$ ,  $\Gamma^\phi$ ,  $P^\phi$  e  $S^\phi$  para as diversas equações de conservação

Equação de Conservação da:	$\phi$	$\Gamma^\phi$	$P^\phi$	$S^\phi$
Massa	1	0	0	0
Quantidade de Movimento em x	u	$\mu$	$\frac{\partial P}{\partial x}$	$\rho g_x$
Quantidade de Movimento em y	v	$\mu$	$\frac{\partial P}{\partial y}$	$\rho g_y$
Energia	T	$\frac{k}{C_p}$	0	$\frac{q''''}{C_p}$
Espécie Química A	$w_A$	$\rho D_{AB}$	0	$r_A''''$

Este conjunto de equações, escritas para uma variável genérica, possui limitações quanto ao sistema de coordenadas, principalmente em casos envolvendo geometrias arbitrárias, em que a fronteira não coincide com o domínio de cálculo, o que dificulta a implementação das condições de contorno. O programa computacional torna-se altamente dependente da geometria do problema, o que é indesejável no desenvolvimento de um programa computacional.

Visando uma maior flexibilidade da formulação, para o tratamento de geometrias arbitrárias, Maliska [19] apresenta a transformação da equação (18) para um sistema de coordenadas generalizadas  $(\xi, \eta)$ , as quais se adaptam à fronteira do domínio de cálculo. Esta transformação é realizada fazendo-se uso da regra da cadeia. A variação de uma função  $\phi$  qualquer ao longo de um eixo coordenado pode ser expressa como:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x_i} = \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial x_i} + \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x_i} \quad (19)$$





$$\frac{\partial \phi}{\partial y_i} = \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial y_i} + \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial y_i} \quad (20)$$

Na obtenção das derivadas de maior ordem, é feita a aplicação sucessiva das equações (19) e (20).

Portanto, para a equação (18), a seguinte transformação pode ser aplicada:

$$\xi = \xi(x, y) \quad \eta = \eta(x, y) \quad (21)$$

ou

$$x = x(\xi, \eta) \quad y = y(\xi, \eta) \quad (22)$$

onde as métricas desta transformação podem ser obtidas através da função inversa, sendo que os diferenciais em cada eixo coordenado do domínio transformado são dados por:

$$d\xi = \xi_x dx + \xi_y dy \quad (23)$$

$$d\eta = \eta_x dx + \eta_y dy \quad (24)$$

As equações (23) e (24) podem ser escritas na forma matricial como:

$$\begin{bmatrix} d\xi \\ d\eta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \xi_x & \xi_y \\ \eta_x & \eta_y \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dx \\ dy \end{bmatrix} \quad (25)$$

ou, ainda,

$$[d^T] = A[d^F] \quad (26)$$

onde  $[d^T]$  é a diferencial para o domínio transformado e  $[d^F]$  é a diferencial para o domínio físico.

Através dos diferenciais no plano físico, obtém-se:

$$\begin{bmatrix} dx \\ dy \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_\xi & x_\eta \\ y_\xi & y_\eta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d\xi \\ d\eta \end{bmatrix} \quad (27)$$

ou, ainda,

$$[d^F] = B[d^T] \quad (28)$$

A partir das equações (27) e (28), aplicando-se o teorema da função inversa, obtém-se as métricas da transformação, que são dadas por:

$$\xi_x = Jy_\eta \quad (29)$$

$$\xi_y = -Jx_\eta \quad (30)$$

$$\eta_x = -Jy_\xi \quad (31)$$

$$\eta_y = Jx_\xi \quad (32)$$

onde  $J$  é o jacobiano da transformação dado por;

$$J = \begin{vmatrix} \xi_x & \xi_y \\ \eta_x & \eta_y \end{vmatrix} = \xi_x \eta_y - \xi_y \eta_x \quad (33)$$

Executando-se as simplificações e os agrupamentos necessários, são obtidas as equações bidimensionais, em coordenadas generalizadas que, de forma genérica, podem ser expressas por,

$$\frac{1}{J} \frac{\partial}{\partial \alpha} (\rho \phi) + \frac{\partial}{\partial \xi} (\rho U \phi) + \frac{\partial}{\partial \eta} (\rho V \phi) = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} + C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} + C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right] - \bar{P} \phi + \bar{S} \phi \quad (34)$$

As variáveis U e V são as componentes contravariantes do vetor velocidade, sem normalização métrica, sendo expressas em função das velocidades cartesianas como:

$$U = u y_\eta - v x_\eta \quad (35)$$

$$V = v x_\xi - u y_\xi \quad (36)$$

Os coeficientes  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  são os coeficientes de transporte transformados, expressos por:

$$C_1 = \Gamma^\phi J \alpha \quad (37)$$

$$C_2 = -\Gamma^\phi J \beta \quad (38)$$

$$C_3 = \Gamma^\phi J \gamma \quad (39)$$

As componentes do tensor métrico da transformação,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , são dadas por:

$$\alpha = x_{\eta}^2 + y_{\eta}^2 \quad (40)$$

$$\beta = x_{\xi}x_{\eta} + y_{\xi}y_{\eta} \quad (41)$$

$$\gamma = x_{\xi}^2 + y_{\xi}^2 \quad (42)$$

Os termos  $\hat{S}^{\phi}$  e  $\hat{P}^{\phi}$  são os termos transformados do termo fonte e pressão, respectivamente, cujas expressões são apresentadas na TABELA 3, para  $\phi=1, u, v$  e  $w_A$ .

TABELA 3 -Expressões correspondentes para  $\hat{P}^{\phi}$  e  $\hat{S}^{\phi}$ .

$\phi$	$\hat{P}^{\phi}$	$\hat{S}^{\phi}$
1	0	0
u	$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \xi} y_{\eta} - \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \eta} y_{\xi}$	$\frac{S^u}{J}$
v	$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \eta} x_{\xi} - \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \xi} x_{\eta}$	$\frac{S^v}{J}$
T	0	$\frac{S^T}{J}$
$w_A$	0	$\frac{r_A'''}{J}$

Portanto, as equações de conservação da massa, quantidade de movimento e espécie química, para o novo sistema de coordenadas  $(\xi, \eta)$ , podem ser escritas como:

Equação de Conservação da Massa:

$$\frac{1}{J} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \xi}(\rho U) + \frac{\partial}{\partial \eta}(\rho V) = 0 \quad (43)$$

Equação de Conservação da Quantidade de Movimento na direção x :

$$\begin{aligned} \frac{1}{J} \frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial \xi}(\rho U u) + \frac{\partial}{\partial \eta}(\rho V u) = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ C_1 \frac{\partial u}{\partial \xi} + C_2 \frac{\partial u}{\partial \eta} \right] + \\ + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ C_3 \frac{\partial u}{\partial \eta} + C_2 \frac{\partial u}{\partial \xi} \right] - \hat{P}^u + \hat{S}^u \end{aligned} \quad (44)$$

Equação de Conservação da Quantidade de Movimento na direção y :

$$\begin{aligned} \frac{1}{J} \frac{\partial}{\partial t}(\rho v) + \frac{\partial}{\partial \xi}(\rho U v) + \frac{\partial}{\partial \eta}(\rho V v) = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ C_1 \frac{\partial v}{\partial \xi} + C_2 \frac{\partial v}{\partial \eta} \right] + \\ + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ C_3 \frac{\partial v}{\partial \eta} + C_2 \frac{\partial v}{\partial \xi} \right] - \hat{P}^v + \hat{S}^v \end{aligned} \quad (45)$$

Equação de Conservação da Energia:

$$\begin{aligned} \frac{1}{J} \frac{\partial}{\partial t}(\rho T) + \frac{\partial}{\partial \xi}(\rho U T) + \frac{\partial}{\partial \eta}(\rho V T) = \\ = \frac{\partial}{\partial \xi} \left( C_1 \frac{\partial T}{\partial \xi} + C_2 \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ C_3 \frac{\partial T}{\partial \eta} + C_2 \frac{\partial T}{\partial \xi} \right] + \hat{S}^T \end{aligned} \quad (46)$$

Equação de Conservação da Espécie Química A :

$$\begin{aligned} \frac{1}{J} \frac{\partial}{\partial t} (\rho w_A) + \frac{\partial}{\partial \xi} (\rho U w_A) + \frac{\partial}{\partial \eta} (\rho V w_A) = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ C_1 \frac{\partial w_A}{\partial \xi} + C_2 \frac{\partial w_A}{\partial \eta} \right] + \\ + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ C_3 \frac{\partial w_A}{\partial \eta} + C_2 \frac{\partial w_A}{\partial \xi} \right] + \frac{r_A}{J} \end{aligned} \quad (47)$$

Neste conjunto de equações, estão presentes todas as informações sobre a geometria do problema em estudo, nas expressões das componentes contravariantes da velocidade, nas expressões dos coeficientes transformados, que se encontram presentes nos termos difusivos e no jacobiano da transformação, o que torna o programa computacional independente da geometria do domínio de cálculo.

O conjunto de equações será resolvido utilizando-se o método de Volumes Finitos, sendo que cada equação será integrada sobre um volume de controle escolhido, gerando-se um sistema de equações algébricas aproximadas, o qual será resolvido dando origem à solução do problema.

### 3.3 - DISCRETIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO

Existem diversas maneiras de se obter as equações discretizadas. No entanto, o método de Volumes Finitos, que utiliza a aproximação resultante da integração da equação (34) sobre um volume de controle com dimensões unitárias de  $\Delta\xi$  e  $\Delta\eta$ , ao longo de um intervalo de tempo  $\Delta t$ , será utilizado para a discretização, por ser este um procedimento que respeita o princípio de conservação à nível de volume de controle.

O conjunto de equações será integrado ao longo de um volume de controle delimitado por duas linhas de  $\xi$  e  $\eta$  constantes, conforme mostrado na FIGURA 9.

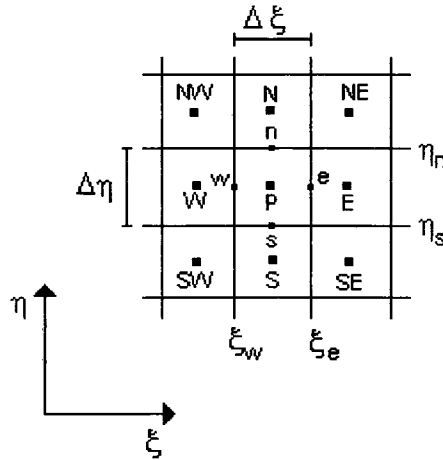


FIGURA 9 - Representação do volume de controle genérico para integração e obtenção das equações discretizadas.

A equação resultante da integração pode ser expressa por:

$$\begin{aligned}
 & \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \frac{1}{J} \{ [\rho\phi]^{t+\Delta t} - [\rho\phi]^t \} d\eta d\xi + \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \{ [\rho U\phi]_e - [\rho U\phi]_w \} d\eta dt + \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \{ [\rho V\phi]_n - [\rho V\phi]_s \} d\xi dt + \\
 & + \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \{ [\hat{P}\phi - \hat{S}\phi] \} d\eta d\xi dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \left\{ \left[ C_1 \frac{\partial\phi}{\partial\xi} + C_2 \frac{\partial\phi}{\partial\eta} \right]_e - \left[ C_1 \frac{\partial\phi}{\partial\xi} + C_2 \frac{\partial\phi}{\partial\eta} \right]_w \right\} d\eta dt + \\
 & + \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \left\{ \left[ C_3 \frac{\partial\phi}{\partial\eta} + C_2 \frac{\partial\phi}{\partial\xi} \right]_n - \left[ C_3 \frac{\partial\phi}{\partial\eta} + C_2 \frac{\partial\phi}{\partial\xi} \right]_s \right\} d\xi dt \quad (48)
 \end{aligned}$$

onde  $\Delta t$  é o intervalo de tempo arbitrário e os termos entre colchetes são os termos difusivos, os quais relacionam-se com a variação da variável  $\phi$  ao longo da direção normal às faces através das seguintes expressões:

$$\left[ \Gamma^\phi \sqrt{\gamma} \frac{\partial \phi}{\partial \bar{n}} \right]_n = \left[ C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right]_n + \left[ C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right]_n \quad (49)$$

$$\left[ \Gamma^\phi \sqrt{\gamma} \frac{\partial \phi}{\partial \bar{n}} \right]_s = - \left[ C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right]_s - \left[ C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right]_s \quad (50)$$

$$\left[ \Gamma^\phi \sqrt{\alpha} \frac{\partial \phi}{\partial \bar{n}} \right]_e = \left[ C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right]_e + \left[ C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right]_e \quad (51)$$

$$\left[ \Gamma^\phi \sqrt{\alpha} \frac{\partial \phi}{\partial \bar{n}} \right]_w = - \left[ C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right]_w - \left[ C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right]_w \quad (52)$$

Substituindo-se as equações (49) a (52) na equação (48), obtém-se;

$$\begin{aligned} & \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \frac{1}{J} \left\{ [\rho \phi]^{t+\Delta t} - [\rho \phi]^t \right\} d\eta d\xi + \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \left\{ [\rho U \phi]_e - [\rho U \phi]_w \right\} d\eta dt + \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \left\{ [\rho V \phi]_n - [\rho V \phi]_s \right\} d\xi dt + \\ & + \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \left\{ [\hat{P} \phi - \hat{S} \phi] \right\} d\eta d\xi dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \left\{ \left[ \Gamma^\phi \sqrt{\alpha} \frac{\partial \phi}{\partial \bar{n}} \right]_e + \left[ \Gamma^\phi \sqrt{\alpha} \frac{\partial \phi}{\partial \bar{n}} \right]_w \right\} d\eta dt + \\ & + \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \left\{ \left[ \Gamma^\phi \sqrt{\gamma} \frac{\partial \phi}{\partial \bar{n}} \right]_n + \left[ \Gamma^\phi \sqrt{\gamma} \frac{\partial \phi}{\partial \bar{n}} \right]_s \right\} d\xi dt \quad (53) \end{aligned}$$



Na resolução desta integração são admitidas as seguintes hipóteses:

a) - todos os termos, exceto  $\rho\phi$ , são constantes ao longo de  $\Delta t$  e são avaliados em  $t+\Delta t$ , o que implica em uma formulação totalmente implícita.

b) - os fluxos de massa nas faces e, w, n e s são uniformes ao longo de cada face.

c) -  $(\rho\phi)$  e  $\widehat{S}^\phi$  são constantes no volume de controle.

d) -  $\phi$  na face e sua derivada normal à face, as métricas,  $\Gamma^\phi$  e a pressão na face são uniformes ao longo de cada face.

Portanto, após a integração da equação (53), com as hipóteses descritas acima, obtém-se,

$$\begin{aligned} \frac{\dot{m}_P \phi_P - \dot{m}_P^0 \phi_P^0}{\Delta t} + \dot{m}_{fe} \phi_e - \dot{m}_{fw} \phi_w - \dot{m}_{fs} \phi_s + \dot{m}_{fn} \phi_n = & \left\{ \left[ \Gamma^\phi \sqrt{\alpha} \frac{\partial \phi}{\partial \bar{n}} \right]_e + \left[ \Gamma^\phi \sqrt{\alpha} \frac{\partial \phi}{\partial \bar{n}} \right]_w \right\} \Delta \eta + \\ & + \left\{ \left[ \Gamma^\phi \sqrt{\gamma} \frac{\partial \phi}{\partial \bar{n}} \right]_s + \left[ \Gamma^\phi \sqrt{\gamma} \frac{\partial \phi}{\partial \bar{n}} \right]_n \right\} \Delta \xi + \left\{ L[\widehat{S}_P^\phi] - L[\widehat{P}_P^\phi] \right\} \Delta \xi \Delta \eta \end{aligned} \quad (54)$$

onde  $\dot{m}_P$  representa o fluxo de massa no ponto P e é igual a,  $\dot{m}_P = \frac{\rho_P \Delta \xi \Delta \eta}{J_P}$

O superscrito (<sup>0</sup>) representa os valores da iteração anterior, os subscritos e, w, n e s indicam as faces do volumes de controle, o operador  $L[ ]$  representa a aproximação dos termos entre colchetes e  $\dot{m}_{fi}$  representa o fluxo de massa na face i, que pode ser expresso por :

$$\dot{m}_{fe} = (\rho U)_e \Delta \eta \quad (55)$$

$$\dot{m}_{fw} = (\rho U)_w \Delta \eta \quad (56)$$

$$\dot{m}_{fs} = (\rho V)_s \Delta \xi \quad (57)$$

$$\dot{m}_{fn} = (\rho V)_n \Delta \xi \quad (58)$$

Os termos de pressão transformados podem ser escritos como:

$$L[\hat{P}_p^u] = \frac{[(Py_\eta)_e - (Py_\eta)_w]}{\Delta \xi} + \frac{[(Py_\xi)_s - (Py_\xi)_n]}{\Delta \eta} \quad (59)$$

$$L[\hat{P}_p^v] = \frac{[(Px_\xi)_n - (Px_\xi)_s]}{\Delta \eta} + \frac{[(Px_\eta)_w - (Px_\eta)_e]}{\Delta \xi} \quad (60)$$

Com o objetivo de se obter as equações aproximadas do Método de Volumes Finitos, faz-se uso de uma função de interpolação, devido ao fato dos valores das variáveis  $\phi$  e de suas derivadas não serem conhecidos nas faces dos volumes de controle.

### 3.4 - FUNÇÃO DE INTERPOLAÇÃO

Utilizando-se a função de interpolação unidimensional do esquema WUDS, proposta por Raythby [33], são obtidas as seguintes expressões para os termos convectivos da variável  $\phi$  nas faces dos volumes de controle:

$$\phi_e = \left(\frac{1}{2} + \bar{\alpha}_e\right)\phi_P + \left(\frac{1}{2} - \bar{\alpha}_e\right)\phi_E \quad (61)$$

$$\phi_w = \left(\frac{1}{2} + \bar{\alpha}_w\right)\phi_W + \left(\frac{1}{2} - \bar{\alpha}_w\right)\phi_P \quad (62)$$

$$\phi_n = \left(\frac{1}{2} + \bar{\alpha}_n\right)\phi_P + \left(\frac{1}{2} - \bar{\alpha}_n\right)\phi_N \quad (63)$$

$$\phi_s = \left(\frac{1}{2} + \bar{\alpha}_s\right)\phi_S + \left(\frac{1}{2} - \bar{\alpha}_s\right)\phi_P \quad (64)$$

Para os termos difusivos, obtêm-se as seguintes expressões :

$$\left.\frac{\partial\phi}{\partial\xi}\right|_e = \bar{\beta}_e \left(\frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta\xi}\right) \quad (65)$$

$$\left.\frac{\partial\phi}{\partial\xi}\right|_w = \bar{\beta}_w \left(\frac{\phi_P - \phi_W}{\Delta\xi}\right) \quad (66)$$

$$\left.\frac{\partial\phi}{\partial\eta}\right|_n = \bar{\beta}_n \left(\frac{\phi_N - \phi_P}{\Delta\eta}\right) \quad (67)$$

$$\left.\frac{\partial\phi}{\partial\eta}\right|_s = \bar{\beta}_s \left(\frac{\phi_P - \phi_S}{\Delta\eta}\right) \quad (68)$$

Os termos cruzados foram aproximados por diferenças centrais, fornecendo as seguintes expressões:

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right|_e = \frac{\phi_{NE} + \phi_N - \phi_{SE} - \phi_S}{4\Delta\eta} \quad (69)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right|_w = \frac{\phi_{NW} + \phi_N - \phi_{SW} - \phi_S}{4\Delta\eta} \quad (70)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right|_n = \frac{\phi_{NE} + \phi_E - \phi_{NW} - \phi_W}{4\Delta\xi} \quad (71)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right|_s = \frac{\phi_{SE} + \phi_E - \phi_{SW} - \phi_W}{4\Delta\xi} \quad (72)$$

As expressões para os coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$  foram apresentadas no capítulo anterior, pelas equações (5) e (6).

Substituindo-se as equações (61) à (72) na equação (54) e considerando-se  $\Delta\eta = 1$  e  $\Delta\xi = 1$ , obtém-se ;

$$a_p^\phi \phi_p \cong a_e^\phi \phi_e + a_w^\phi \phi_w + a_n^\phi \phi_n + a_s^\phi \phi_s + a_{ne}^\phi \phi_{ne} + a_{se}^\phi \phi_{se} + a_{nw}^\phi \phi_{nw} + a_{sw}^\phi \phi_{sw} + b_p^\phi \quad (73)$$

onde

$$a_p^\phi = \frac{\dot{m}_p}{\Delta t} + a_e^\phi + a_w^\phi + a_n^\phi + a_s^\phi \quad (74)$$

$$a_w^\phi = \left( \frac{1}{2} + \bar{\alpha}_w \right) \dot{m}_{fw} + C_1 \bar{\beta}_w - \frac{C_2}{4} \Big|_n + \frac{C_2}{4} \Big|_s \quad (75)$$

$$a_e^\phi = - \left( \frac{1}{2} - \bar{\alpha}_e \right) \dot{m}_{fe} + C_1 \bar{\beta}_e + \frac{C_2}{4} \Big|_n - \frac{C_2}{4} \Big|_s \quad (76)$$

$$a_n^\phi = - \left( \frac{1}{2} - \bar{\alpha}_n \right) \dot{m}_{fn} + C_3 \bar{\beta}_n + \frac{C_2}{4} \Big|_e - \frac{C_2}{4} \Big|_w \quad (77)$$

$$a_s^\phi = \left( \frac{1}{2} + \bar{\alpha}_s \right) \dot{m}_{fs} + C_3 \bar{\beta}_s - \frac{C_2}{4} \Big|_e + \frac{C_2}{4} \Big|_w \quad (78)$$

$$a_{ne}^\phi = \frac{C_2}{4} \Big|_e + \frac{C_2}{4} \Big|_n \quad (79)$$

$$a_{nw}^\phi = - \frac{C_2}{4} \Big|_w - \frac{C_2}{4} \Big|_n \quad (80)$$

$$a_{se}^\phi = - \frac{C_2}{4} \Big|_e - \frac{C_2}{4} \Big|_s \quad (81)$$

$$a_{sw}^\phi = \frac{C_2}{4} \Big|_w + \frac{C_2}{4} \Big|_s \quad (82)$$

$$b_P^\phi = - \frac{\Delta V}{J} L[P_P^\phi] + \frac{\Delta V}{J} L[S_P^\phi] + \frac{\dot{m}_P^0 \phi_P^0}{\Delta t} \quad (83)$$

### 3.5 - ACOPLAMENTO ENTRE PRESSÃO - VELOCIDADE

Para a obtenção da solução das equações de conservação, é necessário o tratamento do acoplamento pressão-velocidade.

A equação (73), quando expressa a equação de conservação da quantidade de movimento nas direções  $x$  e  $y$ , terá o termo fonte no qual está presente o gradiente de pressão e, portanto, é necessário obter uma expressão que relacione a pressão com as componentes da velocidade.

O método SIMPLEC, proposto por Van Doormal e Raithby [54], que é utilizado neste trabalho, para o tratamento do acoplamento pressão-velocidade, aplicado ao arranjo de variáveis co-localizadas, é descrito a seguir.

Escrevendo-se a equação de conservação da quantidade de movimento na direção  $x$  na forma:

$$a_P u_P = \sum_{nb} a_{nb} u_{NB} + b_P^u - L[\hat{P}_P]^u \quad (84)$$

e resolvendo-se a equação da conservação da quantidade de movimento para um campo de pressão estimado,  $P^*$ , as componentes da velocidade,  $u^*$ , podem ser obtidas através da seguinte expressão:

$$a_P u_P^* = \sum_{nb} a_{nb} u_{NB}^* + b_P^u - L[\hat{P}_P^*]^u \quad (85)$$

Utilizando-se o campo de pressão correto, mas que normalmente é desconhecido, as componentes de velocidade,  $u$ , obtidas da equação (84), satisfarão a equação de conservação da massa, enquanto que os valores da componente  $u^*$ , obtidos através da equação (85), não irão satisfazer à equação de conservação da massa. Portanto, é necessária uma correção da pressão estimada,  $P' = P - P^*$ , para corrigir o campo de velocidade  $u^*$ , através de  $u' = u - u^*$ .

A relação entre  $P'$  e  $u'$  é obtida subtraindo-se a equação (85) da equação (84), obtendo-se:

$$a_P u'_P = \sum_{nb} a_{nb} u'_{NB} - L[\hat{P}'_P]^u \quad (86)$$

A componente de velocidade  $u$  e os campos de pressão  $P$ , que satisfazem a equação de conservação da quantidade de movimento na direção  $x$  e a equação de conservação da massa, são expressas como:

$$u_P = u^*_P + u'_P \quad (87)$$

$$P_P = P^*_P + P'_P \quad (88)$$

Subtraindo-se, de ambos os lados da equação (86), o termo  $\sum_{nb} a_{nb} u'_P$ , obtém-se :

$$\left( a_P - \sum_{nb} a_{nb} \right) u'_P = \sum_{nb} a_{nb} (u'_{NB} - u'_P) - L[\hat{P}'_P]^u \quad (89)$$

No método SIMPLEC, o termo  $\sum_{nb} a_{nb}(u_{NB} - u_p)$ , da equação (89), é desprezado. A expressão para correção da velocidade resulta em:

$$u_p = -\frac{1}{\left(a_p - \sum_{nb} a_{nb}\right)} L[\hat{P}_p]^u \quad (90)$$

ou, ainda,

$$u_p = -d_p^u L[\hat{P}_p]^u \quad (91)$$

Para a correção da componente da velocidade na face leste do volume de controle,  $u_e$ , uma expressão análoga à equação (91) pode ser escrita como

$$u_e = -d_e^u L[\hat{P}_e]^u \quad (92)$$

onde

$$d_e^u = \frac{d_p^u + d_E^u}{2} \quad (93)$$

Substituindo-se  $u_e$  por  $u_e - u_e^*$ , na equação (92), obtém-se

$$u_e = u_e^* - d_e^u L[\hat{P}_e]^u \quad (94)$$

Da mesma forma, para a componente de velocidade,  $v_e$ , pode escrever-se que



$$v_e = v_e^* - d_e^u L[\hat{P}_e]^v \quad (95)$$

onde os termos  $L[\hat{P}_e]^u$  e  $L[\hat{P}_e]^v$  são dados por :

$$L[\hat{P}_e]^u = y_{\eta}|_e (P_E^* - P_P^*) - \frac{y_{\xi}|_e (P_{NE}^* + P_N^*)}{4} + \frac{y_{\xi}|_e (P_S^* + P_{SE}^*)}{4} \quad (96)$$

$$L[\hat{P}_e]^v = \frac{x_{\xi}|_e}{4} \{ (P_N^* + P_{NE}^*) - (P_S^* + P_{SE}^*) \} - x_{\eta}|_e (P_E^* - P_P^*) \quad (97)$$

A componente contravariante da velocidade,  $U_e$ , pode ser expressa por

$$U_e = U_e^* - d_e^u \left\{ L[\hat{P}_e]^u y_{\eta}|_e - L[\hat{P}_e]^v x_{\eta}|_e \right\} \quad (98)$$

onde

$$U_e^* = u_e^* y_{\eta}|_e - v_e^* x_{\eta}|_e \quad (99)$$

Expressões análogas às equações (92), (95), (98) e (99) podem ser escritas para as componentes contravariantes e cartesianas da velocidade, nas demais faces do volume de controle.

A equação de conservação da massa pode então ser escrita como:

$$(\rho U)_e - (\rho U)_w + (\rho V)_n - (\rho V)_s = 0 \quad (100)$$

Substituindo-se a equação (98) e as equações análogas para as outras faces do volume de controle, na equação de conservação da massa, equação (100), obtém-se a seguinte expressão para a correção da pressão:

$$a_P^P P_P' = a_E^P P_E' + a_W^P P_W' + a_N^P P_N' + a_S^P P_S' + a_{NE}^P P_{NE}' + a_{NW}^P P_{NW}' + a_{SE}^P P_{SE}' + a_{SW}^P P_{SW}' + b_P^P \quad (101)$$

onde,

$$a_E^P = \rho_e \alpha_e d_e^u - \frac{\rho_n \beta_n d_n^v}{4} + \frac{\rho_s \beta_s d_s^v}{4} \quad (102)$$

$$a_W^P = \rho_w \alpha_w d_w^u + \frac{\rho_n \beta_n d_n^v}{4} - \frac{\rho_s \beta_s d_s^v}{4} \quad (103)$$

$$a_N^P = \rho_n \alpha_n d_n^v - \frac{\rho_e \beta_e d_e^u}{4} + \frac{\rho_w \beta_w d_w^u}{4} \quad (104)$$

$$a_S^P = \rho_s \alpha_s d_s^v + \frac{\rho_e \beta_e d_e^u}{4} - \frac{\rho_w \beta_w d_w^u}{4} \quad (105)$$

$$a_{NE}^P = -\frac{\rho_e \beta_e d_e^u}{4} - \frac{\rho_n \beta_n d_n^v}{4} \quad (106)$$

$$a_{NW}^P = \frac{\rho_w \beta_w d_w^u}{4} + \frac{\rho_n \beta_n d_n^v}{4} \quad (107)$$

$$a_{SE}^P = \frac{\rho_e \beta_e d_e^u}{4} + \frac{\rho_s \beta_s d_s^v}{4} \quad (108)$$

$$a_{SW}^P = -\frac{\rho_w \beta_w d_w^u}{4} - \frac{\rho_s \beta_s d_s^v}{4} \quad (109)$$

$$b_p^P = -\rho_e U_e^* + \rho_w U_w^* - \rho_n V_n^* + \rho_s V_s^* \quad (110)$$

e,

$$a_p^P = a_E^P + a_W^P + a_N^P + a_S^P + a_{NE}^P + a_{NW}^P + a_{SE}^P + a_{SW}^P \quad (111)$$

Os coeficientes  $d_e^u$ ,  $d_w^u$ ,  $d_n^v$  e  $d_s^v$  podem ser dados por

$$d_e^u = \frac{d_p^u + d_E^u}{2} \quad (112)$$

$$d_w^u = \frac{d_p^u + d_W^u}{2} \quad (113)$$

$$d_n^v = \frac{d_p^v + d_N^v}{2} \quad (114)$$

$$d_s^v = \frac{d_p^v + d_S^v}{2} \quad (115)$$

onde:

$$d_p^u = d_p^v = \frac{1}{a_p - \sum_{nb} a_{nb}} \quad (116)$$

Para a solução do sistema de equações lineares obtido através da equação (101) é utilizado o método MSI modificado, proposto por Schneider e Zedan [43].

### 3.6 - AVALIAÇÃO DOS FLUXOS MÁSSICOS NAS FACES DOS VOLUMES DE CONTROLE

Utilizando-se o arranjo de variáveis co-localizadas, uma interpolação é necessária para a avaliação dos fluxos mássicos nas faces dos volumes de controle necessários para a resolução da equação de conservação da massa. Esta interpolação é realizada a partir dos valores dos pontos vizinhos, e o sucesso da metodologia numérica é dependente da qualidade desta interpolação.

A metodologia proposta por Marchi et al. [24], em coordenadas generalizadas, é utilizada neste trabalho para a avaliação dos fluxos mássicos nas faces dos volumes de controle. A obtenção das equações será descrita para a face leste do volume de controle, conforme ilustrado na FIGURA 10.

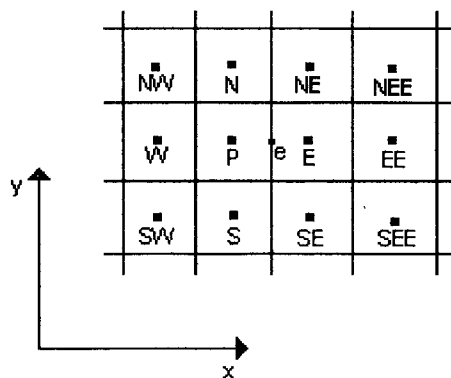


FIGURA 10 - Pontos vizinhos à face leste do volume de controle centrado em P.

As equações de conservação da quantidade de movimento, nas direções  $x$  e  $y$ , escritas para a face leste do volume de controle, são obtidas utilizando-se as seguintes expressões:

$$u_e = \frac{1}{2a_{Pe}} \left[ \sum_{nb} a_{nb} u_{NB} \Big|_P + \sum_{nb} a_{nb} u_{NB} \Big|_E + b^u \Big|_P + b^u \Big|_E \right] - \frac{1}{a_{Pe}} \hat{P}^u \Big|_e \quad (117)$$

e,

$$v_e = \frac{1}{2a_{Pe}} \left[ \sum_{nb} a_{nb} v_{NB} \Big|_P + \sum_{nb} a_{nb} v_{NB} \Big|_E + b^v \Big|_P + b^v \Big|_E \right] - \frac{1}{a_{Pe}} \hat{P}^v \Big|_e \quad (118)$$

onde o termo fonte  $a_{Pe}$  é calculado através de uma interpolação linear entre os termos  $a_{PP}$  e  $a_{PE}$ . O termo  $a_{PP}$  é o coeficiente central  $a_P$  do volume de controle P e o termo  $a_{PE}$  é o coeficiente central  $a_P$  do volume de controle E.

Analisando-se as equações (117) e (118), observa-se que todos os oito pontos vizinhos de P e todos os oito pontos vizinhos de E estão envolvidos na obtenção das componentes do vetor velocidade na face leste do volume de controle.

Para a resolução da equação de conservação da massa, é necessário conhecer as componentes contravariantes do vetor velocidade nas faces dos volumes de controle. Para a face leste, utilizando-se as equações (117) e (118), pode-se escrever que

$$U_e = u_e y_{\eta} \Big|_e - v_e x_{\eta} \Big|_e \quad (119)$$

$$V_n = v_n x_{\xi} \Big|_n - u_n y_{\xi} \Big|_n \quad (120)$$

Expressões análogas podem ser obtidas para as componentes contravariantes da velocidade nas outras faces dos volumes de controle, sendo que maiores detalhes podem ser encontrados no trabalho de Marchi et al. [24].

### 3.7 - APLICAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CONTORNO

Em um processo iterativo de solução, a aplicação das condições de contorno é uma tarefa importante a ser realizada com vistas à precisão da solução, uma vez que é a partir das condições de contorno que se dá o avanço da solução.

O processo de aplicação das condições de contorno está altamente ligado à localização das variáveis na malha pois, dependendo do arranjo de variáveis utilizado, a variável poderá estar ou não sobre a fronteira do domínio de cálculo.

Para a aplicação das condições de contorno para as componentes cartesianas da velocidade, volumes fictícios são utilizados, com o objetivo de tratar todos os volumes do domínio através de uma mesma equação.

A FIGURA 11 mostra os volumes de controle fictícios, através das linhas tracejadas, utilizados para as condições de contorno da velocidade, na fronteira oeste.

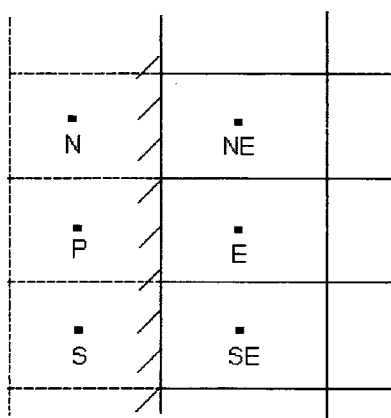


FIGURA 11 - Volume de controle fictício para as condições de contorno da velocidade.

Se a condição de contorno para a fronteira oeste for de variável prescrita, obtém-se a seguinte expressão:

$$\phi_e = \frac{\phi_P + \phi_E}{2} \quad (121)$$

que discretizando, fornece:

$$\phi_P = 2\phi_e - \phi_E \quad (122)$$

Se a condição para a fronteira oeste for de gradiente nulo, obtém-se:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \vec{n}} = 0 \quad (123)$$

onde  $\vec{n}$  representa a direção normal à face do volume de controle.

Se o esquema de diferenças centrais é utilizado, obtém-se

$$\phi_P = \phi_E \quad (124)$$

Uma extrapolação linear é utilizada para a avaliação da pressão nas fronteiras. Desta forma, para a face leste do volume de controle na fronteira, utilizando-se uma extrapolação linear em função do valor da pressão nos pontos P e W, conforme ilustra a FIGURA 12, obtém-se:

$$P_e = \frac{3}{2}P_p - \frac{1}{2}P_w \quad (125)$$

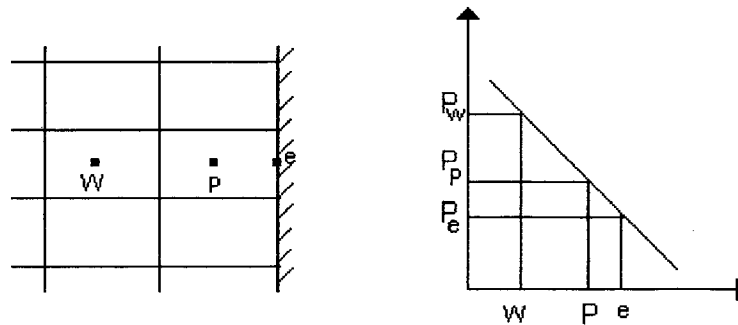


Figura 12 -Extrapolação linear para a pressão na fronteira leste do volume de controle.

A seguir serão apresentados os principais resultados, utilizando-se a metodologia numérica apresentada neste capítulo, na resolução de alguns problemas envolvendo transferência de massa em reatores tubulares.



## CAPÍTULO IV - RESULTADOS NUMÉRICOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na solução de problemas envolvendo escoamento de fluidos com transferência de massa e reação química, utilizando a metodologia numérica apresentada no capítulo anterior. Os resultados assim obtidos serão comparados com os resultados apresentados na literatura.

### 4.1- CORRELAÇÕES UTILIZADAS NA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS

As propriedades físicas dos reagentes, como difusividade mássica, viscosidade e massa específica foram obtidas, utilizando-se as seguintes expressões encontradas na literatura :

a) - A difusividade molecular ou mássica do componente A no componente B é obtida através da correlação de Chapman-Enskog [02], dada por:

$$D_{AB} = \frac{0.0018583 \sqrt{T^3 \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{D_{AB}}} \quad (126)$$

onde  $D_{AB}$  é a difusividade mássica [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ],  $\sigma_{AB}$  é o diâmetro de colisão [ $\text{Å}$ ],  $\Omega_{D_{AB}}$  é a integral de colisão [adimensional],  $P$  é a pressão [atm],  $M_A$  é o peso molecular do componente A [g/gmol] e  $M_B$  é o peso molecular do componente B [g/gmol].

b) - A viscosidade do componente A pode ser obtida a partir da correlação de Chapman-Enskog [02], dada por:

$$\mu = 2.6693 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_{\mu}} \quad (127)$$

onde :  $\mu$  é a viscosidade [g/cm s],  $\sigma$  é o diâmetro de colisão [ $\text{Å}$ ],  $\Omega_{\mu}$  é a integral de colisão [adimensional],  $T$  é a temperatura [K] e  $M$  é o peso molecular [g/gmol].

c) - A viscosidade da mistura pode ser calculada através da equação semi-empírica de Wilke [02 ], dada por:

$$\mu_{\text{mistura}} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n X_j \Phi_{ij}} \quad (128)$$

onde,

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-\frac{1}{2}} \left[ 1 + \left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^{-2} \quad (129)$$

onde  $\mu_i$  é a viscosidade do componente i,  $\mu_j$  é a viscosidade do componente j,  $x_i$  é a fração molar do componente i,  $x_j$  é a fração molar do componente j,  $M_i$  é o peso molecular do componente i e  $M_j$  o peso molecular do componente j.

d) - A massa específica pode ser estimada, utilizando-se a equação de gás ideal:

$$\rho = \frac{PM}{RT} \quad (130)$$

onde R é a constante universal dos gases.

#### 4.2 - REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO ETANO

Um problema clássico encontrado na literatura é a reação de craqueamento térmico do etano. Considerando-se o comportamento ideal deste sistema, que apresenta um perfil plano de velocidade, os resultados obtidos numericamente serão comparados com a solução analítica de um reator tubular ideal. A solução deste problema visa a validação da metodologia apresentada no CAPÍTULO III deste trabalho, para problemas envolvendo transferência de massa com reação química.

Foram escolhidas as temperaturas de 1000 e 1100 K, e a pressão de 6 atm, para comparação com os resultados analíticos apresentados por Fogler [07].

A reação considerada é dada pela seguinte equação:



ou, representando de forma simplificada a reação, tem-se:



sendo que A representa o etano, B representa o eteno e C representa o hidrogênio.

Esta reação é irreversível, de primeira ordem em relação ao etano. Um reator multitubular, formado por um conjunto de 100 tubos, com comprimento de 12,192 m, e o diâmetro de cada tubo igual a 0,0492 m, é utilizado para a realização desta reação. Este reator opera isotermicamente e em regime permanente, processando uma vazão de alimentação composta de etano puro.

Em um reator tubular, a composição do fluido varia de posição para posição ao longo do percurso no interior do reator. Consequentemente, a solução analítica pode ser obtida a partir de um balanço material para um componente da reação em um elemento diferencial do reator de volume de fluido  $dV$ , obtendo-se:

$$F_{A0} \frac{dX_A}{dV} = -R_A''' \quad (131)$$

onde  $F_{A0}$  é a vazão molar de alimentação,  $X_A$  é a conversão do componente A,  $(-R_A''')$  é a taxa molar de reação química por unidade de volume e  $V$  é o volume do reator.

Integrando-se esta equação, obtém-se o perfil de conversão ao longo do reator. Para uma reação química em fase gasosa, de primeira ordem, isotérmica e com variações de pressão desprezíveis, o volume do reator tubular pode ser dado por:

$$V = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}} \left[ (1 + \varepsilon) \ln \frac{1}{1 - X_A} - \varepsilon X_A \right] \quad (132)$$

onde  $k$  é a constante da taxa da reação química,  $C_{A0}$  é a concentração inicial do componente A e  $\varepsilon$  é o coeficiente de expansão volumétrica. Para a temperatura de 1100 K a constante da taxa da reação química é igual a  $3,07 \text{ s}^{-1}$  e  $\varepsilon = 1,0$ .

Para uma vazão de alimentação de 5,8 kg/s de etano puro, com concentração de  $0,06647 \text{ kgmol/m}^3$ , à temperatura de 1100 K, e pressão de 6 atm, utilizando-se a equação (132), obtém-se os perfis de conversão e de concentração para os componentes da reação química ao longo do reator tubular.

O perfil analítico da conversão do etano ao longo do reator tubular é apresentado na FIGURA 13.

O perfil analítico da concentração do etano (A) e do eteno (B), ao longo do reator tubular, é mostrado na FIGURA 14.

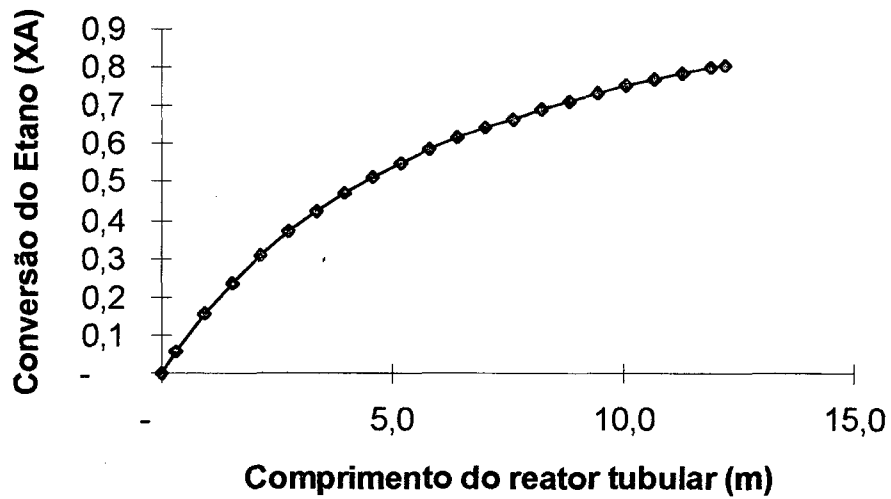


FIGURA 13 - Perfil analítico de conversão do etano ao longo do reator tubular, operando isotermicamente a 1100 K.

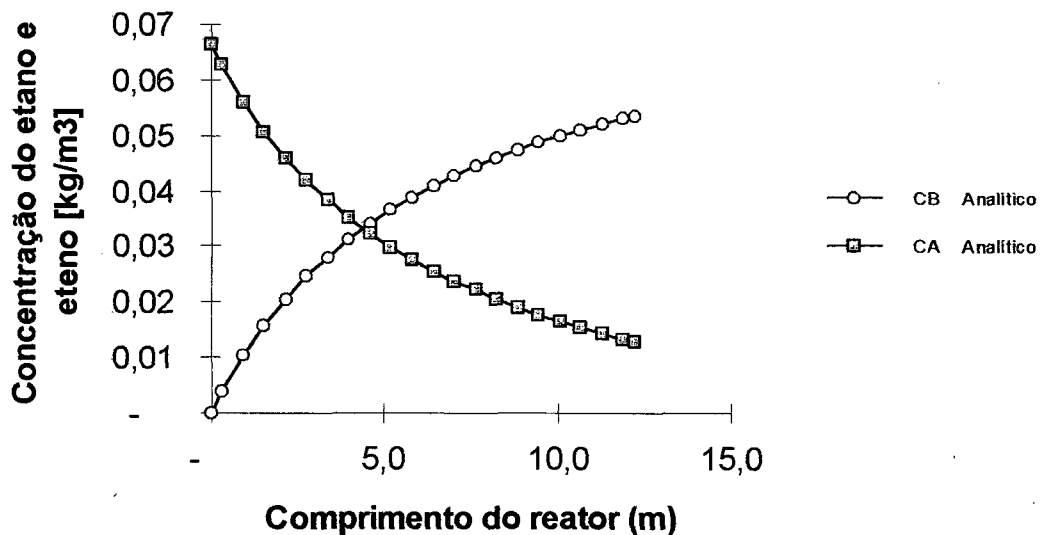


FIGURA 14 - Perfil analítico de concentração do etano e eteno ao longo do reator tubular, operando isotermicamente a 1100 K.

Analisando-se a FIGURA 13, pode-se observar que o perfil de conversão do etano possui uma região inicial com um alto gradiente da conversão até um comprimento de 6,4 m, onde alcança uma conversão de 61,5 % do etano alimentado. Após este ponto, o gradiente da conversão passa a ser menos acentuado, sendo que a conversão alcança um valor máximo na saída do reator de 80,5 % .

Pode-se observar, na FIGURA 14, que até um comprimento do reator de 6,4 m, tem-se uma grande variação da concentração do etano que passa a diminuir com o decorrer da reação. A concentração do eteno e do hidrogênio, que são formados com o decorrer da reação química, aumenta ao longo do reator. Após o comprimento de 6,4 m, a velocidade da reação diminui mais acentuadamente e, conseqüentemente, a velocidade com que os reagentes desaparecem e os produtos são formados diminui até o final do reator.

As condições de contorno utilizadas na simulação do craqueamento do etano são: condições de contorno prescritas para a face oeste, condição de saída para a face leste, condição de parede impermeável para a face norte e condição de simetria para a face sul, conforme ilustrado na FIGURA 15.

Na FIGURA 15 é mostrado, de forma simplificada, o domínio do problema com a especificação das condições de contorno e, na FIGURA 16, o sistema de coordenadas utilizado na solução numérica do problema, bem como, as dimensões do reator tubular.

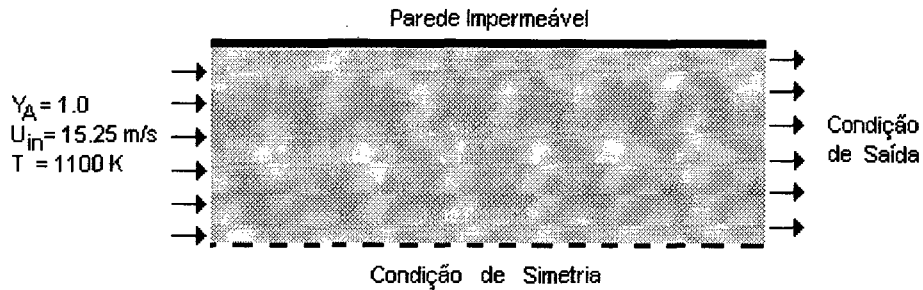


FIGURA 15 - Condições de contorno para a reação de craqueamento térmico do etano a 1100 K.

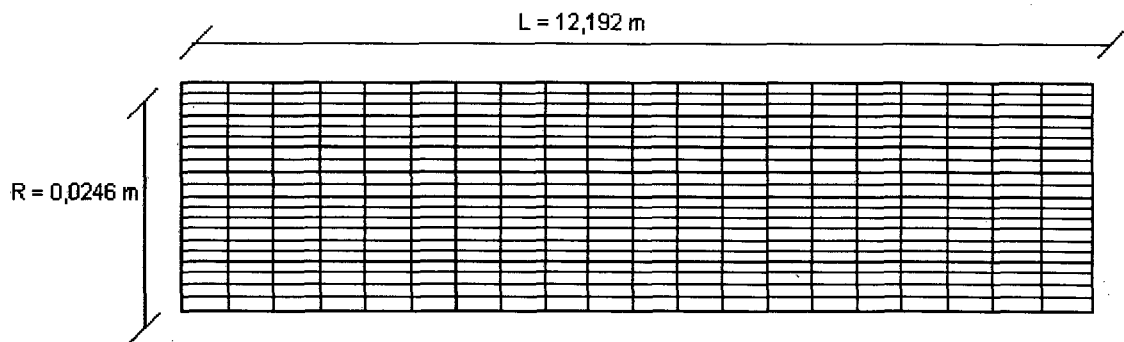


FIGURA 16 - Malha 20x20 igualmente espaçada utilizada na simulação numérica.

As propriedades físicas utilizadas na resolução numérica deste problema foram obtidas utilizando-se as equações (126), (127) e (130), para uma alimentação de etano puro, à temperatura de 1100 K e à pressão de 6 atm, obtendo-se os seguintes valores:  $D_{AA} = 1,596 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\mu_A = 2,659 \cdot 10^{-5} \text{ kg m/s}$  e  $\rho_A = 2,00 \text{ kg/m}^3$ .

Na FIGURA 17 é apresentado o perfil de conversão ao longo do reator tubular, obtido através da solução numérica do problema.



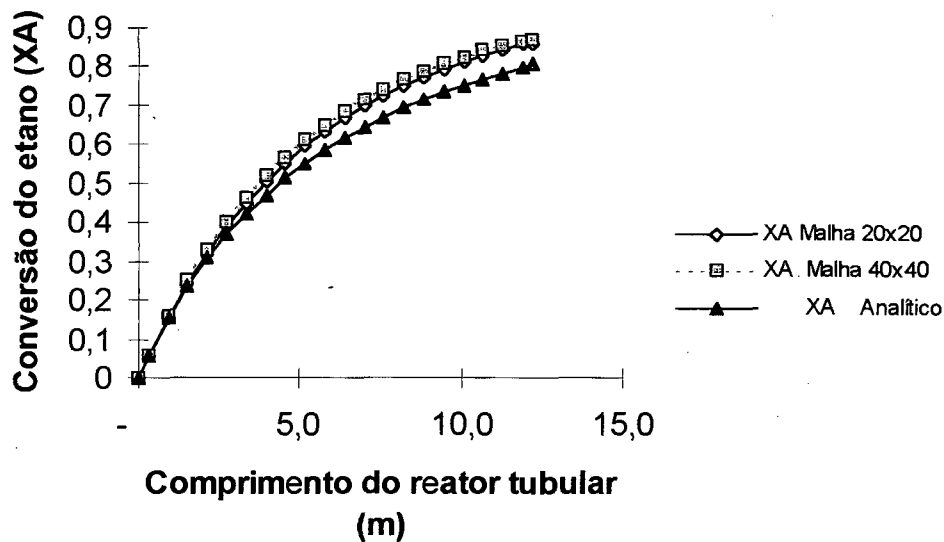


FIGURA 17 - Perfil analítico e numérico de conversão do etano ao longo do reator tubular, operando isotermicamente a 1100 K.

Na FIGURA 17 pode-se observar que o perfil de conversão do etano, obtido utilizando-se a metodologia apresentada no CAPÍTULO III deste trabalho, tem apresentado uma boa concordância com relação à solução analítica deste problema, pois também apresenta uma região com um alto gradiente de conversão até um comprimento de 6,4 m, onde alcança uma conversão de 66,7 % do etano alimentado e, após este ponto, o aumento da conversão passa a ser menos acentuado, alcançando uma conversão máxima na saída do reator de 86 %, o que corresponde a um desvio relativo de 6,83 %, comparativamente à solução analítica, para malha 20x20, e conversão na saída para malha 40x40 igual a 87 % apresentando um desvio de 8,07%, comparativamente à solução analítica.

Na FIGURA 18 são apresentados os perfis de concentração de etano ( $C_A$ ) e eteno ( $C_B$ ) ao longo do reator, obtidos a partir da solução numérica do problema.

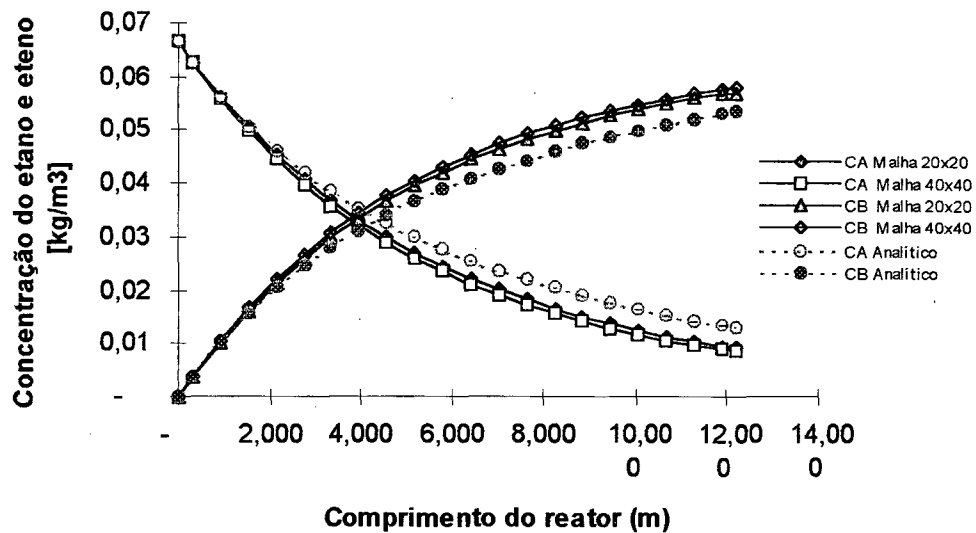


FIGURA 18 - Perfil analítico e numérico de concentração do etano e do eteno, ao longo do reator tubular, operando isotermicamente a 1100 K, obtido com malha 20x20 e 40x40.

Pode-se observar, na FIGURA 18, que até um comprimento do reator de 7.0 m, tem-se uma grande variação da concentração do etano, demonstrando ter uma boa concordância com relação aos resultados obtidos a partir da solução analítica, apresentando um desvio relativo máximo de 7,5 %, com referência à concentração na entrada do reator.

O mesmo problema foi resolvido para a temperatura de reação de 1000 K, sendo que a constante da taxa da reação química a esta temperatura é conhecida e igual a  $0,072 \text{ s}^{-1}$ , conforme Fogler [07]. Nestas condições de operação, para uma vazão de alimentação igual a 5,8 kg/s de etano puro, à pressão de 6 atm, utilizando-se a equação (132), obtém-se os perfis analíticos de conversão e concentração ao longo

do reator tubular. Nestas condições de operação, a velocidade de alimentação do etano no reator é de 13,843 m/s.

Na FIGURA 19 são apresentados os perfis analíticos de concentração dos reagentes e dos produtos da reação, obtidos utilizando-se a equação (132), para a temperatura de 1000 K.

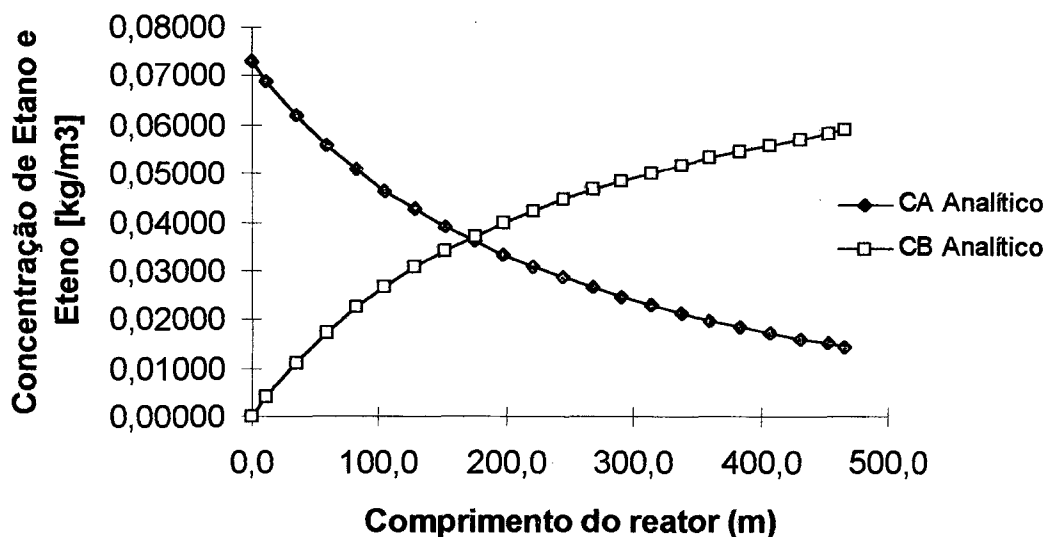


FIGURA 19 - Perfil analítico de concentração do Etano e do Eteno ao longo do reator tubular, operando isotermicamente a temperatura de 1000 K.

Na FIGURA 20 é apresentado o perfil de conversão obtido utilizando-se a metodologia numérica, para diferentes malhas igualmente espaçadas, 20x10 e 40x10, bem como, o perfil de conversão obtido através da solução analítica, equação (132).

As propriedades físicas para o etano nestas condições de operação são de massa específica igual a  $2,2 \text{ kg/m}^3$ , viscosidade igual a  $2,488 \cdot 10^{-5} \text{ kg/ms}$  e difusividade mássica igual a  $1,357 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ .

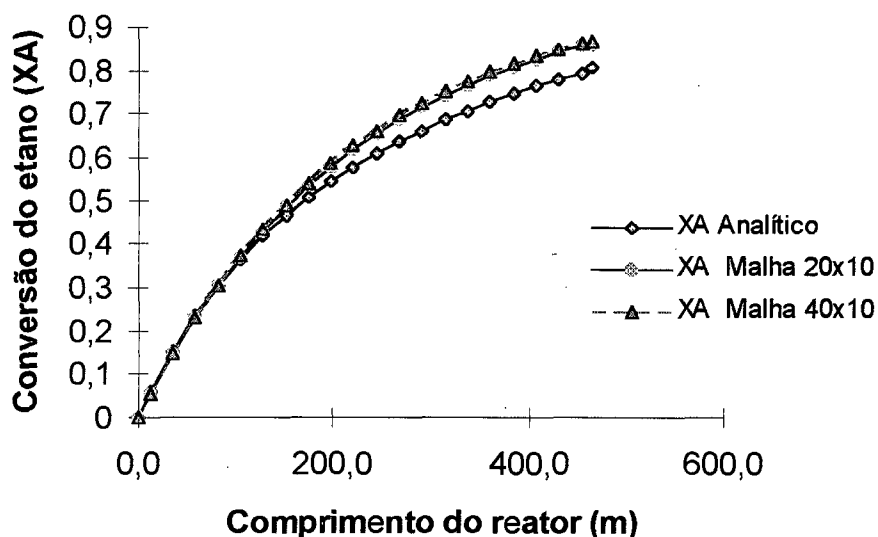


FIGURA 20 - Perfil analítico e numérico de conversão do etano ao longo do reator tubular, operando isotermicamente a temperatura de 1000 K.

Analisando-se a FIGURA 20, pode-se concluir que a conversão do etano à saída do reator, obtida com malhas 20x10 e 40x10, apresenta um desvio relativo de 7,5 %, com relação à solução analítica.

Na FIGURA 21 é apresentado o perfil numérico de concentração para o etano e eteno ao longo do reator tubular, operando isotermicamente a temperatura de 1000 K.

Pode-se observar que a solução obtida é independente da malha utilizada, ou seja, obteve-se uma solução consistente para a reação de craqueamento térmico do etano realizada em um reator tubular.

Para a temperatura de 1000 K, verifica-se que os perfis de concentração do etano e eteno apresentam muito boa concordância com os resultados obtidos analiticamente, apresentando um desvio relativo máximo de 7.5 %, com relação à concentração na entrada do reator.

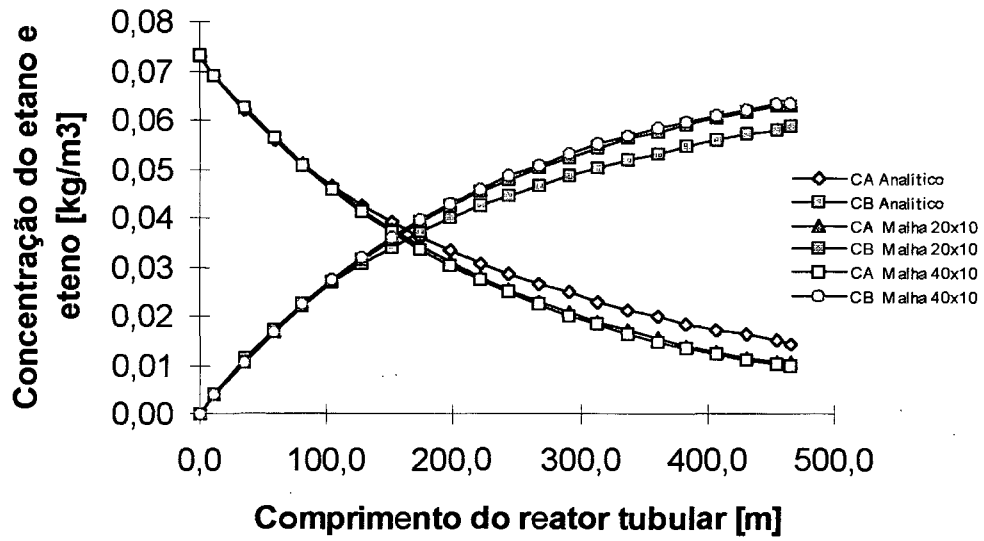


FIGURA 21 - Perfil analítico e numérico de concentração para o etano e o eteno ao longo do reator tubular, operando isotermicamente a temperatura de 1000 K.

### 4.3 - DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO PARA ESTIRENO

A desidrogenação catalítica do etilbenzeno para estireno é realizada em um reator em leito fixo, onde é utilizado um grande excesso de inerte, para manter a reação isotérmica, a uma temperatura de 973 K.

Esta é uma reação heterogênea que pode ser tratada por um modelo de reator de leito empacotado pseudo-homogêneo, ou seja:



ou ,



onde A é o etilbenzeno, B é o estireno e C é o hidrogênio. A constante da taxa da reação química a 973 K é igual a  $3,752 \text{ s}^{-1}$ , quando se utiliza o catalisador a base de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , conforme Nauman [26].

O reator tubular possui um comprimento de 1 m, e opera a pressão atmosférica, com uma velocidade superficial de 4 m/s na entrada do reator.

Nauman [26] apresenta a solução do problema da desidrogenação do etilbenzeno para estireno, utilizando o método de Diferenças Finitas, com o esquema "upwind" para a avaliação das derivadas. Nauman [26] resolve as equações de fluxo para cada componente da reação, juntamente com a equação de Ergun para determinar a pressão em cada passo de iteração.

As equações para o fluxo de cada componente podem ser escritas como:

$$(F_A)_{j+1} = (F_A)_j - \frac{k(F_A)_j \Delta z}{\bar{u}_j} \quad (133)$$

$$(F_B)_{j+1} = (F_B)_j + \frac{k(F_A)_j \Delta z}{\bar{u}_j} \quad (134)$$

$$(F_C)_{j+1} = (F_C)_j + \frac{k(F_A)_j \Delta z}{\bar{u}_j} \quad (135)$$

$$(F_D)_{j+1} = (F_D)_j \quad (136)$$

onde  $F_A$ ,  $F_B$  e  $F_C$  representam o fluxo molar dos componentes A, B e C, respectivamente, e  $F_D$  representa o fluxo molar do componente inerte (D);  $k$  é a constante da taxa da reação química e  $\bar{u}$  é a velocidade axial média no reator tubular.

Na resolução deste problema apresentada por Nauman [26], é utilizada a equação de Ergun para a avaliação da pressão:

$$P_{j+1} = P_j - \Delta z \left[ \frac{\rho_j \bar{u}_j^2 (1-\epsilon)}{d_p \epsilon^3} \right] \left[ \frac{150(1-\epsilon)}{(Re)_p} + 1.75 \right] \quad (137)$$

As condições de entrada do reator são :  $C_{A0} = 1,25 \text{ gmol/m}^3$  ,  $C_{B0} = C_{C0} = 0$ ,  $C_D = 11,3 \text{ gmol/m}^3$ ,  $\rho_{in} \bar{u}_{in} = 1,33 \text{ kg/m}^2\text{s}$  e  $F_{Ain} = 5 \text{ gmol/m}^2\text{s}$ . Nauman [26] utilizou  $(Re)_p = 100$  e  $\varepsilon = 0,5$ .

Resolvendo as equações (133) à (137), Nauman [26] obteve os seguintes resultados para a velocidade e conversão na saída do reator:  $\bar{u}_{saída} = 5,29 \text{ (m/s)}$ , e  $X_A = 0,56$ .

Neste trabalho é resolvido o problema da desidrogenação do etilbenzeno para a formação de estireno, através da metodologia de solução apresentada no CAPÍTULO III, utilizando-se as mesmas condições iniciais, para a corrente de alimentação do reator, apresentadas por Nauman [26], considerando-se  $\rho = 0,3325 \text{ kg/m}^3$ ,  $D_{AA} = 1,80 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  e  $\mu = 1,844 \cdot 10^{-5} \text{ kg/ms}$ .

Malhas igualmente espaçadas, 20x20 e 40x40, foram utilizadas para a resolução deste problema, juntamente com as condições de contorno para o domínio de cálculo, apresentadas na FIGURA 22.

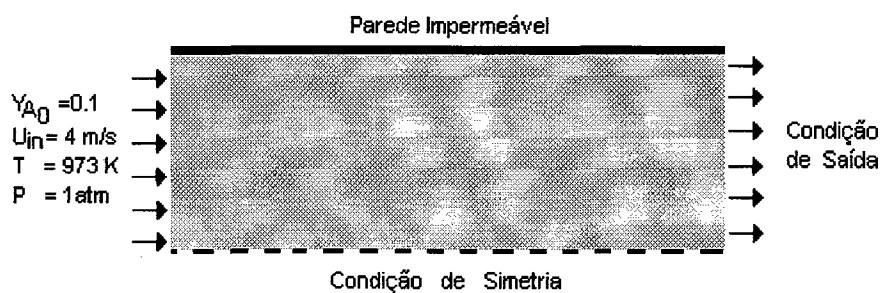


FIGURA 22 - Condições de contorno para a reação de desidrogenação do etilbenzeno.



Através da metodologia descrita no CAPÍTULO III deste trabalho, obteve-se os resultados para a velocidade e conversão na saída do reator, mostrados na TABELA 4.

TABELA 4 - Resultados obtidos numericamente e os apresentados por Nauman [26], para a reação de desidrogenação do etilbenzeno.

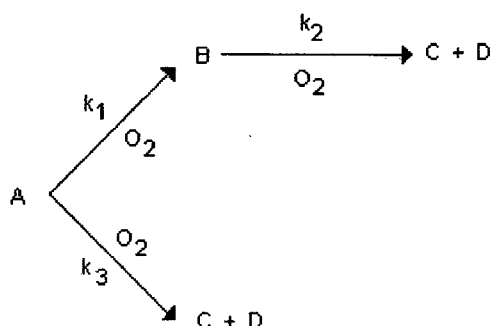
MALHA	$\bar{U}_{saída}$	$X_A$
20X20	5,30	0.534
40X40	5.22	0.548
Nauman [26]	5,29	0,560

Analisando-se a TABELA 4, pode-se observar que os resultados obtidos com a metodologia de solução apresentada neste trabalho apresentam um desvio, em relação à solução apresentada por Nauman [26], de 4,6 % e 2,1 %, para a conversão à saída do reator, utilizando-se malha 20x20 e 40x40, respectivamente. Para a velocidade à saída do reator, é obtido um desvio de 1,33 %, para malha 40x40, comparativamente à solução de Nauman [26].

#### 4.4 - OXIDAÇÃO DO O-XILENO PARA A PRODUÇÃO DE ANDRIDO FTÁLICO

Um importante processo da indústria petroquímica é a produção do anidrido ftálico, através da oxidação do o-xileno. A cinética desta reação química, para o catalisador a base de  $\alpha$ -alumina contendo 10%  $V_2O_5$ , encontra-se bem estabelecida na literatura, conforme Froment [09] e Rase [37].

A reação de produção de anidrido ftálico pode ser escrita como:



onde A, B, C e D representam o o-xileno, o anidrido ftálico, o monóxido de carbono e o dióxido de carbono, respectivamente.

Este modelo de reação representa com bastante realismo a oxidação em fase gasosa do o-xileno tendo o ar como fonte de oxigênio, sendo realizada em um reator multitubular. Foi escolhido um conjunto de 2500 tubos de 3 m de comprimento, sendo utilizado  $\alpha$ -alumina contendo 10%  $V_2O_5$ , como catalisador, que apresenta uma boa seletividade para o anidrido ftálico. O ar é geralmente utilizado em grande excesso

para que a concentração de o-xileno não ultrapasse o limite de explosão, ou seja, a fração molar do o-xileno é mantida abaixo de 1 %.

Por ser esta uma reação altamente exotérmica, um modo de se conduzir este processo é o uso de reatores multitubulares, com leito catalítico e resfriado com banho de sal, que transfere o calor da reação para um gerador de vapor.

Devido ao grande excesso de oxigênio, a reação química pode ser considerada como sendo de pseudo-primeira-ordem, ocorrendo à pressão atmosférica, conforme Froment [09].

Portanto, a equação da taxa para a oxidação do o-xileno pode ser expressa através da seguinte expressão:

$$R_A''' = (k_1 + k_3)y_A y_{O_2}^* \quad (138)$$

onde  $y_{O_2}^*$  representa a fração molar do oxigênio presente no ar sendo igual a 0,208 e  $y_A$  representa a fração molar de o-xileno presente ao longo do reator. As constantes das taxas das reações,  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$ , podem ser obtidas através das seguintes equações:

$$\ln k_1 = 19,837 - \frac{13588}{T} \quad (139)$$

$$\ln k_2 = 20,86 - \frac{15803}{T} \quad (140)$$

$$\ln k_3 = 18,97 - \frac{14394}{T} \quad (141)$$

Rase [37] e Froment [09] resolvem o problema da oxidação do o-xileno, em um reator tubular não-ideal, através da modelagem pseudo-homogênea bidimensional, utilizando o método de Diferenças Finitas com uma adaptação do procedimento implícito de Crank-Nicolson. Rase [37] apresenta a conversão na saída do reator tubular para várias quantidades de inertes na vazão de alimentação do reator. Froment [09] apresenta um perfil de conversão obtido com a mesma metodologia apenas para a primeira metade do reator, por ser esta a região onde apresenta um maior gradiente de temperatura.

Na resolução do problema da oxidação do o-xileno, Rase [37] e Froment [09] resolvem a equação de conservação da espécie química para cada componente, juntamente com a equação da energia, utilizando os seguintes dados para o estudo de modelagem de reatores tubulares:  $y_{A0} = 0,00924$ ,  $y_{O_2} = 0,208$ ,  $\Delta H_1 = -307 \text{ kcal/gmol}$ ,  $\Delta H_3 = -1090 \text{ kcal/gmol}$ ,  $d_t = 0,025 \text{ m}$ ,  $\rho_b = 1300 \text{ kg/m}^3$ ,  $G = 4684 \text{ kg/m}^2\text{h}$ ,  $\lambda_r = 0,67 \text{ kcal/mh}^\circ\text{C}$  e  $L = 3 \text{ m}$ . O parâmetro  $\Delta H_1$  é o calor de reação para a formação de anidrido ftálico,  $\Delta H_3$  é o calor de reação para a reação de formação de monóxido e dióxido de carbono,  $d_t$  é o diâmetro do tubo,  $\rho_b$  é a massa específica do catalisador,  $G$  é o fluxo de massa da alimentação,  $\lambda_r$  é a condutividade térmica na direção radial e  $L$  é o comprimento do reator.

A temperatura da alimentação é idêntica à temperatura do banho de sal, ou seja, foi mantida à temperatura constante de 630 K.

Os resultados obtidos por Rase [37] são apresentados na TABELA 5.

TABELA 5 - Resultados obtidos por Rase [37], para a oxidação do o-xileno.

Temperatura de entrada(K)	Conversão para anidrido ftálico	Conversão para CO e CO <sub>2</sub>	Conversão Total	% Seletividade
630	0,6377	0,1277	0,7654	83,32

A metodologia numérica, descrita no CAPÍTULO III deste trabalho, foi empregada para a resolução do problema de oxidação do o-xileno para a produção de anidrido ftálico, utilizando um reator tubular não ideal. O valor das propriedades físicas na entrada do reator tubular é de  $\rho=0,5741 \text{ kg/m}^3$ ,  $D_{A-Af}=2,6366 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$  e  $\mu=3,1163 \cdot 10^{-5} \text{ kg/ms}$ . Os resultados obtidos com esta metodologia são comparados com os resultados apresentados por Rase [37] para a conversão na saída do reator. O perfil de conversão obtido numericamente para um comprimento de 1,35 m do reator é comparado com o perfil de conversão apresentado por Froment [09].

Este problema é resolvido utilizando-se uma malha igualmente espaçada, com as seguintes condições de contorno: variáveis prescritas para a face oeste, condição de saída para a face leste, condição de simetria para a face sul e parede impermeável para a face norte do domínio de cálculo, conforme apresentado na FIGURA 23.

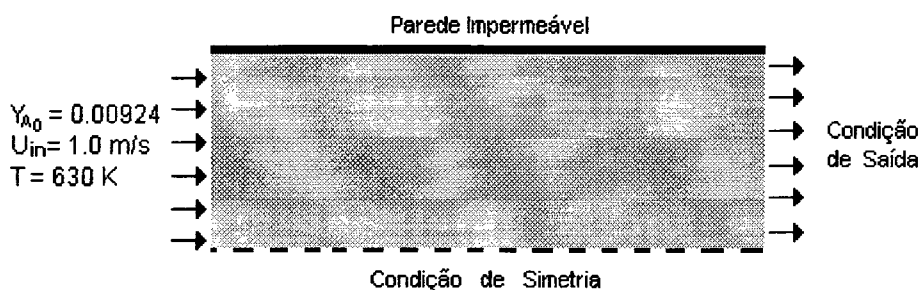


FIGURA 23 - Condições de contorno para a reação de oxidação do o-xileno.

A TABELA 6 apresenta as conversões para anidrido ftálico, para CO e CO<sub>2</sub> e conversão total do o-xileno, bem como, a seletividade na saída do reator, obtidas utilizando-se as malhas 20x10, 40x20 e 60x20, para a temperatura de 630 K. São apresentados ainda os resultados obtidos por Rase [37].

TABELA 6 - Resultados obtidos numericamente e os obtidos por Rase [37], para a conversão do o-xileno na saída do reator, à temperatura de 630 K.

Malha	Conversão para anidrido ftálico	Conversão para CO e CO <sub>2</sub>	Conversão Total	% Seletividade
20x10	0,6114	0,1266	0,7380	82,84
40x20	0,6219	0,1318	0,7537	82,51
60x20	0,6405	0,1334	0,7739	82,72
Rase [37]	0,6377	0,1277	0,7654	83,32

A seletividade é definida como sendo a conversão para anidrido ftálico dividida pela conversão total.

Na TABELA 7 é apresentado o desvio obtido no cálculo da conversão à saída do reator com relação aos resultados apresentados por Rase [37], para T=630 K.

Como era de se esperar, quanto mais refinada a malha, menor é o desvio no cálculo das conversões.

TABELA 7 - Desvio obtido no cálculo da conversão na saída do reator, à temperatura de 630 K.

Malha	Desvio na Conversão do o-xileno para Anidrido Ftálico (%)	Desvio na Conversão Total do o-xileno (%)
20x10	4,12	3,57
40x20	2,54	1,52
60x20	0,44	1,11

Na FIGURA 24 é apresentado o perfil de conversão ao longo do reator, obtido por Froment [09], utilizando o método de Diferenças Finitas, juntamente com os resultados obtidos através da metodologia apresentada neste trabalho para diferentes malhas: 10x10, 30x10 e 100x20.

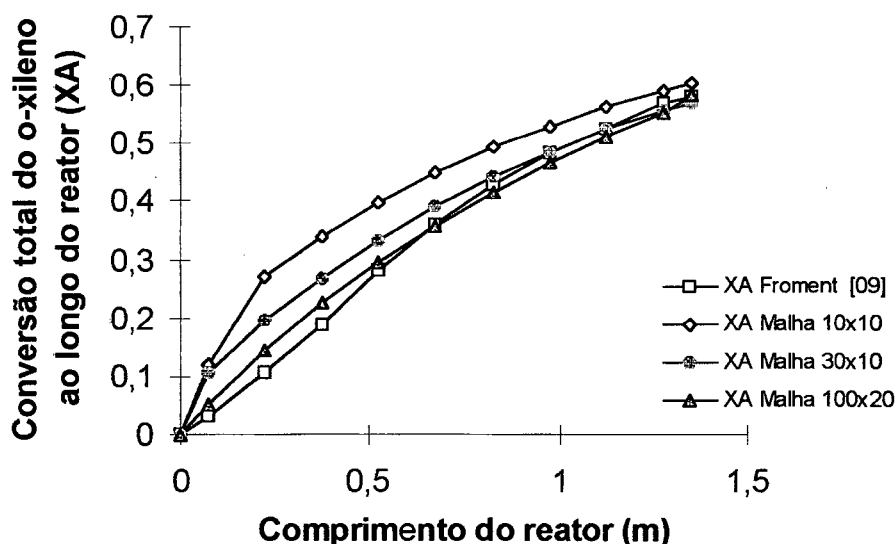


FIGURA 24 - Perfil de conversão ao longo do reator apresentado por Froment [09] e obtido através da solução numérica para a temperatura de 630 K.

Na FIGURA 25 é apresentado o desvio relativo obtido no cálculo da conversão total do o-xileno ao longo do reator, com relação aos resultados apresentados por Froment [09]. Conforme se pode verificar, o desvio máximo obtido ao longo do reator, para as malhas 10x10, 30x10 e 100x20, é de 17 %, 9% e 4 %, respectivamente.

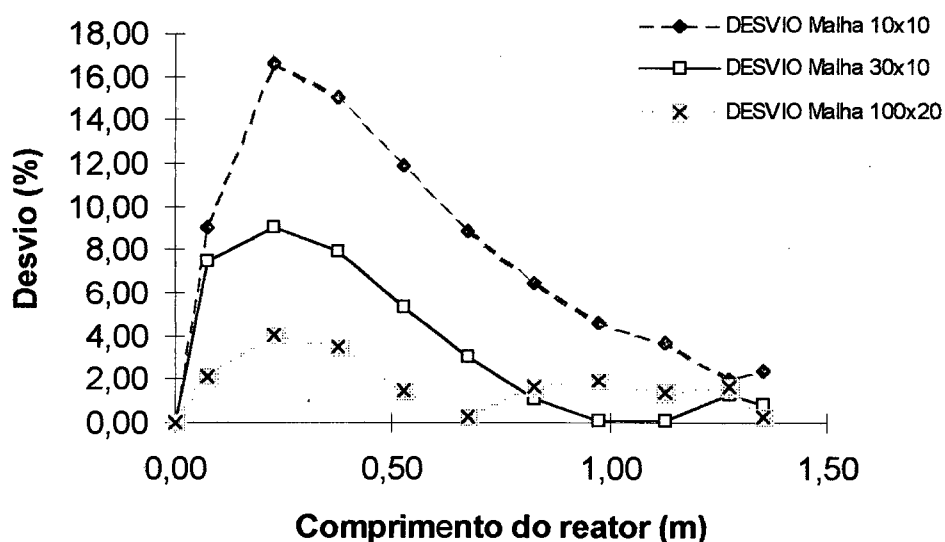


FIGURA 25 - Desvio relativo obtido no cálculo da conversão total do o-xileno ao longo do reator.

Analisando-se os resultados apresentados na TABELA 7, pode-se concluir que o valor obtido para a conversão do o-xileno para anidrido ftálico e para a conversão total do o-xileno, à saída do reator, utilizando-se a metodologia numérica, com malha 60x20, apresenta uma excelente concordância com os resultados apresentados por Rase [37], apresentando um desvio relativo em torno de 1 %.



Com relação ao perfil da conversão total do o-xileno ao longo do reator, analisando-se a FIGURA 25, pode-se concluir que o desvio máximo obtido utilizando-se a metodologia numérica, com malha 100x20, é de 4 %, apresentando muito boa concordância com os resultados apresentados por Froment [09].

#### 4.5 - CRAQUEAMENTO DA ACETONA

Com o objetivo de testar a metodologia numérica, apresentada no CAPÍTULO III, em processos não-isotérmicos, é resolvido um dos passos chaves para a produção do anidrido acético, ou seja, o problema do craqueamento da acetona para a produção de cetena e metano. Quando submetida a condições de craqueamento térmico, a acetona decompõe-se de acordo com a seguinte expressão:



ou,



onde A representa a acetona, B representa a cetena e C representa o metano.

Esta reação pode ser considerada irreversível, de primeira ordem com relação à acetona, onde a constante da taxa da reação química pode ser expressa como :

$$\ln k = 34,34 - \frac{34222}{T} \quad (142)$$

sendo k em s<sup>-1</sup> e T em Kelvin.

Fogler [07] apresenta a solução para este problema, utilizando um reator multitubular formado por um conjunto de 1000 tubos, com comprimento de 2,28 m e diâmetro de 0,0266 m para cada tubo.

A alimentação do reator consiste de uma vazão de 8000 kg/h de acetona pura, com uma concentração inicial de  $18,8 \text{ gmol/m}^3$ , estando a uma temperatura de 1035 K e a uma pressão de 162 kPa.

Para esta reação em fase gasosa, com variação de pressão desprezível, a equação de projeto de um reator tubular ideal não-isotérmico pode ser expressa por:

$$V = v_0 \int_0^{X_A} \frac{T}{T_0} \left[ \frac{1 + X_A}{k(1 - X_A)} \right] dX_A \quad (143)$$

onde  $v_0$  é a vazão volumétrica e  $X_A$  é a conversão da acetona.

Para a avaliação da integral acima, é necessário o uso da equação do balanço de energia para determinar  $T$  como uma função de  $X_A$ . Considerando-se que o trabalho realizado pelo sistema é nulo e que o reator opera adiabaticamente, obtém-se a seguinte expressão para o balanço de energia :

$$X_A = \frac{\sum \Theta_i \int_{T_0}^T (\alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2) dT}{\left[ \Delta H_R^0(T_R) + \int_{T_R}^T (\Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^2) dT \right]} \quad (144)$$

onde  $\Theta_i$  é a relação entre o número de moles do componente  $i$  e o número de moles do componente  $A$  na entrada do reator e,

$$C_{p_i} = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2 \quad (145)$$

$$\Delta\alpha = \frac{d}{a}\alpha_D + \frac{c}{a}\alpha_C - \frac{b}{a}\alpha_B - \alpha_A \quad (146)$$

Expressões análogas à equação (146) podem ser escritas para  $\Delta\gamma$  e  $\Delta\beta$ .

Considerando-se que a alimentação contém somente acetona (A), pode-se escrever que:

$$\sum \Theta_i \int_{T_0}^T C_{pi} dT = \int_{T_0}^T C_{pA} dT \quad (147)$$

Integrando-se a equação (144), obtém-se a seguinte expressão para a conversão da acetona:

$$X_A = \frac{\alpha_A(T_0 - T) + \left(\frac{\beta_A}{2}\right)(T_0^2 - T^2) + \left(\frac{\gamma_A}{3}\right)(T_0^3 - T^3)}{\Delta H_R^0(T_R) + \Delta\alpha(T - T_R) + \left(\frac{\Delta\beta}{2}\right)(T^2 - T_R^2) + \left(\frac{\Delta\gamma}{3}\right)(T^3 - T_R^3)} \quad (148)$$

onde o valor de  $\Delta H_R^0(T_R)$ , à temperatura de 298 K, é igual a 80,77 kJ/gmol, obtido a partir dos calores de formação de cada componente da reação.

A equação que representa a capacidade calorífica de cada reagente é expressa por:

$$C_{pA} = 26,63 + 0,183T - 45,86 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (149)$$

$$C_{PB} = 20,04 + 0,0945T - 30,95 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (150)$$

$$C_{PC} = 13,39 + 0,077T - 18,71 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (151)$$

Os valores de  $\Delta\beta$ ,  $\Delta\alpha$ , e  $\Delta\gamma$  são dados por:

$$\Delta\alpha = 6,8 \frac{\text{J}}{\text{gmolK}} \quad (152)$$

$$\Delta\beta = -0,0115 \frac{\text{J}}{\text{gmolK}^2} \quad (153)$$

$$\Delta\gamma = -3,8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{J}}{\text{gmolK}^3} \quad (154)$$

Substituindo-se os valores obtidos acima na equação (148), obtém-se a seguinte expressão para a conversão da acetona em função da temperatura:

$$X_A = \frac{26,36(1035 - T) + 0,0915(1035^2 - T^2) - 15,29 \cdot 10^{-6}(1035^3 - T^3)}{80770 + 6,8(T - 298) - 5,75 \cdot 10^{-3}(T^2 - 298^2) - 1,27 \cdot 10^{-6}(T^3 - 298^3)} \quad (155)$$

A equação (155) é resolvida em conjunto com a equação (143), por Fogler [07], para a obtenção do perfil de conversão ao longo do reator, utilizando um pacote numérico, com o método de integração de Simpson.

Na obtenção da solução numérica da reação de craqueamento térmico da acetona em um reator multitubular, foi utilizada uma malha igualmente espaçada, com as seguintes condições de contorno para o domínio de cálculo: variáveis prescritas no contorno oeste, condição de saída para o contorno leste, condição de parede impermeável para o contorno norte e condição de simetria para o contorno sul. As condições de contorno deste problema estão ilustradas na FIGURA 26.

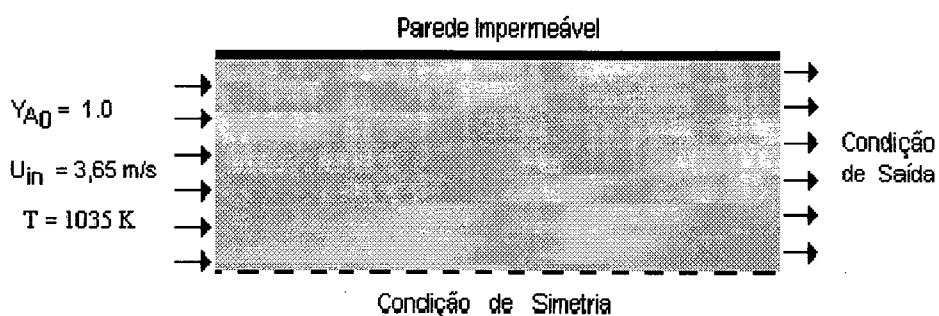


FIGURA 26 - Condições de contorno para a reação de craqueamento da acetona.

Como a vazão de alimentação é composta de acetona pura, os dados de entrada das propriedades massa específica, viscosidade e difusividade são fornecidos para a acetona, à temperatura de 1035 K e à pressão de 1,6 atm. Os valores para a massa específica é de  $1,094 \text{ kg/m}^3$ , a viscosidade é igual a  $2,55 \cdot 10^{-5} \text{ kg/ms}$  e a difusividade mássica é de  $2,72 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Utilizando-se as mesmas condições de operação adotadas por Fogler [07], foram obtidos os perfis de conversão da acetona e de temperatura ao longo do reator

tubular, utilizando-se a metodologia numérica apresentada no CAPÍTULO III deste trabalho.

Na FIGURA 27 é apresentado o perfil de temperatura obtido utilizando-se as malhas 20x10 e 60x20, igualmente espaçadas.

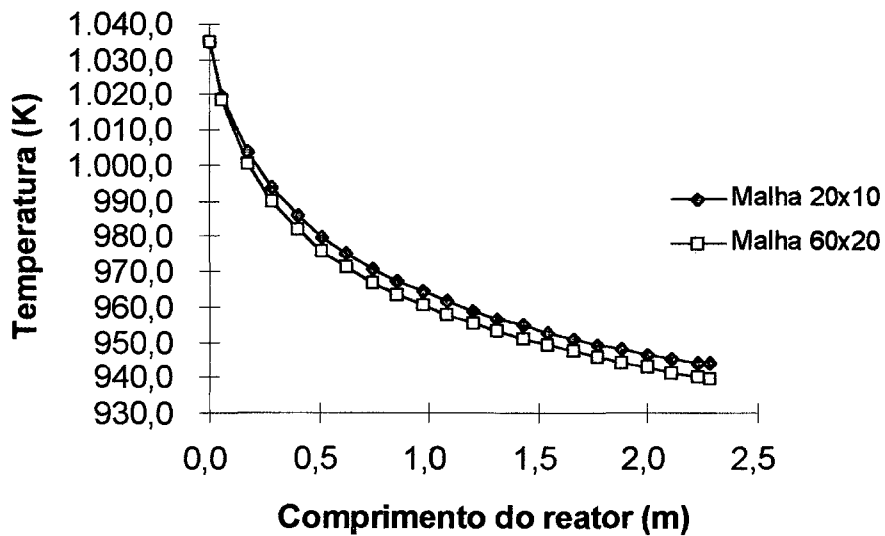


FIGURA 27 - Perfil de temperatura ao longo do reator tubular, para malhas 20x10 e 60x20.

O perfil de conversão da acetona, obtido utilizando-se a metodologia numérica apresentada no CAPÍTULO III, é mostrado na FIGURA 28, comparando-se com o perfil obtido por Fogler [07].

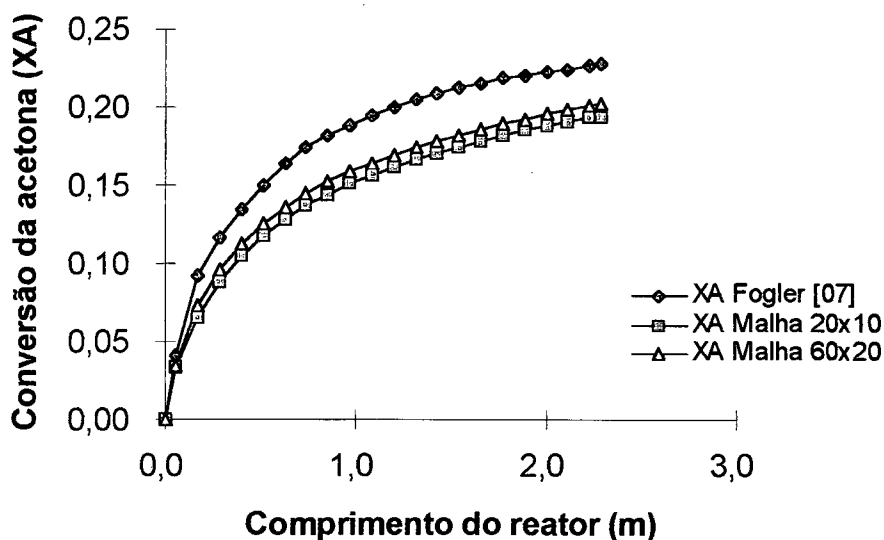


FIGURA 28 - Perfil de conversão da acetona ao longo do reator tubular obtido por Fogler [07] e utilizando-se as malhas 20x10 e 60x20.

Analisando-se a FIGURA 28, pode-se concluir que a conversão da acetona na saída do reator, obtida com malha 20x10 e 60x20, é de 19,4 % e 20,2 %, respectivamente. Comparando-se estes resultados com a solução apresentada por Fogler [07], onde a conversão da acetona, na saída do reator é de 22,8 %, obtém-se um desvio relativo de 14,9 % e 11,4 %, para as malhas 20x10 e 60x20, respectivamente. Observa-se, portanto, uma boa concordância entre os resultados obtidos neste trabalho e os resultados apresentados por Fogler [07].

A seguir serão apresentadas as principais conclusões obtidas neste trabalho, bem como, as sugestões para desenvolvimento de futuros trabalhos.



## CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O objetivo deste trabalho é a simulação do fenômeno de transferência de massa em um reator tubular real. Com esta finalidade é desenvolvida uma metodologia numérica de resolução onde o conjunto de equações governantes são transformadas para o sistema de coordenadas generalizadas e discretizadas utilizando-se o método de Volumes Finitos.

Com o objetivo de testar a metodologia numérica de solução, descrita no CAPÍTULO III deste trabalho, foram resolvidos alguns problemas cujas soluções encontram-se bem estabelecidas na literatura.

Na primeira etapa deste trabalho, é resolvido o problema da reação de craqueamento térmico do etano, cujo problema é resolvido analiticamente por Fogler [07], considerando-se o reator tubular ideal. A conversão máxima do etano na saída do reator, obtida numericamente, à temperatura de 1100 K, utilizando-se uma malha igualmente espaçada 40x40, apresenta um desvio máximo de 8,07 %, com relação à solução analítica. Este mesmo problema foi resolvido para a situação em que o reator tubular opera a temperatura de 1000 K, e os resultados numéricos obtidos com a metodologia de solução utilizada neste trabalho, para a conversão do etano na

saída do reator, apresentam um desvio máximo relativo à solução analítica de 7,5 %.

Os dois casos resolvidos até aqui referem-se a um reator tubular com comportamento ideal, sendo estes casos resolvidos com o objetivo de se verificar a consistência da metodologia numérica para a resolução de problemas envolvendo escoamento de fluidos com transferência de massa e reação química, já que para estes casos tem-se uma solução analítica bem conhecida.

Com o objetivo de se obter os perfis de concentração e conversão ao longo de um reator tubular real, o problema da desidrogenação do etilbenzeno para a produção de estireno é resolvido utilizando-se a metodologia numérica de solução apresentada neste trabalho. Os resultados numéricos obtidos, para diferentes malhas, apresentam boa concordância em relação à solução numérica descrita por Naumam [26], tendo um desvio máximo de 4,5 % e 2,1 %, para a conversão do etilbenzeno na saída do reator, utilizando-se malha 20x20 e 40x40, respectivamente.

Outro caso estudado é o problema da oxidação do o-xileno para a produção de anidrido ftálico em um reator tubular, utilizando-se a metodologia numérica de solução descrita neste trabalho, considerando-se o comportamento real do reator tubular. Os resultados numéricos obtidos neste trabalho foram comparados com a solução numérica obtida por Froment [09], sendo que o perfil de conversão do o-xileno ao longo do reator apresenta um desvio máximo de 4 %. Com relação à conversão obtida à saída do reator, os resultados numéricos apresentam um desvio máximo relativo inferior a 1,5 %, para malha 60x20, com relação aos resultados apresentados por Rase [37]. Pode-se concluir que a metodologia de solução demonstrou ser muito eficiente na solução deste problema, tendo em vista os desvios aqui obtidos.

Com o objetivo de se testar a metodologia numérica de solução em problemas não-isotérmicos, o problema do craqueamento da acetona é resolvido, sendo que os resultados obtidos para a conversão da acetona na saída do reator, com malha 60x20, apresentam um desvio relativo à solução obtida por Fogler [07] de 11,4 %, o que nos permite concluir que a metodologia numérica resolve com precisão problemas envolvendo reatores tubulares não-isotérmicos.

A partir dos resultados apresentados, utilizando-se a metodologia de solução numérica, em vários problemas envolvendo escoamento de fluidos com transferência de massa e reação química, pode-se concluir que este procedimento de solução pode ser empregado para reatores tubulares reais, isotérmicos e não-isotérmicos, necessitando de malhas computacionais não muito refinadas.

Como sugestão para a realização de trabalhos futuros, sugere-se a implementação de uma função de interpolação completa, minimizando assim os problemas de difusão numérica.

Sugere-se, ainda, a implementação desta metodologia na solução de problemas transientes envolvendo multicomponentes, com reações químicas paralelas e/ou consecutivas, onde a equação de conservação da espécie química deve ser resolvida para cada componente presente na reação. Recomenda-se, em estudos futuros, desenvolver um esquema numérico que considere a variação das propriedades físicas dos componentes ao longo da direção radial e longitudinal do reator.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] AMSDEN, A. A. e HARLOW, F. H., The SMAC Method: A Numerical Technique for Calculating Incompressible Fluid Flows, Los Alamos Scientific Laboratory - LA-4370, Los Alamos, EUA, 1970.
- [02] BIRD, R. B., STEWART, W. E. and LIGHFOOT, E. N., Transport Phenomena, John Wiley & Sons, New York, 1960.
- [03] BORTOLI, A.L. de, O Uso de Variáveis Co-localizadas na Solução de Escoamentos Supersônicos sobre Corpos de Geometrias Arbitrárias, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1990.
- [04] CHORIN, A. J., Numerical Method for Solving Incompressible Viscous Flow Problems, Journal of Computational Physics, vol. 2, p. 12-26, 1967.
- [05] CHORIN, A. J., Numerical Solution of the Navier-Stokes Equations, Math. of Computation, vol. 22, p. 745-762, 1971.
- [06] CHUNG, T.J., Finite Element Analysis of Fluid Dynamics, McGraw-Hill, New York, 1978.
- [07] FOGLER, H. S., Elements of Chemical Reaction Engineering, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1992.
- [08] FRANÇA, M. F., Estudo Comparativo de Métodos para o Tratamento do Acoplamento Pressão-Velocidade, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1991.

- [09] FROMENT, G. F. and BISCHOFF, K. B., Chemical Reactor Analysis and Design, John Wiley & Sons, 1990.
- [10] GALPIN, P. F., VAN DOORMAAL, J. P. and RAITHBY, G. D., Solution of Incompressible Mass and Momentum Equations by Application of a Coupled Equation Line Solver, Int. J. Numerical Methods in Fluids, vol. 5, p. 615-625, 1985.
- [11] GHIA, K.N., GHIA, U. and SHIN, C.T., Adaptive Grid Generation for Flows with Local High Gradient Regions, Advances in Grid Generation, ASME, FED, Vol. 5, pp. 35-47, 1986.
- [12] HARLOW, F.H. e WELCH, J.E., Numerical Calculation of Time-Dependent Viscous Incompressible Flow Fluid with Free Surface, Physics of Fluids, vol. 8, p. 2182-2189, 1965.
- [13] HASSAN, Y.A., RICE, J.G. and KIM, J.H., A Stable Mass-Flow-Weighted Two-Dimensional Skew Upwind Scheme, Numerical Heat Transfer, Vol. 6, pp. 395-408, 1983.
- [14] HIRSCH, C., Numerical Computational of Internal and External Flows, John Wiley & Sons, vol 1, 1991.
- [15] HUGET, R.G., The Evaluation and Development of Finite Volume Approximation Schemes for Fluid Flow and Heat Transfer Predictions, Ph.D Thesis, Waterloo, Canada, 1985.
- [16] LEONARD, B. P., A Stable and Accurate Convective Modelling Procedure Based on Quadratic Upstream Interpolation, Comput. Methods Applied Mech. Eng., vol 19, p. 59-98, 1979.

- [17] LILLINGTON, J.N., A Vector Upstream Differencing Scheme for Problems in Fluid Flow Involving Significant Source Terms in Steady-State Linear Systems, Int. Journal Numer. Methods in Fluids, Vol. 1, pp.3-16, 1981.
- [18] MAJUMDAR, S., Role of Underrelaxation in Momentum Interpolation for Calculation of Flow with Non-Staggered Grids, Numerical Heat Transfer, 13, p. 125-132, 1988.
- [19] MALISKA, C.R., A Solution Method for Three-Dimensional Parabolic Fluid Flows Problems in Non-Orthogonal Coordinates, Ph.D. Thesis, University of Waterloo, Canada, 1981.
- [20] MALISKA, C.R., Solução Numérica de Problemas de Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos em Coordenadas Generalizadas, I ENCIT, Rio de Janeiro, 1986.
- [21] MALISKA, C.R., Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional - Coordenadas Generalizadas, Monografia submetida como requisito para o concurso de Professor Titular na área de Ciências Térmicas, Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC, 1992.
- [22] MALISKA, C. R., Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional, LTC - Livros Técnicos e Científicos S.A., Rio de Janeiro, Brasil, 1995.
- [23] MARCHI, C. H., Esquemas de Alta Ordem para a Solução de escoamentos de Fluidos sem Dispersão Numérica, Revista Brasileira de Ciências Mecânicas, vol. 15, nº 3, p. 231-249, 1993.
- [24] MARCHI, C.H., MALISKA, C.R. and BORTOLI, A.L. de, The Use of Co-located Variables in the Solution of Supersonic Flows, COBEM 89 - X Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, 1989.

- [25] MEDEIROS, S. H. W., Estudo da Poluição de Rios por Descarga de Efluentes Líquidos, Utilizando o Método de Volumes Finitos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1995.
- [26] NAUMAN E. B., Chemical Reactor Design, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [27] NIECKELE, A.O., Development and Evaluation of Numerical Schemes for the Solution of Convection-Diffusion Problems, Ph.D. Thesis, University of Minnesota, 1985.
- [28] ODEN, J.T. and WELFORD, L.C., Analysis of Flow of Viscous Fluids by Finite Element Method, AIAA Journal, Vol. 10, pp. 1590-1599, 1976.
- [29] PATANKAR, S.V., Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, Hemisphere Publishing Co., Washington, USA, 1980.
- [30] PATANKAR and SPALDING, D.B., A Calculation Procedure for Heat, Mass and Momentum Transfer in Three-Dimensional Parabolic Flows, International Journal for Heat and Mass Transfer, Vol. 15, pp. 1787-1806, 1972.
- [31] PERIC, M., KESSLER, R. and SCHEUERER, G., Comparison of Finite-Volume Numerical Methods with Staggered and Co-located Grids, Computers and Fluids, Vol. 16, pp. 389-403, 1988.
- [32] PERRY, R.H. and CHILTON, C.H., Chemical Engineer's Handbook, 5a. ed., McGraw-Hill, 1973.
- [33] RAITHBY, G.D., Predictions of Dispersion by Surface Discharge, Basin Investigation and Modelling Section, Canada Centre for Inland Waters, Burlington, Ontario, Canada, 1976.
- [34] RAITHBY, G.D., Skew Upstream Differencing Schemes for Problems Involving Fluid Flow, Comp. Meth. Applied Mech. Eng., Vol. 9, pp. 153-164, 1976.

- [35] RAITHY, G. D. e SCHNEIDER, G. E., Numerical Solution of Problems in Incompressible Fluid Flow. Treatment of the Velocity-Pressure Coupling, Numerical Heat Transfer, vol. 2, p. 417-440, 1979.
- [36] RAITHY, G.D. and TORRANCE, K.E., Upstream-Weighted Differencing Schemes and their Application to Elliptic Problems Involving Fluid Flow, Computers and Fluids, Vol. 2, pp. 191-206, 1974.
- [37] RASE, H. F., Chemical Reactor Design for Process Plants, Vol. II, John Wiley & Sons, USA, 1990.
- [38] RAW, M.J., A New Control-Volume Based Finite Element Procedure for the Numerical Solution of the Fluid Flow and Scalar Transport Equations, Ph.D. Thesis, Waterloo, Canada, 1985.
- [39] REID, R.C., PRAUSNITZ, J. and POLING, B.E., The Properties of Gases and Liquids, 4a. ed., McGraw-Hill, New York, USA, 1987.
- [40] ROACHE, P.J., Computational Fluid Dynamics, Hermosa Publishers, Albuquerque, N.M., USA, 1976.
- [41] SCHNEIDER, G. E., A Novel Co-located Finite Difference Procedure for the Numerical Computation of Fluid Flow, AIAA - 4<sup>th</sup> Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference, Boston, Massachusetts, 1986.
- [42] SCHNEIDER, G.E. and RAW, M.J., Control Volume Finite-Element Method for Heat Transfer and Fluid Flow Using Co-located Variables - 1. Computational Procedure, Numerical Heat Transfer, Vol. 11, pp. 363-390, 1987.
- [43] SCHNEIDER, G.E. and ZEDAN, M., A Modified Strongly Implicit Procedure for the Numerical Solution of Field Problems, Numerical Heat Transfer, Vol. 4, pp. 1-19, 1981.



- [44] SHIH, T.M., TAN, C.H. and HWANG, B.C., Effects of Grid Staggering on Numerical Schemes, Int. Journal for Numerical Methods in Fluids, Vol. 9, pp. 193-212, 1989.
- [45] SILVA, A.F.C. da, Um Procedimento em Volumes Finitos para a Solução de Escoamentos de Qualquer Velocidade, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1991.
- [46] SPALDING, D.B., A Novel Finite Difference Formulation for Differential Expressions Involving Both First and Second Derivatives, Int. Journal Num. Meth. Eng., Vol. 4, pp. 551-559, 1972.
- [47] TAYLOR, C. and HOOD, P., A Numerical Solution of the Navier-Stokes Equations Using the Finite Element Technique, Comput. Fluids, Vol. 1, pp. 73-100, 1973.
- [48] THOMPSON, J.F., WARSI, Z.U.A. and MASTIN, C.W., Numerical Grid Generation, Elsevier Sc. Pub. Co., Inc., USA, 1985.
- [49] ULSON DE SOUZA, A.A., Um Esquema para Minimização da Difusão Numérica na Solução de Escoamentos em Geometrias Arbitrárias, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1992.
- [50] ULSON DE SOUZA, A.A. Solução do Escoamento de Fluidos Entre Dois Cilindros Concêntricos com Malhas Adaptativas, ELAIQ'94 - Encontro Latino Americano de Ingeniería Química, Antofagasta, Chile, p. 259 a 264, 1994.
- [51] ULSON DE SOUZA, S.M.A.G., Um Esquema Numérico Utilizando Variáveis Colocalizadas com Função de Interpolação Completa para a Solução de Problemas de Escoamento de Fluidos, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1992.

- [52] ULSON DE SOUZA, S.M.A.G. e ULSON DE SOUZA, A.A., Finite Volumes Method Using Complete Interpolation Function Applied on Arbitrarities Geometries Problems, PSE'94 - The Fifth International Symposium on Process Systems Engineering, Kyongiu, Korea, vol 1, p.245-249, 1994.
- [53] VALLE, J. A. B., Aplicação do Método de Volumes Finitos na Solução de Problemas de Escoamento de Fluidos com Transferência de Massa, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1995.
- [54] VAN DOORMAAL, J.P. and RATHBY, G.D., Enhancements of the SIMPLEC Method for Predicting Incompressible Fluid Flows, Numerical Heat Transfer, Vol. 7, pp. 147-163, 1984.
- [55] WEAST, R.C., Handbook of Chemistry and Physics, 64a. ed., CRC Press, Inc., USA, 1983.