

Simulação de um Reator de Craqueamento Térmico de Acetona do Tipo PFR em Duas Dimensões por Diferenças Finitas

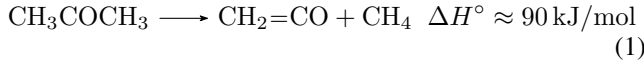
Gustavo Marzullo

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

1. Introdução

Os reatores de fluxo em pistão (PFR, do inglês *Plug Flow Reactor*) são equipamentos amplamente utilizados em processos químicos industriais, especialmente em reações contínuas. Em um PFR, o fluido reacional é conduzido através de um tubo no qual as reações químicas ocorrem à medida que o fluido avança.

Em altas temperaturas, a acetona se decompõe de forma endotérmica segundo a Equação 1. A reação é irreversível dentro das condições reacionais de interesse prático (Froment et al. 1979).



O método de diferenças finitas é uma técnica numérica amplamente utilizada para resolver equações diferenciais aproximando derivadas por expressões algébricas. Ele divide o domínio do problema em uma malha discreta, permitindo calcular valores aproximados das variáveis de interesse em pontos específicos. Essa abordagem é essencial em problemas de engenharia e física, onde soluções analíticas são inviáveis, como na modelagem de reatores químicos e outros sistemas complexos.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é desenvolver e implementar uma simulação numérica para um reator de fluxo em pistão (PFR) com dispersão axial e radial, modelando o comportamento reacional no craqueamento térmico da acetona. A metodologia utiliza diferenças finitas para resolver as equações de balanço de massa e energia, levando em conta os efeitos de dispersão axial e radial e variações de temperatura e concentração ao longo do reator.

3. Descrição dos símbolos utilizados

Todos os cálculos são realizados nas unidades referidas na Tabela 1 a menos que indicado o contrário.

4. Descrição matemática do problema

4.1. Equações Diferenciais

As equações diferenciais parciais (EDPs) que descrevem o craqueamento térmico da acetona são (Froment et al.

1979):

$$\begin{cases} \varepsilon D_{er} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - u_s \frac{\partial C}{\partial z} - r_A = 0 \\ \lambda_{er} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - u_s \rho_G C_p \frac{\partial T}{\partial z} + (-\Delta H) r_A = 0. \end{cases} \quad (2)$$

Sujeitas às seguintes condições de contorno:

$$\begin{aligned} C &= C_0 && \text{em } z = 0 \quad \forall r, \\ T &= T_0 && \text{em } z = 0 \quad \forall r, \\ \frac{\partial C}{\partial r} &= 0 && \text{em } r = 0 \text{ e } r = R \quad \forall z, \\ \frac{\partial T}{\partial r} &= 0 && \text{em } r = 0 \quad \forall z, \\ \frac{\partial T}{\partial r} &= \frac{\alpha_w}{\lambda_{er}} (T_R - T_w) && \text{em } r = R \quad \forall z. \end{aligned} \quad (3)$$

Tabela 1: Descrição dos símbolos utilizados.

Símbolo	Descrição
ε	Porosidade do reator
D_{er}	Coefficiente de difusão mássico efetivo radial (m^2/s)
λ_{er}	Coefficiente de difusão térmico efetivo radial ($\text{W}/\text{m K}$)
C	Concentração de acetona (mol/m^3)
T	Temperatura (K)
C_{in}	Concentração inicial de acetona (mol/m^3)
T_{in}	Temperatura inicial (K)
z	Coordenada axial
r	Coordenada radial
C_r^z	Concentração na coordenada radial r e axial z (mol/m^3)
p_A	Pressão parcial de acetona (atm)
u_s	Velocidade superficial (m/s)
r_A	Taxa de reação efetiva da acetona ($\text{mol}/(\text{m}^3 \text{s})$)
ΔH	Entalpia de reação (J/mol)
T_w	Temperatura na parede (K)
T_R	Temperatura do ambiente (K)
R	Raio do reator (m)
L	Comprimento do reator (m)
d_p	Diâmetro da partícula do leito (m)
d_t	Diâmetro do reator (m)
Re	Número de Reynolds
λ_g	Condutividade térmica do gás ($\text{W}/\text{m K}$)
λ_s	Condutividade térmica do sólido ($\text{W}/\text{m K}$)
α_w	Coefficiente de troca térmica na parede ($\text{W}/\text{m}^2 \text{K}$)
α_{rv}	Termo de radiação no vácuo ($\text{W}/\text{m}^2 \text{K}$)
α_{rs}	Coefficiente de emissividade do sólido ($\text{W}/\text{m}^2 \text{K}$)
p	Emissividade do sólido

As EDPs (Equações 2) foram discretizadas pelo método de Crank-Nicolson (Wikipedia contributors 2024) como é descrito na Equação 4.

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial z} &\Rightarrow \frac{F_r^z - F_r^{z-1}}{\Delta z}, \\ \frac{\partial^2 F}{\partial r^2} &\Rightarrow \frac{1}{2\Delta r^2} \left((F_{r+1}^{z+1} - 2F_r^{z+1} + F_{r-1}^{z+1}) \right. \\ &\quad \left. + (F_{r+1}^z - 2F_r^z + F_{r-1}^z) \right), \\ \frac{\partial F}{\partial r} &\Rightarrow \frac{1}{4\Delta r} \left(F_{r+1}^{z+1} - F_{r-1}^{z+1} + F_{r+1}^z - F_{r-1}^z \right).\end{aligned}\quad (4)$$

Onde F pode ser tanto a variável de concentração quanto de temperatura. Nos pontos $1 \leq r \leq N_r - 2$ em $z = N_z - 1$ onde o método de Crank-Nicolson não pôde ser usado, usou-se uma derivada traseira de primeira ordem para a aproximação das derivadas. As condições de contorno (Equação 3) discretizadas se tornam:

$$\begin{aligned}C_r^0 &= C_{in} \\ T_r^0 &= T_{in} \\ -3C_0^z + 4C_1^z - C_2^z &= 0 \\ 3C_{N_r}^z - 4C_{N_r-1}^z + C_{N_r-2}^z &= 0 \\ -3T_0^z + 4T_1^z - T_2^z &= 0 \\ \frac{3T_{N_r}^z - 4T_{N_r-1}^z + T_{N_r-2}^z}{2\Delta r} - \frac{\alpha_w}{\lambda_{er}}(T_R - T_w) &= 0\end{aligned}\quad (5)$$

Como o reator é simétrico ao longo da coordenada radial, as equações diferenciais são resolvidas em $0 \leq r \leq R$ ao invés de $-R \leq r \leq R$ para poupar esforço computacional.

4.2. Estimativas Iniciais para Concentração e Temperatura

As estimativas iniciais para as variáveis dependentes $C(z, r)$ e $T(z, r)$ são baseadas em gradientes lineares ao longo das direções axial (z) e radial (r) do reator.

4.2.1. Concentração. A concentração inicial é assumida com um gradiente linear na direção axial, decrescendo conforme o avanço no reator devido à conversão química. Esse gradiente é definido como:

$$C(z, r) = C_{in} \cdot \left(1 - X \cdot \frac{z}{L}\right),$$

A concentração é considerada uniforme na direção radial, ou seja:

$$C(z, r) = C(z), \quad \forall r \in [0, R],$$

onde R é o raio do reator. Neste trabalho estimou-se uma conversão de 20%.

4.2.2. Temperatura. A temperatura inicial é assumida com um gradiente linear tanto na direção axial quanto na radial: A temperatura varia linearmente da entrada (T_{in}) até a saída (T_{out}) do reator:

$$T_{axial}(z) = T_{in} - (T_{in} - T_{out}) \cdot \frac{z}{L}.$$

Foi estimada uma temperatura de saída 200 K menor do que na entrada. Em cada posição axial, a temperatura é interpolada linearmente entre o valor axial calculado ($T_{axial}(z)$) e a temperatura da parede interna (T_{wi}):

$$T(z, r) = T_{axial}(z) - (T_{axial}(z) - T_{wi}) \cdot \frac{r}{R}.$$

Neste trabalho T_{wi} foi considerada como 90% da temperatura axial.

4.3. Taxa de reação

Segundo Froment et al. a taxa de reação da acetona é dada pela seguinte relação:

$$r_A = \exp\left(22,780 - \frac{26\,600}{T}\right) p_A^{1,5}. \quad (6)$$

O mesmo autor cita que a reação é feita industrialmente a uma temperatura de 750 °C e à pressão atmosférica. Calculou-se a entalpia de reação no software *Aspen Plus* (Aspen Technology 2020). O valor encontrado foi $\Delta H = 91\,956$ J/mol.

4.4. Coeficientes de difusividade

4.4.1. Concentração. O coeficiente efetivo de difusão (Froment et al. 1979) é:

$$\begin{aligned}D_{er} &= \Psi u_s d_p \\ \Psi &= \frac{0,14}{1 + 46(d_p/d_t)^2}.\end{aligned}\quad (7)$$

4.4.2. Temperatura. O λ_{er} é resultado da soma de um termo estático e outro dinâmico (Froment et al. 1979).

$$\lambda_{er} = \lambda_{er}^0 + \frac{0,0025 \text{ Re}}{1 + 46(d_p/d_t)^2}. \quad (8)$$

O termo estático é calculado a partir da seguinte relação (Froment et al. 1979):

$$\frac{\lambda_{er}^0}{\lambda_g} = \varepsilon \left(1 + 0,95 \frac{d_p \alpha_{rv}}{\lambda_g}\right) + \frac{0,95(1 - \varepsilon)}{\frac{1}{\gamma} + \frac{\alpha_{rs} d_p}{\lambda_g} + \gamma \frac{\lambda_g}{\lambda_s}} \quad (9)$$

Onde $\gamma = 2/3$. O termo de radiação no vácuo (α_{rv}) é :

$$\alpha_{rv} = \frac{0,1952 \cdot \frac{T^3}{100}}{1 + \frac{\varepsilon}{2(1-\varepsilon)} \cdot \frac{1-p}{p}}. \quad (10)$$

O coeficiente de emissividade do sólido (α_{rs}) é:

$$\alpha_{rs} = 0,1952 \frac{p}{2-p} \frac{T^3}{100}. \quad (11)$$

Onde $p = 0,95$.

5. Resultados e discussão

O exemplo a seguir (Marzullo 2024) é a simulação de um reator com carga de entrada de 1000 mol/s de acetona

a 1 atm e 750 °C. O reator tem porosidade de 0,4, diâmetro de partícula igual a 2 mm, 7 m² de área de seção transversal e 10 metros de comprimento. Escolheu-se uma área grande porque em velocidades baixas os efeitos difusivos são mais pronunciados. As propriedades físico-químicas foram obtidas no software *Aspen Plus* nas condições médias de operação do reator (Aspen Technology 2020). A capacidade calorífica do gás (C_p) foi considerada como 2500 J/(kg K), o calor de reação (ΔH) é igual a 91 956 J/mol, e a massa molar da acetona foi adotada como 58×10^{-3} kg/mol. A densidade do gás (ρ_G) é 0,6 kg/m³, a condutividade térmica do gás (λ_g) é 0,09 W/m K, e a do sólido (λ_s) é 3 W/m K. A viscosidade do gás (μ_g) foi considerada como $2,6 \times 10^{-5}$ Pa.s. Se considerou uma temperatura ambiente de 25 °C e uma de parede de 65 °C. O termo α_w foi considerado sendo igual a 50 W/m² K (Froment et al. 1979). O sistema foi calculado com 51 pontos na direção radial e 31 na axial. Os resultados são expostos nas Figuras 1 e 2.

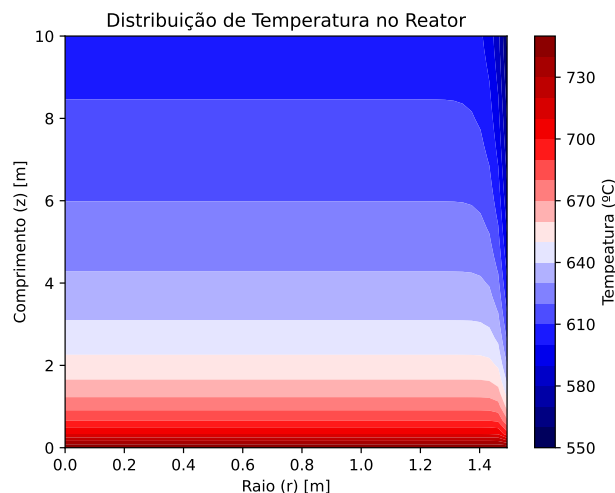


Figura 1: Perfil de temperatura

O perfil de temperatura nas direções axial e radial segue da forma que se espera. Como a reação é endotérmica, perde-se calor ao longo do reator e cada vez se perde calor mais lentamente. Isso porque, segundo a Equação 6 a taxa de reação é diretamente proporcional à temperatura. Ao longo do raio, a temperatura cai perto da parede, indicando que ali há perda de calor para o ambiente. O perfil de concentração mostra que as bordas têm uma concentração menor do que o centro do reator. Isso pode ser causado devido à maior temperatura do centro do reator, o que causa um maior consumo de acetona e, por consequência, uma menor concentração. Porém, as forças difusivas agem e fazem com que o composto se difunda das bordas para o centro, causando uma concentração menor neste lugar.

6. Conclusão

Neste trabalho, foi desenvolvido e implementado um modelo numérico para simular o comportamento do craque-

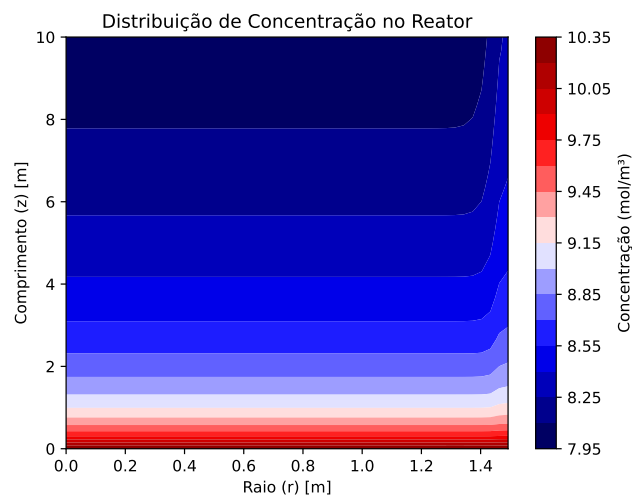


Figura 2: Perfil de concentração

amento térmico da acetona em um reator de fluxo em pistão (PFR), considerando os efeitos de dispersão axial e radial, bem como as variações de temperatura e concentração ao longo do reator. A metodologia de diferenças finitas foi utilizada para discretizar as equações diferenciais que descrevem o processo, e o método de Crank-Nicolson foi adotado para a solução das equações diferenciais parciais.

A análise dos resultados revelou que a temperatura no reator segue um perfil esperado para reações endotérmicas, com uma perda de calor progressiva ao longo do comprimento do reator e uma diminuição da temperatura nas bordas devido à troca térmica com o ambiente. Já o perfil de concentração mostrou que a acetona se decompõe mais rapidamente no centro do reator, onde a temperatura é mais elevada, enquanto a difusão radial promove a redistribuição do soluto, resultando em uma concentração menor nas regiões periféricas.

Esses resultados confirmam que a interação entre os efeitos térmicos e difusivos no reator é essencial para entender a distribuição de concentração e temperatura, o que é fundamental para otimizar as condições operacionais e a eficiência do processo. A metodologia empregada demonstrou-se eficaz na modelagem de reatores químicos complexos, proporcionando uma ferramenta útil para a análise e o design de reatores industriais em processos de craqueamento térmico.

Referências

- Aspen Technology. Aspen plus, 2020. URL <https://knowledgecenter.aspentech.com/>.
- G. Froment, K. Bischoff, and J. De Wilde. *Chemical Reactor Analysis and Design*. Wiley, 1979. ISBN 9781118136539.
- C. R. Harris, K. J. Millman, S. J. van der Walt, R. Gommers, P. Virtanen, D. Cournapeau, E. Wieser, J. Taylor, S. Berg, N. J. Smith, R. Kern, M. Picus, S. Hoyer, M. H. van Kerkwijk, M. Brett, A. Haldane, J. F. del Río, M. Wiebe,

- P. Peterson, P. Gérard-Marchant, K. Sheppard, T. Reddy, W. Weckesser, H. Abbasi, C. Gohlke, and T. E. Oliphant. Array programming with NumPy. *Nature*, 585(7825): 357–362, Sept. 2020. doi: 10.1038/s41586-020-2649-2. URL <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2649-2>.
- J. D. Hunter. Matplotlib: A 2d graphics environment. *Computing in Science & Engineering*, 9(3):90–95, 2007. doi: 10.1109/MCSE.2007.55.
- G. Marzullo. Two-dimensional-pseudo-homogeneous-model, 2024. Disponível em <https://github.com/GustavoMarzullo/Two-Dimensional-Pseudo-Homogeneous-Model>.
- P. Virtanen, R. Gommers, T. E. Oliphant, M. Haberland, T. Reddy, D. Cournapeau, E. Burovski, P. Peterson, W. Weckesser, J. Bright, S. J. van der Walt, M. Brett, J. Wilson, K. J. Millman, N. Mayorov, A. R. J. Nelson, E. Jones, R. Kern, E. Larson, C. J. Carey, Í. Polat, Y. Feng, E. W. Moore, J. VanderPlas, D. Laxalde, J. Perktold, R. Cimrman, I. Henriksen, E. A. Quintero, C. R. Harris, A. M. Archibald, A. H. Ribeiro, F. Pedregosa, P. van Mulbregt, and SciPy 1.0 Contributors. SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python. *Nature Methods*, 17:261–272, 2020. doi: 10.1038/s41592-019-0686-2.
- Wikipedia contributors. Crank–nicolson method — Wikipedia, the free encyclopedia. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Crank%E2%80%9993Nicolson_method&oldid=1260429265, 2024. [Online; Acesso em 27 de Novembro de 2024].