UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

EQE776 Modelagem e Simulação de Processos

Aula 03. Modelagem e simulação de reator CSTR não isotérmico

Professor: Roymel Rodríguez Carpio

E-mail: roymel@eq.ufrj.br

Recapitulando

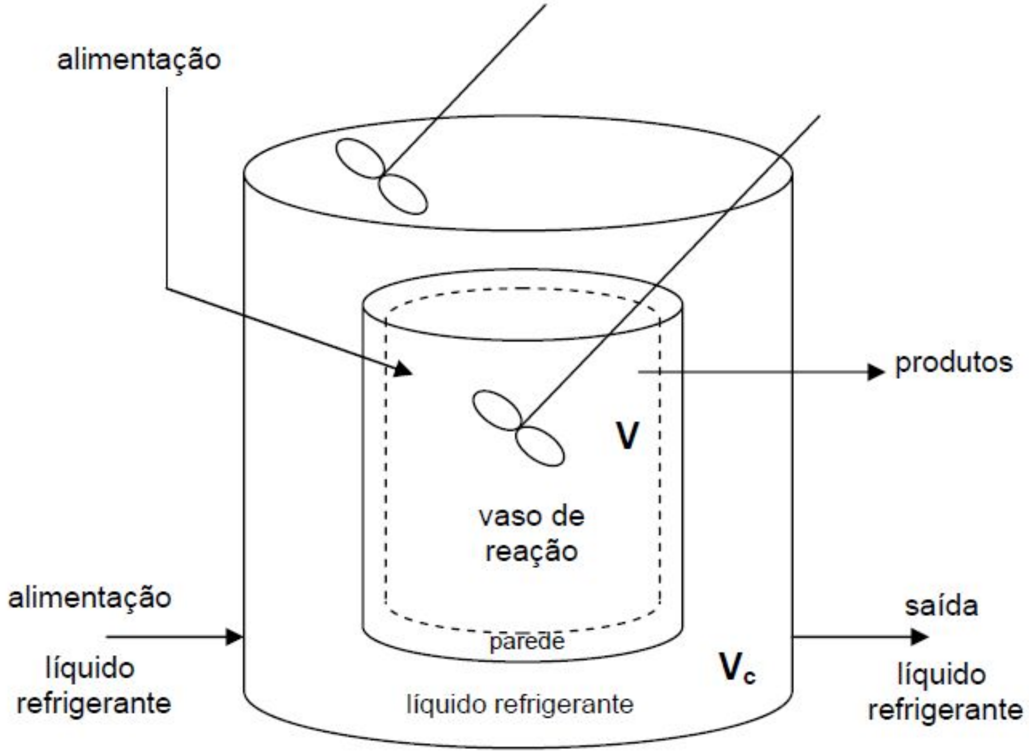
- Modelos lineares e não lineares;
- Modelos determinísticos e estocásticos;
- Modelos estacionários e dinâmicos;
- Modelos concentrados e distribuídos;
- Adimensionamento de modelos;

Temas da aula

- Modelagem e simulação de reator CSTR não isotérmico

Apresentação do problema

Consideremos um CSTR, onde acontece a reação de decomposição do componente A: A□B+C.



Apresentação do problema

<u>Hipóteses simplificadoras</u>:

- Aplicabilidade das leis físicas, como a conservação da massa e energia ou a lei de Fourier para a condução de calor.
- A mistura é perfeita, pelo que as concentrações (C_j), a temperatura da reação (T) e a temperatura da camisa de resfriamento (Tc), são independentes da posição, embora possam ser função do tempo.
- Os volumes (V) e (V_c); as vazões volumétricas (q e q_c) e as temperaturas das correntes de alimentação (T_f e T_{cf}) são constantes.
- O trabalho realizado pelas palhetas de agitação pode ser ignorado.

Apresentação do problema

<u>Hipóteses simplificadoras</u>:

- A taxa de reação é uma função da concentração do reagente A e da temperatura: $r(C_A, T)$.
- A transferência de calor para os lados interno e externo da parede do reator, sendo as temperaturas de superfície denotadas por T_i e T_o, respectivamente, pode ser descrita por coeficientes de transferência h_i e h_o, de modo que o calor transferido por unidade de área é dado por $h_i(T- T_i)$ e $h_o\,(T_o\,-Tc)$, respectivamente.
- A capacidade calorífica da mistura reacional não varia significativamente.

Apresentação do problema

Hipóteses simplificadoras:

- O sistema está em estado estacionário.
- A curvatura da parede é desprezível e suas quinas podem ser ignoradas
- A condutividade térmica da parede é extremamente elevada.
- A capacidade calorífica da parede é desprezível.
- A resposta da camisa de resfriamento é virtualmente instantânea
- A reação é de primeira ordem e irreversível.
- A constante de velocidade segue a equação: $k(T) = k_o e^{-E/RT}$.

Modelagem

Balanço de massa para o regente A:

$$\left\{\begin{matrix}\text{Taxa de acúmulo}\\ \text{de moles de } A_j\\ \text{no reator}\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\text{Taxa de}\\ \text{alimentação}\\ \text{de } A_j\end{matrix}\right\} - \left\{\begin{matrix}\text{Taxa de}\\ \text{retirada}\\ \text{de } A_j\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\text{Taxa de formação}\\ \text{ou consumo de}\\ A_j \text{ por reação}\end{matrix}\right\}$$

$$V\frac{dC_A}{dt} = 0 = qC_{Af} - qC_A - Vr$$

Modelagem

Balanço de energia do conteúdo do reator:

$$\left\{\begin{matrix}\text{taxa de}\\ \text{acúmulo}\\ \text{de energia}\\ \text{no reator}\end{matrix}\right\}=\left\{\begin{matrix}\text{calor adicionado}\\ \text{através da}\\ \text{corrente}\\ \text{de alimentação}\end{matrix}\right\}-\left\{\begin{matrix}\text{calor retirado}\\ \text{através da}\\ \text{corrente}\\ \text{de saída}\end{matrix}\right\}\pm\left\{\begin{matrix}\text{calor}\\ \text{gerado}\\ \text{pela}\\ \text{reação}\end{matrix}\right\}-\left\{\begin{matrix}\text{calor}\\ \text{removido pela}\\ \text{camisa de}\\ \text{resfriamento}\end{matrix}\right\}$$

$$VCp\frac{dT}{dt} = 0 = qCpT_f - qCpT + Vr(-\Delta H_r) - A_i h_i (T - T_i)$$

Modelagem

Balanço de energia da camisa de resfriamento:

$$V_c C p_c \frac{dT_c}{dt} = 0 = q_c C p_c T_{cf} - q_c C p_c T_c + A_o h_o (T_o - T_c)$$

Modelagem

Juntando os balanços de energia do reator e da camisa é possível obter o modelo final:

$$\begin{cases} V\dfrac{dC_A}{dt} = 0 = qC_{Af} - qC_A - Vr \\ VCp\dfrac{dT}{dt} = 0 = qCpT_f - qCpT + Vr(-\Delta H_r) - hA(T - T_{cf}) \end{cases}$$

em que:

$$\frac{1}{h} = \frac{A}{q_c Cp_c} + \frac{1}{h_0} + \frac{1}{h_i} \qquad\qquad r = k_o e^{-\frac{E}{RT}} C_A$$

Simulação

Determine os valores de C_A e T no estado estacionário conhecendo as seguintes informações:

$$q = 0{,}1\ \frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{h}};\ V = 0{,}1\ \mathrm{m}^3$$

$$k_o = 9703{*}3600\ \frac{1}{\mathrm{h}};\ -\Delta H_r = 5960\ \frac{\mathrm{kcal}}{\mathrm{kmol}}$$

$$E = 11843\ \frac{\mathrm{kcal}}{\mathrm{kmol}};\ Cp = 500\ \frac{\mathrm{kcal}}{\mathrm{m}^3.\mathrm{K}}$$

$$hA = 15\ \frac{\mathrm{kcal}}{\mathrm{h.K}};\ R = 1{,}987\ \frac{\mathrm{kcal}}{\mathrm{kmol.K}}$$

$$T_{cf} = 290\ \mathrm{K};\ T_f = 300\ \mathrm{K}$$

$$C_{Af} = 10\ \frac{\mathrm{kmol}}{\mathrm{m}^3}$$

Simulação

Ver solução estacionária em EMSO!

```
using "types";

Model cstr_ss

	PARAMETERS
	q as positive (Unit='m^3/h');
	V as positive (Unit='m^3');
	ko as positive (Unit='1/h');
	DH as positive (Unit='kcal/kmol');
	E as positive (Unit='kcal/kmol');
	Cp as positive (Unit='kcal/(m^3*K)');
	hA as positive (Unit='kcal/(h*K)');
	R as positive (Unit='kcal/(kmol*K)');
	Tcf as positive (Unit='K');
	Tf as positive (Unit='K');
	CAf as positive (Unit='kmol/m^3');

	VARIABLES
	CA as positive (Unit='kmol/m^3');
	T as positive (Unit='K');

	EQUATIONS

	0*'kmol/h' = q*CAf - q*CA - V*ko*exp(-E/(R*T))*CA;
	0*'kcal/h' = q*Cp*Tf - q*Cp*T + V*ko*exp(-E/(R*T))*CA*DH - hA*(T-Tcf);

end
```

```
FlowSheet CSTR_ss

	DEVICES
	CSTR as cstr_ss;

	SET
	CSTR.q = 0.1*'m^3/h';
	CSTR.V = 0.1*'m^3';
	CSTR.ko = 9703*3600*'1/h';
	CSTR.DH = 5960*'kcal/kmol';
	CSTR.E = 11843*'kcal/kmol';
	CSTR.Cp = 500*'kcal/(m^3*K)';
	CSTR.hA = 15*'kcal/(h*K)';
	CSTR.R = 1.987*'kcal/(kmol*K)';
	CSTR.Tcf = 290*'K';
	CSTR.Tf = 300*'K';
	CSTR.CAf = 10*'kmol/m^3';

	GUESS
	CSTR.T = 350*'K'; #Testar com 300 K, 350 K e 380 K

	OPTIONS
	Dynamic = false;

end
```

Simulação

O sistema apresenta múltiplos estados estacionários:

- Estado estacionário 1: T = 310,204 K e CA = 8,63545
- Estado estacionário 2: T = 340,866 K e CA = 5,29150
- Estado estacionário 3: T = 366,882 K e CA = 2,45418

Como conferir a existência desses três estados estacionários?

Simulação

Para isso vamos arranjar as equações de forma tal que nos permitam verificar graficamente os três estados estacionários encontrados.

Primeiramente, vamos explicitar a concentração do balanço de massa:

$$0 = qC_{Af} - qC_A - Vr$$

$$0 = qC_{Af} - qC_A - Vk_o e^{-\frac{E}{RT}} C_A$$

$$0 = qC_{Af} - (q + Vk_o e^{-\frac{E}{RT}})C_A$$

$$qC_{Af} = (q + Vk_o e^{-\frac{E}{RT}})C_A$$

$$C_A = \frac{qC_{Af}}{(q + Vk_o e^{-\frac{E}{RT}})}$$

Simulação

Agora vamos separar o balanço de energia em calor removido (QR) e calor gerado (QG). No estado estacionário o calor removido será igual ao calor gerado, mantendo assim a temperatura constante no reator.

$$0 = qCpT_f - qCpT + Vr(-\Delta H_r) - hA(T - T_{cf})$$

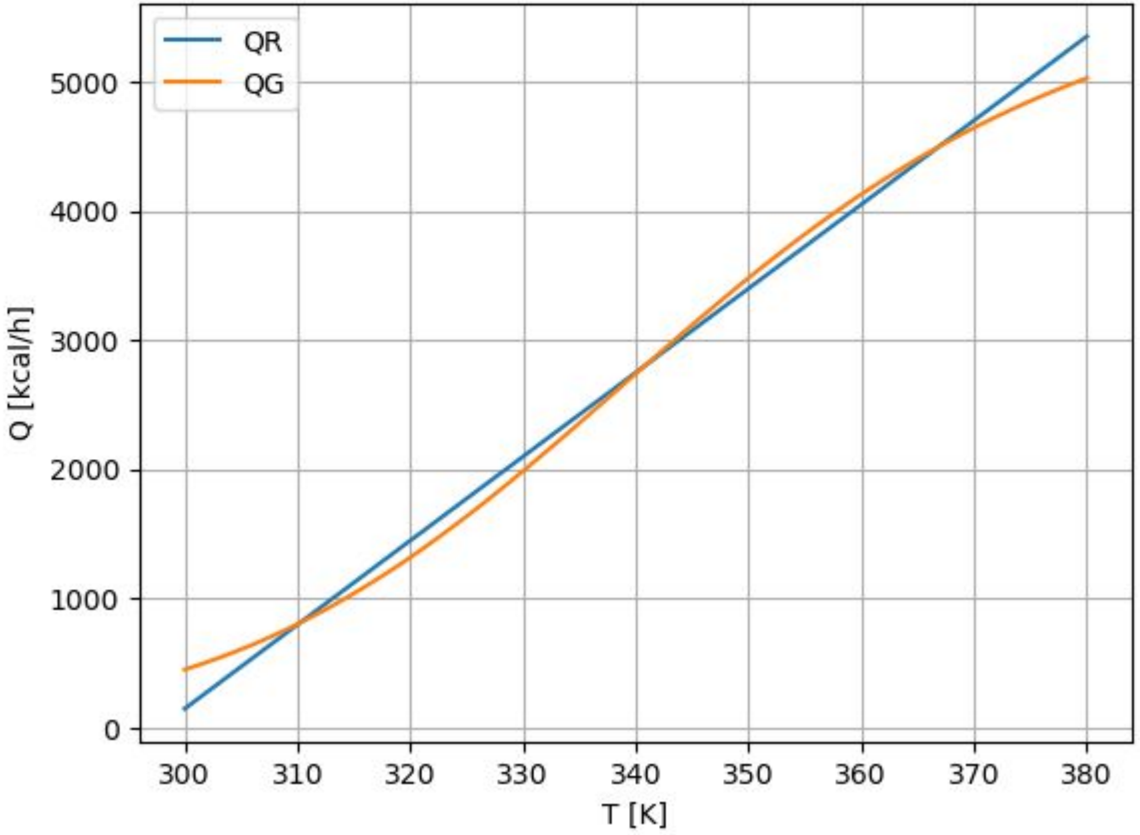
$$\underbrace{qCpT - qCpT_f + hA(T - T_{cf})}_{\mathbf{QR}} = \underbrace{V(-\Delta H_r)k_o e^{-\frac{E}{RT}} C_A}_{\mathbf{QG}}$$

$$QR = qCpT - qCpT_f + hA(T - T_{cf})$$

$$QG = V(-\Delta H_r)k_o e^{-\frac{E}{RT}} \left(\frac{qC_{Af}}{(q + Vk_o e^{-\frac{E}{RT}})} \right)$$

Simulação

Tanto QR quanto QG dependem somente da temperatura, pelo que podemos fazer um gráfico de T vs. Q. (Ver código em Python!)



As curvas de QR e QG interceptam-se em três pontos, constituídos pelos três estados estacionários encontrados em EMSO.

Vamos verificar com EMSO a existência desses três estados estacionários utilizando o modelo dinâmico.

Simulação

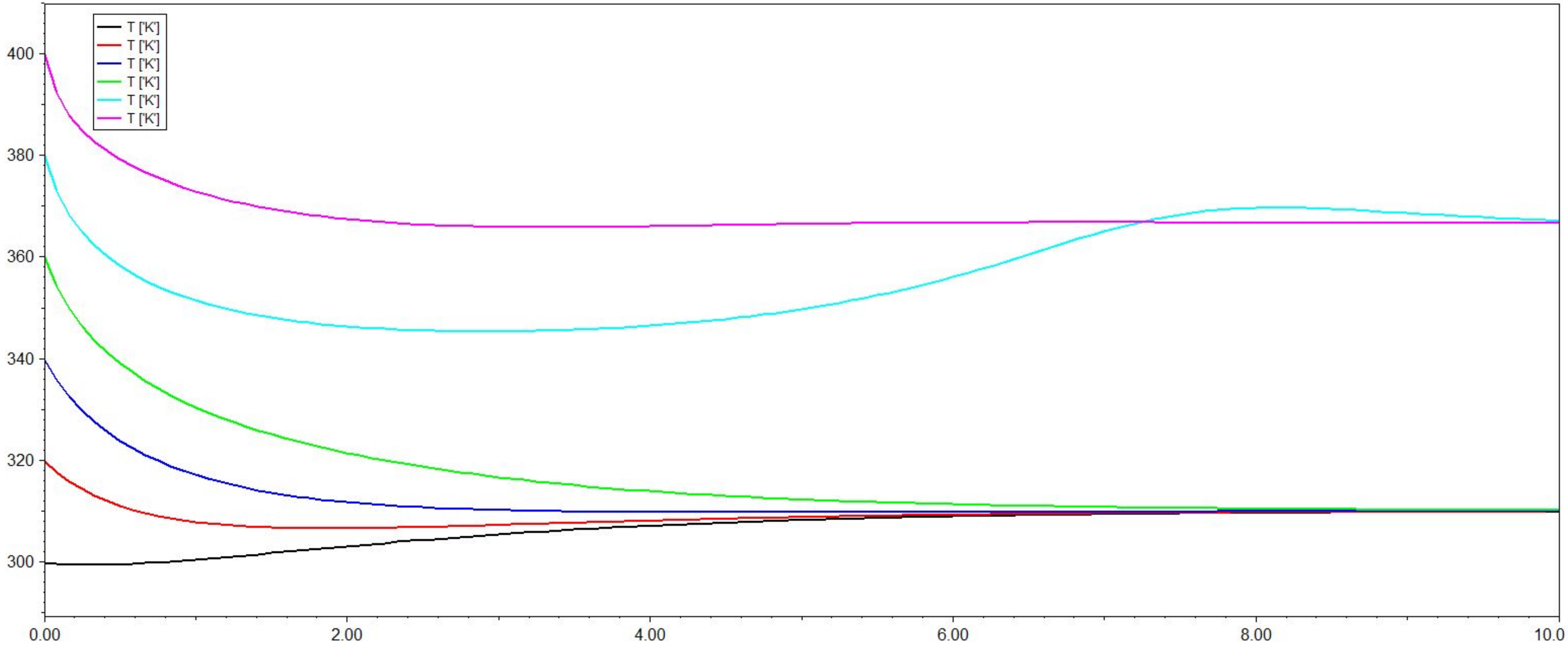
Ver solução dinâmica em EMSO!

```
Model cstr_din

    PARAMETERS
    q as positive (Unit='m^3/h');
    V as positive (Unit='m^3');
    ko as positive (Unit='1/h');
    DH as positive (Unit='kcal/kmol');
    E as positive (Unit='kcal/kmol');
    Cp as positive (Unit='kcal/(m^3*K)');
    hA as positive (Unit='kcal/(h*K)');
    R as positive (Unit='kcal/(kmol*K)');
    Tcf as positive (Unit='K');
    Tf as positive (Unit='K');
    CAf as positive (Unit='kmol/m^3');

    VARIABLES
    CA as positive (Unit='kmol/m^3');
    T as positive (Unit='K');

    EQUATIONS

    V*diff(CA) = q*CAf - q*CA - V*ko*exp(-E/(R*T))*CA;
    V*Cp*diff(T) = q*Cp*Tf - q*Cp*T + V*ko*exp(-E/(R*T))*CA*DH - hA*(T-Tcf);

end
```

```
FlowSheet CSTR_din

    DEVICES
    CSTR as cstr_din;

    SET
    CSTR.q = 0.1*'m^3/h';
    CSTR.V = 0.1*'m^3';
    CSTR.ko = 9703*3600*'1/h';
    CSTR.DH = 5960*'kcal/kmol';
    CSTR.E = 11843*'kcal/kmol';
    CSTR.Cp = 500*'kcal/(m^3*K)';
    CSTR.hA = 15*'kcal/(h*K)';
    CSTR.R = 1.987*'kcal/(kmol*K)';
    CSTR.Tcf = 290*'K';
    CSTR.Tf = 300*'K';
    CSTR.CAf = 10*'kmol/m^3';

    INITIAL
    CSTR.CA = 0*'kmol/m^3';
    CSTR.T = 300*'K'; #Testar com 300 K, 320 K, 340 K, 360 K, 380 K, e 400 K

    OPTIONS
    Dynamic = true;
    TimeUnit = 'h';
    TimeStart = 0;
    TimeStep = 5/60;
    TimeEnd = 10;

end
```

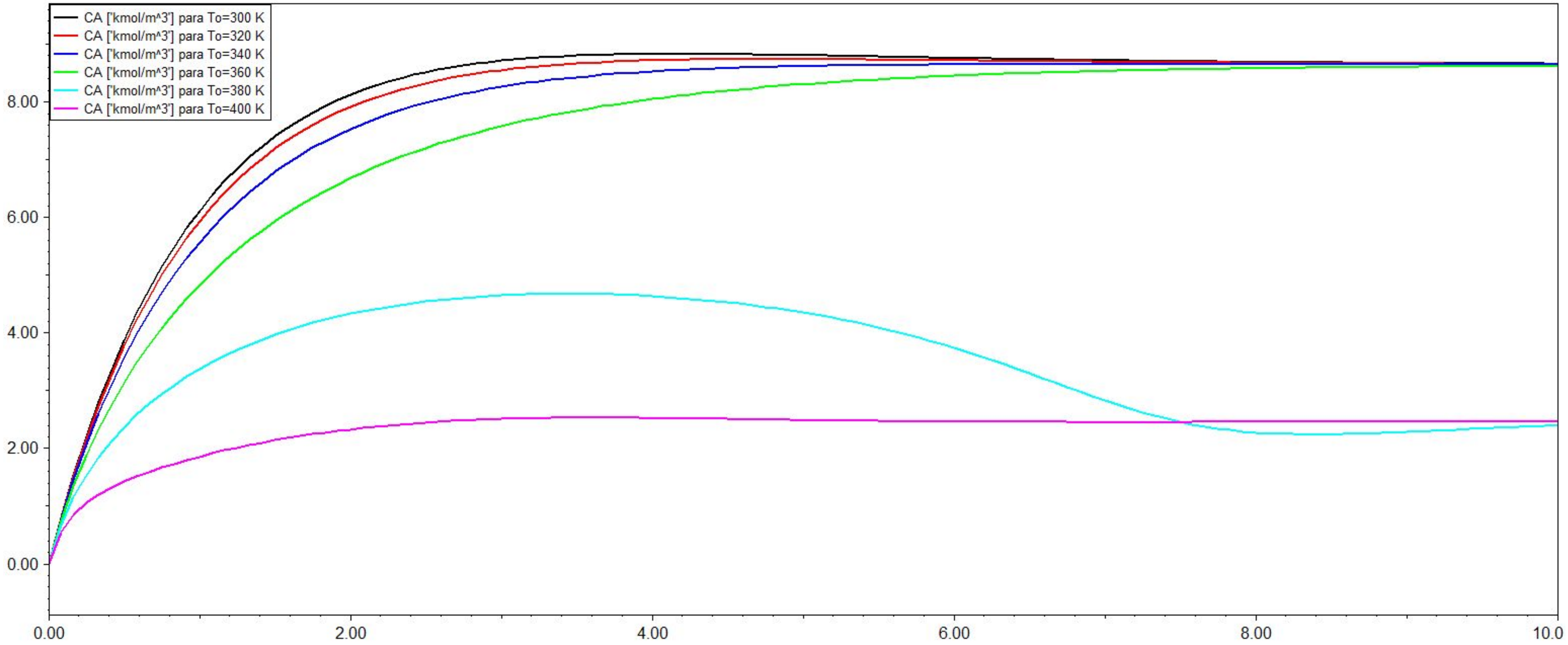
Simulação

Simulação dinâmica utilizando diferentes condições inicias para a temperatura do reator.



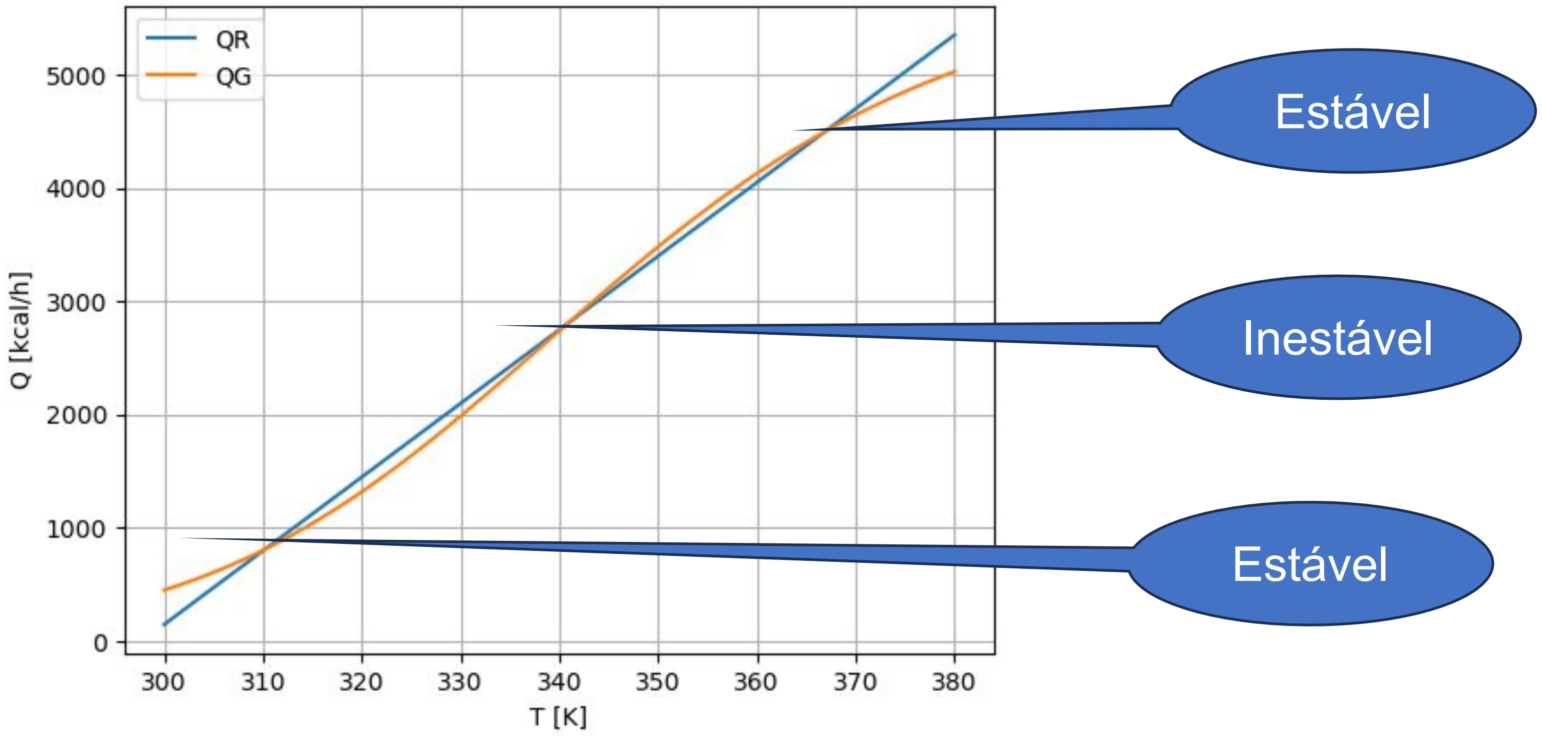
Simulação

Simulação dinâmica utilizando diferentes condições inicias para a temperatura do reator.



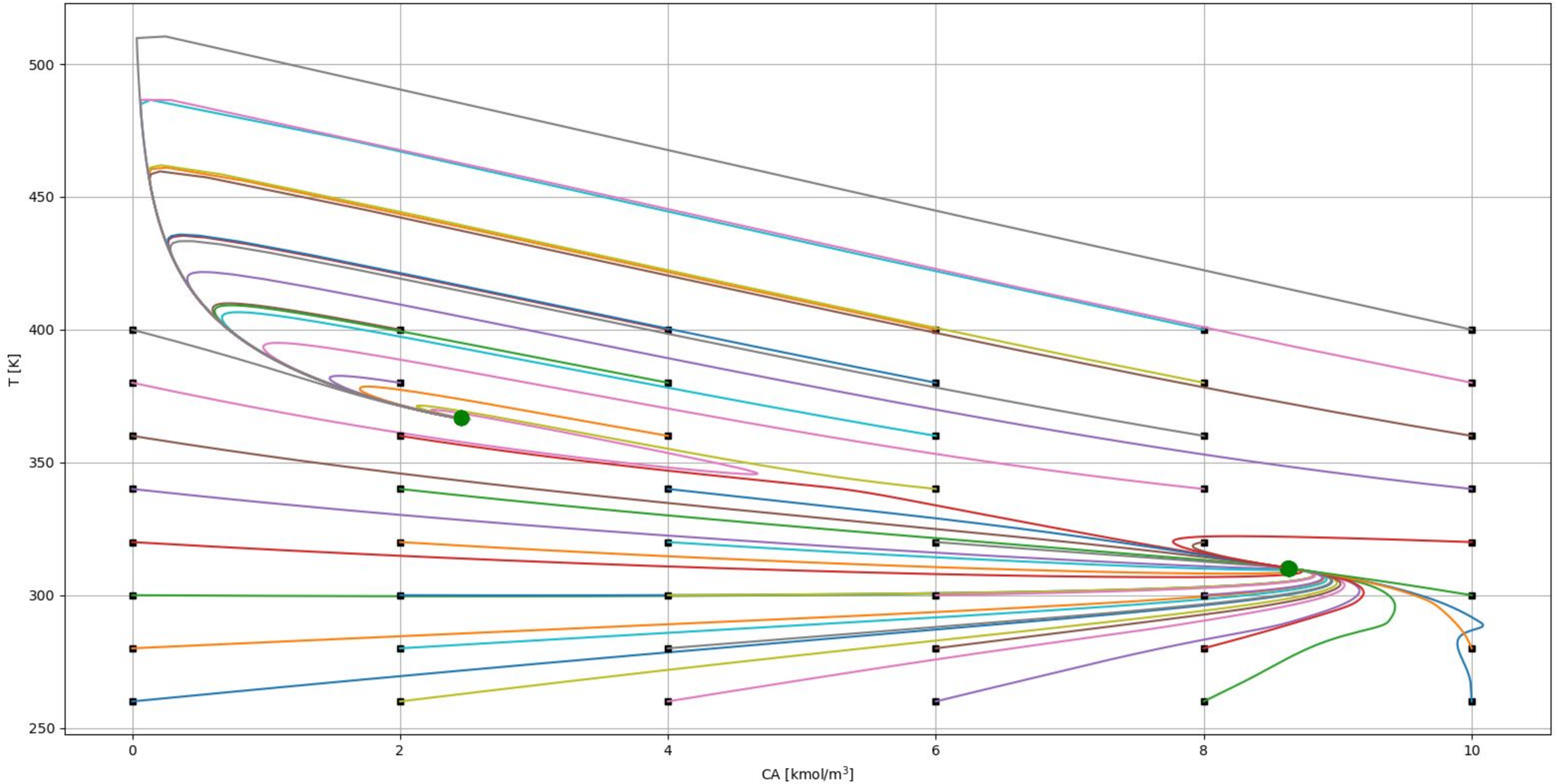
Simulação

Percebe-se que as simulações levaram somente a dois estados dos três estados estacionários encontrados. Embora, não seja possível garantir com apenas estas simulações, aparentemente o estado estacionário com temperatura perto de 340 K é não estável.



Simulação

Isso pode ser melhor observado no “Diagrama de espaço de estados”. (Ver código em Python!)



Adimensionamento do modelo

Lembrando o modelo:

$$V\frac{dC_A}{dt} = qC_{Af} - qC_A - Vk_o e^{-\frac{E}{RT}} C_A$$

$$VCp\frac{dT}{dt} = qCpT_f - qCpT + Vk_o e^{-\frac{E}{RT}} C_A(-\Delta H_r) - hA(T - T_{cf})$$

O modelo apresenta duas variáveis de estado (C_A e T), quatro variáveis de entrada (q, C_{Af}, T_f, T_{cf}) e oito parâmetros (V, k_o, Cp, E, R, $-\Delta H_r$, h, A).

Vamos chamar $k(T) = k_o e^{-\frac{E}{RT}}$

Adimensionamento do modelo

Para começar são escolhidos os valores da concentração e da temperatura de referência.

Se a condição da corrente de alimentação ao reator permanecer constante durante a análise, geralmente são escolhidos esses valores.

Em problemas envolvendo equilíbrio químico, concentrações de equilíbrio podem ser utilizadas.

Vamos a chamar C* e T* aos valores de referencia a serem utilizados para o adimensionamento.

Adimensionamento do modelo

Vamos a dividir o balanço de massa por qC^*e o balanço de energia por $qCpT^*$:

$$\frac{V}{q}\frac{d}{dt}\left(\frac{dC_A}{C^*}\right) = \frac{C_{Af}}{C^*} - \frac{C_A}{C^*} - \frac{V}{q}k(T^*)\frac{k(T)}{k(T^*)}\frac{C_A}{C^*}$$

$$\frac{V}{q}\frac{d}{dt}\left(\frac{dT}{T^*}\right) = \frac{T_f}{T^*} - \frac{T}{T^*} + \frac{V}{q}\frac{(-\Delta H_r)C^*}{CpT^*}k(T^*)\frac{k(T)}{k(T^*)}\frac{C_A}{C^*} - \frac{hA}{qCp}\left(\frac{T}{T^*} - \frac{T_{cf}}{T^*}\right)$$

Adimensionamento do modelo

Trabalhando a expressão $\frac{k(T)}{k(T^*)}$:

$$\frac{k(T)}{k(T^*)} = \frac{k_o e^{-\frac{E}{RT}}}{k_o e^{-\frac{E}{RT^*}}} = e^{-\frac{E}{RT^*}\left(\frac{T^*}{T}-1\right)}$$

Definindo novas variáveis e parâmetros adimensionais:

$$u = \frac{C_A}{C^*};\, v = \frac{T}{T^*};\, v_f = \frac{T_f}{T^*};\, v_{cf} = \frac{T_{cf}}{T^*};\, \theta = \frac{V}{q};\; \tau = \frac{t}{\theta};$$

$$B = \frac{(-\Delta H)C^*}{CpT^*};\, Da = \theta \mathrm{k}(T^*);\; \beta = \frac{hA}{qCp};\; \gamma = \frac{E}{RT^*}$$

Adimensionamento do modelo

Finalmente o modelo adimensionado fica:

$$\frac{du}{d\tau} = (u_f - u) - Da\, u\, e^{\gamma\left(1-\frac{1}{v}\right)}$$
$$\frac{dv}{d\tau} = (v_f - v) + B\, Da\, u\, e^{\gamma\left(1-\frac{1}{v}\right)} - \beta(v - v_{cf})$$

- Percebe-se a analogia entre os balanços de massa e energia.
- O modelo adimensional tem duas variáveis de estado (u e v), três variáveis de entrada (u_f, v_f, v_{cf}) e quatro parâmetros (Da, B, γ e β).
- Se a C^* e T^*forem convenientemente escolhidas como aquelas da corrente de alimentação, então $u_f = v_f = 1$, e o sistema passa a ter apenas uma variável de entrada (v_{cf}).

Dúvidas?

Recados importantes

- Próxima aula: Modelagem e simulação de reator PFR não isotérmico

- Os slides desta aula estarão disponíveis no Classroom da disciplina.

“Ensinar não é transferir conhecimento, mas criar as possibilidades para a sua própria produção ou a sua construção.”

Paulo Freire