

Projeto de Cinética e Reatores: Oxidação Parcial do Etileno

Grupo A

Gilberto Ribeiro Pinto Júnior – RA 203324

Maria Fernanda Ferreira – RA 203341

Talissa Koyama de Paiva Pereira – RA 203321

2022

Sumário

1	Modelagem do processo	1
2	Operação nas condições da análise preliminar	3
3	Operação considerando diferentes modos de operação	5
3.1	Seleção do modo de operação	6
3.1.1	Operação com reatores isotérmicos	6
3.1.2	Operação com reatores adiabáticos	6
3.1.3	Operação com reatores adiabáticos com <i>intercooling</i>	8
3.1.4	Operação com reatores autotérmicos	10
3.2	Reavaliação do modo operacional	11
4	Operação considerando os efeitos do catalisador e a perda de carga	15
5	Resumo da proposta de sistema reacional	17

1 Modelagem do processo

A fim de simular as diversas condições possíveis para o sistema reacional de produção de óxido de etileno a partir da oxidação parcial do etileno, optou-se por modelar tal sistema usando o software de programação Octave em sua versão 5.2.0. Para isso, à princípio, necessitou-se a inserção do sistema de equações diferenciais capaz de descrever o meio reacional em um reator de leito empacotado (PBR), mais especificamente: o balanço de massa para cada espécie j (reagentes, produtos e inertes), o balanço de energia, a equação de *Ergun* representando a queda de pressão no reator devido ao leito empacotado e o balanço de energia na camisa do reator caso seja aplicada a configuração de um reator autotérmico. Conforme Rawlings e Ekerdt (2002), tais equações são representadas a

seguir, considerando regime estacionário:

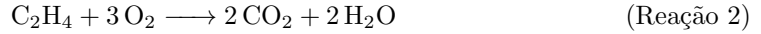
$$\frac{d\mathbf{N}}{dV} = \mathbf{R} \quad (1)$$

$$Q\rho\hat{C}_p\frac{dT}{dV} = -Q(1 - \alpha T)\frac{dP}{dV} - \sum_i \Delta H_{Ri}r_i + \dot{q} \quad (2)$$

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{(1 - \epsilon_B)}{D_p\epsilon_B^3} \frac{Q}{A_c^2} \left[150 \frac{(1 - \epsilon_B)\mu_f}{D_p} + \frac{7}{4} \frac{\rho Q}{A_c} \right] \quad (3)$$

$$Q_a\rho_a\hat{C}_{p,a}\frac{dT_a}{dV} = \dot{q} \quad (4)$$

Além das equações diferenciais apresentadas acima, são necessárias algumas equações auxiliares e alguns parâmetros para sua devida solução. Primeiramente, para a resolução da Equação 1, expressa-se as equações das taxas de cada uma das seguintes reações envolvidas no processo:



em que a Reação 1 representa a oxidação parcial do etileno (desejada), enquanto a Reação 2 representa a oxidação total deste mesmo hidrocarboneto (indesejada). Segundo Lafarga *et al.* (2000), a equação da taxa de cada uma das reações em relação à massa do catalisador pode ser representada como a seguir:

$$r'_i = \frac{A_i \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right) P_E P_O^{n_i}}{(1 + K_{E,i} P_E)^2} \quad (5)$$

cujos parâmetros cinéticos são listados, para cada reação i , na Tabela 1.

Parâmetro	Reação 1	Reação 2
A , mol/g·s·bar ¹⁺ⁿ	1.33×10^2	1.80×10^3
E_a , J/mol	60.7×10^3	73.2×10^3
K_E , bar ⁻¹	6.50	4.33
n	0.58	0.30

Tabela 1: Valores refinados para os parâmetros cinéticos (LAFARGA *et al.*, 2000).

Contudo, as taxas de reações sugeridas por Lafarga *et al.* (2000) são dadas em função da massa de catalisador, em gramas. Para a convertê-las a taxas relacionadas à variação do volume reacional, faz-se:

$$r_i = \rho_B \cdot r'_i \quad (6)$$

em que ρ_B é a massa específica do leito catalítico e esta pode ser determinada a partir da porosidade do leito ϵ_B e da massa específica aparente do catalisador ρ_p

$$\rho_B = (1 - \epsilon_B) \cdot \rho_p \quad (7)$$

Da Equação 1, \mathbf{R} representa a taxa de produção de cada espécie j e está relacionada com a taxa de reação \mathbf{r} do sistema como a seguir:

$$\mathbf{R} = \nu^T \cdot \mathbf{r} \quad (8)$$

em que ν é a matriz dos coeficientes estequiométricos de cada espécie j em cada reação i . Dessa forma, para as reações de oxidação parcial e total do etileno, a taxa de produção de cada componente é dada por:

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} -1 & -0.5 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -3 & 0 & 2 & 2 & 0 \end{bmatrix}^T \cdot \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \end{bmatrix} \quad (9)$$

ressalta-se que, apesar de não participar de nenhuma reação, o inerte N_2 é considerado em ν em sua última coluna com zeros.

Todavia, as expressões para taxa obtidas por Lafarga *et al.* (2000) necessitam ser corrigidas por um fator de efetividade η que reproduz a taxa real de reação performada por um catalisador comercial, em que se consideram os efeitos de transferência de massa internos e externos ao catalisador no leito.

Já o balanço de energia no meio reacional, representado pela Equação 2, é, a princípio, simplificado devido à hipótese de que as espécies no meio reacional se comportam como gases ideais e, consequentemente, $\alpha T = 1$, eliminando o termo de variação de pressão do balanço.

A energia adicionada ao sistema reacional \dot{q} pode ser expressa de modos diferentes de acordo com a forma que o reator está sujeito à troca de calor com sua vizinhança. Dois casos serão considerados na modelagem do processo em questão: reator adiabático e reator autotérmico. O primeiro, quando se considera o reator adiabático, ou seja, admitindo-se a inexistência de troca térmica com o ambiente, \dot{q} é expresso por:

$$\dot{q} = 0 \quad (10)$$

Já quando se adota um reator autotérmico, caracterizado por utilizar a própria alimentação como fluido responsável por resfriar o meio reacional através da troca térmica de um escoamento contracorrente, \dot{q} é expresso por:

$$\dot{q} = \frac{2}{R} U^\circ (T_a - T) \quad (11)$$

em que R é o raio interno do reator, U° é o coeficiente global de transferência de calor, T_a é a temperatura do reagente enquanto resfria o reator e T é a temperatura no interior do reator. Percebe-se que T_a varia de acordo com o balanço de energia representado em Equação 4.

Por fim, a perda de carga no leito empacotado do reator, descrito pela Equação 3, necessita do conhecimento da área transversal do reator A_c e da vazão volumétrica Q em seu interior, da massa específica ρ e da viscosidade dinâmica do μ_f do fluido no meio reacional, além do diâmetro médio do catalisador D_p e da porosidade do leito ϵ_B .

2 Operação nas condições da análise preliminar

Nesta etapa do projeto, será considerado que o processo opere a temperatura e pressão constantes em reatores tubulares de leito empacotado, nas condições definidas na análise preliminar desse projeto: temperatura de 250 °C, pressão de 25 bar e composição molar de entrada de 25%/10%/65% para o etileno, oxigênio e nitrogênio, respectivamente. Tais valores para a composição foram escolhidos uma vez que se encontram em uma área próxima à região típica do ar, onde é possível obter maior segurança no processo, pois a utilização de gás inerte diminui o perigo de explosão, de forma a controlar a temperatura reacional, já que ele absorve parte da energia gerada pela reação (exotérmica), além de controlar a pressão parcial dos componentes (REBSDAT; MAYER, 2001).

A temperatura havia sido estabelecida nesse valor visto que reduzia consideravelmente a massa de catalisador necessária caso o processo operasse a 100 °C, onde a reação apresenta maior seletividade. Foi utilizado também uma vazão molar de alimentação de 11000 kmol/h que, nas condições estabelecidas, era suficiente para produzir aproximadamente 200 kmol/h de óxido de etileno a uma conversão total de oxigênio. Neste momento, porém, utilizar-se-á como base cálculo a vazão de alimentação de 12000 kmol/h a fim de garantir uma produção maior ou igual à esperada sem consumir totalmente o reagente limitante.

Como se considera um sistema operando de forma isotérmica e isobárica, sem o efeito dos catalisadores comerciais, a modelagem do sistema limita-se apenas ao balanço de massa das espécies (Equação 1) e, teoricamente, não variaria com a alteração das dimensões do reator — comprimento L e diâmetro D — que resultassem em mesmo volume. Isso foi confirmado realizando simulações em que L e D variaram de modo que V permanecesse o mesmo. Ademais, a alteração do arranjo dos reatores também não surtiu efeitos na seletividade, produção de óxido de etileno e massa de catalisador necessária, ou seja, tais valores eram os mesmo caso se arranjassem 12 reatores de mesmo volume em série ou 4 reatores em série em 3 linhas paralelas, onde a vazão de alimentação era dividida igualmente para cada linha, por exemplo.

Assim, opta-se por utilizar um arranjo de 6 reatores em série nas dimensões máximas disponíveis ($L = 13$ m e $D = 2.5$ m) e condições citadas acima com vazão de alimentação de 12000 kmol/h. Os resultados dessa configuração estão sumarizados na Tabela 2 e na Figura 1. A massa total de catalisador necessária para a produção de 210.45 kmol/h de óxido de etileno foi de 119.45 ton, resultado de uma conversão de 93% de oxigênio e seletividade de 31%.

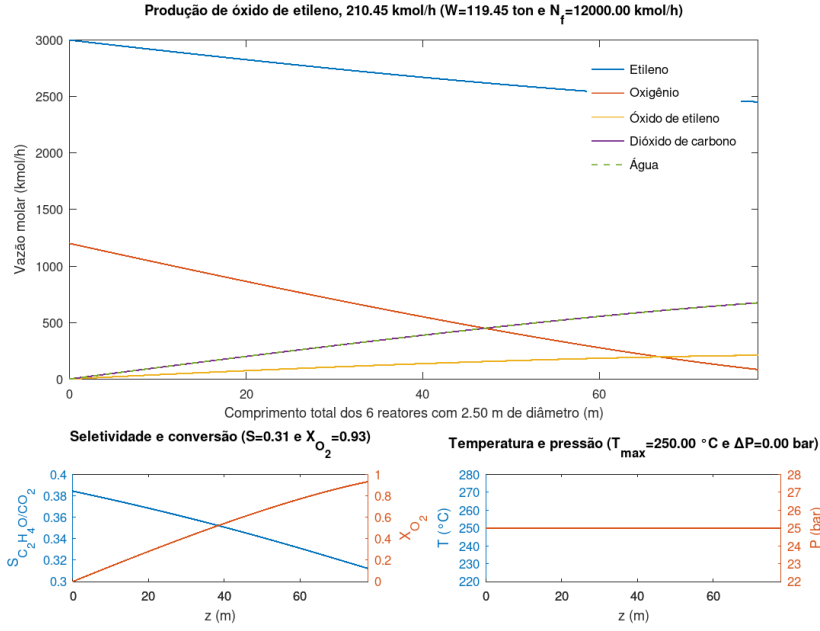


Figura 1: Gráficos pertinentes ao arranjo de 6 reatores em série operando à temperatura constante $T = 250$ °C, pressão constante $P = 25$ bar, com vazão de alimentação de $N_f = 12000$ kmol/h de composição 25%/10%/65% para C_2H_4 , O_2 e N_2 .

Propriedade	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Reator 5	Reator 6
Vazão de C_2H_4 , kmol/h	2885.62	2777.67	2677.84	2588.28	2511.80	2452.48
Vazão de O_2 , kmol/h	979.24	766.90	566.05	380.81	216.98	83.56
Vazão de C_2H_4O , kmol/h	48.95	93.55	133.01	166.39	192.64	210.45
Vazão de CO_2 , kmol/h	130.85	257.55	378.30	490.66	591.13	674.14
Vazão de H_2O , kmol/h	130.85	257.55	378.30	490.66	591.13	674.14
Vazão de N_2 , kmol/h	7800.00	7800.00	7800.00	7800.00	7800.00	7800.00
Conversão de C_2H_4	0.04	0.07	0.11	0.14	0.16	0.18
Conversão de O_2	0.18	0.36	0.53	0.68	0.82	0.93
Seletividade	0.37	0.36	0.35	0.34	0.33	0.31

Tabela 2: Corrente de saída de cada reator em série operando à temperatura constante $T = 250$ °C, pressão constante $P = 25$ bar, com vazão de alimentação de $N_f = 12000$ kmol/h de composição 25%/10%/65% para C_2H_4 , O_2 e N_2 .

3 Operação considerando diferentes modos de operação

Será analisada a produção de óxido de etileno perante a diferentes modos de operação de acordo com o forma com que a transferência de calor ocorre. Serão estas as opções abordadas: reatores

isotérmicos, reatores adiabáticos, reatores adiabáticos com *intercooling* e reatores autotérmicos. Desconsidera-se ainda a perda de carga e os efeitos dos catalisadores comerciais.

3.1 Seleção do modo de operação

A princípio, avaliar-se-á o desempenho de cada um dos modos de operação citados usando a temperatura de operação da seção anterior ($T = 250\text{ °C}$) como temperatura de alimentação. Para a análise dos diversos modos, serão mantidas a mesma vazão e composição de alimentação, variando somente a temperatura de operação e o possível arranjo e dimensões dos reatores. A pressão também será fixada em 25 bar, visto que é a que melhor colabora para a seletividade. Cuidado será tomado em relação à temperatura máxima atingida no interior de cada reator, visto que a partir de 450 °C o catalisador de Ag começa a sofrer desativação.

Como discutido na análise preliminar, o aumento da temperatura acarreta na diminuição sensível da seletividade mas também na redução considerável da massa de catalisador necessária e, consequentemente, nas dimensões dos reatores. Então espera-se observar tal comportamento na avaliação de cada modo de operação.

3.1.1 Operação com reatores isotérmicos

Esse modo de operação já foi avaliado na seção anterior. A temperatura máxima atingida durante a reação foi a de alimentação (250 °C). Retomando: a massa total de catalisador necessária para a produção de 210.45 kmol/h de óxido de etileno foi de 119.45 ton , resultado de uma conversão de 93% de oxigênio e seletividade de 31%. Considerando a vazão de alimentação de 12000 kmol/h e os valores de entalpia -106.34 kJ/mol para a reação de oxidação parcial e -1323.17 kJ/mol para reação de oxidação total, a 250 °C , pode-se calcular a quantidade de calor total Q_{tot} liberada pela reação, sendo esta passível de remoção para que o reator possa operar de forma isotérmica:

$$\begin{aligned} Q_{\text{tot}} &= Q_1 + Q_2 \\ &= \text{moles de etileno oxidação parcial} \cdot \Delta H_{R1} + \text{moles de etileno oxidação total} \cdot \Delta H_{R2} \\ &= 3000 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \cdot (-106,34 \times 10^3) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 547.55 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \cdot (-1323.17 \times 10^3) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ &= -1.043 \times 10^9 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} \end{aligned}$$

3.1.2 Operação com reatores adiabáticos

Em um primeiro momento, foi simulado a condição de reator adiabático para um de dimensões iguais ao do utilizado no caso de reator isotérmico. Contudo, conforme mostra a Figura 2, a temperatura da reação aumenta exponencialmente logo no início do reator até atingir um pico de 1035 °C , muito maior que a máxima admitida para o processo (450 °C), e esgotando completamente o oxigênio, reagente limitante.

Tal comportamento está associado à reação de *runaway*, desencadeada por um descontrole térmico o qual, em geral, ocorre em processos exotérmicos onde há um rápido aumento em tal condição de operação devido à incapacidade do sistema de dissipar o calor gerado, havendo assim uma elevação na taxa de reação, o que justifica o rápido consumo do oxigênio. Com a elevada temperatura, pode haver a vaporização de alguns componentes, o que acarreta no aumento da pressão, podendo ocasionar uma explosão caso esta se torne maior que a vazão (KUMMER, 2021).

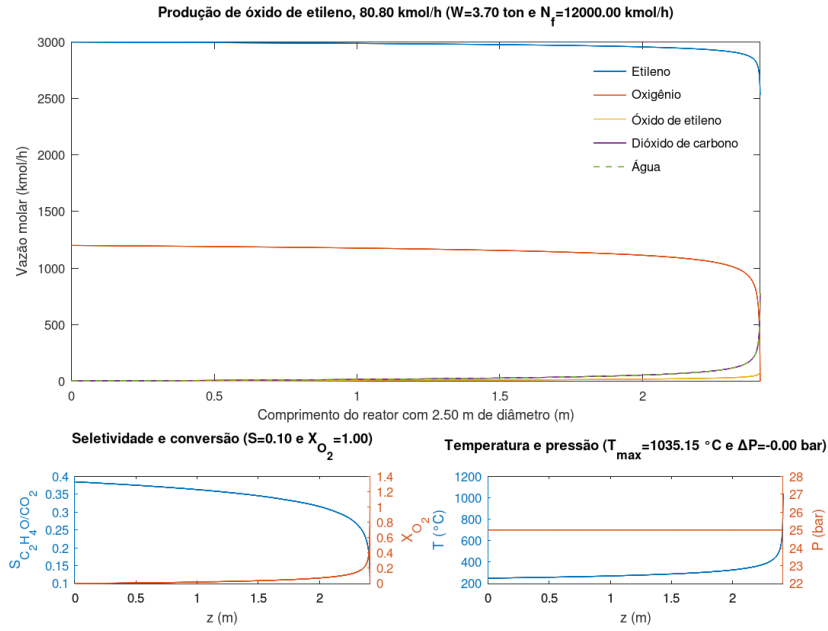


Figura 2: Fenômeno de *runaway* em reator adiabático de 2.5 m de diâmetro operando com temperatura de alimentação de $T = 250$ °C, pressão constante $P = 25$ bar, com vazão de alimentação de $N_f = 12000$ kmol/h de composição 25%/10%/65% para C_2H_4 , O_2 e N_2 .

Foi investigado então a relação entre o diâmetro do reator adiabático e a posição onde ocorreria *runaway*. Percebe-se, através da Figura 3 que quanto maior o diâmetro, mais próximo do início do reator ocorreria tal fenômeno. Para as condições adotadas nesse reator, observa-se que até um diâmetro de 1 m, a reação ocorre até o fim do reator. Dessa forma, ao se utilizar reatores adiabáticos, deve-se levar em consideração suas dimensões em razão da grande elevação de temperatura.

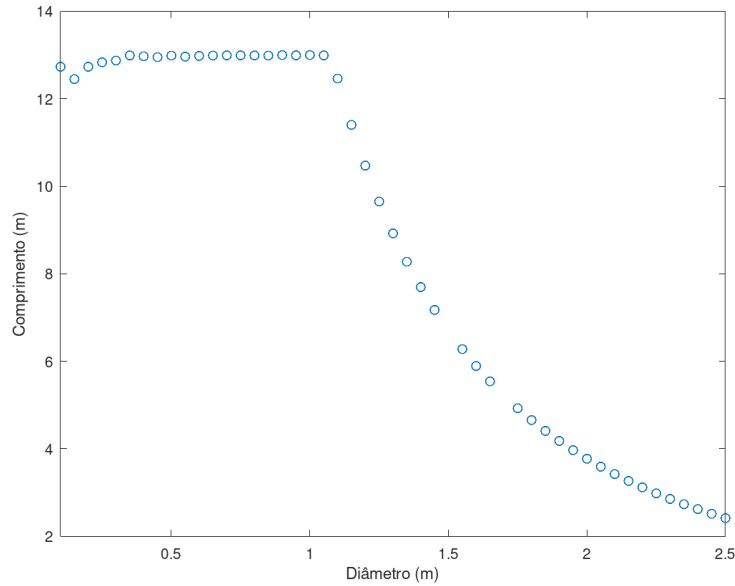


Figura 3: Posição no reator adiabático onde ocorre o fenômeno de *runaway* em função de seu diâmetro com uma alimentação em condições iguais ao do reator representado na Figura 2.

3.1.3 Operação com reatores adiabáticos com *intercooling*

Conforme discutido anteriormente, o aumento da temperatura de um reator impacta todo o processo reacional, podendo afetar a seletividade do produto, conversão de equilíbrio, a vida útil do catalisador, dentre outros problemas (GREEN; PERRY, 2007).

Dentre as formas de obter maior controle sobre o calor gerado pelo sistema, tem-se a utilização de reatores adiabáticos com *intercooling*, o qual consiste em uma série de reatores com trocadores de calor entre eles. Assim, o primeiro reator opera até atingir valores próximos da sua taxa máxima e depois é resfriado. Seguindo para o segundo reator, este por sua vez também irá operar até valores próximos de sua temperatura máxima e esse processo se repete por sucessivos reatores e trocadores de calor, conforme se faça necessário para atingir a conversão desejada e, dessa forma, garantindo a dissipação do calor gerado (SCHMIDT,).

Para a análise do modo de operação utilizando reatores adiabáticos em série com *intercooling*, será considerado que o trocador de calor entre cada estágio resfria a corrente até a temperatura de alimentação escolhida, $T_f = 250$ °C. Atenção será dada às temperaturas máximas atingidas nos reatores individualmente, para que não alcancem o máximo assumido de 450 °C. Por questões de segurança operacional, será evitado que temperaturas cheguem a 400 °C. Como constatado na análise de um reator adiabático, necessita-se levar em consideração as dimensões do reator visando evitar o *runaway*. Devido a isso, foi feita uma análise de sensibilidade variando o comprimento — de 6.5 m a 9.5 m — e o diâmetro — de 0.50 m a 1.25 m — de cada um dos 10 reatores adiabáticos em série, tendo seu resultado apresentado na Figura 4.

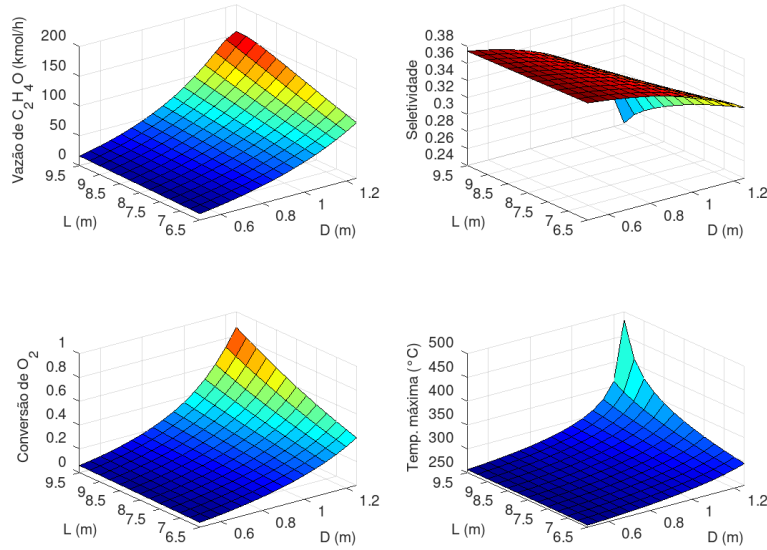


Figura 4: Análise de sensibilidade acerca da influência das dimensões dos reatores na produção de óxido de etileno, conversão de oxigênio, seletividade e temperatura máxima atingida.

Percebe-se que, à medida que ambas as dimensões aumentam, elevam-se a produção de óxido de etileno e a conversão mas diminui significativamente a seletividade. Essa relação é devido às temperaturas atingidas no interior dos reatores, que chegam a ultrapassar o limite estabelecido. Destaca-se que, mesmo com 10 reatores em série, não se atingiu a produção requerida de 200 kmol/h de óxido de etileno pois: ou a conversão de oxigênio é alta, mas a seletividade é baixa, como no caso em que $L = 9$ m e $D = 1.25$ m, exemplificado na Figura 5; ou a seletividade é relativamente alta, mas a conversão é baixa, como nas regiões compreendidas entre valores moderados destas dimensões.

Essa análise foi feita considerando todos os reatores com o mesmo tamanho, contudo, percebe-se que as temperaturas máximas atingidas em reatores subsequentes tendem a diminuir uma vez que a taxa de reação passa a decair devido ao consumo de reagente, conforme é visualizado na Figura 5. Dessa forma, um ajuste mais refinado seria adotar reatores com dimensões variáveis que controlassem melhor a temperatura em seu interior. Em análise posterior, tal abordagem será adotada abrangendo reatores de mesmo diâmetro, mas de comprimento variado.

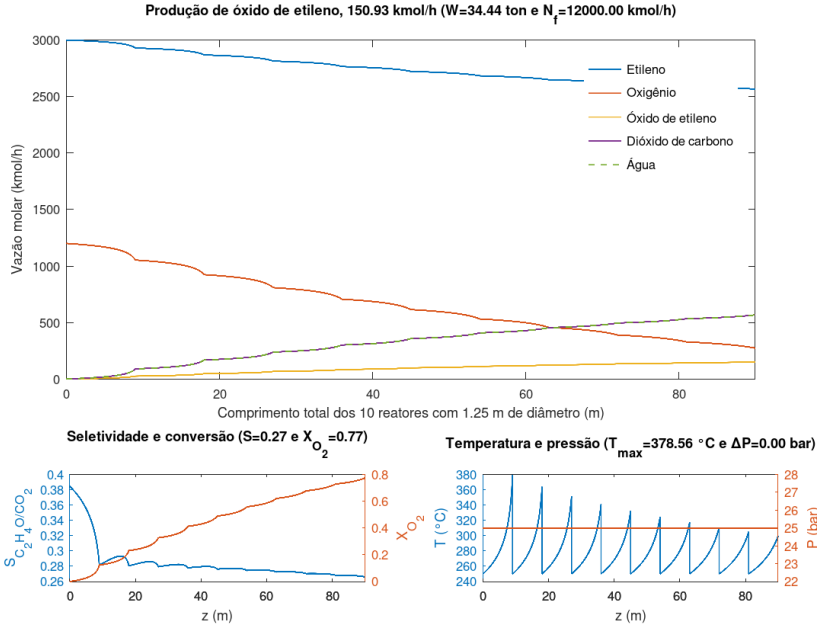


Figura 5: Gráficos pertinentes ao arranjo de 10 reatores em série ($L = 9$ m e $D = 1.25$ m) operando adiabaticamente, a pressão constante $P = 25$ bar, com vazão de alimentação a $T_f = 250$ °C de $N_f = 12000$ kmol/h e composição de 25%/10%/65% para C_2H_4 , O_2 e N_2 .

Nota-se que esse sistema de reatores adiabáticos com *intercooling* da Figura 5, apesar de ainda não refinado, produz 150.93 kmol/h de óxido de etileno, cerca de 70% da produção do com o arranjo de 6 reatores isotérmicos, necessitando 34.44 ton de catalisador, aproximadamente 70% menos que o sistema em comparação. Assim, demonstra-se a potencial escolha deste modo de operação.

3.1.4 Operação com reatores autotérmicos

Geralmente, em reatores plug flow autotérmicos, o principal fundamento é utilizar o calor liberado pela reação para aquecer a corrente de alimentação, com o intuito de atingir uma temperatura de entrada do reator com uma alta taxa de reação. Se a reação também for exotérmica, existe a possibilidade de diminuir o custo operacional do reator por integração de calor. O calor liberado devido à reação na região interna é utilizado para aquecer a alimentação na região externa. Assim, quando o reator está operando em estado estacionário, nenhum calor externo é necessário para pré-aquecer a alimentação. Durante a inicialização do reator, o calor externo deve ser fornecido para acender o reator (RAWLINGS; EKERDT, 2002). O conceito de um reator como um trocador de calor pode ser estendido para este tipo de reator, no qual os reagentes são pré-aquecidos no lado do invólucro com a reação ocorrendo nos tubos. Tais reatores podem ter problemas de controle e não são amplamente utilizados, principalmente porque se trata de uma reação muito exotérmica, ocasionando em um resfriamento não tão eficiente e também a depender do material utilizado. Uma abordagem comum é ter vários reatores adiabáticos com resfriamento entre os reatores (GREEN; PERRY, 2007).

Assumindo um valor de $U^\circ = 2271.3 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ para o reator, que é o valor máximo apresentado em Green e Perry (2007) para coeficiente globais de transferência de calor em trocadores de calor tubulares em que ambos os fluidos são vapores, obteve-se para o reator de diâmetro $D = 2.5 \text{ m}$ operando nas mesmas condições que o isotérico da Figura 1 o perfil de temperatura representado na Figura 6.

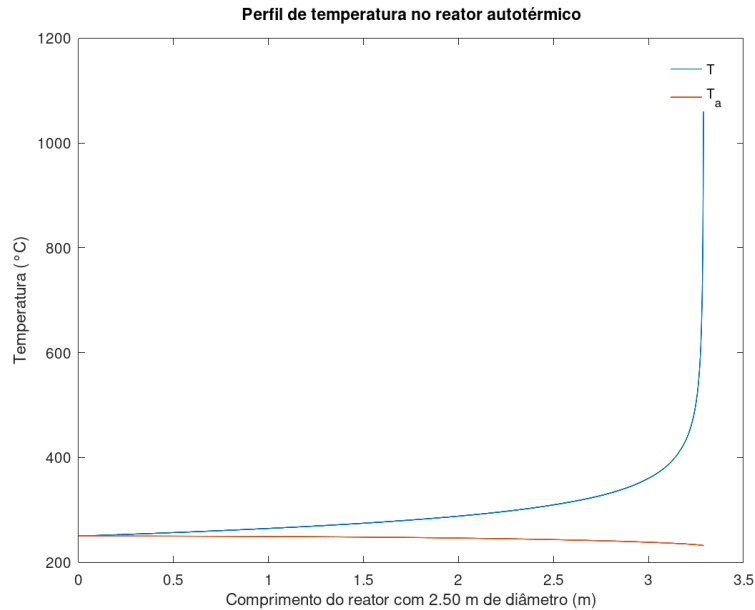


Figura 6: Perfil de temperatura no reator autotérmico.

Assim, para tal reator, não foi possível operar de forma segura com as condições necessárias para atingir a produtividade desejada, uma vez que ocorre o processo de *runaway* conforme mostra a Figura 6. Isso se dá devido ao fato de ser uma reação muito exotérmica e a troca térmica proporcionada pelo trocador de calor presente neste tipo de reator conforme discutido anteriormente, não foi suficiente para absorver toda essa energia. Tendo em vista que os parâmetros aplicados não foram satisfatórios para esse tipo de operação, outras análises precisariam ser feitas para obter melhores resultados, como selecionar um material e um valor de U° que seja mais apropriados para obter um maior controle do processo.

3.2 Reavaliação do modo operacional

Conforme discutido nos tópicos anteriores, o modo operacional mais promissor para a otimização do sistema reacional de produção de óxido de etileno foi o sistema de reatores adiabáticos em série com *intercooling*. Todavia, ao se retomar o sistema de reatores da Figura 5 e ajustar o comprimento de cada um para que temperaturas não ultrapassem 400°C e respeitem o comprimento máximo, atingiu-se 0.98 de conversão de oxigênio, mas não se alcançou a produção desejada de óxido de etileno usando vazão de alimentação de 12000 kmol/h (Figura 7). Dessa forma, para análise da

temperatura de alimentação, assumir-se-á uma vazão de 15000 kmol/h, a qual poderá ser reduzida quando forem considerados a queda de pressão e os efeitos dos catalisadores comerciais em análise posterior.

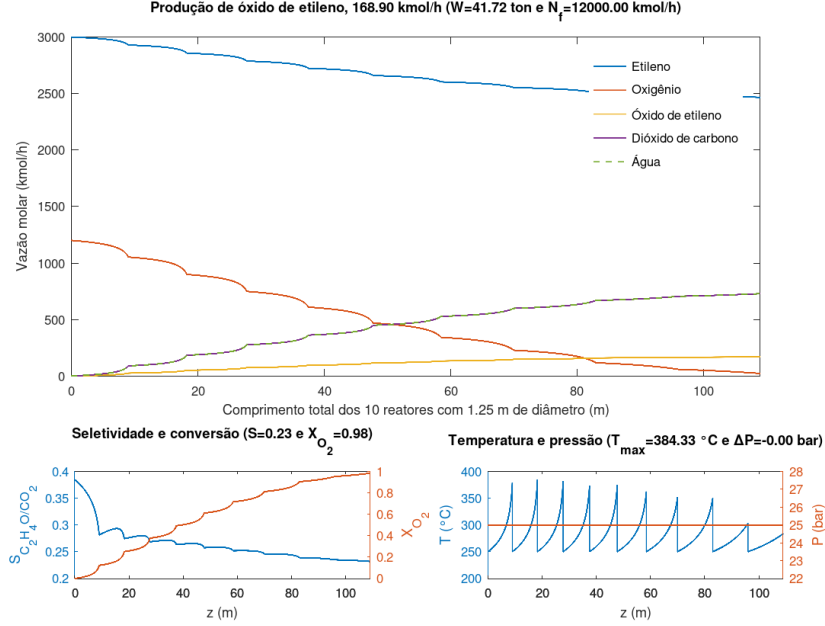


Figura 7: Gráficos pertinentes ao arranjo de 10 reatores em série ($L = [9, 9.25, 9.5, 9.75, 10.25, 10.75, 11.5, 13, 13, 13]$ m e $D = 1.25$ m) operando adiabaticamente, a pressão constante $P = 25$ bar, com vazão de alimentação a $T_f = 250$ °C de $N_f = 12000$ kmol/h e composição de 25%/10%/65% para C_2H_4 , O_2 e N_2 .

Assim, neste momento, será avaliada a temperatura da corrente de alimentação a partir de parâmetros como a seletividade e a massa de catalisador, bem como o volume do reator. Buscará manter as temperaturas máximas atingidas em cada reator dentro da faixa de 350 °C e 400 °C pois: haverá uma margem até a temperatura limite de 450 °C, quando ocorre desativação do catalisador e inicia-se o fenômeno de *runaway*; a seletividade não toma valores menores de quando atingida a temperatura limite de 450 °C (vide Figura 4). As simulações intentaram atingir a melhor condição de tais parâmetros variando a temperatura de alimentação entre 200 °C e 300 °C, com passos de 25 °C. O diâmetro, o comprimento, assim como o arranjo dos reatores estarão sujeitos a alteração a fim de comportar as temperaturas máximas atingidas, as quais se situarão próximas a 350 °C ou 400 °C. Os resultados destas simulação encontram-se sumarizados na Tabela 3.

Caso	T_f , °C	$T_{\text{máx}} (\approx)$, °C	n_L	n_R	D , m	\bar{L} , m	W , ton	$N_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}$, kmol/h	S	X_{O_2}
1	200	350	2	6	2.00	11.17	131.33	210.88	0.31	0.74
2	200	400	2	5	2.00	11.50	112.71	204.92	0.29	0.78
3	225	350	2	7	1.75	6.57	69.02	204.10	0.28	0.81
4	225	400	2	6	1.75	6.79	61.15	200.76	0.26	0.84
5	250	350	1	9	1.50	8.58	42.58	202.13	0.25	0.87
6	250	400	1	8	1.50	9.28	40.92	203.12	0.23	0.95
7	275	350	1	13	1.25	6.42	31.95	204.16	0.22	0.99
8	275	400	1	10	1.25	7.10	27.17	194.78	0.21	0.99
9	300	350	1	20	1.00	4.61	22.58	194.81	0.21	1.00
10	300	400	1	12	1.00	5.52	16.21	182.30	0.20	0.98

Tabela 3: Resultado obtido das simulações de arranjos de reatores adiabáticos com *intercooling* variando a temperatura de entrada (de 200 °C a 300 °C) e a temperatura máxima atingida em cada reator (próximo de 350 °C ou de 400 °C).

T_f é a temperatura de alimentação, $T_{\text{máx}}$ é a temperatura máxima atingida em cada reator aproximadamente, n_C é o número de linhas idênticas em paralelo em que a vazão de alimentação é dividida igualmente, n_R é o número de reatores em cada linha, assim, o total de reatores empregados passa a ser $n_L \times n_R$, D é o diâmetro de cada reator, \bar{L} é o comprimento médio dos reatores, W é a massa total de catalisador utilizada, $N_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}$ é a vazão total de óxido de etileno, S é a seletividade e X_{O_2} é a conversão de oxigênio.

Como esperado, nota-se que o aumento da temperatura de alimentação resulta na diminuição da massa de catalisador, mas também da seletividade, no momento em que a produção de óxido de etileno é aproximadamente 200 kmol/h. Percebe-se que, para uma mesma temperatura de alimentação, n_R , W e S diminuem com o aumento da faixa de temperatura máxima atingida, enquanto \bar{L} e X_{O_2} aumentam.

Observa-se a necessidade de separar em duas linhas nas simulações de temperaturas de alimentação inferiores (200 °C e 225 °C) devido ao fato de não atingirem a temperatura máxima estipulada antes do comprimento máximo de 13 m — como observado na Equação 2, a diminuição da vazão aumenta o gradiente espacial de temperatura. Assim como foi necessário diminuir gradualmente o diâmetro dos reatores à medida que as temperaturas de entrada aumentavam, visto que o fenômeno de *runaway* ocorria mais próximo do início do reator, necessitando de um número maior de reatores e, consequentemente, trocadores de calor entre os estágios.

Analisando a Tabela 3, percebe-se que de 250 °C para 300 °C há uma diminuição de cerca de 20 ton de catalisador, acompanhada de um decréscimo de 3.5% da seletividade. Já entre 250 °C e 275 °C, tais valores assumem aproximadamente 10 ton de catalisador a menos e um decréscimo de 2.5% na seletividade. Quando $T_f = 300$ °C, é atingida a conversão máxima sem ser produzido a quantidade desejada de óxido de etileno e quando $T_f = 270$ °C, a produção é atingida mas com conversão próxima a 100%.

Já se compararmos os resultados para 200 °C e 250 °C, nota-se que a massa de catalisador diminui aproximadamente 80 ton junto à queda de 6 pontos percentuais na seletividade. Entre 225 °C e 250 °C, tais valores passam a ser 25 ton e 3%. Destaca-se a necessidade de se utilizar mais reatores em duas linhas com diâmetros e comprimento próximos ao máximo disponível para a fabricação dos reatores.

Dessa forma, opta-se por manter a temperatura de alimentação em 250 °C visto que possui uma seletividade intermediária e, de tal modo, não necessitando aumentar cerca de 200% da massa de

catalisador atual para que a seletividade se eleve em 6 pontos percentuais. Além disso, nessa análise ainda não se leva em conta o efeito do catalisador, em que o fator de efetividade η é menor que a unidade, fazendo com que a taxa de reação diminua e, assim, mais catalisador seja necessário. Justifica-se não elevar a temperatura para 300 °C ou 275 °C, visto que o decréscimo de massa de catalisador com o aumento de T_f passa a não ser tão elevado como quando ocorre a temperaturas menores, tendo ainda uma diminuição considerável na seletividade.

Já em relação à temperatura máxima atingida, escolhe-se mantê-la em aproximadamente 350 °C uma vez que, comparando com 400 °C, a diminuição de massa de catalisador é relativamente pequena frente à redução da seletividade, contudo, sendo necessário aumentar em um o número de reatores. Nota-se que, neste caso, não foi convertido totalmente o oxigênio ($X_{O_2} = 0.87$), havendo a possibilidade em se retornar para a vazão de alimentação inicial de 12000 kmol/h como originalmente. O perfil de produção, de temperatura, de conversão e de seletividade para o caso selecionado (caso 5) encontram-se dispostos na Figura 8 e os dados de cada corrente na Tabela 4.

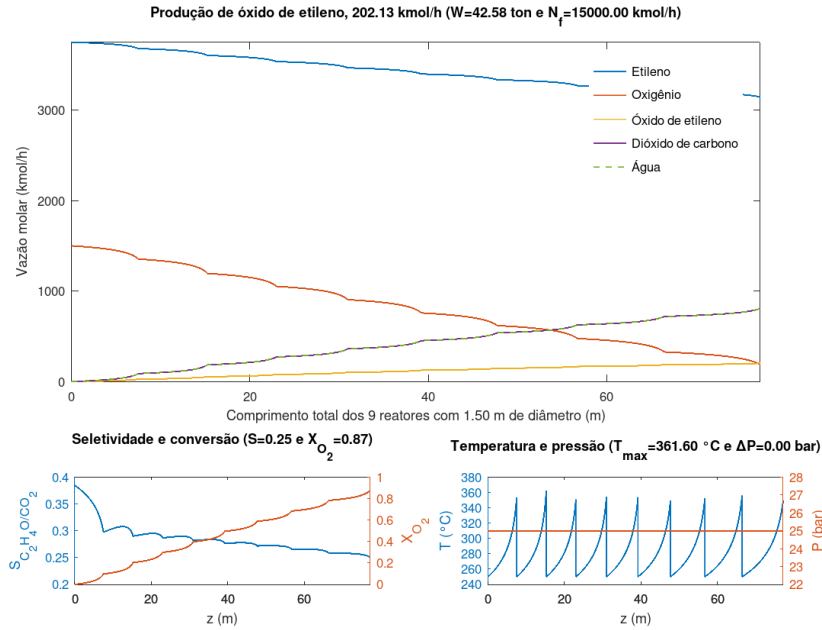


Figura 8: Gráficos pertinentes ao arranjo do caso 5, selecionado nesta etapa.

Propriedade	R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5	R. 6	R. 7	R. 8	R. 9
Vazão de C ₂ H ₄ , kmol/h	3679.19	3603.36	3535.61	3466.44	3398.50	3334.40	3269.71	3204.24	3144.67
Vazão de O ₂ , kmol/h	1353.55	1194.57	1052.08	904.85	758.53	618.97	475.71	327.48	189.34
Vazão de C ₂ H ₄ O, kmol/h	26.39	53.80	78.10	102.21	125.22	146.31	166.63	185.91	202.13
Vazão de CO ₂ , kmol/h	88.83	185.69	272.58	362.70	452.57	538.58	627.31	719.71	806.40
Vazão de H ₂ O, kmol/h	88.83	185.69	272.58	362.70	452.57	538.58	627.31	719.71	806.40
Vazão de N ₂ , kmol/h	9750.00	9750.00	9750.00	9750.00	9750.00	9750.00	9750.00	9750.00	9750.00
Temperatura de saída, °C	352.87	361.60	350.42	353.84	353.38	348.90	351.69	355.42	348.77
Conversão de C ₂ H ₄	0.02	0.04	0.06	0.08	0.09	0.11	0.13	0.15	0.16
Conversão de O ₂	0.10	0.20	0.30	0.40	0.49	0.59	0.68	0.78	0.87
Seletividade	0.30	0.29	0.29	0.28	0.28	0.27	0.27	0.26	0.25
Comprimento, m	7.50	7.75	7.75	8.00	8.25	8.50	9.00	9.75	10.75
Massa de cat., ton	4.13	4.27	4.27	4.41	4.55	4.69	4.96	5.37	5.92

Tabela 4: Corrente de saída de cada reator relativo ao arranjo do caso 5.

4 Operação considerando os efeitos do catalisador e a perda de carga

Para a última análise até a proposição do arranjo de reatores para a produção de óxido de etileno a partir da oxidação do etileno, será considerada a queda de pressão por meio da correlação de *Ergun* (Equação 3) e o efeito de cada catalisador comercial disponível (A e B). Neste momento, será considerada a taxa de reação observada usando os catalisadores comerciais, como é mostrada nos testes catalíticos presentes nos anexos do projeto. A partir deles, é possível obter o fator de efetividade e determinar a real taxa de reação a partir da teórica para cada reação (Reação 1 e Reação 2), determinada por Lafarga *et al.* (2000), utilizada nos testes até então.

Para o catalisador A, o fator de efetividade foi de 0.5957 para a Reação 1 e 0.8034 para a Reação 2. Já o catalisador B apresentou fator de efetividade de 0.6950 e de 0.4946 para as reações 1 e 2, respectivamente. De antemão, pode-se concluir que se demandará mais massa de catalisador, em uma quantidade maior de reatores ou de maiores dimensões, do que a obtida até então, visto que a taxa de reação real será menor. A princípio, analisando os valores de fatores de efetividade para cada reação de cada catalisador, observa-se que o catalisador B tenderá a fornecer maior seletividade que o A, uma vez que $\eta_{1,B} > \eta_{2,B}$ e $\eta_{1,A} < \eta_{2,A}$.

A partir dos parâmetros fixados nas análises anteriores — $T_f = 250$ °C, $T_{\max} \approx 350$ °C, $N_f = 15000$ kmol/h, composição de alimentação de 25%/10%/65% para C₂H₄, O₂ e N₂ — foram feitas algumas simulações alterando quantidade de linhas paralelas, número de reatores por linha, diâmetro e comprimento de reatores para cada catalisador e, assim, destacaram-se os casos 11, 12 e 13 apresentados na Tabela 5.

Caso	Cat.	N_f , kmol/h	ΔP , bar	n_L	n_R	D , m	\bar{L} , m	W , ton	$N_{C_2H_4O}$, kmol/h	S	X_{O_2}
11	A	15000	-1.32	5	10	1.25	3.29	62.90	162.56	0.18	0.98
12	A	15000	-3.12	4	8	1.15	4.30	44.54	137.25	0.19	0.77
13	B	15000	-1.76	4	6	1.25	5.58	51.27	203.16	0.37	0.61
14	B	12000	-2.05	4	8	1.15	5.43	56.21	200.83	0.36	0.78

Tabela 5: Resultado obtido das simulações de arranjos de reatores adiabáticos com *intercooling* considerando a perda de carga e os efeitos dos catalisadores comerciais.

Constata-se, primeiramente, que a queda de pressão fez com que fosse necessária a criação de novas linhas paralelas a fim de que a vazão de entrada em cada reator fosse dividida e a pressão na saída da série de reatores não fosse menor que 22 bar, como requerido no projeto. As dimensões dos reatores passaram a ser menores que aquelas do caso 5 (Tabela 3), cujas condições são as mesmas, porém, não considerando o efeito dos catalisadores e a queda de pressão.

Percebe-se, a partir dos casos 11 e 12, que o catalisador A não foi capaz de atingir a produção de óxido de etileno requerida quando com uma vazão de alimentação de 15000 kmol/h. No caso 1, apesar da grande quantidade de reatores e do quase esgotamento do reagente limitante, a produção foi de 162.56 kmol/h. Neste caso, a pressão na saída foi maior que 22 bar devido ao arranjo dos reatores. Já no caso 12, interrompeu-se a análise quando a queda de pressão ultrapassou 3 bar, atingindo uma conversão de 77%, e sendo utilizado um número de reatores inferior ao anterior. Em ambos os casos, a seletividade foi muito baixa, cerca de 18.5%, sendo inferior ao caso 5 (25%). Dessa forma, para a vazão de alimentação de 15000 kmol/h o catalisador A mostrou-se inadequado para a produção de 200 kmol/h de óxido de etileno.

Cenário distinto se apresenta quando se utiliza o catalisador B. O caso 13 foi simulado nas mesmas condições que o 11, tendo apenas o arranjo e as dimensões dos reatores alteradas para ajustar a queda de pressão e as temperaturas máximas atingidas em seu interior. Respeitando todas as condições propostas e exigidas, foi possível alcançar a produção mínima necessária com uma seletividade de 37% e uma massa de catalisador B de 62.90 ton, ambos maiores que as do caso 5, mas já esperados na discussão do início desta seção.

Como a conversão de oxigênio foi de apenas 61%, decidiu-se retomar a vazão de entrada original, 12000 kmol/h, e simular mais um caso: 14. Necessitou-se acrescentar mais dois reatores em série em cada uma das 4 linhas, sendo necessária uma massa de 56.21 ton de catalisador. A seletividade sofreu um leve decréscimo (de 37% para 36%), porém, conseguiu-se elevar a conversão de oxigênio para 78%. Devido à diminuição da vazão de entrada com o respectivo aumento de conversão, em que a seletividade e a massa de catalisador não sofrem demasiada alteração, opta-se por selecionar o caso 14 como aquele a ser utilizado para produção de óxido de etileno. Os perfis de produção, seletividade, conversão, temperatura e pressão para o caso 14 estão apresentados na Figura 9.

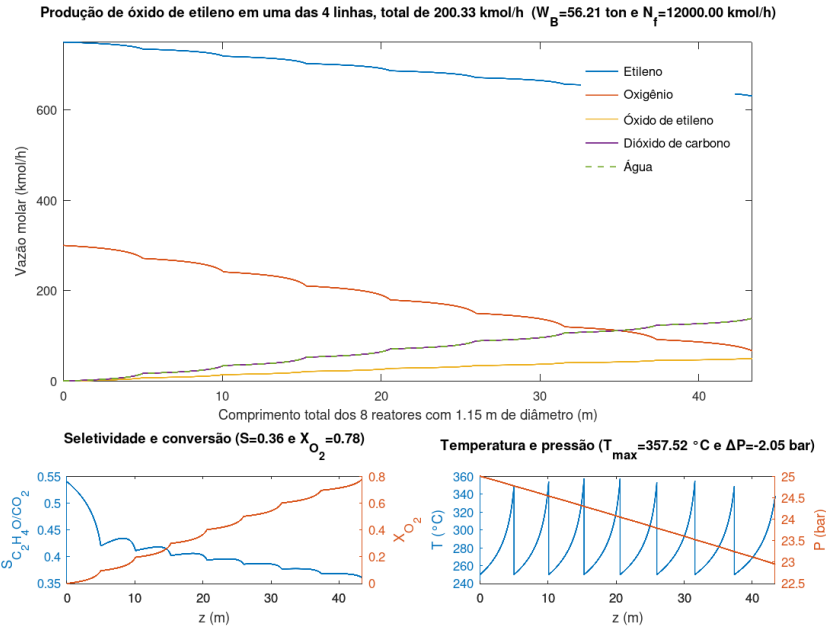


Figura 9: Gráficos pertinentes ao arranjo do caso 14, selecionado neste projeto.

Conforme discutido anteriormente, o catalisador escolhido para ser utilizado é fornecido pela empresa A, o qual tem um custo de US\$125/kg. Sendo assim, para suprir a demanda do processo estudado (56.21 toneladas), serão gastos um total de US\$7,026,250. A mesma análise não precisou ser feita para o catalisador fornecido pela empresa A, uma vez que a possibilidade de uso deste foi descartada por não atender às necessidades conforme já abordado anteriormente.

5 Resumo da proposta de sistema reacional

Como já mencionado, a proposta do sistema reacional capaz de produzir 200 kmol/h de óxido de etileno é aquela do caso 14 (Tabela 5) com perfis apresentados na Figura 9. A seguir, estão listadas as principais características de tal sistema:

Modo de operação: Reatores adiabáticos em série com *intercooling*.

Arranjo e quantidade de reatores: Será utilizado um conjunto de 8 reatores em série, em que cada conjunto é replicado em 4 linhas idênticas, totalizando em 32 reatores.

Dimensões dos reatores: Todos os reatores possuem 1.15 m de diâmetro e seus comprimentos são apresentados na Tabela 6.

Quantidade de catalisador: No total, serão utilizados 54.21 toneladas do catalisador comercial da empresa B.

Corrente de alimentação: A alimentação total dessas quatro linhas é de 12000 kmol/h com temperatura e pressão de entrada de 250 °C e 25 bar, respectivamente. A composição de tal corrente é de 25%/10%/65% para C₂H₄, O₂ e N₂.

Correntes de saída de cada reator: As propriedades das correntes de saída de cada reator em uma das 4 linhas idênticas são apresentadas na Tabela 6.

Propriedade	R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5	R. 6	R. 7	R. 8
Vazão de C ₂ H ₄ , kmol/h	734.57	718.64	702.39	686.46	671.36	656.39	642.54	630.56
Vazão de O ₂ , kmol/h	271.32	241.31	210.25	179.37	149.75	119.81	91.66	66.87
Vazão de C ₂ H ₄ O, kmol/h	7.04	14.15	21.23	28.00	34.26	40.26	45.62	50.08
Vazão de CO ₂ , kmol/h	16.77	34.41	52.76	71.08	88.75	106.70	123.69	138.72
Vazão de H ₂ O, kmol/h	16.77	34.41	52.76	71.08	88.75	106.70	123.69	138.72
Vazão de N ₂ , kmol/h	1950.00	1950.00	1950.00	1950.00	1950.00	1950.00	1950.00	1950.00
Temperatura na saída, °C	349.05	353.78	357.52	357.13	353.15	354.49	348.71	337.47
Pressão na saída, bar	24.77	24.54	24.29	24.05	23.79	23.52	23.24	22.95
Conversão de C ₂ H ₄	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.16
Conversão de O ₂	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.69	0.78
Seletividade	0.42	0.41	0.40	0.39	0.39	0.38	0.37	0.36
Comprimento, m	5.00	5.10	5.20	5.30	5.40	5.60	5.80	6.00
Volume do reator, m ³	5.19	5.29	5.40	5.50	5.60	5.81	6.02	6.23
Massa de catalisador, ton	1.62	1.65	1.68	1.72	1.75	1.81	1.88	1.94

Tabela 6: Corrente de saída de cada reator em cada uma das 4 linhas relativo ao arranjo do caso 14, proposto como sistema reacional.

A corrente de saída dos reatores opera a uma pressão de 22.95 bar e a uma temperatura de 337.47 °C. Contudo, necessita-se entregar a 45 °C. Para seu resfriamento, pode-se utilizar a própria corrente de entrada dos reatores e, assim, aquecê-la antes de entrar no sistema reacional. Considerando que a corrente de entrada venha de seu armazenamento, a 25 bar e à temperatura de 25 °C, é possível aquecê-la até 250 °C ao trocar energia com a corrente de saída dos reatores, que está a 337.47 °C. Considerando o calor específico da entrada igual ao da alimentação, a temperatura da corrente de saída após o trocador de calor será de:

$$12000 \cdot C_p \cdot (250 - 25) = 11899.8 \cdot C_p \cdot (337.47 - T)$$

$$T \approx 110 \text{ °C}$$

Dessa forma, aquece-se a corrente de entrada e resfria-se a de saída até 110 °C, pode ter sua temperatura reduzida até 45 °C usando água de resfriamento, por exemplo.

Referências

GREEN, Don W.; PERRY, Robert H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8. ed. New York: McGraw-Hill, 2007. ISBN 0-07-142294-3.

KUMMER, Alex. **Development and application of thermal runaway criteria**. Tese (Doutorado) — Pannon Egyetem, 2021.

LAFARGA, David; AL-JUAIED, Mohammed A.; BONDY, Christina M.; VARMA, Arvind. Ethylene Epoxidation on Ag-Cs/ α -Al₂O₃ Catalyst: Experimental Results and Strategy for Kinetic Parameter Determination. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 7, p. 2148–2156, jul 2000. ISSN 0888-5885. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie990939x>.

RAWLINGS, James B.; EKERDT, John G. **Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals**. [S.l.]: Nob Hill Publishing, 2002. ISBN 0-615-11884-4.

REBSDAT, Siegfried; MAYER, Dieter. **Ethylene Oxide**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2001. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a10_117.

SCHMIDT, L. D. **The Engineering Of Chemical Reactions**. OXFORD UNIVERSITY PRESS. ISBN 0-19-510588-5. Disponível em: <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=3e6f35c60b8845f2ff1e55bfc743a829>.

APÊNDICE I - Códigos em Octave

As simulações para análise das melhores condições e arranjo de reatores para este trabalho foram desenvolvidas através de códigos (*m-files*) no GNU Octave, versão 5.2.0. Abaixo, estes foram dispostos:

pbr.m é o código principal onde são informados os parâmetros para a simulação numérica (intervalo de integração, condições iniciais) e onde são chamadas outras funções como a geração de gráficos.

```
1  %Preparação do Octave
2  clear all, close all, clc, clf
3
4  %Parâmetros globais
5  parametros
6
7  global D Ac Ttype Tvartype Ptype cateffect cattype Njf
8
9  %Parâmetros de entrada
10 Ttype = 'variavel'; %'constante', 'variavel'
11 Tvartype = 'adiabatico'; %'isotermico', 'adiabatico', 'autotermico'
12 Ptype = 'variavel'; %'constante', 'variavel'
13 cateffect = 'sim'; %'sim', 'nao'
14 cattype = 'B'; %'A', 'B'
15
16 L = [13]; %m
17 D = 1.15; %m
18 nC = 4;
19 NF = 12000; %kmol/h
20
21 %Parâmetros calculados
22 nR = length(L);
23 Ac = pi*(D^2)/4; %m^2
24 ratio = L/D;
25
26 %Intervalo de integração
27 VR = Ac*L; %m^3
28 h = 0.01; %m^3
29
30 %Condições iniciais
31 yjf = [0.25 0.10 0 0 0 0.65];
32 Nf = NF*(1000/3600)/nC; %mol/s
33 Njf = yjf*Nf; %mol/s
34 Tf = 250+273.15; %K
35 Pf = 25*100000; %Pa
36 Taf = Tf;
37 IC = [Njf Tf Pf Taf]';
38
39 %Eventos
40 function [value, isterminal, direction] = myevents(x,y)
41     value = y(2);
42     isterminal = 1;
43     direction = 0;
44 endfunction
45 options = odeset('Events', @myevents);
46
47 %Solver
```

```

48 tic
49 xout = 0; yout = zeros(1,length(IC));
50 for i = 1:nR;
51     int{i}= [0:h:VR(i)];
52     [x y] = ode45(@edos,int{i},IC,options);
53     xR{i} = real(x); yR{i} = real(y);
54     IC = [y(end,1:6) Tf y(end,8) Taf];
55     xout = [xout' xout(end)+xR{i}']';
56     yout = [yout' yR{i}']';
57
58     id(i) = i;
59     Vout(i) = xR{i}(end); %m^3
60     Nout(i,1:6) = yR{i}(end,1:6); %mol/s
61     Tin(i) = yR{i}(1,7); %K
62     Tout(i) = yR{i}(end,7); %K
63     Pout(i) = yR{i}(end,8); %Pa
64     Taout(i) = yR{i}(end,9); %K
65     Xout(i,1:2) = (Njf(1:2)-Nout(i,1:2))./(Njf(1:2));
66     Sout(i) = Nout(i,3)./Nout(i,4);
67 endfor
68 xout(1) = []; yout(1,:) = [];
69 toc
70
71 %Imprimir
72 PBR = [Nout*3.6 Tin'-273.15 Tout'-273.15 Pout'*1E-5 Xout Sout' L' ratio' Vout' rhoB*Vout'*1E-6]';
73 NEO = nC*PBR(end,3);
74 W = nC*sum(PBR(:,end));
75
76 %Valores de saída
77 V = xout; %m^3
78 Nj = yout(:,1:6); %mol/s
79 T = yout(:,7)-273.15; %°C
80 P = yout(:,8)/100000; %bar
81 Ta = yout(:,9)-273.15; %°C
82
83 %Gráficos
84 z = V/Ac; %m
85 nj = Nj*(3600/1000); %kmol/h
86 X = (Njf-Nj)./(Njf);
87 S = Nj(2:end,3)./Nj(2:end,4);
88
89 Lstr = '['; for i=1:nR Lstr = sprintf('%s%.2f-',Lstr,L(i)); endfor; Lstr(1) = []; Lstr(end) = [];
90 name = sprintf('yE-%.2f_yO-%.2f_yI-%.2f_Tf-%.2f_Pf-%.2f_Nf-%.2f_L-%s_D-%.2f_nR-%d_nC-%d_T-%s-%s_P-%s_Cat-%s-%s',yjf(1),yjf
91
92 save(sprintf('%s.mat',name))
93 dlmwrite(sprintf('PBR_%s',name),PBR,'delimiter',' & ','newline','\n','precision', '%.2f')
94 dlmwrite(sprintf('PBR'),PBR,'delimiter','\t','newline','\n','precision', '%.2f')
95
96 graficos_latex
97 graficos_octave
98 graficos_autotermico
99
100 clc
101
102 PBR
103 Tmax = PBR(8,:)
104 disp(sprintf('Massa total de catalisador: %.2f ton.',W))
105 disp(sprintf('Produção total de óxido de etileno: %.2f kmol/h.',NEO))

```

```

106
107 clf, close all

```

`parametros.m` é o código destinado a dados termodinâmicos e físicos, necessários para o cálculo de entalpia, entropia, calor específico (dados provenientes do NIST), massa molar e viscosidade dinâmica (dados provenientes do Perry), parâmetros cinéticos e parâmetros do catalisador.

```

1  global cNIST cPerry nu A Ea R KE n eB rhop dp rhoB eta U
2
3  %DADOS TERMODINÂMICOS E TERMOFÍSICOS
4
5  %Dados provenientes do NIST para o cálculo de Cp, H e S
6  %
7  %      A      B      C      D      E      F      G
8  cNIST = [ -6.38788 184.4019 -112.9718 28.49593 0.31554 48.17332 163.1568; %C2H4
9           31.32234 -20.23531 57.86644 -36.50624 -0.007374 -8.903471 246.7945; %O2
10          -23.25802 275.6997 -188.9729 51.0335 0.38693 -55.09156 142.7777; %C2H4O
11          24.99735 55.18696 -33.69137 7.948387 -0.136638 -403.6075 228.2431; %CO2
12          30.092 6.832514 6.793435 -2.53448 0.082139 -250.881 223.3967; %H2O
13          28.98641 1.853978 -9.647459 16.63537 0.000117 -8.671914 226.4168]; %N2
14
15 %Dados provenientes do Perry para a massa molar e a viscosidade dinâmica
16 %
17 %      Mj      C1      C2      C3      C4
18 cPerry = [28.05316 2.0789E-6 0.4163 352.7 0; %C2H4
19           31.9988 1.1010E-6 0.5634 96.3 0; %O2
20           44.05256 4.3403E-8 0.94806 0 0; %C2H4O
21           44.0095 2.1480E-6 0.46 290 0; %CO2
22           18.01528 1.7096E-8 1.1146 0 0; %H2O
23           28.0134 6.5592E-7 0.6081 54.714 0]; %N2
24
25 %PARÂMETROS CINÉTICOS
26 %
27 %      C2H4      O2      C2H4O      CO2      H2O      N2
28 nu = [ -1 -0.5      1      0      0      0; %Adimensional
29        -1 -3      0      2      2      0];
30
31 A = [1.33E2 1.80E3]; %mol/g.s.bar^(1+n)
32 Ea = [60.7E3 73.2E3]; %J/mol
33 R = 8.3145; %J/mol.K ou Pa.m^3/mol.K
34 KE = [6.50 4.33]; %bar^(-1)
35 n = [0.58 0.30];
36
37 %PARÂMETROS DO CATALISADOR
38
39 eB = 0.60;
40 rhop = 780; %kg/m^3
41 esf = [1 0.8]; %Adimensional
42 dp = esf.*[2 3]/100; %m
43 rhoB = (1-eB)*rhop*1000; %g/m^3
44 eta = [0.5957 0.8034 0.6950 0.4946]; %Adimensional
45 cost = [95 125]; %US$/kg
46 U = 2271.3; %J/m^2.s.K

```

`edos.m` é o código que contém a identificação de variáveis, equações auxiliares e por fim, as equações diferenciais para cada caso: temperatura variável ou constante, reator autotérmico ou adiabático, pressão constante ou variável.

```

1 function dydx = edos(x,y)
2     %Parâmetros globais
3     global cNIST cPerry nu A Ea R KE n eB rhop dp rhoB eta U
4     global D Ac Ttype Tvartype Ptype cateffect cattype Njf
5
6     %Identificação de variáveis
7     NE = y(1); NO = y(2); NEO = y(3); %mol/s; mol/s; mol/s
8     NC = y(4); NW = y(5); NI = y(6); %mol/s; mol/s; mol/s
9     T = y(7); P = y(8); Ta = y(9); %K; Pa; K
10    Nj = y(1:6); %mol/s
11
12    %Equações auxiliares
13    switch cattype
14        case('A')
15            catid = 1;
16        case('B')
17            catid = 2;
18    endswitch
19    switch cateffect
20        case('sim')
21            Eta = eta(catid,:); %Adimensional
22        case('nao')
23            Eta = 1; %Adimensional
24    endswitch
25    N = sum(Nj); %mol/s
26    yj = Nj/N; %Adimensional
27    PE = yj(1)*(P/100000); %bar
28    PO = yj(2)*(P/100000); %bar
29    k = A.*exp(-Ea/(R*T)); %mol/g.s.bar^(1+n)
30    rW = Eta.*k.*PE.*(PO.^n)./((1+KE.*PE).^2); %mol/g.s
31    r = rhoB*rW; %mol/m^3.s
32    Rj = nu.*r'; %mol/m^3.s
33    c = P/(R*T); %mol/m^3
34    Q = N/c; %m^3/s
35
36    %EDOs
37    dNj = Rj'; %mol/m^3.s
38    switch Ttype
39        case('constante')
40            dTa = 0; %K/m^3
41            dT = 0; %K/m^3
42        case('variavel')
43            [Cpj,Hj,Sj] = nist(T,cNIST); %J/mol.K, kJ/mol, J/mol.K
44            DelH = nu.*Hj*1000; %J/mol
45            Nj_Cpj = sum(Nj.*Cpj); %J/K.s
46            switch Tvartype
47                case('adiabatico')
48                    q = 0; %J/m^3.s
49                    dTa = 0; %K/m^3
50                case('autotermico')
51                    [Cpja,Hja,Sja] = nist(Ta,cNIST); %J/mol.K, kJ/mol, J/mol.K
52                    Njf_Cpja = sum(Njf'.*Cpja); %J/K.s
53                    Rr = D/2; %m
54                    q = (2/Rr)*U*(Ta-T); %J/m^3.s
55                    dTa = q/Njf_Cpja; %K/m^3
56            endswitch
57    dT = (-sum(DelH.*r')+q)/Nj_Cpj; %K/m^3

```

```

58     endswitch
59     switch Ptype
60         case('constante')
61             dP = 0; %Pa/m^3
62         case('variavel')
63             Dp = dp(catid);
64             [Mj,muj] = perry(T,cPerry); %g/mol, Pa.s
65             M = sum(yj.*Mj); %g/mol
66             mu = sum(muj.*yj.*sqrt(Mj))/sum(yj.*sqrt(Mj)); %Pa.s
67             # mu = wilke(yj,muj,Mj); %Pa.s
68             rho = (P/(R*T))*(M/1000); %kg/m^3
69             dP = -(1-eB)/(Dp*eB^3)*(Q/(Ac^2))*(150*(1-eB)*mu/Dp+(7/4)*rho*Q/Ac); %Pa/m^3
70     endswitch
71
72     %Vetor de saída
73     dydx = [dNj dT dP dTa]';
74 endfunction

```

nist.m é o código que contém cálculos destinados aos parâmetros termodinâmicos de acordo com valores estipulados por NIST.

```

1 function [Cp,H,S] = nist(T,coef)
2     T = reshape(T,length(T),1);
3     t = T/1000;
4     um = ones(length(T),1);
5     zero = zeros(length(T),1);
6     tcp = [ um t t.^2 t.^3 1./(t.^2) zero zero]';
7     th = [ t t.^2/2 t.^3/3 t.^4/4 -1./t um zero]';
8     ts = [log(t) t t.^2/2 t.^3/3 -1./(2*t.^2) zero um]';
9     Cp = coef*tcp; %J/mol.K
10    H = coef*th; %kJ/mol
11    S = coef*ts; %J/mol.K
12 endfunction

```

perry.m é o código que contém cálculos destinados às massas molares e viscosidades dinâmicas de acordo com Green e Perry (2007).

```

1 function [M,Mu] = perry(T,coef)
2     T = reshape(T,length(T),1);
3     C = coef(:,2:columns(coef));
4     C1 = C(:,1); C2 = C(:,2);
5     C3 = C(:,3); C4 = C(:,4);
6     um = ones(length(T),1);
7     for i = 1:rows(C)
8         Mu(:,i) = (C1(i).*T.^C2(i))./(um+C3(i)./(T+C4(i)./(T.^2)));
9     endfor
10    M = coef(:,1); %g/mol
11    Mu = Mu'; %Pa.s
12 endfunction

```

graficos_octave.m é o código que considera os efeitos de catalisador para a temperatura, pressão, seletividade, conversão e dimensões do reator.

```

1 clf
2 fig1 = figure(1);
3 subplot(3,2,1:4)

```



```

4 plot(z,nj(:,1:4),'linewidth',1), hold on
5 plot(z,nj(:,5),'--','linewidth',1)
6 legend('Etileno','Oxigênio','Óxido de etileno','Dióxido de carbono','Água');
7 legend boxoff
8 axis([0 max(z) 0 max(nj(1))])
9 if nC == 1
10     if cateffect == 'sim'
11         title(sprintf('Produção de óxido de etileno, %.2f kmol/h (W_%.2f ton e N_f=%.2f kmol/h)',NEO,cattype,W,NF))
12     else
13         title(sprintf('Produção de óxido de etileno, %.2f kmol/h (W=%.2f ton e N_f=%.2f kmol/h)',NEO,W,NF))
14     endif
15 else
16     if cateffect == 'sim'
17         title(sprintf('Produção de óxido de etileno em uma das %d linhas, total de %.2f kmol/h (W_%.2f ton e N_f=%.2f kmol/h)',nR,cattype,W,NF))
18     else
19         title(sprintf('Produção de óxido de etileno em uma das %d linhas, total de %.2f kmol/h (W=%.2f ton e N_f=%.2f kmol/h)',nR,W,NF))
20     endif
21 endif
22 if nR == 1
23     xlabel(sprintf('Comprimento do reator com %.2f m de diâmetro (m)',D))
24 else
25     xlabel(sprintf('Comprimento total dos %d reatores com %.2f m de diâmetro (m)',nR,D))
26 endif
27 ylabel('Vazão molar (kmol/h)')
28 subplot(3,2,5)
29 [ax,h1,h2] = plotyy(z(2:end),S,z,X(:,2));
30 set(h1,'linewidth',1)
31 set(h2,'linewidth',1)
32 axis([0 max(z)])
33 xlabel('z (m)')
34 ylabel(ax(1),'S_{C_2H_4O/CO_2}')
35 ylabel(ax(2),'X_{O_2}')
36 title(sprintf('Seletividade e conversão (S=%.2f e X_{O_2}=%.2f)',S(end),X(end,2)))
37 subplot(3,2,6)
38 [ax,h1,h2] = plotyy(z,T,z,P);
39 set(h1,'linewidth',1)
40 set(h2,'linewidth',1)
41 axis([0 max(z)])
42 xlabel('z (m)')
43 ylabel(ax(1),'T (°C)')
44 ylabel(ax(2),'P (bar)')
45 title(sprintf('Temperatura e pressão (T_{max}=%.2f °C e \Delta P=%.2f bar)',max(T),P(end)-P(1)))
46 print -F:10 -svgconvert -dpdfcrop fig_gr_multiplot_octave
47 print -F:8 -png fig_gr_multiplot_octave
48 print(fig1,sprintf('fig_gr_%s.png',name),'-F:8')
49 print -F:8 -dsvg fig_gr_multiplot_octave
50 hold off

```

graficos_autotermico.m é o código que, caso o reator seja autotérmico, gera seus gráficos de perfil de temperatura.

```

1 if Tvartype == 'autotermico'
2     fig2 = figure(2);
3     plot(z,T,'linewidth',1,z,Ta,'linewidth',1)
4     title('Perfil de temperatura no reator autotérmico')
5     legend('$T$', '$T_a$')
6     legend boxoff

```

```

7     ylabel(sprintf('Temperatura ($~\\circ$C)'))
8     xlabel(sprintf('Comprimento do reator com %.2f~m de diâmetro (m)',D))
9     print(fig2,sprintf('fig_gr_AUTOTERMICO_%s.tex',name),'-dpdflatexstandalone');
10    system(sprintf('pdflatex fig_gr_AUTOTERMICO_%s.tex',name));
11    system('rm *.aux *.log *.tex *-inc.pdf');
12    hold off
13    fig2 = figure(2);
14    plot(z,T,'linewidth',1,z,Ta,'linewidth',1)
15    title('Perfil de temperatura no reator autotérmico')
16    legend('T','T_a')
17    legend boxoff
18    ylabel(sprintf('Temperatura (°C)'))
19    xlabel(sprintf('Comprimento do reator com %.2f m de diâmetro (m)',D))
20    print(fig2,sprintf('fig_gr_AUTOTERMICO_%s.png',name));
21    hold off
22    endif

```

seletividade.m é o código que realizou a análise de sensibilidade.

```

1    clear all, close all, clc, clf
2
3    X1 = [0.5:0.05:1.25];
4    X2 = [6.5:0.25:9.5];
5    nX1 = length(X1);
6    nX2 = length(X2);
7
8    count = 1;
9    tic
10   for it1 = 1:nX1
11       for it2 = 1:nX2
12           disp(sprintf('%d de %d: X1(%d-%d) = %.2f, X2(%d-%d) = %.2f',count,nX1*nX2,it1,nX1,X1(it1),it2,nX2,X2(it2)))
13           pbr
14           YY{it1,it2} = PBR;
15           clear PBR
16           count++;
17       endfor
18   endfor
19   toc
20   clear it1 it2 count
21
22   for it1 = 1:nX1
23       for it2 = 1:nX2
24           Y1(it1,it2) = YY{it1,it2}(3,end);
25           Y2(it1,it2) = YY{it1,it2}(12,end);
26           Y3(it1,it2) = YY{it1,it2}(11,end);
27           Y4(it1,it2) = sum(YY{it1,it2}(16,:));
28           Y5(it1,it2) = max(YY{it1,it2}(8,:));
29           Y6(it1,it2) = YY{it1,it2}(15,end);
30       endfor
31   endfor
32
33   [XX1,XX2] = meshgrid(X1,X2);
34
35   name_X{1} = 'D (m)';
36   name_X{2} = 'L (m)';
37   name_Y{1} = 'Vazão de C_2H_4O (kmol/h)';
38   name_Y{2} = 'Seletividade';

```

```

39 name_Y{3} = 'Conversão de O2';
40 name_Y{4} = 'Temp. máxima (°C)';
41 Yplot{1} = Y1;
42 Yplot{2} = Y2;
43 Yplot{3} = Y3;
44 Yplot{4} = Y5;
45 fig_S1 = figure(1);
46 for it = 1:4
47     subplot(2,2,it)
48     surf(XX1,XX2,Yplot{it})
49     colormap(jet)
50     axis([X1(1) X1(end) X2(1) X2(end)])
51     xlabel(name_X{1})
52     ylabel(name_X{2})
53     zlabel(name_Y{it})
54 endfor
55 print -dpng -F:10 fig_gr_sensibilidade
56 hold off
57
58 print(fig_S1,'fig_gr_sensibilidade','-dpdflatexstandalone','-F:10');
59 system('pdflatex fig_gr_sensibilidade');
60 system('rm *.aux *.log *.tex *-inc.pdf');
61
62 # Legenda
63 # 1 - Vazão molar de Etileno
64 # 2 - Vazão molar de Oxigênio
65 # 3 - Vazão molar de Óxido de Etileno
66 # 4 - Vazão molar de Dióxido de Carbono
67 # 5 - Vazão molar de Água
68 # 6 - Vazão molar de Nitrogênio
69 # 7 - Temperatura na entrada do reator
70 # 8 - Temperatura na saída do reator
71 # 9 - Pressão na saída do reator
72 # 10 - Conversão de Etileno
73 # 11 - Conversão de Oxigênio
74 # 12 - Seletividade
75 # 13 - Comprimento do reator
76 # 14 - Razão entre comprimento e diâmetro
77 # 15 - Volume do reator
78 # 16 - Massa de catalisador no reator

```