



# **SÍNTESE DE SISTEMAS DE REATORES**

Cíntia Chagas de Oliveira

Monografia em Engenharia Química

Orientadores:

Prof. Caetano Moraes, Ph.D

Prof. Carlos Augusto G. Perlingeiro, D.Sc.

Novembro de 2011

# SÍNTESE DE SISTEMAS DE REATORES

*Cíntia Chagas de Oliveira*

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

---

Alexandre de Castro Leiras Gomes, D.Sc.

---

Ana Mehl, D.Sc.

---

José Manuel Gonzales Tubio Perez, M.Sc.

Orientado por:

---

Caetano Moraes, Ph.D

---

Carlos Augusto G. Perlingeiro, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Novembro de 2011

De Oliveira, Cíntia Chagas.

Síntese de Sistemas de Reatores / Cintia Chagas de Oliveira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.

x, 55p.; il.

Monografia – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011

Orientadores: Caetano Moraes e Carlos Augusto G. Perlingeiro.

1. Síntese de reatores. 2. Rede de reatores. 3. Metodologia Heurística Evolutiva. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 3. Caetano Moraes, Carlos Augusto G. Perlingeiro. I. Síntese de Sistemas de Reatores.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho:

A Deus por ter me oferecido a oportunidade de viver e evoluir a cada dia.  
E a minha família pelo apoio e carinho oferecidos em todo momento de minha vida e  
principalmente neste.

## **CITAÇÃO**

"A sabedoria não é um produto da escolaridade, mas da tentativa ao longo de uma vida para obtê-la." Albert Einstein.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por ter me dado forças e iluminando meu caminho para que pudesse concluir mais uma etapa da minha vida;

Aos meus pais Carlos e Neuza, por todo amor e dedicação que sempre tiveram comigo. Pelos momentos em que estiveram ao meu lado, me apoiando e me fazendo acreditar que nada é impossível, pessoas que sigo como exemplo;

Ao meu irmão pelo carinho e cuidado que sempre teve comigo. Por todos os conselhos e pela confiança em mim depositada meu imenso agradecimento;

Aos amigos que fiz durante o curso, pela verdadeira amizade que construímos em particular aqueles que estavam sempre ao meu lado;

Ao Prof. Caetano Moraes, orientador, pela credibilidade, conhecimento, persistência, tempo disponibilizado e compreensão que me proporcionou;

Em especial ao Prof. Carlos Augusto G. Perlingeiro, orientador, pela idéia, disposição, apoio, paciência, tempo disponibilizado, persistência, auxílio junto aos programas computacionais e ensinamentos oferecidos;

A todos que contribuíram direta e indiretamente na realização deste trabalho.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

## **SÍNTESE DE SISTEMAS DE REATORES**

Cíntia Chagas de Oliveira

Novembro, 2011

Orientadores: Prof. Caetano Moraes, Ph.D.

Prof. Carlos Augusto G. Perlingeiro, D.Sc.

### **Resumo:**

Esta Monografia tem, como propósito, apresentar a Síntese de Sistemas de Reatores com o enfoque da Engenharia de Processos, bastante distinto do conhecido enfoque da área de Cinética e Reatores. Inicialmente, o leitor é familiarizado com aquela área através de conceitos e métodos e de um resumo da bibliografia pertinente. Em seguida, para um conjunto limitado de configurações formadas por reatores tubulares e de mistura, é ilustrado o emprego do Método Evolutivo na busca da configuração ótima. O tema foi enriquecido com a apresentação do espaço completo das configurações, evidenciando a vizinhança estrutural das mesmas, vital para a execução do Método. Para fins de comparação, todas as configurações foram otimizadas. O critério adotado, compatível com a Engenharia de Processos, foi o lucro máximo, distinto dos critérios de tempo espacial, conversão e volume tradicionalmente adotados. A configuração inicial é de grande importância para a eficiência do Método, costumando-se utilizar a que é gerada pelo Método Heurístico, como no caso presente. Neste trabalho, as regras heurísticas tradicionais constantes da literatura especializada, foram substituídas por uma única heurística: adotar a configuração cujas características comportamentais mais se aproximam daquelas exibidas pela reação a ser processada. Para um conjunto limitado de reações e para o mesmo conjunto anterior de configurações, essas características foram compiladas e quantificadas, aprimorando o método originalmente proposto por **Dos Santos [10]**. O método se mostrou capaz de apontar uma configuração próxima da ótima (lucro máximo), bem como as suas

configurações mais próximas em termos dessas características. Este método pode ser aprimorado com a inclusão de aspectos de natureza econômica às características de natureza estritamente física.



# ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Motivação e Objetivo.....	1
1.2 Organização do Texto.....	1
1.3 Engenharia de Processos.....	2
1.3.1 Enumeração das Rotas Químicas .....	4
1.3.2 Síntese.....	4
1.3.3 Análise .....	5
1.3.4 Otimização .....	5
1.4 Métodos de Projeto.....	6
CAPITULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1 – Método Heurístico .....	9
2.2 Método da Superestrutura .....	12
2.3 Método da Técnica Geométrica ( <i>Attainable Region- AR</i> ).....	14
2.4 Metodologias Híbridas.....	15
CAPÍTULO 3 - SÍNTESE DE SISTEMAS DE REATORES .....	17
3.1 – Características Comportamentais .....	18
3.2 – Representação e Classificação das Reações.....	21
3.3 Classificação das Configurações .....	24
3.4 Procedimentos Heurístico e Evolutivo baseados nas Características de Reações e Sistemas .....	37
3.4.1. Procedimento Heurístico .....	39
3.4.2 Procedimento Evolutivo .....	40
3.5 Método Evolutivo Convencional.....	41

3.6 Síntese dos Resultados.....	45
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	47
4.1 Conclusão .....	47
4.2 Sugestões para Trabalhos Futuros .....	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49
ANEXO 1 .....	51
ANEXO 2.....	53

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### **1.1 Motivação e Objetivo**

Processos químicos são projetados para produzir, economicamente, um produto de interesse industrial a partir de matérias primas, previamente identificadas, através de uma sequência de etapas de processamento. Estas etapas são classificadas como de natureza física, química e também de processamento. As etapas físicas se fazem necessárias para colocar as matérias primas em condições de reagir no interior do equipamento próprio, o reator.

Ao iniciar o projeto, o engenheiro químico se depara com o problema da escolha do sistema em que deverá ser conduzida a reação. Em princípio, o problema não é trivial porque existem diferentes tipos de reatores e estes podem ser combinados formando diferentes configurações, o que constitui um problema combinatório complexo.

O assunto é abordado por diversos autores, como **Levenspiel [1]** e **Schmal [2]**, utilizando a linguagem e a nomenclatura tradicionais da área de Reatores e Cinética.

Esta Monografia se propõe a tratar do mesmo tema sob o enfoque da Engenharia de Processos, utilizando a linguagem e a nomenclatura próprias da área e a estrutura preconizada por **Perlingeiro [3]**, que possibilitam uma integração mais direta com as demais áreas da Engenharia Química no decorrer do projeto.

### **1.2 Organização do Texto**

O capítulo de introdução trata do tema Síntese de Sistema de Reatores no âmbito da “Engenharia de Processos”, apresentando alguns conceitos básicos sobre Sistemas e sobre Inteligência Artificial importantes para uma representação visual do problema de projeto e para o estabelecimento de uma sistemática para a sua resolução.

No capítulo seguinte, é apresentada uma Revisão Bibliográfica objetivando demonstrar a evolução do tema ao longo dos anos. Neste capítulo são descritos os

diferentes métodos desenvolvidos para a resolução de problemas específicos sobre sistemas de reatores vinculados a um projeto, seja na definição de um processo durante a fase de projeto, seja no aprimoramento de um processo em operação ou como objeto de pesquisa visando a um projeto futuro.

No Capítulo 3 são apresentados os métodos adotados neste trabalho para a busca da solução ótima, através da “Síntese de Sistemas de Reatores”, de um sistema, constituído por diferentes reatores químicos, destinado a processar uma reação, ou conjunto de reações, responsáveis pela obtenção de um produto desejado, levando-se em consideração, não só parâmetros de operação, como também, parâmetros econômicos do sistema. Ao final, são apresentados os resultados obtidos e uma análise dos mesmos.

No Capítulo 4 são apresentadas as conclusões, bem como, as sugestões para trabalhos futuros referentes à “Síntese de Sistemas de Reatores” sob o enfoque dado pela Engenharia de Processos.

### **1.3 Engenharia de Processos**

A Engenharia Química é o ramo da Engenharia dedicado ao projeto, à construção e à operação dos processos químicos de produção. Nesses processos, três elementos são importantes: a rota química, os equipamentos e a estrutura, esta representada por um fluxograma.

Durante muitos anos, a prática e o ensino da Engenharia Química se concentravam na operação e dimensionamento dos equipamentos. Pouca atenção era dada à estrutura dos processos, por falta de ferramentas apropriadas.

No início da década de 1960, surgiram os primeiros trabalhos voltados ao estudo da estrutura e da formação dos fluxogramas de processo. Almejava-se, com isso, alcançar um novo patamar no aperfeiçoamento dos processos, criando novas concepções através de alterações nas suas estruturas. Isso se tornou possível com o resgate e aplicação do conceito de sistema à Engenharia.

Sistema é um conjunto de elementos interdependentes, executores de funções simples, reunidos para a execução de uma função complexa. Trata-se de um conceito abrangente que se aplica aos mais diversos campos de atividade.

Os sistemas são formados por elementos e conexões, que podem ser concretos (tangíveis) ou abstratos (intangíveis). São dotados de uma finalidade, que tanto pode ser atribuída ou simplesmente constatada pelo homem. Sistemas podem ser, então, classificados quanto à natureza dos seus elementos e das suas conexões e quanto à finalidade. O quadro 1 apresenta alguns exemplos (**Perlingeiro [3]**).

*Quadro 1: Tipos de Sistema quanto à Finalidade e à Natureza (Perlingeiro [3])*

<b>SISTEMAS</b>		
<b>FINALIDADE</b>	<b>NATUREZA DOS ELEMENTOS E DAS CONEXÕES</b>	
	<b>Concreta (tangível)</b>	<b>Abstrata (intangível)</b>
Atribuída pelo Homem	Processo Químico	Sistemas Econômicos
Constatada pelo Homem	Corpo Humano	Eco-sistemas

O processo químico pode ser considerado um sistema cujos elementos são os equipamentos, as conexões são as correntes e a finalidade é a transformação de uma matéria prima num produto de interesse comercial de forma econômica, segura, limpa e em escala industrial.

À medida em que os sistemas foram se tornando mais complexos, foi aumentando a necessidade de compreendê-los melhor. Surgiu, então, a Engenharia de Sistemas, que passou a estudar como os elementos de um sistema interagem uma vez colocados em contato uns com os outros. Para tanto, foram desenvolvidas técnicas inovadoras e confiáveis, baseadas em Inteligência Artificial, que hoje permitem a construção e a análise de sistemas altamente complexos nos diferentes campos da Engenharia.

Na Engenharia Química, esses avanços se refletiram no surgimento da Engenharia de Processos. Esta pode ser considerada uma especialização da Engenharia de Sistemas, aplicada aos processos químicos. Tanto assim que, internacionalmente, ela é conhecida como *Process Systems Engineering* (PSE).

A Engenharia de Processos coloca à disposição do engenheiro químico as ferramentas que permitem resolver, de maneira eficiente, o problema mais desafiante da Engenharia Química, que é o projeto de um processo. Quando um processo é muito simples, o seu projeto também é simples, demandando apenas conhecimentos básicos de Engenharia Química, além de intuição e experiência. Entretanto, quando o processo é complexo, o projeto se torna um problema complexo envolvendo um número elevado de equipamentos que, por sua vez, podem ser arranjados de diferentes maneiras. A complexidade do problema passa a demandar uma sistemática como a que é proporcionada pela Engenharia de Processos.

A sistematização do projeto começa pela organização das suas ações segundo as seguintes etapas:

- a) Enumeração das rotas químicas;
- b) Síntese: geração dos fluxogramas plausíveis para o processo;
- c) Análise: previsão e avaliação do desempenho de cada fluxograma

### **1.3.1 Enumeração das Rotas Químicas**

Muitas vezes o produto desejado pode advir de mais de uma matéria prima ou, de uma mesma matéria prima, por mais de um processo. Cada uma delas deve ser cogitada na etapa inicial do projeto. Esta é mais uma variável presente no problema de projeto.

### **1.3.2 Síntese**

A Síntese é a etapa criativa do projeto em que são gerados os fluxogramas plausíveis para cada rota química. Trata-se de um problema essencialmente combinatório: vários tipos de reatores, de separadores, de trocadores de calor e controladores podem ser escolhidos para uma mesma função, e eles podem ser interligados de diversas maneiras. Basta trocar um elemento ou uma corrente para se obter um processo diferente com um desempenho também diferente. O número de fluxogramas aumenta rapidamente com o número de equipamentos. Na Engenharia de Processos, este efeito é chamado de explosão combinatória.

### 1.3.3 Análise

A Análise é a etapa do projeto em que cada fluxograma é avaliado e comparado com os demais. A Análise começa pela identificação dos equipamentos e da estrutura do fluxograma. Ela prossegue com a previsão e a avaliação do seu desempenho.

A previsão é realizada com o auxílio de um modelo matemático. Partindo das especificações de projeto, são estimadas as principais dimensões dos equipamentos, as vazões de produto, de matérias primas, de utilidades e dos demais insumos.

A avaliação consiste em estimar a receita, os custos de produção e de investimento e o lucro proporcionado pelo processo. Os fluxogramas são comparados em termos deste lucro.

A Análise é de natureza numérica. Ela consiste, essencialmente, da resolução dos sistemas de equações do modelo matemático. Muitas vezes esses sistemas admitem uma infinidade de soluções física e economicamente plausíveis. Portanto, a Análise também é um problema com múltiplas soluções.

### 1.3.4 Otimização

Todo problema que admite mais de uma solução viável exige a busca da sua solução ótima, configurando-se como um problema de otimização. Constata-se, então, que **o projeto é um problema complexo de otimização**, que apresenta multiplicidade de soluções em **três níveis**: tecnológico, estrutural e paramétrico, a serem resolvidos simultaneamente. Uma forma de resolvê-lo é o seguinte:

(a) no nível **tecnológico**, enumeram-se as **rotas químicas** que podem dar origem ao produto.

(b) no nível **estrutural (Síntese)**, geram-se os fluxogramas capazes de concretizar cada rota química.

(c) no nível **paramétrico (Análise)**, buscam-se os valores das dimensões, das vazões e das condições operacionais que correspondem ao lucro máximo ou o custo mínimo de cada fluxograma.

A solução do problema de projeto é o fluxograma **ótimo**, aquele cujo desempenho ótimo é superior ao desempenho ótimo de qualquer outro fluxograma.

#### 1.4 Métodos de Projeto

Embora a meta do projeto seja o fluxograma ótimo, muitas vezes a complexidade do problema obriga o projetista a abrir mão da solução ótima em favor de outra, ainda de boa qualidade, porém obtida com menor esforço computacional e prazo razoável.

Nesse sentido, a Engenharia de Processos coloca diversos métodos de projeto à disposição do engenheiro químico, dos mais simples aos mais complexos, dos mais aproximados aos mais rigorosos.

Segue-se uma breve descrição de alguns desses métodos, que serão aplicados nesta Monografia a Sistemas de Reatores.

##### a) Busca Exaustiva

Este método consiste em gerar e analisar **todos os fluxogramas possíveis** para o processo. Desta forma, garante-se a obtenção do **fluxograma ótimo**. O método é fácil de se utilizar quando o processo é simples. No caso de processos complexos, é preciso seguir um dos métodos mais eficientes de busca difundidos na área.

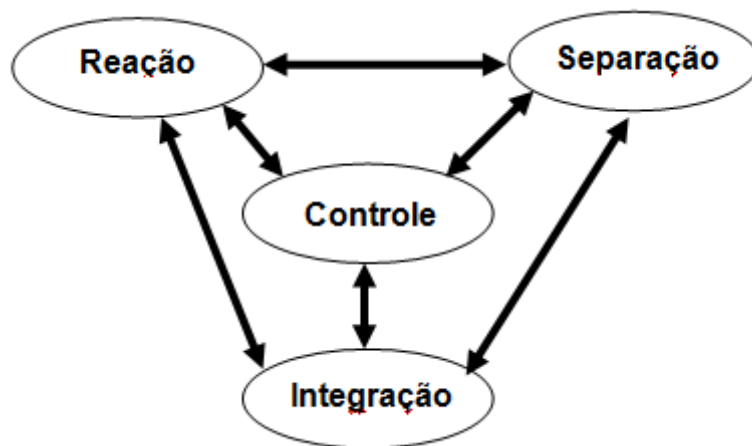
##### b) Método da Superestrutura

A **superestrutura** é um fluxograma formado por todos os equipamentos passíveis de utilização num processo, com todas as suas conexões. Assim sendo, qualquer fluxograma encontra-se abrigado na superestrutura. Através de técnicas de otimização, a **Síntese** e a **Análise** são executadas concomitantemente, resultando o **fluxograma ótimo** com os equipamentos definidos e dimensionados, as correntes definidas com as suas vazões, as condições operacionais estabelecidas e a lucratividade avaliada. A complexidade dos métodos matemáticos exigidos aumenta com a complexidade do processo.



### c) Projeto por Decomposição

Trata-se da aplicação de uma das recomendações da **Inteligência Artificial** para a resolução de problemas complexos: a sua **decomposição** em problemas mais simples. No caso em tela, a decomposição decorre da constatação de que a **tarefa do sistema processo químico** é composta por 4 **sub-tarefas** típicas: **reação, separação, integração material e energética e controle**. Essas sub-tarefas são executadas por 4 **sub-sistemas** formados por equipamentos especializados.



*Figura 1: Os Sub-Sistemas de um Processo Químico (Perlingeiro [3])*

De acordo com esta abordagem, o projeto do processo é executado sequencialmente, por subsistema, na ordem acima enunciada. O fluxograma obtido não é o ótimo porque o projeto de cada subsistema é executado sem levar em conta os subsequentes, que ainda não existem.

### d) Métodos Intuitivos

São métodos baseados em iniciativas tomadas intuitivamente diante de um problema complexo, com base apenas na inteligência e no raciocínio do projetista, sem o auxílio de qualquer ferramenta matemática. Os métodos intuitivos não conduzem necessariamente à solução ótima.

### **d.1) Método Heurístico**

Trata-se de um método de decisões sequenciais em que o fluxograma é montado equipamento-por-equipamento. A cada etapa, o projetista decide pelo equipamento seguinte que vai acrescentar. A sua decisão se baseia exclusivamente em regras empíricas consagradas pela experiência em projetos anteriores, sem qualquer base matemática. Elas são chamadas de **regras heurísticas**, termo que vem do grego e significa auxílio à invenção. Elas podem ser encontradas na literatura. A qualidade da solução, em termos de proximidade da ótima, depende da qualidade das regras heurísticas utilizadas.

Este tipo de procedimento tem como vantagem facilitar o processo de descoberta quando o número de alternativas possíveis ou de restrições ao processo for muito grande. Porém tem como desvantagem o fato de apresentar lacunas no conhecimento pré-existente, sendo possível descrever regras somente para as informações já disponíveis, alcançando um resultado final relativo e não absoluto.

### **d.2) Método Evolutivo**

Este método permite que se percorra seletivamente o espaço das soluções, a partir de um fluxograma inicial, passando por fluxogramas sucessivamente superiores. Para garantir a **evolução contínua** da solução, adota-se o conceito de fluxograma vizinho. Fluxograma vizinho é aquele que difere de outro apenas por um equipamento ou uma conexão. A cada etapa do procedimento são gerados e avaliados os vizinhos do fluxograma-base (o melhor até então encontrado). O melhor dos vizinhos é comparado com o base. Se for superior, ele é adotado como o base para a etapa seguinte. Se for inferior, o procedimento é encerrado e o base é indicado como a solução do problema. A eficiência do método, em termos de fluxogramas gerados, depende da qualidade do fluxograma inicial, recomendando-se adotar aquele que é gerado pelo método heurístico.

Os métodos aqui apresentados podem ser utilizados tanto no projeto do processo completo por uma abordagem global, como no projeto de cada um de seus subsistemas na abordagem sequencial. Nesta Monografia, eles serão aplicados ao projeto de sistemas de reatores.

## CAPITULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O início dos estudos documentados referentes à Síntese de Sistemas de Reatores datam a década de 60 onde alguns pesquisadores como **Carberry [4]** e **Jackson et al. [5]**, aplicaram técnicas de otimização e dimensionamento em reatores com reciclo e batelada através da utilização de modelos iterativos.

Os artigos sobre modelos empíricos para síntese de sistemas de reatores contornam o problema da complexidade dos cálculos pelo fato de adotarem sistemas flexíveis e de fácil resolução, no entanto, esta simplificação dificulta a criação de regras heurísticas para serem aplicadas em sistemas mais complexos.

Alguns artigos limitam-se ao estudo de uma única reação simples, enquanto outros se limitam a avaliar um único tipo de reator. Cada autor faz suas análises de forma independente, dificultando a comparação dos dados com os obtidos em outros estudos ligados ao tema

#### **2.1 – Método Heurístico**

Os fundamentos do método heurístico devem-se essencialmente ao trabalho desenvolvido por **Masso e Rudd [6]** que foram os primeiros pesquisadores a estabelecerem critérios de decisão em síntese de sistemas de reatores.

A evolução deste método foi impulsionada por **Levenspiel [1]**, que formulou, ainda que de forma embrionária, algumas regras baseadas em experimentos conduzidos em reatores ideais para o estudo de sistemas de reações múltiplas. Em seu trabalho Levenspiel, através da utilização de regras heurísticas, objetivou minimizar o volume total de um sistema reacional para uma reação simples ocorrendo em reatores de mistura, reatores tubulares e em sistemas constituídos pela combinação de ambos

Dando sequência ao trabalho de Levenspiel, **Douglas [7]** propôs um método baseado em uma hierarquia de decisões, de forma a sistematizar o processo de escolha de um sistema constituído por vários reatores. Esta hierarquia de decisões leva em

consideração os dados relativos às reações químicas, dados de entrada e saída relativos ao processo e dados relativos ao(s) tipo(s) de reatores e seus rearranjos, conforme apresentados no Quadro 2,3 e 4:

*Quadro 2: Informações relativas às reações (Douglas [7])*

- 1 – A estequiometria de todas as reações que ocorrem no reator;
- 2 – As faixas de temperaturas e pressões das reações;
- 3 – As fases do sistema de reação;
- 4 – Alguma informação sobre a distribuição de produtos versus conversão (e se possível versus temperatura do reator, razão molar entre reagentes e pressão);
- 5- Alguma informação sobre conversão versus velocidade espacial ou tempo de residência;
- 6 – Se algum catalisador for utilizado, alguma informação sobre o estado do catalisador (homogêneo, leito fixo, pó, etc.), taxa de desativação e alguma idéia sobre a regenerabilidade do catalisador como também o método de regeneração;

*Quadro 3: Informações relativas ao processo (Douglas [7])*

- 1- As correntes de alimentação devem ser purificadas antes de entrarem no processo?
- 2- Os sub-produtos reversíveis devem ser reciclados ou removidos?
- 3- Deve-se utilizar algum reciclo de gás e corrente de purga?
- 4- Pode-se deixar de remover e reciclar algum reagente?
- 5- Quantas correntes de produto existirão?
- 6- Quais são as variáveis de projeto associadas a “estrutura entrada-saida” e quais são os compromissos associados a estas variáveis?

Neste estudo, o autor visava obter melhor entendimento das interações entre o(s) reator(es) e os outros elementos do sistema, por isso, as informações relativas ao reator, constantes no Quadro 4, não são para um projeto detalhado do equipamento, pois, se deseja apenas uma estimativa simples do custo do reator. Sendo assim, o Quadro 4 não inclui informações detalhadas sobre a cinética das reações envolvidas, de modo que as informações preliminares sobre conversão versus velocidade espacial, obtidas experimentalmente, já seriam suficientes para os objetivos propostos. Obviamente, o conhecimento da cinética das reações proporciona uma melhor estimativa do custo do reator, mas, mesmo assim, a adoção de hipóteses simplificadoras é justificável.

*Quadro 4: Informações relativas ao(s) tipo(s) de reatores e seus rearranjos  
(Douglas[7])*

1. Quantos reatores são requeridos? Existe alguma separação entre estes reatores?
2. Quantos ciclos são requeridos?
3. Deve-se utilizar excesso de algum reagente na entrada do reator?
4. Deve-se utilizar algum compressor de gás? Quais são os custos?
5. Reator deve operar adiabaticamente, com aquecimento ou resfriamento direto, ou com algum diluente?
6. Deve-se deslocar o equilíbrio de alguma reação?
7. Quais são os custos associados ao reator?

O reconhecimento das interações dos reatores com o resto do processo representa uma mudança de paradigma com respeito ao projeto de reatores. Os textos tradicionais fundamentam o projeto ótimo de um reator na maximização do rendimento em função dos parâmetros operacionais (por exemplo, **Levenspiel [8]**), porém, o projeto que se baseie em uma hierarquia de decisões, inerente à síntese de processos, pode ter

como resultado uma operação ótima, do ponto de vista do processo como um todo, bastante diferente do resultado ótimo quando o reator é tratado de forma isolada. (**Douglas [5], Smith e Linnhoff [9]**).

Após um longo trabalho de pesquisa, **Dos Santos [10]** desenvolveu um procedimento heurístico capaz de estabelecer um relacionamento direto entre as reações e os reatores, obtendo sinergia entre os processos de maximização do rendimento e o de hierarquia de decisões. Este procedimento foi capaz de definir um sistema de reatores para uma determinada transformação química baseando-se em estimativas preliminares e utilizando os modelos de reatores ideais devido à magnitude de informações disponíveis sobre os mesmos.

O procedimento desenvolvido pelo autor está baseado no conhecimento de um conjunto de características (ex: grau de mistura, tempo de residência, entre outros), inerentes ao sistema, e que servem para definir tanto a reação em análise quanto os possíveis sistemas de reatores a serem utilizados, permitindo assim uma comparação direta entre os parâmetros ligados à reação e aqueles ligados aos reatores.

Ao mesmo tempo em que Dos Santos contribuía para o aprimoramento do método heurístico, outras técnicas de síntese estavam sendo estudadas.

Conforme mencionado por **Lakshmanan e Biegler [11]**, existem dois principais métodos avançados para a síntese de uma rede de reatores: otimização de superestrutura e técnica de região atingível (*Attainable Region Targeting*).

## **2.2 Método da Superestrutura**

O método da superestrutura, só passou a ser aplicado a partir da década de 1980, quando se torna possível a utilização de programas computacionais que permitem a análise de um número infinitamente maior de estruturas devido a não-linearidade dos sistemas.

Este método consiste na criação de uma superestrutura contendo um número pré-determinado de reatores e várias correntes os conectando. **Kokossis e Floudas [12]** propuseram uma metodologia na qual a superestrutura é composta de reatores de mistura e reatores tubulares, gerando um modelo de programação não-linear inteira

mista (MINLP – *Mixed Integer Non-Linear Programming*). **Kravanja e Grossmann [13]** também usaram este método em seus estudos e **Marcoulaki e Kokossis [14]** desenvolveram uma metodologia usando otimização estocástica para meta de desempenho de reatores químicos. **Schweiger e Floudas [15]** descreveram uma superestrutura composta de reatores de mistura e reatores de fluxo cruzado (CFRs – *Cross Flow Reactors*). A última pode ser usada para a modelagem de sistemas contendo vários reatores tubulares, sistemas de reatores de mistura máxima (MMRs – *Maximum Mixed Reactors*) e sistemas contendo reatores de fluxo segregado (SFRs - *Segregated Flow Reactors*). **Esposito e Floudas [16]** descreveram uma estratégia para otimizar uma superestrutura de rede de reatores usando um modelo de programação não linear (NLP – *Non-Linear Programming*) que divide a rede em sub-redes. A rede é composta por um reator de mistura e/ou um reator tubular PFR e/ou um reator de reciclo (RR – *Recycle Reactor*).

**Bikic e Glavic [17]** fundamentando-se no programa MINLP propuseram um procedimento para a síntese de reatores para regimes de reações complexas onde a otimização do sistema é obtida pela maximização da variável produtividade.

Uma inovação sobre esta metodologia ocorreu quando **Hillestad [18]** apresentou um método de síntese de sistemas de reatores solucionando pela primeira vez o problema de dimensionamento visando encontrar a sequência ótima e o tamanho dos reatores ideais em regimes isotérmicos, uma vez que com uma dada alimentação e um modelo cinético foi possível a determinação da estrutura ótima e da distribuição de carga.

Uma das limitações encontradas nesta metodologia, é que uma solução é tão abrangente quanto a sua superestrutura e, o aumento da abrangência do modelo tem um custo relacionado ao aumento da complexidade do mesmo. Para tentar contornar as limitações encontradas na superestrutura, o novo conceito de técnica geométrica (*Attainable region*) foi criado.

### 2.3 Método da Técnica Geométrica (*Attainable Region- AR*)

É uma técnica para síntese de sistemas de reatores proposta por **Glasser e Hildebrandt [19]** que se baseia na operação de vetores e nas equações de projeto do reator tubular e do reator de mistura, incluindo todas as possibilidades de rearranjo entre eles, no entanto, os exemplos utilizados são limitados a duas dimensões, isto é, para reações envolvendo somente dois componentes.

A técnica geométrica determina uma meta no índice de desempenho dos sistemas de reatores e independe dos tipos de reatores e de suas configurações.

A técnica da região acessível estudada por **Vieira et al [20]** se propõe a abordar o problema do ponto de vista geométrico, procurando identificar todas as possíveis saídas, para dada alimentação e cinética, mas não identifica a rede de reatores ótima que possibilite uma maior conversão.

A região acessível é definida por **Hildebrandt et al [21]** como o conjunto de todos os resultados possíveis para o sistema considerado, que pode ser alcançado usando a operação dos processos fundamentais dentro do sistema e que satisfaça todas as restrições a ele impostas. Isto significa que a região acessível, no caso de síntese de sistemas de reatores, é o conjunto de todas as concentrações possíveis de saída de dois reagentes que podem ser obtidas em um sistema de reator operando em regime permanente a partir de uma alimentação dada.

**Balakrishna e Biegler [22]** propuseram um modelo de vazão segregada para conseguirem uma formulação de programação linear (LP – *Linear Programming*) para o modelo de rede envolvendo reatores isotérmicos. Os mesmos autores [20] desenvolveram uma estratégia para síntese ótima de sistema de reatores não isotérmicos.

Seguindo esta linha de estudos, **Biegler e Lakshmanan [23]** propuseram uma abordagem híbrida usando tanto o método de otimização por superestrutura quanto o método da técnica geométrica para superar o problema da dimensionalidade que poucas vezes havia sido abordado. O sistema é composto por reatores de mistura, reatores tubulares e reatores de linha diferencial (DSRs – *Differential Sidestream Reactors*) e pode ser extrapolado para sistemas com mais de duas dimensões. **Kauchali et al [24]** propuseram um modelo usando programação linear para otimizarem um sistema de reatores com duas dimensões. Por fim, **Bedenika et al [25]**, propuseram um método



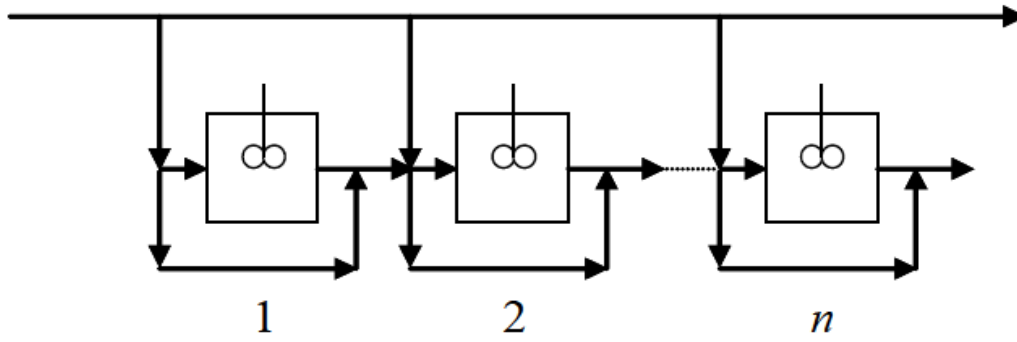
para síntese de sistema de reatores baseado em critérios econômicos ao invés de tecnológicos.

## 2.4 Metodologias Híbridas

Outros trabalhos apresentaram métodos alternativos. **Pahor et al [ 26 ]** descreveram um método que combina aspectos de ambas os métodos apresentados resultando em modelo MINLP para sistema de reatores. **Burri et al [27]** desenvolveram o método IDEAS (Espaço-Estado Dimensional Infinito – *Infinite Dimensional State-Space*), que evoluiu a partir do método da técnica de região atingível. Este método gera um modelo por programação linear para sistemas de reatores e também foi aplicado às redes de reatores não-ideais (**Zhou; Manousiouthakis [28]**), bem como, redes de reatores de mistura e reatores tubulares com fluidos de densidade variável (**Zhou; Manousiouthakis [29]**).

Embora o método de técnica de região atingível tenha duas vantagens importantes sobre o método da superestrutura, que são formulações MINLP mais simples e solução ótima não restrita à superestrutura, ele não pode ser prontamente aplicado para redes de reatores não convencionais. Para este fim, o método da superestrutura é mais adequado.

**Kokossis e Floudas [12]** propuseram um método para modelar reações complexas, em regime isotérmico, em sistema de reatores. Este método proposto é robusto para uma rede com poucos reatores e consegue resolver o problema para sistemas contendo reatores de mistura, reatores tubulares e reatores com reciclo. A presença destes reatores em um problema de otimização torna o modelo muito complexo, uma vez que equações diferenciais estariam incluídas nas restrições. O método apresentado aproxima o reator tubular por uma série de reatores de mistura com volumes iguais e a soma destes volumes equivale ao volume do reator tubular. Quanto maior o número de reatores de mistura em série, melhor o resultado final e o problema de otimização não terá equações diferenciais. O reator tubular é aproximado por uma série de reatores de mistura, incluindo correntes de *by-pass* e alimentação direta em cada reator, conforme a figura 2.



*Figura 2: Representação de um reator tubular por  $n$  reatores de mistura em série.*

**Pahor et al [30]**, por sua vez, propuseram o uso do método de diferenças finitas para discretizar o modelo de escoamento do reator tubular.

## CAPÍTULO 3

### SÍNTESE DE SISTEMAS DE REATORES

Esta é a primeira etapa do projeto de um processo. Ela é de importância vital para o projeto do processo, pois as características do efluente deste sistema influenciam o desenvolvimento do restante do fluxograma.

O problema consiste em determinar a configuração ótima de um sistema formado por reatores destinado a processar a reação ou o conjunto de reações responsáveis pelo aparecimento do produto.

Trata-se de um problema combinatório uma vez que o engenheiro tem à sua disposição diversos tipos de reatores a escolher, os quais podem ser combinados de diversas maneiras, gerando diversas configurações a serem analisadas em busca da ótima.

O que se pretende nesta Monografia é abordar o problema sob o enfoque da Engenharia de Processos, com ênfase nos métodos intuitivos: heurístico e evolutivo.

Em primeiro lugar, será proposto um procedimento baseado nas características dos principais tipos de reações e de um conjunto selecionado de configurações. Tanto as reações como as configurações terão as suas características representadas por valores numéricos. A escolha da configuração mais adequada para cada reação será baseada na comparação dos valores das respectivas características. Esta abordagem tem como referência o trabalho pioneiro de **Dos Santos [10]**.

Em seguida, os resultados obtidos serão avaliados à luz daqueles obtidos por um programa de otimização que testará cada configuração para cada reação.

O procedimento se utiliza de uma base de dados constituída de duas matrizes: a Matriz das Reações e a Matriz dos Sistemas (Configurações).

As linhas das Matrizes das Reações e dos Sistemas se referem às 6 reações e aos 9 sistemas selecionados para esta Monografia. As colunas das duas matrizes se referem às 5 características à luz das quais reações e configurações devem ser comparadas em busca da maior adequação.

As características consideradas são identificadas na seção (3.1):

### **3.1 – Características Comportamentais**

A descrição dos reatores apresentados em (3.3) não é uma modelagem, mas sim uma representação comparativa dos sistemas através de características comuns a todos os sistemas de reatores em relação às reações descritas em (3.2).

O modelo numérico-heurístico possui uma representação lógica para cada característica e permite que a comparação entre os sistemas torne-se um processo matemático, ao invés de meramente subjetivo. Para isso as características comportamentais serão apresentadas em uma quantificação, variando de 0 a 1 a fim de diferenciar e facilitar a identificação dos sistemas, onde os valores limites são representados pelos sistemas contínuos ideais.

Os valores atribuídos às Características são subjetivos, dependendo da intuição do analista. Esta é uma atitude que se encaixa na Lógica Difusa (*Fuzzy Logic*) que trata de conjuntos difusos (*Fuzzy Sets*) em que a pertinência de uma elemento depende do ponto de vista, preferência ou gosto. Ou seja, são valores simbólicos que representam a condição de um sistema reacional, quando comparados a outros sistemas em mesma característica de análise.

As características comportamentais consideradas são:

#### **C1: Grau de Mistura (GM)**

Este parâmetro identifica o tipo de escoamento, ou seja, determina o grau de mistura dos reagentes em uma escala com limites máximos de misturado a segregado.

- Misturado – 1
- Segregado – 0

## **C2: Nível de Reagentes (NR)**

É um parâmetro que avalia a concentração de reagentes dentro do reator. É uma característica que diz que reatores diferentes, com mesmo sistema de adição de reagentes, terão concentrações internas diferentes.

- Ca – Concentração alta = 1
- Cb. – Concentração baixa = 0

## **C3: Modo de Adição dos Reagentes (MA)**

O modo de adição de reagentes indica se as correntes de alimentação são únicas, ou se os reagentes são admitidos no sistema ao longo do processo com múltiplas entradas.

Esta opção está diretamente ligada à taxa cinética de uma reação como exemplificado abaixo:

$$\text{➤ } (-r_A) = K * Ca^2 * Cb^3$$

Neste caso, quanto maior a concentração de ambos os reagentes, então maior é a taxa reacional

$$\text{➤ } (-r_A) = K * Ca^{-2} * Cb^3$$

Já neste exemplo, a reação será favorecida com uma menor concentração do reagente A, indicando que seja mais produtivo uma alimentação segmentada de A ao longo do sistema.

- Sem esquema de contato = 0
- Com esquema de contato = 1

Esta característica é a única que não apresenta valores intermediários entre os limites [0,1], pois o sistema ou possui sistema de contato ou não.

#### **C4: Tempo de Residência (TR)**

O tempo de residência é uma função de distribuição da probabilidade que descreve a quantidade de tempo que os elementos de líquido podem gastar dentro de um reator.

É um dado útil, não somente para pesquisa de defeitos para reatores existentes, mas em estimar o rendimento de uma reação dada e em projetar os reatores futuros.

O conceito de tempo de residência para os reatores ideais e contínuos tem como base a idéia que o reator tubular não efetua mistura, logo os elementos de fluido saem na mesma ordem que chegaram. Já o reator de mistura é baseado na suposição que o fluxo na entrada é misturado completamente e imediatamente no volume do reator, representando que o reator de mistura ideal tem uma distribuição exponencial do tempo de residência.

- $T_b$  - Tempo de residência baixo = 0
- $T_a$  - Tempo de residência alto = 1

#### **C5: Tipo de Contato Reagente/Produto (CR/P)**

Este é um parâmetro para avaliar o contato no meio reacional entre os reagentes, produtos finais e produtos intermediários.

O maior contato entre os elementos é equivalente ao reator com maior grau de mistura, indicando contato total no reator, enquanto o reator sem contato entre os elementos é aquele referente ao reator com escoamento segregado.

- Contato reagente/produto final = 1
- Sem contato reagente/produtos = 0

Seguem-se os argumentos para o estabelecimento dos valores atribuídos a uma característica em termos das reações e dos sistemas considerados. Os valores se encontram consolidadas nas matrizes das reações e nas matrizes dos sistemas apresentadas adiante.

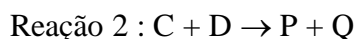
### 3.2 – Representação e Classificação das Reações

De forma a facilitar a percepção do tipo de reação a ser analisado e a influência da concentração dos reagentes e dos produtos sobre o comportamento do sistema de reatores, as características comportamentais de cada tipo de reação serão determinadas, de modo comparativo, através das representações estequiométricas.

O conjunto a ser avaliado de reações típicas é demonstrado a seguir:

#### **R1: Reações simples**

É uma reação em que uma única equação estequiométrica e uma única equação de taxa são escolhidas para representar o progresso da reação. Na matriz estequiométrica cada componente aparece apenas uma vez, significando que cada reagente e produto aparecem em uma única reação.

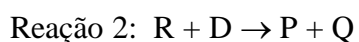
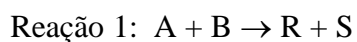


	A	B	C	D	R	S	P	Q
Reação 1	-1	-1			+1	+1		
Reação 2			-1	-1			+1	+1

Como todos os componentes do sistema reacional aparecem uma única vez na matriz estequiométrica, foi atribuído o valor 1 para todas as características consideradas na Matriz de Reações.

#### **R2: Reações em série**

Neste tipo de reação, há um produto intermediário, que funciona como produto de uma reação e como reagente de outra, conseqüentemente na matriz estequiométrica este componente será anulado.

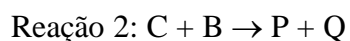
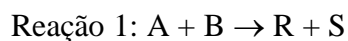


	A	B	D	R	S	P	Q
Reação 1	-1	-1		+1	+1		
Reação 2			-1	-1		+1	+1

Como um dos componentes do sistema reacional é anulado na matriz estequiométrica, foi atribuído o valor 0,50 para todas as características consideradas na Matriz das Reações.

### **R3: Reações paralelas**

São reações em que pelo menos um dos reagentes participa de mais de uma reação, com isso há uma competição pelo reagente que irá ser representado na matriz estequiométrica em mais de uma linha com o sinal negativo (consumo).



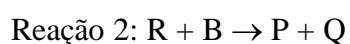
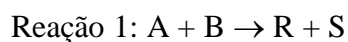
	A	B	C	R	S	P	Q
Reação 1	-1	-1		+1	+1		
Reação 2		-1	-1			+1	+1

Como um dos componentes do sistema reacional é representado em mais de uma linha na matriz estequiométrica, foi atribuído o valor 0,75 para todas as características consideradas na Matriz das Reações



#### **R4: Reações múltiplas**

As reações múltiplas são reações que englobam tanto reações em série como em paralelo, ou seja, possuem tanto componentes intermediários como reagente comum nas reações.

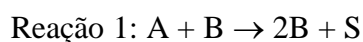


	A	B	R	S	P	Q
Reação 1	-1	-1	+1	+1		
Reação 2		-1	-1		+1	+1

Como mais de um componente do sistema reacional é representado em mais de uma linha na matriz estequiométrica, foi atribuído o valor 0 para todas as características consideradas na Matriz das Reações.

#### **R5: Reações autocatalíticas**

É o tipo de reação em que um dos reagentes aparecerá como produto, no entanto com uma estequiometria maior. Este tipo de reação só é possível de ser reconhecida em uma matriz especial, que permite visualizar o consumo da produção, como a matriz estendida representada na figura.



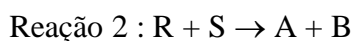
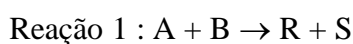
	A	B	B*	S
Reação 1	-1	-1	+2	+1

, Onde  $B = B^*$

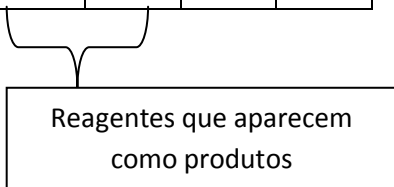
Como um dos componentes do sistema reacional é representado como reagente e produto na matriz estequiométrica, foi atribuído o valor 0,75 para todas as características consideradas na Matriz das Reações.

### **R6: Reações reversíveis**

As reações reversíveis são reações que ocorrem em sentidos contrários, possuem os mesmos componentes, no entanto constantes cinéticas diferenciadas de forma que os reagentes se tornam os produtos e vice-versa.



	A	B	R	S
Reação 1	-1	-1	+1	+1
Reação 2	+1	+1	-1	-1



Reagentes que aparecem como produtos

Como os componentes do sistema reacional são representados tanto como reagentes como produtos na matriz estequiométrica, foi atribuído o valor 0,25 para todas as características consideradas na Matriz das Reações.

### **3.3 Classificação das Configurações**

Devido à alta complexidade operacional envolvida nos sistemas constituídos por reatores químicos de diferentes tipos, se faz necessário que sejam admitidas algumas simplificações para que seja obtido um grupo consistente de características, válido para qualquer tipo de sistema a ser avaliado.

Estas simplificações são:

- Sistemas contínuos em regime estacionário.
- Sistemas isotérmicos para podermos trabalhar com constantes de velocidade fixas.
- Reações elementares - A descrição cinética da reação deve corresponder a sua representação estequiométrica.
- Reações homogêneas, catalíticas ou não.
- Não utilizar reagentes em excesso para que os dados obtidos na análise estequiométrica sejam condizentes a análise da expressão cinética.
- Mecanismos reacionais cineticamente controlados.
- Regras aplicáveis somente as reações típicas descritas em (3.2)

Os nove sistemas de reatores, previamente escolhidos, resumem-se ao universo de configurações utilizados no procedimento heurístico (3.4) aqui demonstrado.

*Tabela 1: Universo de configurações*

<b>SISTEMAS</b>	
<b>T</b>	Reator Tubular
<b>TR</b>	Reator Tubular com reciclo
<b>TM</b>	Reator Tubular seguido do Reator de Mistura
<b>M</b>	Reator de Mistura
<b>M-M</b>	Dois Reatores de Mistura em série
<b>M-M-M</b>	Três Reatores de Mistura em série
<b>MM</b>	Dois Reatores de Mistura em série c/ esquema de contato
<b>MMM</b>	Três Reatores de Mistura em série c/ esquema de contato
<b>MT</b>	Reator de Mistura seguido do Reator Tubular

Essas configurações podem ser reunidas na superestrutura apresentada na figura 3:

$F_{ij}$ : Vazão em mol/h

$\alpha$ : Fração reciclada

$\gamma_j$ : Fração Convertida

$V_j$ : Volume do reator em L

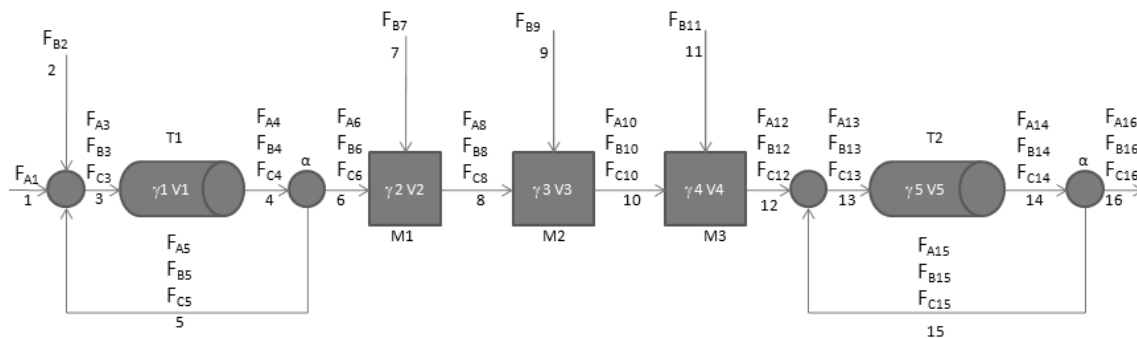


Figura 3: Superestrutura das configurações

Vale ressaltar que os sistemas são compostos de variações e combinações dos sistemas contínuos ideais (Tubular e Mistura), além da adição de circuitos de reciclo e distribuição de correntes ao longo do sistema e que apesar de utilizarmos sistemas com base em reatores ideais, a combinação destes nem sempre terá o mesmo comportamento.

A avaliação comportamental destes sistemas apresentados não depende somente de uma única característica, mas sim pelo conjunto de valores atribuídos a todas as características predominantes do sistema, que são representados a seguir.

## **T: Um Reator Tubular**

### ***Plug Flow Reactor - PFR***

PFRs são reatores tubulares contínuos usados para modelar a transformação química dos compostos enquanto são transportados nos sistemas que se assemelham às “tubulações”. A “tubulação” pode representar uma variedade das canalizações

projetadas ou naturais através de que os líquidos ou os gases fluem. (por exemplo. rios, encanamentos, regiões entre duas montanhas, etc.)

Neste tipo de reator, assume-se um movimento uniforme estacionário dos reagentes sem qualquer nível de mistura ao longo da direção de fluxo. Com isso, o tempo de residência no reator tubular é o mesmo para todos os elementos de fluido. Embora haja difusão axial em reatores reais que cause fluxo turbulento, o modelo de reator Tubular é apropriado quando estes efeitos são suficientemente pequenos que podem ser ignorados.

O modelo de reator Tubular pode ser usado para modelar reações múltiplas assim como as reações que envolvem mudanças de temperatura, pressão e densidade do fluxo. Embora estas complicações sejam ignoradas no trabalho que segue, é frequentemente relevante aos processos industriais.

Os reatores tubulares são usados para algumas das seguintes aplicações:

- Reações em grande escala
- Reações rápidas
- Reações homogêneas ou heterogêneas
- Produção contínua
- Reações de alta temperatura

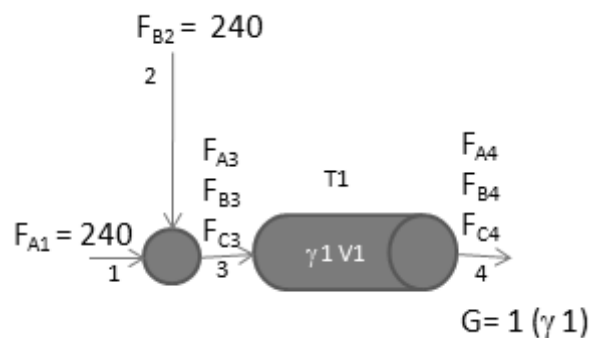


Figura 4: Reator Tubular

$$(-r_A) = -\frac{dF_A}{dV}$$

Como:  $F_{A4} = F_{A1}(1 - \gamma_1)$

Então a equação de projeto para um Reator Tubular será:

$$V = F_{A1} \int_0^{\gamma_1} \frac{d\gamma_1}{(-r_A)}$$

É o reator que representa um grau de mistura (GM) segregado com escoamento direcionado, sendo representado pelo número zero. Como os reagentes reagem ao longo do reator a concentração dos reagentes se manterá alta quando comparado ao reator de mistura, logo sua concentração de reagentes (NR) é alta.

Não possui esquema de contato (EC), indicando que os reagentes são todos admitidos e misturados em um único ponto. Porém, devido à segregação do sistema, não há contato entre os pontos de volume reacional que possuem diferentes graus de conversão, indicando que não há contato entre reagentes e produtos (CR/P).

Possui baixo tempo de residência (TR), pois uma molécula faz um trajeto único e definido pelo escoamento direcionado.

Sendo assim, os valores qualitativos atribuídos a cada característica definida na Matriz dos Sistemas (Configurações) para o Reatores Tubular foram:

Sistema	Características de avaliação				
	C1	C2	C3	C4	C5
Tubular	0	1	0	0	0

Estes valores são ou valores mínimos (0), ou valores máximos (1), no intervalo [0,1] e que refletem as particularidades encontradas em um reator dito tubular.

### **TR: Um Reator Tubular com Reciclo**

O reator tubular com reciclo é um reator que possui suas características entre o reator tubular ideal e o reator de mistura ideal. É utilizado para promover uma mistura nas substâncias dentro do sistema. Suas características dependem diretamente da taxa de

reciclo sendo utilizada, uma vez que quanto maior for a variável, mais similar de um reator de mistura serão as suas características.

Este reator também serve para moderar os efeitos térmicos (manter o controle adequado da temperatura da reação), ou seja, promover a mistura e aumentar a constante de equilíbrio da reação em reações endotérmicas, assim como promover o resfriamento de reações exotérmicas.

Outra característica deste tipo de reator é a melhora do rendimento do produto desejado quando tratamos de reações complexas.

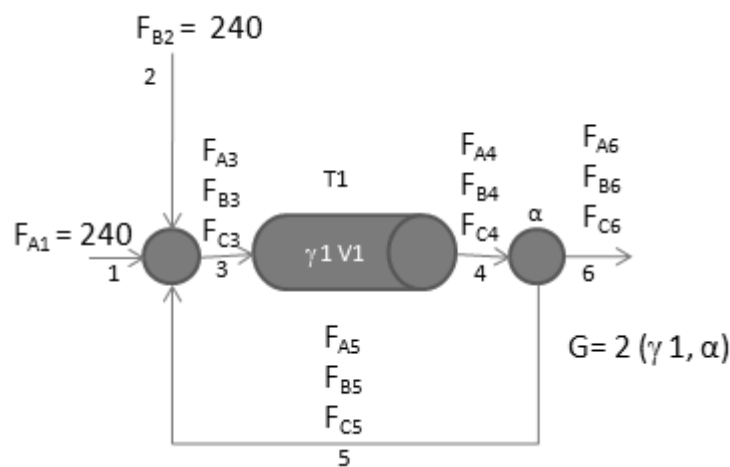


Figura 5: Reator Tubular com Reciclo

Balço de massa:

$$(-r_A) = -\frac{dF_A}{dV}$$

Neste caso, temos que:

$$\gamma_1 = \frac{F_{A1} - (1 - \alpha)F_{A6}}{F_{A1}}$$

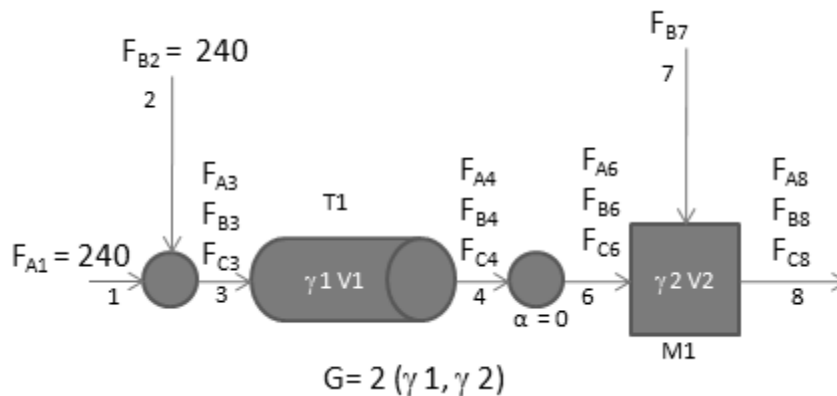
O comportamento do reator tubular com reciclo varia desde o de Mistura até o Tubular, dependendo da fração reciclada. De acordo com a literatura, os reatores com reciclo só possuem características particulares com um grau de reciclo variante de 0,1% a 25,0 %.

Devido ao baixo grau de reciclo este sistema ainda possui alta concentração de reagentes (NR). O tipo de contato (CR/P) do reator de Mistura e do reator Tubular com reciclo são iguais, ambos possuem contato reagente produto final, porém como a porcentagem de reciclo não é alta, o contato não será tão intenso como no reator de Mistura. O grau de mistura (GM) assim como o tempo de residência (TR) encontra-se entre os sistemas ideais.

Sendo assim, os valores qualitativos atribuídos a cada característica definida na Matriz dos Sistemas (Configurações) para o Reatores Tubular com reciclo foram:

Sistema	Características de avaliação				
	C1	C2	C3	C4	C5
<b>Tubular com reciclo</b>	0,5	1	0	0,5	0,9

**TM: Um Reator Tubular seguido de um Reator de Mistura**



*Figura 6: Reator Tubular seguido de um Reator de Mistura*

Nesta configuração a concentração se mantém elevada (NR), devido ao contato dos produtos formados no tubular (geralmente produto intermediário) com os produtos finais (CR/P). Como o primeiro reator é o tubular, esse sistema terá características mais parecidas com as do tubular.



Sendo assim, os valores qualitativos atribuídos a cada característica definida na Matriz dos Sistemas (Configurações) para o Reator Tubular seguido de um de mistura foram:

Sistema	Características de avaliação				
	C1	C2	C3	C4	C5
<b>Tubular + Mistura</b>	0,2	0,85	0	0,15	0,8

### M: Um Reator de Mistura

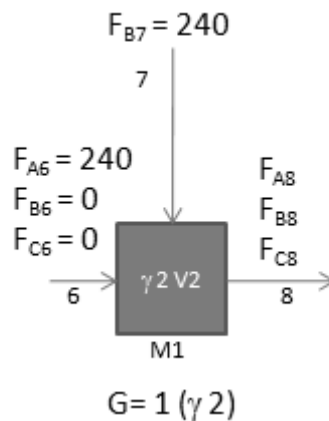


Figura 7: Reator de Mistura

### **Continuously Stirred Tank Reactor – CSTR**

Também conhecido como reator tanque-agitado contínuo é comumente utilizado no processamento industrial. É muito usado para reações líquidas que exigem um grande contato dos reagentes. Considera-se que o conteúdo do reator encontra-se perfeitamente misturado, o que resulta em um perfil uniforme de composição e temperatura ao longo do reator.

Normalmente é operado em regime estacionário e geralmente é operado como não possuindo variações espaciais na concentração, temperatura ou velocidade reacional. A temperatura e a concentração na corrente de saída são consideradas idênticas as do interior do reator, pois neste sistema essas características são as mesmas

em qualquer ponto do reator. Trataremos somente com sistemas ideais para facilitar as técnicas de modelagem a serem utilizadas.

Quanto à equação do balanço molar:

Acumulado = Entra – sai + Taxa de geração

$$\frac{dN_A}{dt} = F_{A6} - F_{A8} + \int r_A dV$$

Onde:

$F_{A6}$  = Vazão molar de A que entra no sistema

$F_{A8}$  = vazão molar de A que sai do sistema

$r_A$  = taxa de geração de A no sistema

$dN_A/dt$  = Taxa de acúmulo de A no sistema

Considerando processos em estado estacionário, com temperatura e volume constante:

$$r_A = \frac{F_{A8} - F_{A6}}{V}$$

Como:  $F_{A8} = F_{A6}(1 - \gamma_2)$

Então a equação de projeto para um reator de Mistura será:

$$V = \frac{F_{A6} \times \gamma_2}{(-r_A)}$$

O reator de mistura contínua possui um grau de mistura (GM) perfeito e concentração reacional homogênea e igual à corrente de saída. Como os reagentes reagem instantaneamente ao serem admitidos no reator, então sua concentração de reagentes (NR) é baixa. Não possui esquema de contato (EC), indicando que os reagentes são todos admitidos e misturados em um único ponto, e que há completa mistura entre os reagentes e os produtos finais (CR/P). Devido à mistura perfeita, um elemento de fluido pode executar trajetos longos dentro de um reator, tendo uma média de alto tempo de residência (TR).

Sendo assim, os valores qualitativos atribuídos a cada característica definida na Matriz dos Sistemas (Configurações) para o Reator de Mistura foram:

Sistema	Características de avaliação				
	C1	C2	C3	C4	C5
Mistura	1	0	0	1	1

**M–M: Dois Reatores de Mistura em série com adição de reagentes somente no primeiro reator**

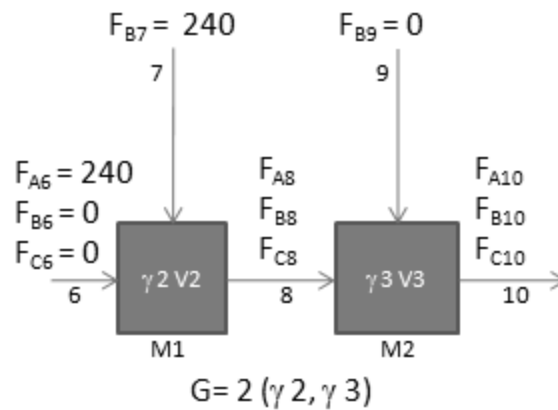


Figura 8: Dois Reatores de Mistura em série

Conversão final:

$$\gamma_T = \frac{F_{A6} \times \gamma_2 + F_{A8} \times \gamma_3}{F_{A6}}$$

Os reatores de mistura, quando colocados em série, tornam-se cada vez mais semelhantes a um reator tubular. Por isso, quanto maior o número de reatores de mistura em série, então menor é o grau de mistura (GM) e o tempo de residência (TR), e maior é a concentração de reagentes (NR), pois o sistema assemelha-se mais a um reator tubular.

Sendo assim, os valores qualitativos atribuídos a cada característica definida na Matriz dos Sistemas (Configurações) para Dois Reatores de Mistura em série sem esquema de contato foram:

Sistema	Características de avaliação				
	C1	C2	C3	C4	C5
Dois reatores de Mistura em série	0,75	0,25	0	0,75	0,25

**M-M-M: Três Reatores de Mistura em série com adição de reagentes somente no primeiro reator**

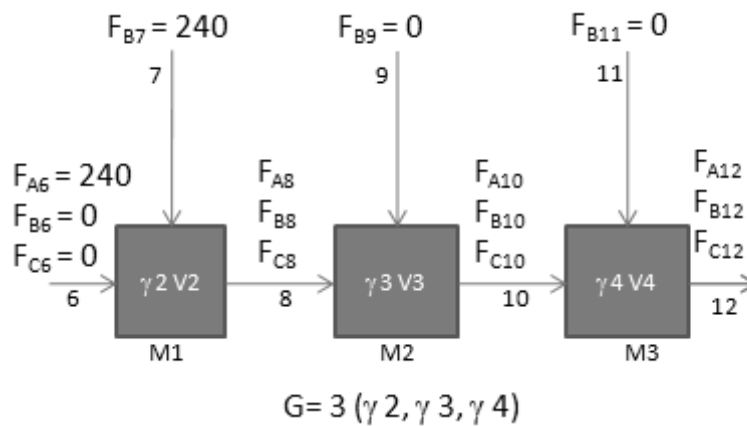


Figura 9: Três Reatores de Mistura em série

Conversão Final:

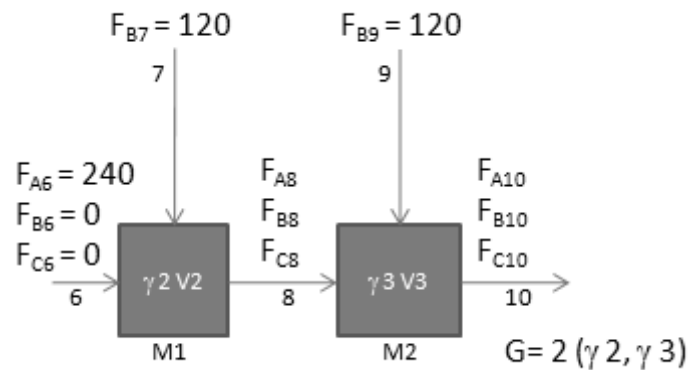
$$\gamma_T = \frac{F_{A6} \times \gamma_2 + F_{A8} \times \gamma_3 + F_{A10} \times \gamma_4}{F_{A6}}$$

O sistema de 3 Reatores de Mistura em série, representa características entre o sistema de dois reatores de Mistura em série e o tubular.

Sendo assim, os valores qualitativos atribuídos a cada característica definida na Matriz dos Sistemas (Configurações) para o Três Reatores de Mistura em série sem esquema de contato foram:

Sistema	Características de avaliação				
	C1	C2	C3	C4	C5
Três reatores de Mistura em série	0,25	0,75	0	0,25	0,35

**MM: Dois Reatores de Mistura em série com adição de reagentes nos 2 reatores**



*Figura 10: Dois Reatores de Mistura em série com esquema de contato*

O Esquema de contato é a admissão de reagentes de forma fracionada nos reatores do sistema, ou seja, pelo menos um reagente tem sua adição distribuída ao longo do esquema de reatores.

O uso deste recurso só é adequado quando a concentração baixa de um reagente for favorecer a cinética da reação.

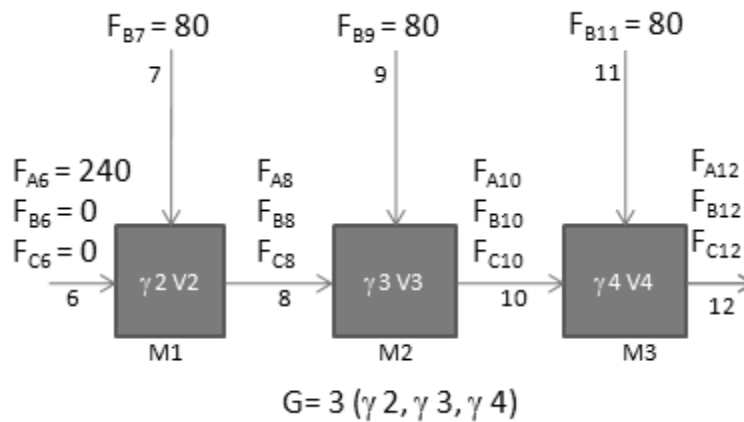
É um sistema parecido com os reatores de Mistura em série, que difere na concentração dos reagentes (NR) que será menor, e o contato reagente/produto (CR/P) que será maior devido ao esquema de contato.

Sendo assim, os valores qualitativos atribuídos a cada característica definida na Matriz dos Sistemas (Configurações) para o Dois Reatores de Mistura em série com esquema de contato foram:

Sistema	Características de avaliação				
	C1	C2	C3	C4	C5
<b>Dois reatores de Mistura em série c/ EC</b>	0,75	0,15	1	0,75	0,6

**MMM: Três Reatores de Mistura em série com adição de reagentes nos 3**

**reatores**



*Figura 11:Três Reatores de Mistura em série com esquema de contato*

Esta configuração assemelha-se a de três reatores de Mistura em série sem esquema de contato, com uma pequena queda quando relacionado ao nível de reagentes (NR) e um aumento quando relacionado ao contato reagente produto (CR/P).

Sendo assim, os valores qualitativos atribuídos a cada característica definida na Matriz dos Sistemas (Configurações) para o Três Reatores de Mistura em série com esquema de contato foram:

Sistema	Características de avaliação				
	C1	C2	C3	C4	C5
<b>Três reatores de Mistura em série c/ EC</b>	0,25	0,65	1	0,25	0,7

## MT: Um Reator de Mistura seguido de um Reator Tubular

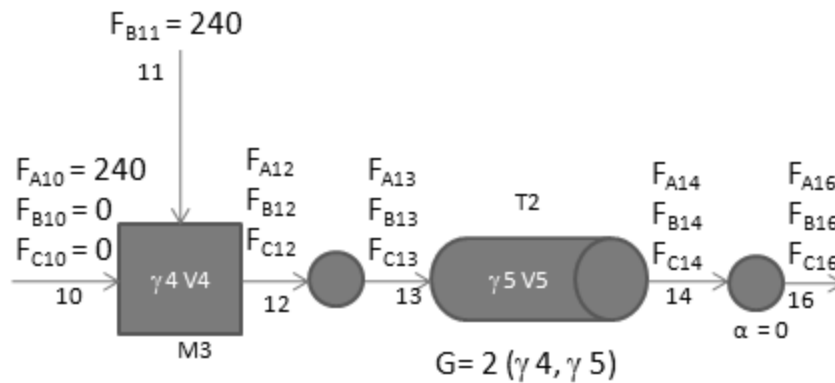


Figura 12: Reator de Mistura seguido de um Reator Tubular

Nesta composição de reatores a concentração se mantém baixa (NR). E, devido à sistemática, há contato dos reagentes com os produtos (CR/P) formados no reator de Mistura, geralmente produto intermediário. Como o primeiro reator é o de Mistura, esse sistema terá características mais parecidas ao mesmo.

Sendo assim, os valores qualitativos atribuídos a cada característica definida na Matriz dos Sistemas (Configurações) para o Reator de mistura seguido de um tubular foram:

Sistema	Características de avaliação				
	C1	C2	C3	C4	C5
<b>Mistura + Tubular</b>	0,8	0,10	0	0,85	0,2

### 3.4 Procedimentos Heurístico e Evolutivo baseados nas Características de Reações e Sistemas

Os valores propostos para as características das Reações e dos Sistemas, nas seções 3.2 e 3.3, encontram-se consolidados na matriz das reações e na matriz dos sistemas na tabela 2.

As matrizes abaixo são para 6 **Reações** e 9 **Sistemas** considerados neste trabalho.

CS<sub>ij</sub>: valor da Característica j do Sistema i  $0 < CS_{ij} < 1$

CR<sub>ij</sub>: valor da Característica j da Reação i  $0 < CR_{ij} < 1$

*Tabela 2: Matrizes das Reações e dos Sistemas*

<b>MATRIZ DAS REAÇÕES</b>					
	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>
<b>R1</b>	1	1	1	1	1
<b>R2</b>	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
<b>R3</b>	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
<b>R4</b>	0	0	0	0	0
<b>R5</b>	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
<b>R6</b>	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25

<b>MATRIZ DOS SISTEMAS</b>					
	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>
<b>T</b>	0	1	0	0	0
<b>TR</b>	0,50	1	0	0,50	0,90
<b>TM</b>	0,20	0,85	0	0,15	0,80
<b>M</b>	1	0	0	1	1
<b>M-M</b>	0,75	0,25	0	0,75	0,25
<b>M-M-M</b>	0,25	0,75	0	0,25	0,35
<b>MM</b>	0,75	0,15	1	0,75	0,60
<b>MMM</b>	0,25	0,65	1	0,25	0,70
<b>MT</b>	0,80	0,15	0	0,85	0,20

Os elementos C<sub>ij</sub> da Matriz das Reações representam a intensidade com que a característica C<sub>j</sub> se apresenta na reação i, na escala de 0 a 1. Os elementos C<sub>ij</sub> da Matriz dos Sistemas representam a intensidade com que a característica C<sub>j</sub> se apresenta no sistema i. Os valores numéricos desses elementos são atribuídos, comparativamente, com base na avaliação qualitativa da intensidade em questão.

Com base nessas matrizes, foram propostos dois procedimentos análogos aos procedimentos convencionais da engenharia de processos: heurístico e evolutivo.



### 3.4.1. Procedimento Heurístico

**Heurística Única:** adotar o Sistema com as Características "mais próximas" das Características da Reação.

**Critério 1:** o Sistema que exibe a menor Diferença Média entre as suas Características e as da Reação.

**Critério 2:** o Sistema que exibe a menor Diferença Média entre o Número de Desvios Padrão entre as suas Características e as da Reação.

O procedimento descrito na Seção 1.4 (d.1) foi implementado sob a forma do seguinte algoritmo (Programa Heurístico Evolutivo.xls – em Anexo):

- Identificar a Reação.

Para cada Sistema:

- Calcular as diferenças entre os valores das características do Sistema e da Reação.
- Calcular a média das diferenças.

- Identificar o Sistema com a menor média e apontá-lo como a solução pelo Método Heurístico (Critério 1).

Para cada Característica:

- Calcular o Desvio Padrão das diferenças apresentadas por cada Sistema.

Para cada Sistema:

- Calcular o número de Desvios Padrão correspondente a cada diferença.

Para cada Sistema:

- Calcular a média do número de Desvios Padrão.

- Identificar o Sistema com a menor média e apontá-lo como a solução pelo Método Heurístico (critério 2).

Em seguida, as soluções alcançadas pelos dois critérios são comparados por suas médias e o menor valor resulta na solução heurística (**SH**) para a reação em análise.

A tabela 3 apresenta a configuração indicada para cada uma das reações cogitadas.

Tabela 3: Solução Heurística para os tipos de reações

REAÇÃO	SISTEMA BASE
R1	MM
R2	MMM
R3	MM
R4	T
R5	MM
R6	M-M-M

### 3.4.2 Procedimento Evolutivo

Este procedimento, descrito na seção 1.4 (d.2), normalmente aplicado com base em sistemas estruturalmente vizinhos, é aqui aplicado com base nas características dos sistemas, segundo dois critérios (Programa Heurístico Evolutivo.xls):

**Critério 1:** Sistema com a Menor Diferença Média entre as suas características e as do Sistema Base

**Critério 2:** Sistema com o maior número de menores diferenças entre as suas características e as do Sistema Base - Sistema Vizinho

O procedimento foi implementado sob a forma do seguinte algoritmo:

- Identificar o Sistema indicado como solução pelo Método Heurístico.(**SH**)

Para cada Sistema:

- Calcular as diferenças entre os valores das características do Sistema e do **SH**.
- Calcular a média das diferenças.

- Identificar o Sistema com a menor média e apontá-lo como o fluxograma mais próximo do **SH**.

Para cada Característica:

- Calcular o Desvio Padrão das diferenças apresentadas por cada Sistema.

Para cada Sistema:

- Calcular o número de Desvios Padrão correspondente a cada diferença.

Para cada Sistema:

- Calcular a média do número de Desvios Padrão

- Identificar o Sistema com a menor média e apontá-lo como o fluxograma mais próximo em termos de atendimento às características da reação (SE).

A tabela 4 apresenta a configuração mais próxima de casa uma das configurações cogitadas.

*Tabela 4: Solução Evolutiva por características para as configurações de análise*

SISTEMA	SISTEMA MAIS PRÓXIMO
T	M-M-M
TR	TM
TM	M-M-M
M	MT
M-M	MT
M-M-M	TM
MM	M-M
MMM	TM
MT	M-M

### 3.5 Método Evolutivo Convencional

**Critério para Sistema Vizinho:** o "Sistema mais semelhante" ao Base.

**Critério Estrutural:** o Sistema que exhibe uma única diferença estrutural (tipo de reator, presença ou ausência de reciclo, número de reatores do mesmo tipo, número de pontos de adição de reagentes em reator tubular, inserção de aquecimento ou resfriamento, etc.) em relação ao Sistema Base.

O Procedimento pode ser ilustrado para a seguinte reação simples:



Taxa de reação:  $r = k C_A C_B$  ( $k = 5 \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )

Densidades molares:  $C_{A0} = 2 \text{ mol/L}$ ;  $C_{B0} = 1 \text{ mol/L}$

Vazões volumétricas de alimentação:  $q_A = 120 \text{ L/h}$ ;  $q_B = 240 \text{ L/h}$ , que correspondem a uma alimentação em proporções estequiométricas.

Para tanto, as 9 configurações foram dimensionadas e tiveram os seus lucros calculados.

Cada uma das configurações foi extraída da superestrutura com a mesma notação, adotada nos seus modelos matemáticos.

Todos os dimensionamentos apresentaram Graus de Liberdade (G), constituindo problemas de otimização. A Tabela 5 apresenta um resumo dos dados principais para a otimização.

*Tabela 5: Principais dados das configurações*

	<b>Sistema</b>	<b>G</b>	<b>Variáveis de Projeto</b>	<b>Vazões de Alimentação</b>
<b>1</b>	<b>T</b>	1	$\gamma_1$	$f_{A1} = 240 : f_{B2} = 240$
<b>2</b>	<b>TR</b>	2	$\gamma_1, \alpha$	$f_{A1} = 240 : f_{B2} = 240$
<b>3</b>	<b>T - M</b>	2	$\gamma_1, \gamma_2$	$f_{A1} = 240 : f_{B2} = 240 : f_{B7} = 0 : \alpha = 0$
<b>4</b>	<b>M</b>	1	$\gamma_2$	$f_{A6} = 240 : f_{B7} = 240$
<b>5</b>	<b>M - M</b>	2	$\gamma_2, \gamma_3$	$f_{A6} = 240 : f_{B7} = 240 : f_{B9} = 0$
<b>6</b>	<b>M - M - M</b>	3	$\gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$	$f_{A6} = 240 : f_{B7} = 240 : f_{B9} = f_{B11} = 0$
<b>7</b>	<b>MM</b>	2	$\gamma_2, \gamma_3$	$f_{A6} = 240 : f_{B7} = 120 : f_{B9} = 120$
<b>8</b>	<b>MMM</b>	3	$\gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$	$f_{A6} = 240 : f_{B7} = f_{B8} = f_{B11} = 80$
<b>9</b>	<b>M - T</b>	2	$\gamma_4, \gamma_5$	$f_{A10} = 240 : f_{B11} = 240 : \alpha = 0$

O critério adotado foi o do Lucro Máximo, dado por:

$$L = R - C_{mp} - C_{cap}$$

L: Lucro (\$/a)

R: Receita (\$/a)

$C_{mp}$ : Custo da Matéria Prima (\$/a)

$C_{cap}$ : Custo de Capital (\$/a)

calculados por:

$$R = F_{op} p_C f_{Cn}$$

$$F_{op} = 8.500 \text{ h / a}$$

$$p_C = 0,05 \text{ \$/mol}$$

$f_{Cn}$ : vazão de saída do produto p do último reator da configuração.

$$C_{mp} = F_{op} (p_A f_A + p_B f_B)$$

$$p_A = 0,01 \text{ \$/ mol}; p_B = 0,015 \text{ \$/ mol}$$

$f_A, f_B$ : vazão de alimentação de A e B no primeiro reator da configuração.

$$C_{cap} = 0,1 \text{ ISBL}$$

$$\text{Reatores de Mistura: ISBL} = 1.000 \sum (V_i / 568)^{0,69} \text{ [31]}$$

$V_i$  = volume do meio reacional (L)

$$\text{Reatores Tubulares: ISBL} = 1.350 (A_T / 4.6)^{0,48} \text{ [31]}$$

$$A_T: \text{área total do feixe de tubos do reator tubular (m}^2\text{)}^1 \text{ [32]}$$

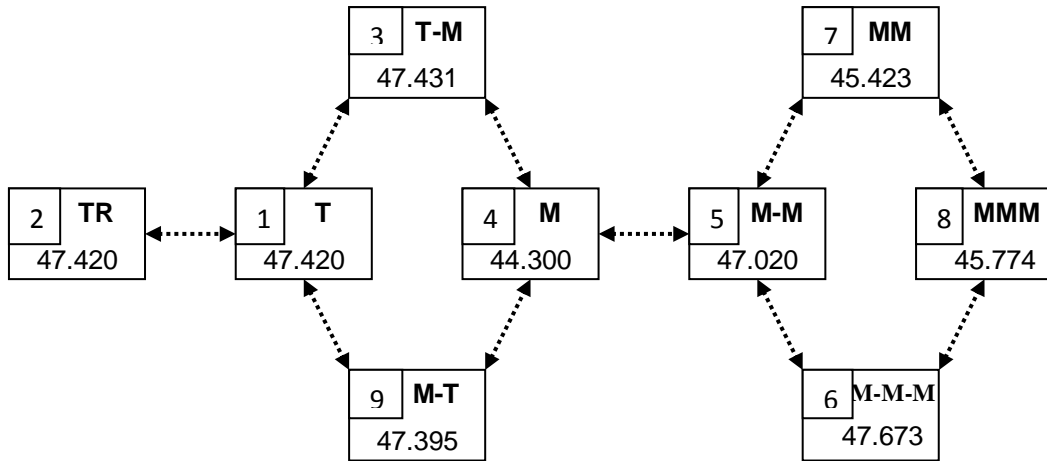
A figura 13 apresenta o espaço das configurações, com seus lucros, com as setas indicando os vizinhos de cada uma, para a aplicação do procedimento evolutivo. O método utilizado para a otimização das configurações foi o método de otimização paramétrica multivariável de Hooke & Jeeves (Programa H&JReatores.xls<sup>2</sup> – em Anexo), exceto para a configuração do reator de mistura que, com apenas um grau de liberdade, foi otimizada pelo método univariável da Seção Áurea (Programa ÁureaReatorMistura.xls<sup>3</sup> – em Anexo).

---

<sup>1</sup> Para fins de dimensionamento o reator tubular foi dimensionado como um trocador de calor casco-tubo, passo simples, contracorrente.

<sup>2</sup> H&JReatores.xls, adaptado de H&JDireto (**Perlingeiro [34]**)

<sup>3</sup> AureaReatorMistura.xls, adaptado de AureaDireto.xls (**Perlingeiro [34]**)



*Figura 13: Espaço das Configurações e Vizinhança Estrutural*

O procedimento evolutivo parte de uma configuração inicial e percorre seletivamente o espaço das configurações buscando as configurações estruturalmente vizinhas. A qualidade da solução é função da configuração inicial. Ao invés de se tomar uma configuração ao acaso, recomenda-se partir daquela produzida pelo procedimento heurístico.

A reação utilizada é uma reação simples, do tipo R1 da Matriz das reações. De acordo com a tabela 3, o sistema indicado pelo procedimento heurístico é o 7 (MM).

A figura 14 mostra o caminho percorrido pelo procedimento evolutivo convencional até a configuração ótima.

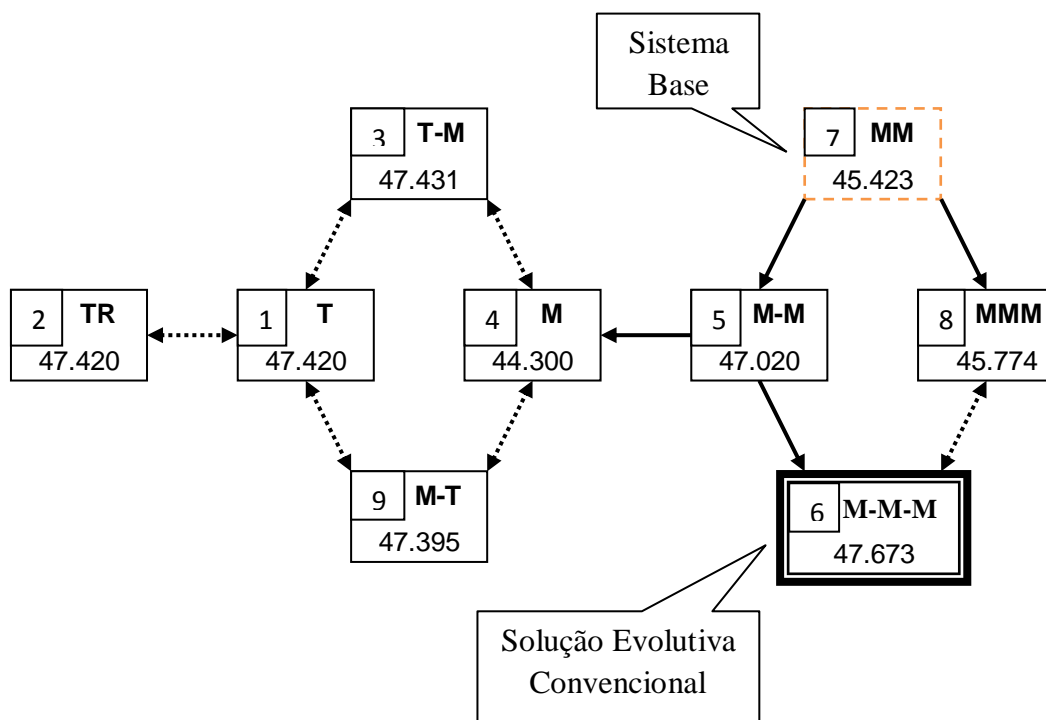


Figura 14: Trajetória do Método Evolutivo Convencional

### 3.6 Síntese dos Resultados

Os lucros máximos exibidos pelas configurações se mostraram muito próximos: o maior é apenas 7,6% superior ao menor, dificultando a discriminação dos mesmos. Na verdade, as configurações exibem o mesmo custo de matérias primas e uma produção do produto de reação C praticamente a mesma, ou seja, receitas quase iguais. A diferença ficou por conta dos custos de capital, em que o maior é 87% superior ao menor.

Da Matriz Diferenças S-R, observa-se que, para um reação genérica do tipo R1, o método heurístico baseado nas Características, indica o sistema 7 (MM).

Partindo deste sistema, o método evolutivo convencional conduz, em dois passos, ao sistema 6 (M-M-M) como solução do problema.

Analisando o desempenho do método baseado nas Características, observa-se na Matriz Diferenças S-S, que o sistema 7 (MM), indicado heurísticamente, se encontra relativamente próximo do ótimo. O sistema mais próximo em termos das Características, é o 5 (M-M), que vem a ser um dos seus vizinhos estruturais. Os dois mais próximos seguintes, por mínima diferença, são o 8 (MMM), que também é seu

vizinho estrutural, e o 9 (M-T). Apesar do sistema baseado nas características não levar em conta aspectos econômicos, o sistema 5 é o vizinho de maior Lucro. Mas, tanto o 5 como o 8 conduzem à solução ótima em um passo pelo método convencional.

Embora o universo de teste tenha sido pequeno, os resultados, mostram que o procedimento baseado nas Características é promissor. Ele pode ser aprimorado com a inclusão de aspectos econômicos.



## CAPÍTULO 4

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### **4.1 Conclusão**

O objetivo de abordar a Síntese de Sistemas de Reatores sob o enfoque da Engenharia de Processos foi alcançado.

Os conceitos básicos, os métodos adotados e uma visão geral da área foram apresentados nos dois primeiros capítulos com a linguagem típica desta área.

O método heurístico baseado na única regra heurística apoiada apenas em características comportamentais, mostrou-se promissor por apontar para uma configuração bem próxima à configuração ótima encontrada para a reação simples escolhida para teste.

O método evolutivo baseado na configuração mais semelhante à obtida pelo método heurístico, apoiado nas mesmas características comportamentais, também mostrou-se promissor por apontar para as configurações estruturalmente vizinhas à configuração ótima.

Condizente com a área de Engenharia de Processos, a avaliação das configurações foi efetuada com base em critérios econômicos ao contrário do comumente adotado na área de Cinética e Reatores, com base em critérios de natureza física.

#### **4.2 Sugestões para Trabalhos Futuros**

Tratando-se de uma primeira Monografia sobre o tema, diversas simplificações se mostraram necessárias, bem como o número de reações e configurações consideradas.

Como propostas para futuros trabalhos, ficam:

- (a) A ampliação do conjunto de reações e de configurações;

(b) Aplicação dos métodos “branch-and-bound”, superestrutura e “attainable region”.

(c) Aprimorar a estimativa dos valores atribuídos às características através de simulações exaustivas utilizando parâmetros econômicos. Esta abordagem pode ser encontrada no trabalho de **Blessa [35]** para Sistemas de Separação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 LEVENSPIEL, O., **Chemical Reaction Engineering**. John Wiley & Sons Ltd, 1999.
- 2 SCHMAL, M., **Cinética e Reatores: Aplicação a Engenharia Química - teoria e exercícios**, 2. Edição – Editora Synergia -2009
- 3 PERLINGEIRO, C.A.G., **Engenharia de Processos**, Editora Edgard Blücher Ltda, 2005.
- 4 Carberry, J.J., **Yield in Chemical Reactor Engineering**, Ind. Eng. Chem., 58 (10), p. 40-53, 1966.
- 5 JACKSON, R.; OBANDO, R.; SENIOR, M.G., **On the Control of Competing Chemical Reactions**, Chemical Engineering Science, 26, p. 853-865, 1971.
- 6 MASSO, A. H.; RUDD, D.F., **The Synthesis of System Designs: II. Heuristic Structuring**, AIChE Journal, 15, nº 1, p.10-17, 1969.
- 7 DOUGLAS, J. M., **Conceptual Design of Chemical Processes**. McGraw-Hill book Company, 1988.
- 8 LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas. Volume 1 – Cinética Química Aplicada**. Editora Edgard Bluecher Ltda., 1976.
- 9 SMITH, R.; LINNHOFF, B., **The Design of Separators in the Context of Overall Processes**. Chem. Eng. Res. Des., Vol. 66, May1988.
- 10 DOS SANTOS, M.C., **Síntese Heurística de Sistemas de Reatores**, COPPE – UFRJ, M.Sc., Engenharia Química, 1980.
- 11 LAKSHMANAN, A.; BIEGLER, L. T., **Synthesis of Optimal Reactor Networks**, Ind. Eng. Chem. Res., 35, p.1344–135, 1996.
- 12 KOKOSSIS, A.C.; FLOUDAS, C.A., **Optimization of Complex reactor networks – I. Isothermal Operation**, Chemical Engineering Science, Londres, Reino Unido, v.45, n.3, p.595-614, 1990.
- 13 KRAVANJA, Z.; GROSSMANN, I.E., **Multilevel-Hierarchical MINLP Synthesis of Process Flowsheets**, Computers and Chemical Engineering, New York, NY, EUA, v.24, p.1403-1408, 1997.
- 14 MARCOULAKI, E.C.; KOKOSSIS, A.C., **Scoping and Screening Complex Reaction Networks Using Stochastic Optimization**, AIChE Journal, New York, NY, EUA, v.45, n. 9, p.1977 – 1001, 1999.
- 15 SCHWEIGER, C.A.; FLOUDAS, C.A., **Optimization Framework for the Synthesis of Chemical Reactor Networks**, Industrial and Engineering Chemistry Research, Washington, DC, EUA, v. 38, p.744– 766, 1999.
- 16 ESPOSITO, W.R.; FLOUDAS, C.A., **Deterministic Global Optimization in Isothermal Reactor Network Synthesis**. Journal of Global Optimization, Holanda, v.22, p.59 – 95, 2002.
- 17 BIKIC, D.; GLAVIC, P., **Innovation Designs of Reaction Networks From Reaction and Mixing Principles**, Computers & Chemical Engineering, v. 20, p.445-S460, 1996.
- 18 HILLESTAD, M., **A Systematic Generation of Reactor Designs I. Isothermal Conditions**, Computers & Chemical Engineering, 28, 2717- 2726, 2004.

- 
- 19 GLASSER, D.; HILDEBRANDT, D., **Reactor and Process Synthesis**, Computers & chemical Engineering, v.21, P.775- 783, 1987.
- 20 VIEIRA, A.L.; CCONCEIÇÃO, W.A.S.; ANDRADE, C.M.G., **Síntese de Sistemas de Reatores para a Reação de Trambouze**, Acta Scientiarum Technology, Maringá, v. 31, n. 1, p. 65-69, 2009.
- 21 HILDEBRANDT, D.; GLASSER, D.; CROWE, C.M., **Geometry of the Attainable Region Generated by Reaction and Mixing: With and Without Constraints**, Ind. End. Chem. Res., 29, p.49-58, 1990.
- 22 BALAKRISHNA, S.; BIEGLER, L.T., **Constructive Targeting Approaches for the Synthesis of Chemical Reactor Networks**, Industrial and Engineering Chemistry Research, Washington, DC, EUA, v.31, p. 300 – 312, 1992.
- 23 LAKSHMANAN, A.; BIEGLER, L. T., **Synthesis of Optimal Reactor Networks**, .Ind. Eng. Chem.Res., 35, p.1344–1353, 1996.
- 24 KAUCHALI, S.; ROONEY, W.C.; BIEGLER, L.T.; GLASSER, D.; HILDEBRANDT, D., **Linear Programming Formulations for Attainable region Analysis**, Chemical Engineering Science, Londres, Reino Unido, v.57, p. 1015-1028, 2002.
- 25 BEDENIKA, N.I.; ROPOTARA, M; KRAVANJA, Z. **MINLP Synthesis of Reactor Networks in Overall Process Schemes Based on a Concept of Time-dependent Economic Regions**. Computers and Chemical Engineering, New York, NY, EUA, v.31, n.5-6, p.657-676, 2007.
- 26 PAHOR, B.; KRAVANJA, Z.; IRSIC BEDENIK, N., **MINLP Synthesis and Modified attainable Region Analysis of Reactor Networks in Overall Process Schemes using more Compact Reactor Superstructure**, Computers and Chemical Engineering, New York, NY, EUA, v.24, p. 1403-1408, 2000.
- 27 BURRI, J.F.; WILSON, S.D.; MANOUSIOUTHAKIS, V.I., **Infinite Dimensional State-space approach to Reactor Network synthesis: application to Attainable Region Construction**. Computers and Chemical Engineering, New York, NY, EUA, v. 26, p.849-862, 2002.
- 28 ZHOU, W.; MANOUSIOUTHEKIS, V.I., **Non-Ideal Reactor Network Synthesis through IDEAS: Attainable Region Construction**, Chemical Engineering Science, Londres, Reino Unido, v. 61, n. 21, p.6936-6945, 2006.
- 29 ZHOU, W.; MANOUSIOUTHEKIS, V.I., **Variable Density Fluid Reactor Network Synthesis- Construction of the Attainable Region through the IDEAS Approach**. Chemical Engineering Journal, Lausanne, Suíça, v.129, n. 1-3, p. 91-103, 2007.
- 30 PAHOR, B.; IRSIC BEDENIK, N.; KRAVANJA, Z., **Synthesis of Reactor Networks in Overall Process Flowsheets within the Multilevel MINLP**, Computers and Chemical Engineering, New York, NY, EUA, v. 25(4-6), 765-774, 2001.
- 31 RUDD, D. E., WATSON, C. C., **Strategy of Process Engineering**, J. Wiley, 1968.
- 32 QUEIROZ, E. M., **Comunicação Pessoal baseado em Sinnott [33]**.
- 33 SINNOTT, R. R., **An Introduction to Chemical Engineering Design**, Pergamon Press, 1983.
- 34 PERLINGEIRO, C. A. G, [www.eq.ufrj.br/docentes](http://www.eq.ufrj.br/docentes).
- 35 BLESSA, F. B., **Regras Heurísticas e Métodos Aproximados na Síntese de Sistemas de Colunas de Destilação**, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, 1991.

---

## ANEXO 1

### CUSTO DE INVESTIMENTO DE REATORES TUBULARES MACH 15 SET 2011

**Objetivo:** estimar o custo de investimento de um reator tubular pela mesma correlação utilizada para trocadores de calor:  $I = a (A / b)^m$ , em que **A** é a área superficial total de troca térmica. Os coeficientes **a**, **b** e **m** dependem do tipo de trocador, aqui considerado como sendo de casco-e-tubo, passo simples e escoamento em contracorrente. A correlação não se refere a número, diâmetro e espaçamento de tubos e nem dimensões do casco.

**Problema:** dado o volume reacional, calcular a área superficial total de troca térmica.

**Nomenclatura:**

$V_r$ : volume reacional

$V_c$ : volume do casco;  $D_c$ : diâmetro do casco

$D_t$ : diâmetro de um tubo ;  $L_t$  : comprimento de um tubo ;  $N_t$  : número de tubos.

$A_t$ : área superficial de um tubo :  $A_T$  : área superficial total.

$$V_r = N_t V_t = N_t (\pi D_t^2 / 4) L_t \quad (1)$$

$$A_T = N_t A_t = N_t \pi D_t L_t$$

$$A_T = 4 V_r / D_t \quad (2)$$

Mas, qual o  $D_t$  ? ( $3/4'' < D_t < 2''$ )

$$\text{Correlação de Sinnott: } N_t = K_1 (D_c / D_t)^{n_1} \quad (3)$$

Adotando  $D_c = L_t / 10$ :

$$N_t = K_1 (L_t / 10 D_t)^{n_1}$$

Então, (1) fica:

$$V_r = K_1 (L_t / 10 D_t)^{n_1} (\pi D_t^2 / 4) L_t \quad (4)$$

---

Para arranjo triangular com  $P_t = 1,25 D_t$  e  $N_{pt} = 1$ :  **$K_1 = 0,319$  :  $n_1 = 2,142$**

O valor de  $D_t$  deve ser tal que  **$L_t < 6 \text{ m}$**

### **Algoritmo**

**Dado**  $V_r$

**Para**  $D_t = 3/4", 1", 1 1/4", 1 1/2"$  e  $2"$

De **(4)**, calcular:  $L_t = 7,45 D_t^{0,045} V_r^{0,32}$

**Se**  $L_t < 6\text{m}$  **então** adotar o  $D_t$  seguinte e prosseguir

**senão** adotar o anterior e **encerrar**.

Calcular  $A_T$  de **(2)**

## ANEXO 2

Segue abaixo o layout dos programas em Excel/VBA utilizados no desenvolvimento do trabalho.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	
1		1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12	13	15	16	15	16	17	18	19	20	21.00	22	24	25	26	27	28	29	30	31	
2	REAÇÕES		SISTEMAS					DIFERENÇAS S-R					DIFERENÇAS S-S																			
3		C1	C2	C3	C4	C5								C1	C2	C3	C4	C5	Médis													
4		R1	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	1	1	0,80												
5		R2	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,42													
6		R3	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,2	0,65	0	0,15	0,8	0,60													
7		R4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1	0	0	1	1	0,40													
8		R5	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,25	0,75	1	0,25	0,75	0,60													
9		R6	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,75	0	0,25	0,35	0,68													
10			0,75	0,15	1	0,75	0,6							0,25	0,85	0	0,25	0,4	0,35													
11			0,25	0,65	1	0,25	0,7							0,75	0,35	0	0,75	0,3	0,43													
12			0,8	0,15	0	0,85	0,2							0,2	0,85	1	0,15	0,8	0,60													
13			Dados acima fornecidos pelo usuário																													
14			C1: mistura					No. de DP's S-R					No. de DP's S-S																			
15			C2: [resgatez]																													
16			C3: esquema de contato																													
17			C4: tempo de residência																													
18			C5: tipo de contato resgate-produto																													
19			Resção					Heurís tipo																								
20			1																													
21			Base					Evolutivo																								
22			7																													
23																																
24																																
25																																
26																																
27																																
28																																
29																																
30																																
31																																
32																																
33																																
34																																
35																																
36																																
37																																
38																																

DIFERENÇAS S-R												DIFERENÇAS S-S											
No.	C1	C2	C3	C4	C5	Médis	No.	C1	C2	C3	C4	C5	Médis										
1	5,05	0,00	3,40	5,00	5,26	2,08	1	5,53	4,76	3,40	5,41	5,33	4,30										
2	2,52	0,00	3,40	2,50	0,53	0,39	2	1,84	4,76	3,40	1,80	2,63	2,90										
3	4,04	0,75	3,40	4,25	1,05	1,50	3	4,05	3,82	3,40	4,33	1,80	3,50										
4	0,00	5,02	3,40	0,00	0,00	0,94	4	1,84	0,84	3,40	1,80	3,53	2,30										
5	1,26	3,76	3,40	1,25	3,95	1,51	5	0,00	0,56	3,40	0,00	3,14	1,42										
6	3,73	1,25	3,40	3,75	3,42	1,73	6	3,68	3,36	3,40	3,61	2,24	3,26										
7	1,26	4,27	0,00	1,25	2,10	0,39	7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00										
8	3,785	1,76	0	3,75	1,58	1,21	8	3,68	2,80	0,00	3,61	0,90	2,20										
9	1,009	4,27	3,4	0,75	4,21	1,52	9	0,37	0,00	3,40	0,72	3,53	1,62										

**DIFERENÇAS S-R:** diferenças entre cada Sistema S e a Reação R  
**DP:** Desvio Padrão das diferenças entre cada Sistema S e a Reação R  
**No. de DP's:** número de Desvios Padrão entre cada Sistema S e a Reação  
**Média:** médias para cada Sistema. A menor indica a **Solução Heurística**

**DIFERENÇAS S-S:** diferenças entre cada Sistema S e o Base  
**DP:** Desvio Padrão das diferenças entre cada Sistema S e o Base  
**No. de DP's:** número de Desvios Padrão entre cada Sistema S e o Base  
**Média:** médias para cada Sistema. A menor indica a **Solução Evolutiva**

Figura A1: Layout do Programa HeurísticoEvolutivo.xls

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
1																		
2		Função (1, 2, 3...)?	1		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
3					x(i)	Var.(i)	nb(i)	LimInf(i)	d(i)	_ImSup(i)	tol		FASE	Iterações	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	L
4		SISTEMA	Função		1						0,001							
5		TR	1	não impl.	2						0,001							
6		TR-M	2	não impl.	3						0,001							
7		M	3	áurea														
8		M-M	4															
9		M-M-M	5															
10		MM	6															
11		MMM	7															
12		M-TR	8	não impl.														
13																		
14																		
15																		
16																		
17																		
18																		
19																		
20																		
21																		
22																		
23																		
24																		
25																		
26																		
27																		
28																		
29																		
30																		
31																		

restaurar d(i) = 0,1 antes de INICIAR
---------------------------------------

INICIAR
---------

7 <sub>1</sub>	Tub 1
7 <sub>2</sub>	Mist 1
7 <sub>3</sub>	Mist 2
7 <sub>4</sub>	Mist 3
7 <sub>5</sub>	Tub 2
α	
γ <sub>g</sub>	
Prod.	
V1	Tub 1
V2	Mist 1
V3	Mist 2
V4	Mist 3
V5	Tub 2
R	
C	
ISBL	
L	

Iterações
-----------

Figura A2: Layout do programa H&JReatores.xls



	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	1	2	3	4	5	6	7	8	
2	METODO DA SEÇÃO AUREA								
3									
4	N	Li	xs	Fs	xi	Fi	Ls	Δ	
5									
6									
7									
8									
9									
10									
11									
12									
13									
14									
15									
16									
17									
18									
19									
20									
21									
22									
23									
24									
25									
26									
27									
28									
29									
30									

Limpar Matriz

Função Desejada

Limite Inferior

Limite Superior

max ou min ?

Iniciar Programa

Eliminar

Prosseja ou Encerre

Figura A3: Layout do programa AureaReatorMistura.xls