



Universidade Federal do Rio de Janeiro
COPPE – Programa de Engenharia Química

COQ 790 – ANÁLISE DE SISTEMAS DA ENGENHARIA QUÍMICA

AULA 3:

*Análise não linear do CSTR não isotérmico;
Modelagem do PFR com dispersão axial;
Ferramentas de análise*

- Modelo dinâmico para o CSTR:

$$\left\{ \begin{array}{l} V \frac{dC_j}{dt} = qC_{jf} - qC_j + \alpha_j Vr(C_1, \dots, C_s, T) \quad j=1, \dots, s \\ VC_p \frac{dT}{dt} = qC_p(T_f - T) + (-\Delta H) Vr(C_1, \dots, C_s, T) - Ah(T - T_c) \\ V_c C_{p_c} \frac{dT_c}{dt} = q_c C_{p_c} (T_{cf} - T_c) + Ah(T - T_c) \end{array} \right.$$

H0-H4

(s+2) EDOs acopladas; fenomenológico, determinístico, dinâmico, concentrado, *potencialmente* não-linear.

H0: Hipótese fundamental que agrega a aplicabilidade de todas as leis físicas, como a conservação da massa e energia ou a lei de Fourier para a condução de calor.

H1: A mistura é perfeita, de modo que as concentrações C_j , a temperatura da reação T e T_c , a temperatura da camisa de resfriamento, são todas independentes da posição, embora possam ser função do tempo. Os volumes V e V_c são constantes, como também as vazões volumétricas q_j e a temperatura das correntes de alimentação, T_{jf} . O trabalho realizado pelas palhetas de agitação pode ser ignorado.

H2: A taxa de reação é uma função $r(C_1, \dots, C_s, T)$ de modo que a taxa de variação no número de moles de A_j , por unidade de volume, devido apenas à reação química, é $\alpha_j r$.

H3: A transferência de calor para os lados interno e externo da parede do reator, sendo as temperaturas de superfície denotadas por T_i e T_o , respectivamente, pode ser descrita por coeficientes de transferência h_i e h_o , de modo que o calor transferido por unidade de área é dado por $h_i(T - T_i)$ e $h_o(T_o - T_c)$, respectivamente.

H4: A capacidade calorífica da mistura reacional não varia significativamente.

- O modelo estacionário:

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = qC_{jf} - qC_j + \alpha_j Vr(C_1, \dots, C_s, T) \quad j=1, \dots, s \\ 0 = qCp(T_f - T) + (-\Delta H) Vr(C_1, \dots, C_s, T) - Ah(T - T_c) \\ 0 = q_c Cp_c (T_{cf} - T_c) + Ah(T - T_c) \end{array} \right. \quad \text{H5}$$

(s+2) equações algébricas acopladas; fenomenológico, determinístico, estacionário, concentrado, *potencialmente* não-linear.

H5: O sistema está em estado estacionário.

- Voltando ao modelo dinâmico:

$$\left\{ \begin{array}{l} V \frac{dC_j}{dt} = qC_{jf} - qC_j + \alpha_j Vr(C_1, \dots, C_s, T) \quad j=1, \dots, s \\ VCp \frac{dT}{dt} = qCp(T_f - T) + (-\Delta H) Vr(C_1, \dots, C_s, T) - Ah(T - T_c) \\ V_c Cp_c \frac{dT_c}{dt} = q_c Cp_c (T_{cf} - T_c) + Ah(T - T_c) \end{array} \right.$$

E se $V_c Cp_c \ll VCp$?

$$V_c Cp_c \frac{dT_c}{dt} \ll VCp \frac{dT}{dt}$$

Ou, em termos apenas **relativos**: $V_c Cp_c \frac{dT_c}{dt} \approx 0$



Hipótese do *quase- ou pseudo-estado estacionário*. Nesse caso para a camisa!

H9: A resposta da camisa de resfriamento é virtualmente instantânea.

- Considerando ainda H10:

$$r = k(T)C_1 \quad \text{ou simplesmente} \quad r = k(T)C$$

De modo que, em termos do componente-chave:

$$\left\{ \begin{array}{l} V \frac{dC}{dt} = qC_f - qC - Vk(T)C \\ VC_p \frac{dT}{dt} = qC_p(T_f - T) + (-\Delta H)Vk(T)C - Ah(T - T_c) \end{array} \right.$$

H10

Com:

$$k(T) = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Rigorosamente,
deveríamos escrever aqui
outro coeficiente h !

H10: A reação é de primeira ordem e irreversível como relação ao componente-chave.

Modelagem Matemática do CSTR Não Isotérmico

- Hipóteses simplificadoras:

H0: Hipótese fundamental que agrega a aplicabilidade de todas as leis físicas, como a conservação da massa e energia ou a lei de Fourier para a condução de calor.

H1: A mistura é perfeita, de modo que as concentrações C_j , a temperatura da reação T e T_c , a temperatura da camisa de resfriamento, são todas independentes da posição, embora possam ser função do tempo. Os volumes V e V_c são constantes, como também as vazões volumétricas q_j e a temperatura das correntes de alimentação, T_{jf} . O trabalho realizado pelas palhetas de agitação pode ser ignorado.

H2: A taxa de reação é uma função $r(C_1, \dots, C_s, T)$ de modo que a taxa de variação no número de moles de A_j , por unidade de volume, devido apenas à reação química, é $\alpha_j r$.

H3: A transferência de calor para os lados interno e externo da parede do reator, sendo as temperaturas de superfície denotadas por T_i e T_o , respectivamente, pode ser descrita por coeficientes de transferência h_i e h_o , de modo que o calor transferido por unidade de área é dado por $h_i(T-T_i)$ e $h_o(T_o-T_c)$, respectivamente.

H4: A capacidade calorífica da mistura reacional não varia significativamente.

H5: O sistema está em estado estacionário.

H6: A curvatura da parede é desprezível e suas quinas podem ser ignoradas.

H7: A condutividade térmica da parede é extremamente elevada.

H8: A capacidade calorífica da parede é desprezível.

H9: A resposta da camisa de resfriamento é virtualmente instantânea.

H10: A reação é de primeira ordem e irreversível como relação ao componente-chave.

Análise Estacionária do CSTR Não Isotérmico

Em estado estacionário (EE):

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = qC_f - qC_{EE} - Vk_0 e^{-\frac{E}{RT_{EE}}} C_{EE} \\ 0 = qC_p(T_f - T_{EE}) + (-\Delta H)Vk_0 e^{-\frac{E}{RT_{EE}}} C_{EE} - Ah(T_{EE} - T_c) \end{array} \right.$$

Do balanço de massa:

$$qC_f = \left(q + Vk_0 e^{-\frac{E}{RT_{EE}}} \right) C_{EE}$$

$$\therefore C_{EE} = \frac{qC_f}{q + Vk_0 e^{-\frac{E}{RT_{EE}}}}$$

- Do balanço de energia:

$$0 = qC_p(T_f - T_{EE}) + (-\Delta H)Vk_0 e^{-\frac{E}{RT_{EE}}} C_{EE} - Ah(T_{EE} - T_c)$$

$$\underbrace{qC_p(T_{EE} - T_f) + Ah(T_{EE} - T_c)}_{Q_R} = \underbrace{(-\Delta H)Vk_0 e^{-\frac{E}{RT_{EE}}} C_{EE}}_{Q_G}$$

Calor removido devido ao escoamento e à troca térmica

Calor gerado devido à reação química

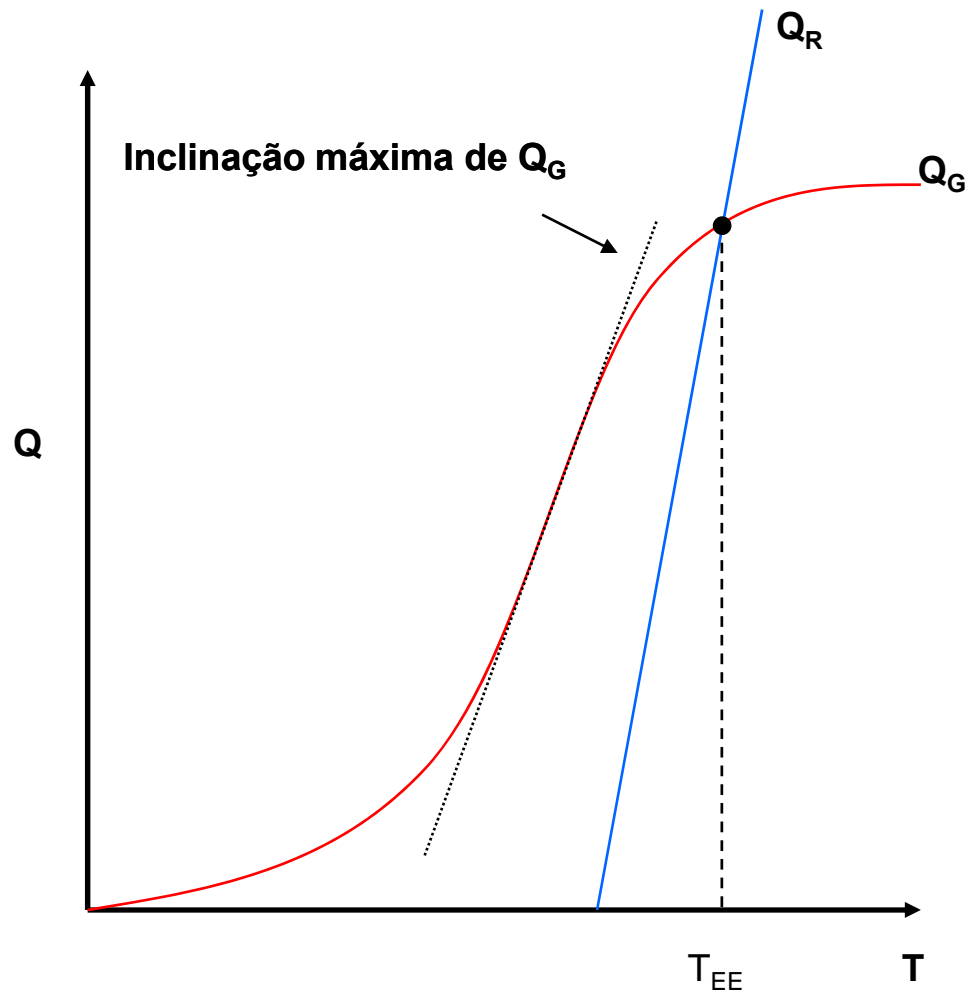
Vejamos: $Q_R = qC_p(T_{EE} - T_f) + Ah(T_{EE} - T_c)$

$$Q_R = (qC_p + Ah)T_{EE} - (qC_p T_f + Ah T_c)$$

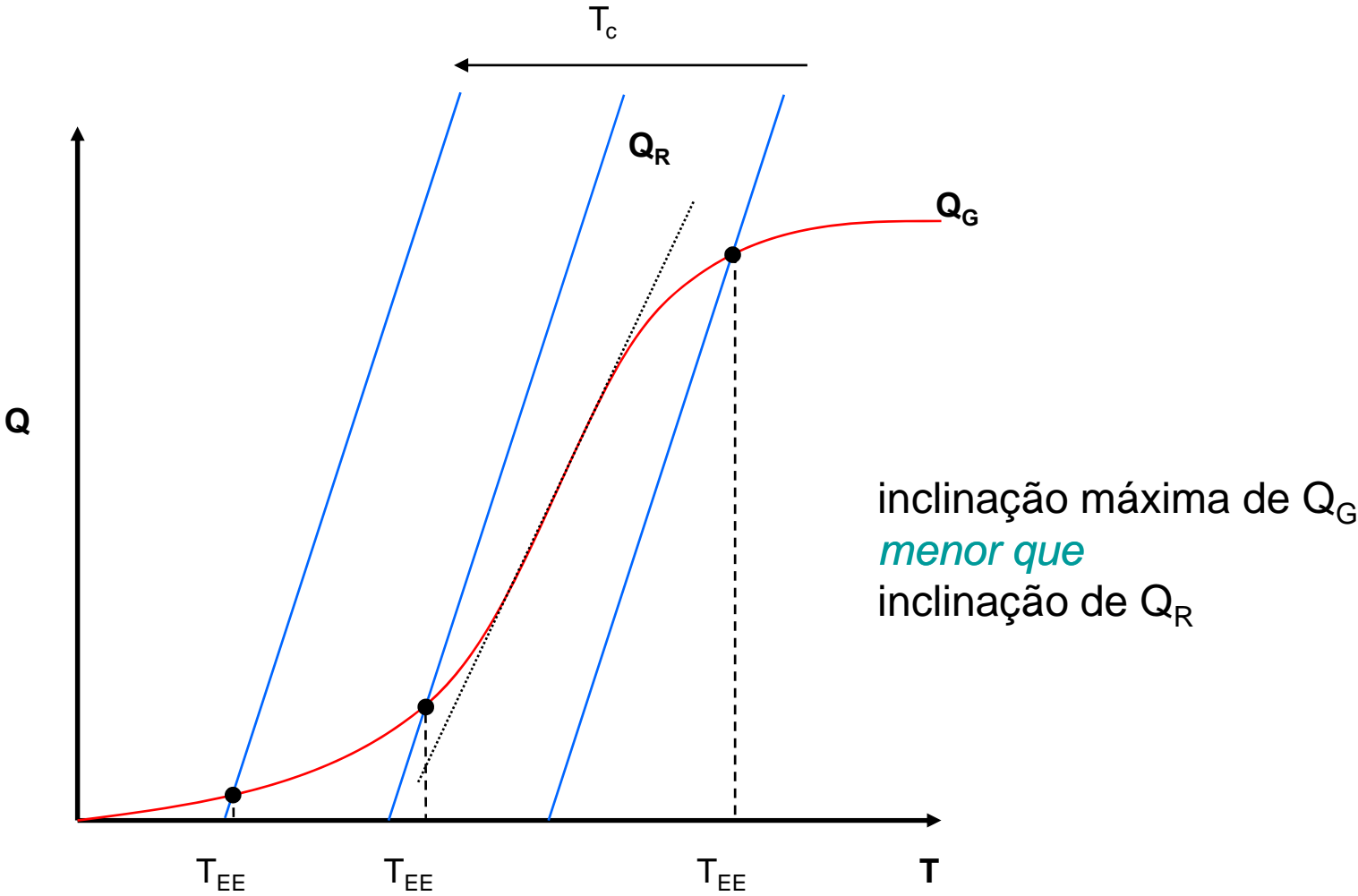
$$\textit{inclinação} = qC_p + Ah$$

$$\textit{interseção} = qC_p T_f + Ah T_c$$

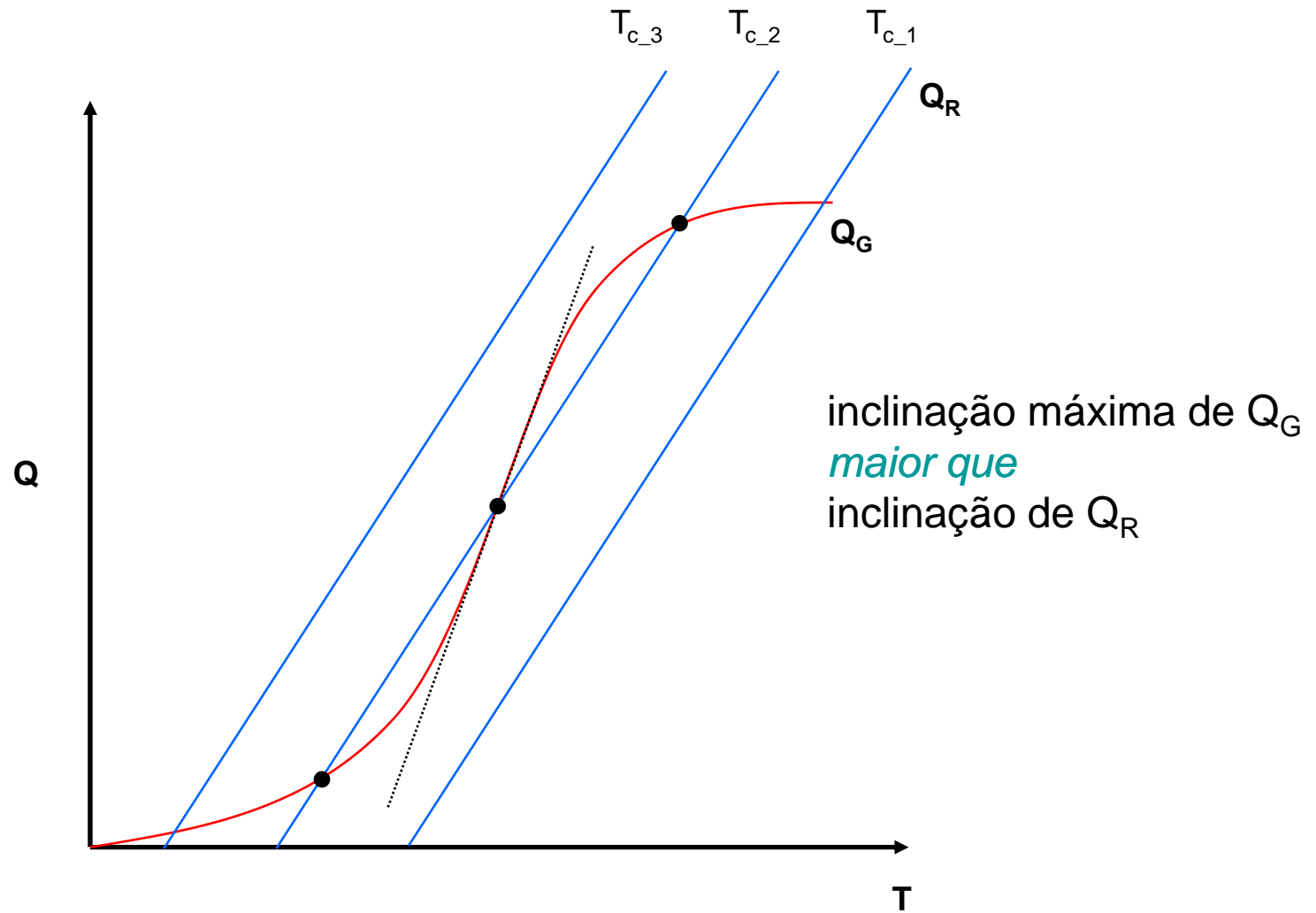
Mais: $Q_G = (-\Delta H) V k_0 e^{-\frac{E}{RT_{EE}}} C_{EE} \Rightarrow Q_G = (-\Delta H) V \frac{q C_f k_0 e^{-\frac{E}{RT_{EE}}}}{q + V k_0 e^{-\frac{E}{RT_{EE}}}}$



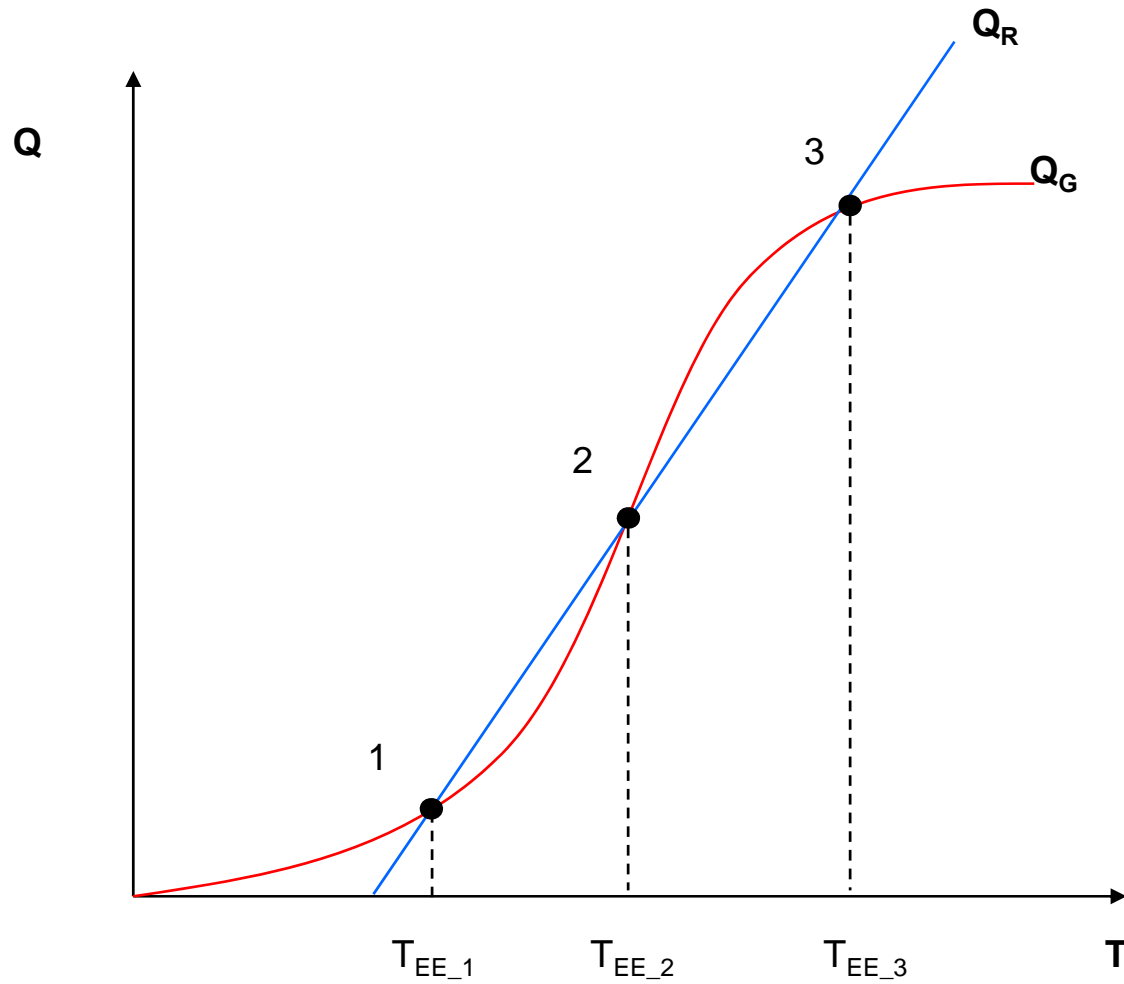
Sensibilidade do EE:



Efeito da inclinação máxima de Q_G :



Múltiplos estados estacionários no CSTR:



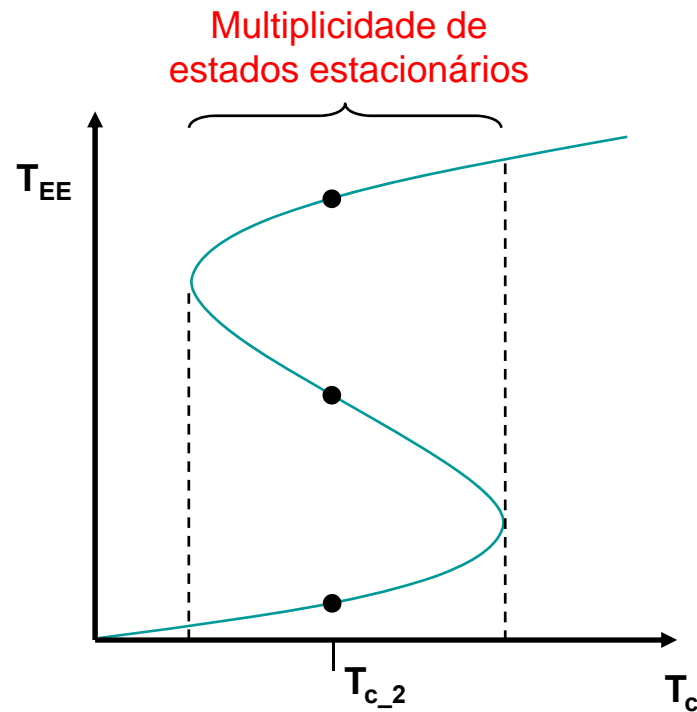
Voltando à equação do balanço de energia:

$$qC_p(T_{EE} - T_f) + Ah(T_{EE} - T_c) = (-\Delta H)Vk_0 e^{-\frac{E}{RT_{EE}}} C_{EE}$$

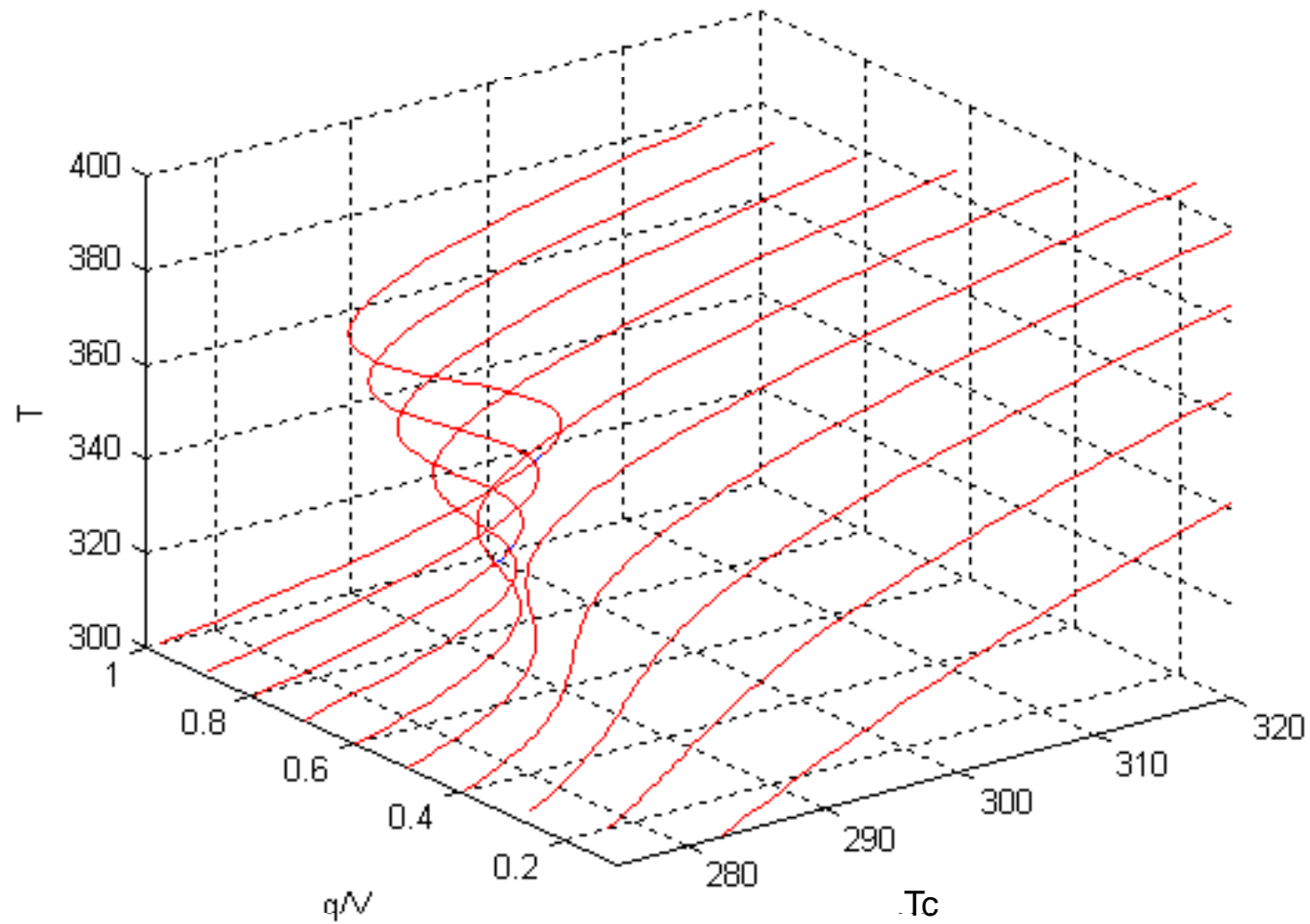
Vamos eleger T_c como parâmetro de interesse:

$$T_c = T_{EE} + \frac{qC_p(T_{EE} - T_f) - (-\Delta H)Vk_0 e^{-\frac{E}{RT_{EE}}} C_{EE}}{Ah}$$

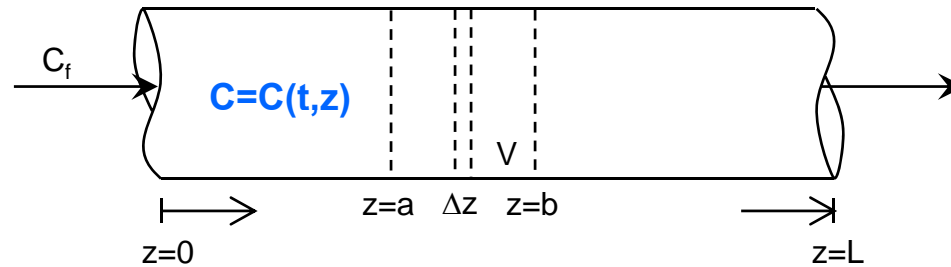
T_{EE}	T_c
.	.
.	.
.	.
.	.



Quando um segundo parâmetro também varia...



Um Modelo Distribuído: O PFR Isotérmico com Dispersão Axial



Balanço molar do reagente limitante em V

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de variação} \\ \text{de número de} \\ \text{mols em V} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa molar} \\ \text{líquida em V} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de geração ou} \\ \text{consumo de mols por} \\ \text{reação química} \end{array} \right\}$$

Acúmulo molar no volume de controle V:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de variação} \\ \text{de número de} \\ \text{mols em V} \end{array} \right\} = \frac{\partial}{\partial t} \iiint_V C(t,z) dV = A \frac{\partial}{\partial t} \int_a^b C(t,z) dz$$

Fluxos molares em V:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa molar} \\ \text{entrando em V (z=a)} \end{array} \right\} = F|_{z=a} = v_z AC(t,a) - AD \left. \frac{\partial C(t,z)}{\partial z} \right|_{z=a}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa molar} \\ \text{deixando V (z=b)} \end{array} \right\} = F|_{z=b} = v_z AC(t,b) - AD \left. \frac{\partial C(t,z)}{\partial z} \right|_{z=b}$$

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa molar} \\ \text{líquida em V} \end{array} \right\} &= F|_{z=a} - F|_{z=b} = - \left(F|_{z=b} - F|_{z=a} \right) \\ &= - \left\{ \left(v_z AC(t,z) - AD \frac{\partial C(t,z)}{\partial z} \right) \Big|_{z=b} - \left(v_z AC(t,z) - AD \frac{\partial C(t,z)}{\partial z} \right) \Big|_{z=a} \right\} \\ &= - \int_a^b \frac{\partial}{\partial z} \left(v_z AC(t,z) - AD \frac{\partial C(t,z)}{\partial z} \right) dz \\ &= -A \int_a^b \left(v_z \frac{\partial C(t,z)}{\partial z} - D \frac{\partial^2 C(t,z)}{\partial z^2} \right) dz \end{aligned}$$

Geração por reação química em V:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de geração ou} \\ \text{consumo de mols por} \\ \text{reação química} \end{array} \right\} = A \int_a^b r(t, z) dz$$

Voltando ao balanço molar em V...

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de variação} \\ \text{de número de} \\ \text{mols em v} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa molar} \\ \text{líquida em V} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de geração ou} \\ \text{consumo de mols por} \\ \text{reação química} \end{array} \right\}$$

Logo:

$$A \frac{\partial}{\partial t} \int_a^b C(t, z) dz = -A \int_a^b \left(v_z \frac{\partial C(t, z)}{\partial z} - D \frac{\partial^2 C(t, z)}{\partial z^2} \right) dz + A \int_a^b r(t, z) dz$$

Agora, observem que:

$$A \int_a^b \left(\frac{\partial C(t,z)}{\partial t} + v_z \frac{\partial C(t,z)}{\partial z} - D \frac{\partial^2 C(t,z)}{\partial z^2} - r(t,z) \right) dz = 0$$

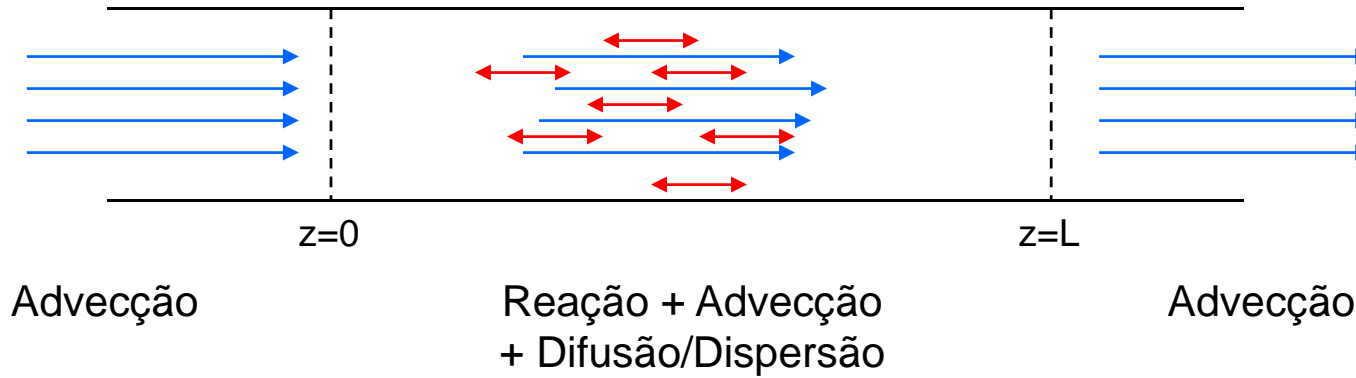
Como as fronteiras do volume de controle V foram escolhidas de modo arbitrário e o integrando é contínuo, o integrando deve se anular em qualquer ponto do reator:

$$\frac{\partial C(t,z)}{\partial t} + v_z \frac{\partial C(t,z)}{\partial z} - D \frac{\partial^2 C(t,z)}{\partial z^2} - r(t,z) = 0$$

Modelo de dispersão axial clássico unidimensional utilizado para descrever o escoamento com reação química em reatores tubulares

Precisamos de condições de contorno!

Condições de contorno para o reator com dispersão axial::



CC na entrada:

$$v_z A C_f(t) = v_z A C(t,0) - A D \left. \frac{\partial C(t,z)}{\partial z} \right|_{z=0}$$

$$C(t,0) - \frac{D}{v_z} \left. \frac{\partial C(t,z)}{\partial z} \right|_{z=0} = C_f(t)$$

CC na saída:

$$C(t,L) - \frac{D}{v_z} \left. \frac{dC(t,z)}{dz} \right|_{z=L} = C_{saida}(t)$$

Vamos analisar a CC na saída:

$$C(t,L) - \frac{D}{v_z} \frac{\partial C(t,z)}{\partial z} \Big|_{z=L} = C_{\text{saida}}(t)$$

Intuição de Danckwerts (1953) e dedução de Langmuir (1908) (reator tubular recheado):

**cenários
impossíveis**

Se $\frac{\partial C(t,z)}{\partial z} \Big|_{z=L} < 0 \Rightarrow C_{\text{saida}} > C(t,L)$

Se $\frac{\partial C(t,z)}{\partial z} \Big|_{z=L} > 0 \Rightarrow C(t,z)$ passaria por um mínimo no reator, pois durante o consumo é negativo

Logo, as condições de contorno neste caso são:

$$\begin{aligned} C(t,0) - \frac{D}{v_z} \frac{\partial C(t,z)}{\partial z} \Big|_{z=0} &= C_f(t) \\ \frac{\partial C(t,z)}{\partial z} \Big|_{z=L} &= 0 \end{aligned}$$

Condições de contorno de Danckwerts (1953), ou mais precisamente, de Langmuir (1908)

Modelo na forma final:

$$\frac{\partial C(t, z)}{\partial t} + v_z \frac{\partial C(t, z)}{\partial z} - D \frac{\partial^2 C(t, z)}{\partial z^2} - r(t, z) = 0$$

$$C(0, z) = C_{\text{inicial}}(z)$$

$$C(t, 0) - \frac{D}{v_z} \left. \frac{dC(t, z)}{dz} \right|_{z=0} = C_f(t)$$

$$\left. \frac{D}{v_z} \frac{dC(t, z)}{dz} \right|_{z=L} = 0$$

1 EDP + condições de contorno; fenomenológico, determinístico, **dinâmico**, distribuído, *potencialmente* não-linear.

Ferramentas de Análise

1) Notação vetorial

- Consideremos a reação $A + 2B \rightarrow P$ ocorrendo em um CSTR isotérmico:

$$V \frac{dC_A}{dt} = F_e C_{Ae} - F_s C_A + V r_A \quad \text{com } C_A(0) = C_{A0}$$

$$V \frac{dC_B}{dt} = F_e C_{Be} - F_s C_B + V r_B \quad \text{com } C_B(0) = C_{B0}$$

$$V \frac{dC_P}{dt} = F_e C_{Pe} - F_s C_P + V r_P \quad \text{com } C_P(0) = C_{P0}$$

Equações de taxa de reação:

$$r_A = -k C_A C_B$$

$$r_B = -2k C_A C_B$$

$$r_P = k C_A C_B$$

- Definimos os seguintes vetores:

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_A \\ C_B \\ C_P \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_e = \begin{bmatrix} C_{Ae} \\ C_{Be} \\ C_{Pe} \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_0 = \begin{bmatrix} C_{A0} \\ C_{B0} \\ C_{P0} \end{bmatrix} \quad \mathbf{r} = \begin{bmatrix} r_A \\ r_B \\ r_P \end{bmatrix}$$

Assim, na forma matricial (compacta), o sistema fica:

$$\frac{d\mathbf{C}}{dt} = \frac{F_e}{V} \mathbf{C}_e - \frac{F_s}{V} \mathbf{C} + \mathbf{r}$$

Se definirmos, ainda: $\mathbf{f} = \frac{F_e}{V} \mathbf{C}_e - \frac{F_s}{V} \mathbf{C} + \mathbf{r}$

Podemos simplificar ainda mais a notação e escrever:

$$\frac{d\mathbf{C}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{C}) \quad \text{com } \mathbf{C}(0) = \mathbf{C}_0$$

2) Linearização de Funções

Consideremos, inicialmente, um modelo dinâmico escalar:

$$\frac{dx(t)}{dt} = f(x(t))$$

Vamos realizar a linearização em torno de uma solução estacionária do sistema dinâmico, digamos, x^* . Para isso, expandimos a função f em uma série de Taylor em torno de x^* :

$$f(x) = f(x^*) + \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=x^*} (x - x^*) + \underbrace{\frac{1}{2} \left. \frac{d^2f}{dx^2} \right|_{x=x^*} (x - x^*)^2 + \dots}_{\text{T.O.S.}}$$

Como x^* é uma solução estacionária do sistema, temos que $f(x^*)=0$. Para linearizarmos a função f , desprezamos os *termos de ordem superior*.

$$f(x) \approx \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=x^*} (x - x^*)$$

$$J = \frac{df}{dx} \quad J \text{ é chamada de jacobiana da função } f;$$

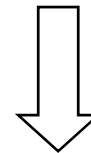
J^* é J calculada em x^* .

Logo, na forma linearizada, o sistema fica:

$$\frac{dx}{dt} = J^* (x - x^*)$$

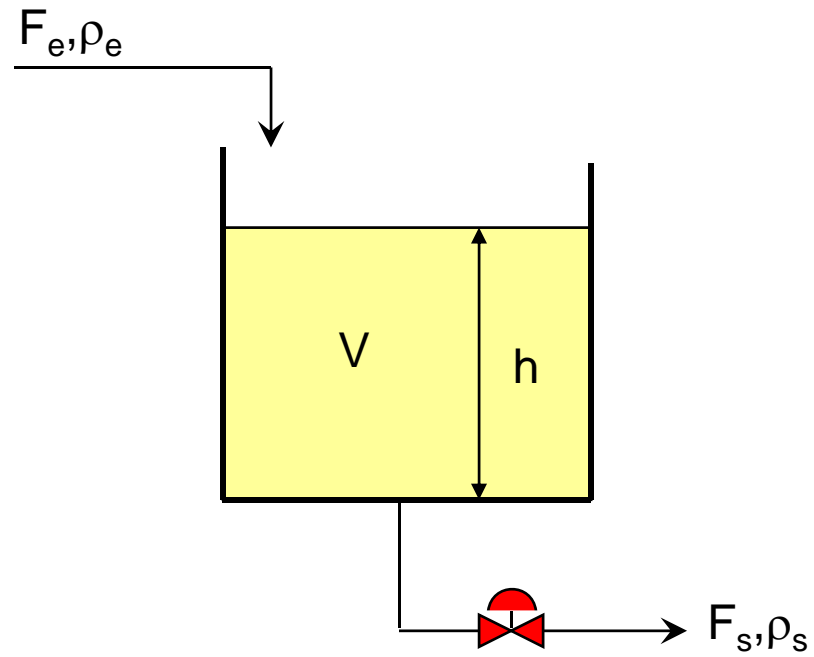
Observe:

$$\frac{d(x - x^*)}{dt} = J^* \underbrace{(x - x^*)}_{\substack{\text{variável} \\ \text{desvio}}} \quad \Rightarrow \quad \frac{dy}{dt} = J^* y$$



$$y(t) = y_0 \exp(J^* t)$$

Exemplo: Tanque com válvula de saída



Exemplo: Tanque com válvula de saída

O modelo matemático: $A \frac{dh(t)}{dt} + c\sqrt{h(t)} = F_e(t)$

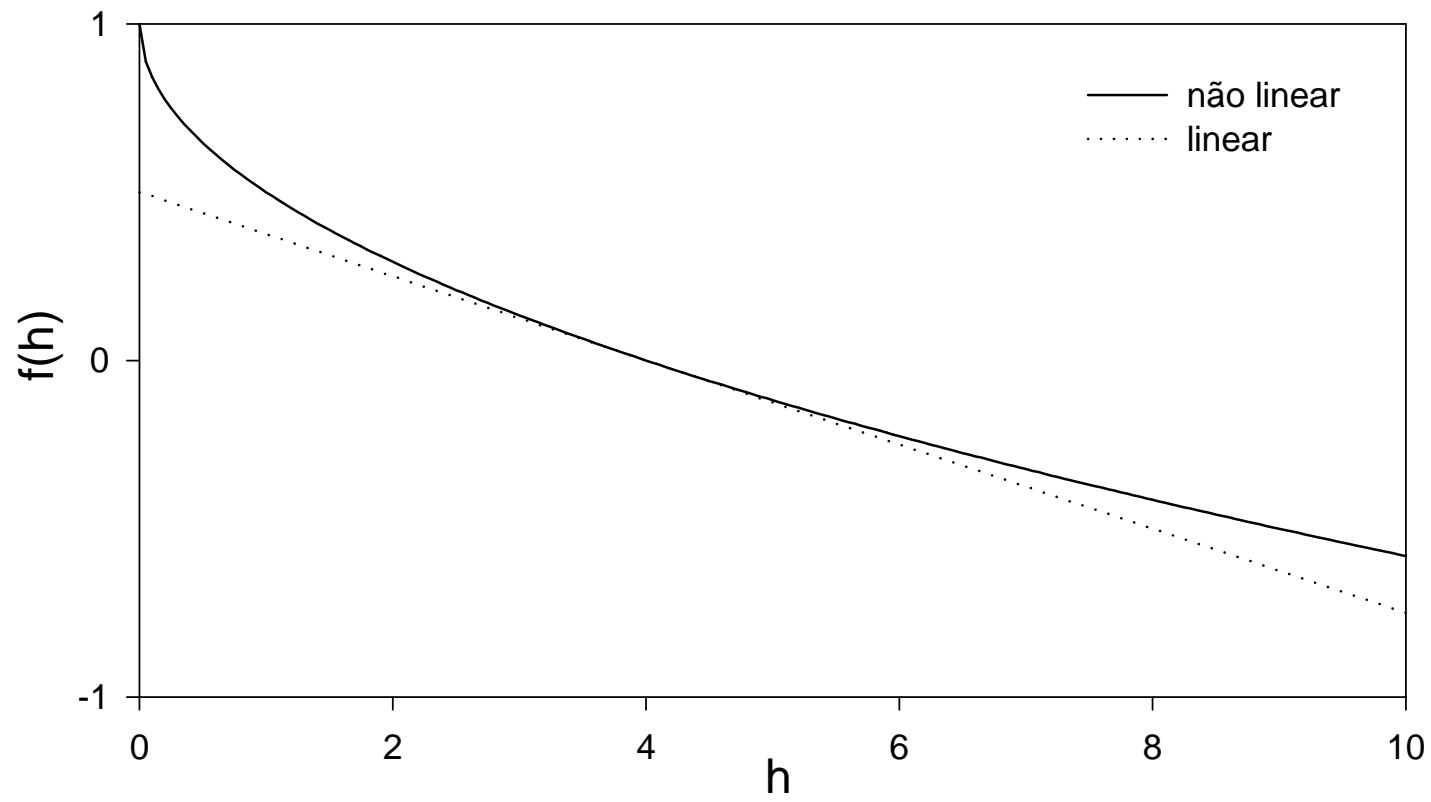
Solução estacionária: $\alpha - \beta\sqrt{x(t)} = 0 \implies x^* = \frac{\alpha^2}{\beta^2}$

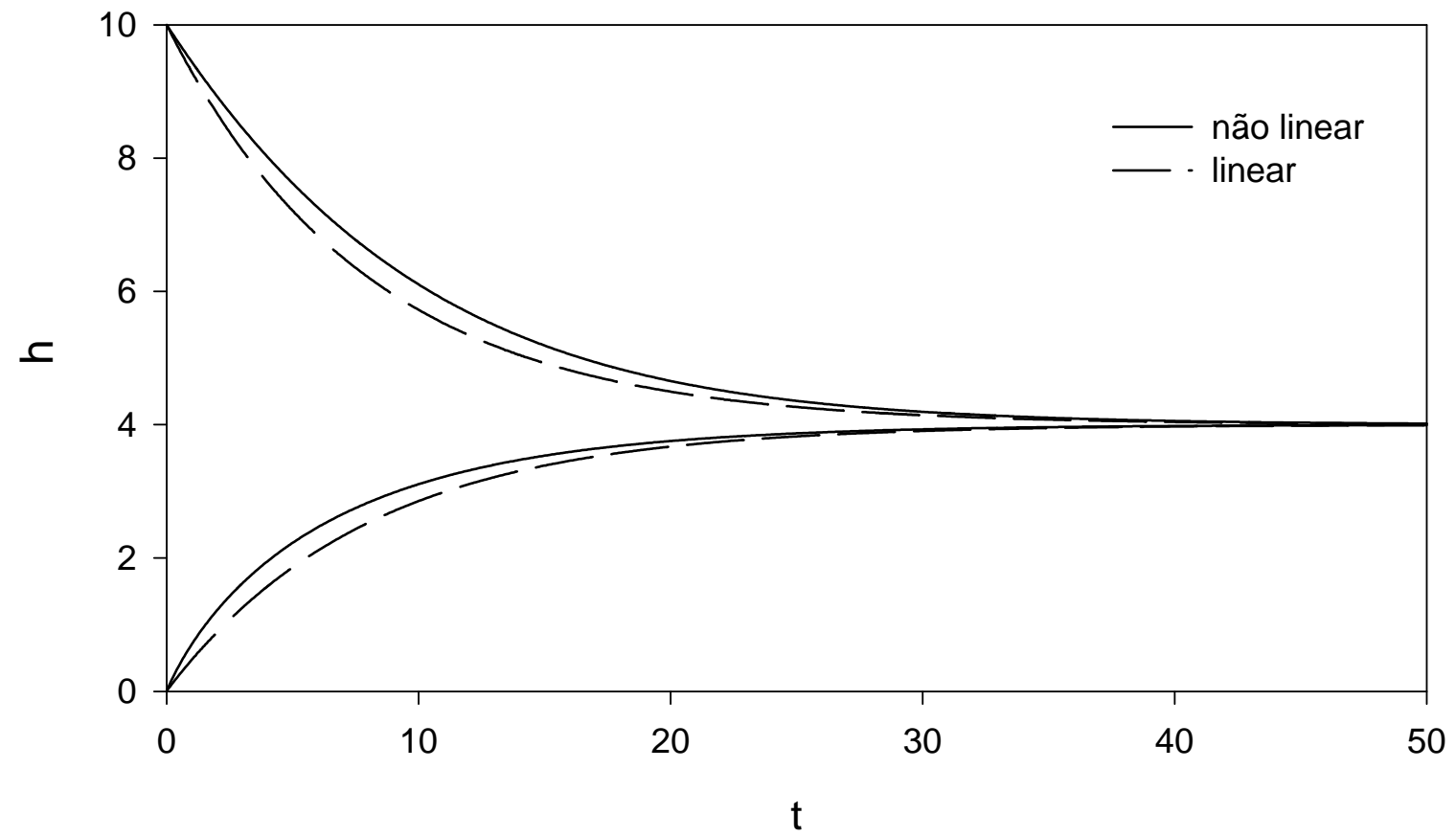
$$\alpha = \frac{F_e}{A} \quad \beta = \frac{c}{A}$$

Jacobiana: $J = \frac{df}{dx} = -\frac{\beta}{2} \frac{1}{\sqrt{x}} \implies J^* = -\frac{\beta}{2} \frac{1}{\sqrt{x^*}} = -\frac{\beta^2}{2\alpha}$

O modelo linearizado: $\frac{dx(t)}{dt} = -\frac{\beta^2}{2\alpha} \left(x(t) - \frac{\alpha^2}{\beta^2}\right) = f_{\text{linear}}(x)$

Como estudo de caso, consideremos $\alpha=1$ e $\beta=1/2$: $x^* = 4$





Consideremos, agora, o caso multidimensional, isto é, $\mathbf{x}^* \in \mathbb{R}^n$:

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}) = \mathbf{f}(\mathbf{x}^*) + \left. \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}^*} (\mathbf{x} - \mathbf{x}^*) + \text{T.O.S.}$$

onde:

$$\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}} = \mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{pmatrix} \quad \Rightarrow \quad \text{matriz jacobiana do sistema}$$

Temos, então:

$$\frac{d(\mathbf{x} - \mathbf{x}^*)}{dt} = \mathbf{J}^* (\mathbf{x} - \mathbf{x}^*) \quad \Rightarrow \quad \frac{d\mathbf{y}}{dt} = \mathbf{J}^* \mathbf{y}$$

com $\mathbf{y}(0) = \mathbf{x}(0) - \mathbf{x}^*$

Observem que \mathbf{J}^* é uma matriz *cheia*...

Um teorema da Álgebra mostra que uma matriz quadrada \mathbf{A} pode ser decomposta da seguinte forma:

$$\mathbf{A} = \mathbf{P}\mathbf{\Lambda}\mathbf{P}^{-1}$$

onde:

$$\mathbf{\Lambda} = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & & 0 \\ 0 & \lambda_2 & & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & & \lambda_n \end{pmatrix}$$

sendo λ_i , $i=1, \dots, n$ os valores característicos (*distintos*) de \mathbf{J}^* , calculados a partir de:

$$\det(\mathbf{J}^* - \lambda\mathbf{I}) = 0$$

que resulta em um polinômio de grau n em λ . Para cada valor característico existe um vetor característico \mathbf{v}_i de modo que:

$$\mathbf{J}^*\mathbf{v}_i = \lambda_i\mathbf{v}_i \quad i=1, \dots, n,$$

As colunas da matriz \mathbf{P} são compostas pelos vetores característicos da matriz jacobiana.

Utilizando a decomposição proposta, podemos reescrever o sistema como:

$$\frac{d\mathbf{y}}{dt} = \mathbf{P}\mathbf{\Lambda}\mathbf{P}^{-1}\mathbf{y}$$

Pré-multiplicando a equação acima pro \mathbf{P}^{-1} :

$$\frac{d(\mathbf{P}^{-1}\mathbf{y})}{dt} = \mathbf{\Lambda}(\mathbf{P}^{-1}\mathbf{y})$$

O que sugere uma nova mudança de variáveis: $\mathbf{z} = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{y}$

$$\frac{d\mathbf{z}}{dt} = \mathbf{\Lambda}\mathbf{z} \quad \Longrightarrow \quad \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} z_1(t) \\ z_2(t) \\ \vdots \\ z_n(t) \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & & 0 \\ 0 & \lambda_2 & & 0 \\ & & \ddots & \\ 0 & 0 & & \lambda_n \end{pmatrix} \begin{bmatrix} z_1(t) \\ z_2(t) \\ \vdots \\ z_n(t) \end{bmatrix} \quad \Longrightarrow \quad \begin{array}{l} \frac{dz_i}{dt} = \lambda_i z_i \\ \text{com } z_i(0) = z_{i0} \\ \text{para } i=1, \dots, n \end{array}$$

Logo: $z_i(t) = z_{i0}e^{\lambda_i t}$ para $i=1, \dots, n$

Assim, percebemos que a estabilidade local da solução estacionária do sistema dinâmico ($\mathbf{z}=\mathbf{0}$ ou $\mathbf{y}=\mathbf{0}$ ou $\mathbf{x}=\mathbf{x}^*$) é determinada pela natureza dos valores característicos da matriz jacobiana calculada no ponto de equilíbrio

A natureza dos λ_i :

Se: $\lambda_i < 0$ para $i=1, \dots, n$ \implies $t \rightarrow \infty \implies \mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}^*$

Se: $\exists k / \lambda_k > 0$ para $k=1, \dots, n$ \implies $t \rightarrow \infty \implies \mathbf{x}$ se afasta de \mathbf{x}^*

Se: $\lambda = \alpha \pm \beta i$ \implies modos oscilatórios são observados nas respostas dinâmicas