



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ARIANNE DE FREITAS BARROS SOARES**

**ANÁLISE E AVALIAÇÃO ENTRÓPICA DE REAÇÕES MÚLTIPLAS CONSECUTIVAS  
EM REATOR CSTR**

**Campina Grande - PB  
2017**

ARIANNE DE FREITAS BARROS SOARES

**ANÁLISE E AVALIAÇÃO ENTRÓPICA DE REAÇÕES MÚLTIPLAS CONSECUTIVAS  
EM REATOR CSTR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Prof. Dr. José Nilton Silva  
Prof. Dr. Heleno Bispo da Silva Júnior

Campina Grande – PB  
2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S676a Soares, Arianne de Freitas Barros.  
Análise e avaliação entrópica de reações múltiplas consecutivas em reator CSTR / Arianne de Freitas Barros Soares.– Campina Grande, 2017.  
81 f. il.: color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.

"Orientação: Prof. Dr. José Nilton Silva, Prof. Dr. Heleno Bispo da Silva Júnior".

Referências.

1. Reações Múltiplas. 2. Reator CSTR. 3. Metodologia de Análise e Otimização de Processos Químicos. 4. Otimização Entrópica. I. Silva, José Nilton. II. Silva Júnior, Heleno Bispo da. III. Título.

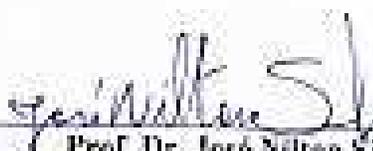
CDU 66.01(043)

ARLANNE DE FREITAS BARROS SOARES

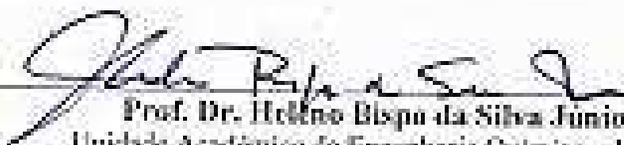
ANÁLISE E AVALIAÇÃO ENTROPICA DE REAÇÕES MÚLTIPLAS  
CONSECUTIVAS EM REATOR CSTR

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Campina Grande, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, na área de concentração: Modelagem e Simulação de Processos, como parte de requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Nilton Silva  
Unidade Acadêmica de Engenharia Química – UFCG  
Orientador



Prof. Dr. Helmo Bispo da Silva Junior  
Unidade Acadêmica de Engenharia Química – UFCG  
Orientador



Prof. Antônio Taveirard Pereira Neto  
Unidade Acadêmica de Engenharia Química – UFCG  
Examinador



Prof. Dr. Andrey Oliveira de Souza  
Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia da Paraíba - IFPB  
Examinador Externo

## DEDICATÓRIA

*Dedico à minha família e a todas as pessoas que estiveram ao meu lado, especialmente aos meus pais, por serem meu exemplo, e ao meu marido pelo apoio incondicional.*

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida e por seu imenso amor, tantas vezes a mim revelado por meio de pequenos gestos. Pela iluminação de cada dia, por todo o amparo e pela proteção divina.

Àqueles que Deus escolheu para ser Seu traço humano de amor em mim, meus pais Severino Soares Neto e Tercina Cristina de Freitas Barros Soares. Por todo carinho, dedicação e confiança em mim depositados durante toda a minha vida e por acreditarem em mim em todos os momentos, em especial, naqueles em que nem eu mesma acreditei. Obrigada por todos os esforços e sacrifícios feitos para que eu alcançasse essa vitória, pelas palavras de apoio e conforto e até pelos momentos de repreensão, tudo isso serviu para a construção do meu caráter e me fazer ser quem eu sou. Enfim, obrigada pelo amor imensurável de sempre. Amo vocês.

À minha irmã, Sabrina, pelos momentos de descontração e por, muitas vezes, me ensinar a ver o mundo de forma mais feliz com seu jeito de viver a vida.

À toda minha família pelo apoio, mesmo distante, em todas as horas de dúvidas e incertezas. Em especial, à minha avó Áurea pelas suas orações que, com tanta fé, iluminam sempre o meu caminho.

Ao meu melhor amigo – e, agora, marido - Caio Cefas pelo apoio e incentivo em todas as horas. Pelo amor, companheirismo, paciência e cumplicidade de sempre. Amo você.

Aos amigos de caminhada e companheiros do LARCA, com quem compartilhei momentos de alegria e de dificuldades ao longo dessa jornada. Obrigada por estarem sempre dispostos a ajudar e a tornar essa caminhada mais leve.

Aos professores Nilton Silva e Heleno Bispo, agradeço pela valiosa orientação e amizade sincera. Obrigada pelos ensinamentos fundamentais para a minha formação, pela disponibilidade e dedicação. Em especial, eu agradeço pelos conselhos, pela imensa paciência e confiança depositados em mim.

À todos que contribuíram de forma direta ou indireta para que meu sonho de ser mestre em Engenharia Química fosse realizado.

## RESUMO

O presente trabalho estende a metodologia de análise e otimização de processos químicos via minimização da taxa de produção de entropia a um sistema considerado complexo e pouco explorado pela metodologia adotada. Com o intuito de determinar as condições ótimas operacionais do processo, um sistema de reações múltiplas, genéricas e consecutivas conduzidas em um reator de mistura perfeita foi analisado. Tendo em vista que o produto intermediário é o de interesse comercial, o desenvolvimento da metodologia foi baseado nos balanços de massa e energia associados ao balanço entrópico objetivando a minimização da taxa de produção de entropia da reação de interesse. Em conformidade com estudos antecedentes, o procedimento de otimização revelou que a obtenção de uma relação entre a temperatura de alimentação e a temperatura de operação é fundamental para que a condição de mínima produção de entropia seja alcançada. Se tratando da temperatura de reação, uma única condição operacional foi considerada ótima do ponto de vista da mínima produção de entropia, maximizando o rendimento do produto desejado; enquanto que a metodologia clássica de análise e otimização sugeriu diversos pontos operacionais, incluindo um que direciona o sistema para a maximização do produto indesejado em detrimento do produto de interesse. Por se tratar de reações consecutivas, um parâmetro construtivo do reator também foi analisado para alcançar a condição de mínima entropia. A otimização entrópica do tempo de residência revelou que quanto maior for seu valor menor será a taxa de produção de entropia. Uma análise econômica de modo simplificado foi aplicada ao sistema com o intuito de se configurar um critério de seleção de tal parâmetro. Os resultados obtidos revelaram uma nova condição operacional capaz de reduzir os custos energéticos do processo e melhorar o desempenho reacional do sistema.

**Palavras-chave:** Reações Múltiplas, CSTR, Otimização, Entropia.

## ABSTRACT

The present study extends the methodology of analysis and optimization of chemical process by minimizing the entropy rate production to a system considered complex and still not explored by the adopted methodology. In order to determinate the optimal operational conditions of the process, a system of multiple generic and consecutive reactions conducted in a perfect mixing reactor was analyzed. Since the intermediate product is of commercial interest, the development of the methodology was based on the mass and energy balances associated with the entropic balance aiming to minimize the entropy rate production of the reaction of interest. In accordance with previous studies, the optimization procedure revealed that obtaining a relation between inlet and operating temperatures is essential to reach the minimum entropy production condition. If treating of reaction temperature, a single operational condition was considered optimal from the point of view of minimum entropy production, while the classical analysis methodology suggested several operating points. Because it is a consecutive reaction, a constructive parameter of the reactor was also analyzed to reach the minimum entropy condition. The entropic optimization of the residence time revealed that the higher its value the lower is the entropy rate production. A simplified economic analysis was applied in order to configure a selection criterion for such parameter. The results reveals a new operating condition capable of reducing the energy costs of the process and improving the reactive performance of the system.

**Keywords:** Multiple Reactions, CSTR, Optimization, Entropy.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b> - Diagrama do sistema reativo para reações consecutivas. ....	36
<b>Figura 4.1</b> - Calor gerado e removido do sistema, com temperatura de alimentação de 283K. ...	48
<b>Figura 4.2</b> - Diferença de temperatura ( $T^e - T$ ) em função da temperatura. ....	52
<b>Figura 4.3</b> - Calor gerado e removido do Sistema, sob a condição de operação isotérmica ( $T^e = T$ ). .....	53
<b>Figura 4.4</b> - Deslocamento do ponto ótimo de operação, via mínima produção de entropia, em função da diferença de temperatura ( $T^e - T$ ) e temperatura de reação, para diferentes tempos de residência.....	55
<b>Figura 4.5</b> - Comportamento da taxa de produção de entropia em função do tempo de residência, quando $T = 449K$ .....	57
<b>Figura 4.6</b> - Comportamento da derivada taxa de produção de entropia em função do tempo de residência, quando $T = 449K$ .....	58
<b>Figura 4.7</b> - Comportamento do custo de construção do reator de acordo com o tempo de residência.....	64
<b>Figura 4.8</b> - Deslocamento da temperatura de reação com o aumento do tempo de residência..	68
<b>Figura 4.9</b> - Comportamento da taxa de produção de entropia para o sistema de reações múltiplas consecutivas: comparação entre o sistema otimizado em relação a $T$ e $\tau$ e somente a $T$ .....	69

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> - Tipos de materiais de construção de equipamentos utilizados na indústria e suas respectivas características.....	31
<b>Tabela 2.2</b> - Relação entre componentes químicos e alguns materiais de construção de acordo com o caráter corrosivo dos componentes.....	34
<b>Tabela 2.3</b> Custo relativo de alguns metais, tomando o aço carbono como base. ....	35
<b>Tabela 3.1</b> Parâmetros e Condições Operacionais do CSTR aplicado ao Sistema de Reações Consecutivas.....	37
<b>Tabela 3.2</b> Preço do Aço Carbono e Aço Inox segundo o câmbio internacional, no período de Abril a Junho de 2016.....	45
<b>Tabela 3.3(a)</b> - Especificações da Chapa de Aço Carbono, segundo dados do fornecedor, e seu respectivo custo. ....	46
<b>Tabela 3.3(b)</b> - Especificações da Chapa de Aço Inox, segundo dados do fornecedor, e seu respectivo custo. ....	46
<b>Tabela 4.1</b> - Concentração dos produtos desejado e indesejado para os pontos operacionais originais do sistema analisado.....	49
<b>Tabela 4.2</b> - Dados de conversão, seletividade e rendimento do sistema original. ....	49
<b>Tabela 4.3</b> - Pontos operacionais obtidos a partir da minimização da taxa de produção de entropia, para o sistema reacional composto por reações consecutivas. ....	55
<b>Tabela 4.4</b> - Dimensões do equipamento e seu respectivo custo de construção, de acordo com a espessura da chapa selecionada.....	60
<b>Tabela 4.5</b> - Valores das espessuras utilizadas na análise, tomando a relação de Ludwig (2007) como referência. ....	61
<b>Tabela 4.6</b> - Cálculo do Custo de Construção do Reator de acordo com o Tempo de Residência e Diâmetro do Equipamento.....	62
<b>Tabela 4.7</b> - Dados utilizados para o cálculo do ganho com a produção do produto desejado e o gasto para a separação e tratamento do subproduto.. ....	65
<b>Tabela 4.8</b> - Dados relativos ao custo de construção do reator e ao lucro mensal do processo.....	66
<b>Tabela 4.9</b> - Dados reacionais dos sistemas otimizados. ....	70

## NOMENCLATURA

$C_i^e$	Concentração de entrada das espécies $i$ [mol L <sup>-1</sup> ]
$C_i$	Concentração das espécies $i$ [mol L <sup>-1</sup> ]
$c_{pi}$	Capacidade calorífica das espécies $i$ [J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$E_i$	Energia de ativação das reações [J mol <sup>-1</sup> ]
$F_e$	Vazão volumétrica de entrada [L min <sup>-1</sup> ]
$F$	Vazão volumétrica [L min <sup>-1</sup> ]
$H$	Entalpia do sistema [J]
$\tilde{H}$	Entalpia molar parcial [J mol <sup>-1</sup> ]
$\dot{H}$	Fluxo entálpico [J g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]
$h^e$	Entalpia específica na entrada [J g <sup>-1</sup> ]
$h$	Entalpia específica [J g <sup>-1</sup> ]
$k_0$	Fator pré-exponencial de Arrhenius [min <sup>-1</sup> ]
$k$	Constante de Boltzmann [J K <sup>-1</sup> ]
$m$	Massa do sistema reativo [g]
$n_i$	Número de mols das espécies [mol]
$\dot{Q}$	Calor transferido [J min <sup>-1</sup> ]
$r$	Taxa de reação [mol L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]
$S$	Entropia do sistema [J K <sup>-1</sup> ]
$\tilde{S}$	Entropia molar parcial [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\dot{S}$	Vazão entrópica [J min <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$s^e$	Entropia específica na entrada [J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$s$	Entropia específica [J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$T^e$	Temperatura de entrada [K]
$T$	Temperatura do reator [K]
$T^a$	Temperatura do refrigerante [K]
$T^{ref}$	Temperatura de referência [K]
$t$	Tempo [min]

$UA$	Produto entre o coeficiente de transferência de calor e a área de transferência térmica [ $\text{J min}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]
$V$	Volume do reator [L]
$X$	Conversão [-]

## Letras Gregas

$\tau$	Tempo de Residência ( $\text{min}^{-1}$ )
$\dot{\sigma}$	Taxa de produção de entropia ( $\text{J K}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
$\Delta\tilde{G}_{R_i}$	Variação de Energia Livre de Gibbs para cada reação ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Delta\tilde{H}_{R_i}$	Calor de Reação ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Delta\tilde{S}_{R_i}$	Variação de Entropia para cada reação ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

## Subscritos

A	Reagente
B	Produto Intermediário (Desejado)
C	Produto Final (Indesejado)
e	Entrada
R	Reação
ref	Referência
1	Reação Desejada
2	Reação Indesejada

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	14
1.1 Objetivos.....	18
<b>1.1.1 Geral</b> .....	18
<b>1.1.2 Específicos</b> .....	18
1.2 Justificativas.....	19
1.3 Contribuições.....	21
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	22
2.1 Análise Econômica.....	30
3.1 Sistema Reativo.....	36
3.2 Balanço de Massa por Componente.....	38
3.3 Balanço de Energia.....	39
3.4 Balanço de Entropia.....	41
3.5 Análise Econômica.....	44
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	48
4.1 Análise via Mínima Taxa de Produção de Entropia.....	49
4.2 Análise Econômica.....	59
4.3 Análise Final.....	67
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	72
<b>6. REFERÊNCIAS</b> .....	74
<b>7. ANEXOS</b> .....	81
7.1 Publicação.....	81

## 1. INTRODUÇÃO

Reações químicas são definidas como transformações que provocam alterações, nas ligações existentes entre partículas, ocasionando a formação de uma nova substância com propriedades diferentes. A queima de combustíveis nos automóveis, o aparecimento da ferrugem, a fabricação ou preparo dos alimentos associado com processo digestivo destes no nosso organismo, são exemplos de reações químicas envolvidas no nosso cotidiano.

Em escala industrial, algumas reações são de extremo interesse comercial, como as que compõem o processo fabricação de plásticos, bebidas e medicamentos, além de outras milhares de reações que constituem o vasto mundo da indústria química. Cada uma dessas reações tem suas particularidades e se comportam de maneiras diferentes de acordo com as condições a que são submetidas. São diversos os parâmetros e condições operacionais capazes de influenciar o andamento de uma reação, tornando-se essencial a análise de cada sistema detalhadamente.

O conhecimento da cinética e o projeto do reator adequado para a condução do sistema reativo são, de fato, pontos chave para o alcance da máxima eficiência do processo. O êxito ou insucesso econômico de uma planta química pode ser determinado pela maneira como um sistema de reação é escolhido. E isso leva em consideração diversos fatores, como por exemplo, alguns critérios de segurança, qualidade e desempenho do processo.

Além disso, em grande parte dos processos reativos, seja em escala industrial ou laboratorial, não há somente a ocorrência da reação de interesse. Comumente, reações múltiplas estão presentes no sistema, muitas delas são indesejadas. A minimização das impurezas formadas pelas reações secundárias, as quais acontecem juntamente com a reação desejada, pode ser elencado com mais um ponto chave para o sucesso econômico de uma planta química. Uma vez que a eventual formação de subprodutos por um sistema pode requerer altos investimentos em termos de purificação e separação do produto desejado e determinar a inviabilidade econômica do processo.

A literatura classifica em 4 os tipos de reações múltiplas: as independentes, as competitivas, as consecutivas e as complexas (FOGLER, 2014). As reações múltiplas independentes ocorrem simultaneamente, mas se caracterizam por não ter seus reagentes e produtos reagindo uns com os outros. É o que acontece, por exemplo, na formação da

gasolina pelo craqueamento do petróleo. As reações competitivas, também chamadas de reações em paralelo, se caracterizam pelo consumo do mesmo reagente em diferentes rotas reacionais para a formação de produtos distintos. A oxidação do etileno a óxido de etileno, onde deve ser evitada a combustão completa do reagente, é um exemplo relevante desse tipo de reação em escala industrial.

Reações múltiplas consecutivas, ou reações em série, podem ser caracterizadas pela formação de um produto intermediário para a posterior formação de um produto final desejado, ou ainda pela degradação do produto desejado através de uma reação consecutiva indesejada. A formação de mono, di e trietanolamina pela reação do óxido de etileno com a amônia é um dos exemplos de reações em série presentes na indústria. Já as reações complexas são caracterizadas pela combinação de reações em série e paralelo, como a formação do butadieno a partir do etanol.

Na grande maioria das vezes o aumento da eficiência de um processo reativo está relacionado com a aplicação de estratégias de otimização. Nesse contexto, a crescente competitividade do mercado tem impulsionado a indústria na busca pela melhoria do custo-benefício de seus produtos e da sustentabilidade de seus processos. Uma alternativa bastante promissora para qual a indústria tem voltado seu olhar, e direcionado esforços, é o desenvolvimento de novas tecnologias de análise que visam a otimização de seus processos.

São muitas as metodologias voltadas para a otimização de processos químicos, porém todas partilham do mesmo objetivo: determinar os pontos ótimos operacionais de cada sistema em análise. Apesar da sua aplicabilidade ser de alta relevância, o desenvolvimento e implementação dessas técnicas ainda representam um grande desafio para a realidade industrial. Um dos fatores responsáveis por isso é que em sua estrutura deve ser incorporados dados e informações sobre a relação custo-benefício, condições de processo e restrições ambientais para que de fato a metodologia seja considerada efetiva.

Durante muito tempo, foram empregados apenas os modelos desenvolvidos a partir da 1ª Lei da Termodinâmica para a determinação das condições ótimas operacionais de processos reativos. Baseada apenas nos balanços de massa e de entalpia, a metodologia clássica não é capaz de direcionar o processo reativo para a condição reversibilidade, assim os resultados gerados podem ser, em alguns casos, considerados inconsistentes, isto é,

podem resultar em condições operacionais insatisfatórias (MANZI et. al, 2009; BISPO et. al, 2013; BISPO, 2014).

A desconsideração da segunda lei na estrutura de análise do sistema é a principal causa da inconsistência dos resultados apresentados pela metodologia clássica. Uma vez que a entropia é uma função termodinâmica capaz de descrever quantitativamente a tendência que a energia tem de fluir para determinada direção, com a finalidade de se alcançar uma distribuição de energia mais uniforme (BAUMAN, 1966). Então, o aumento da taxa de produção de entropia pode estar relacionado ao aumento na geração de subprodutos, ou mesmo a degradação dos produtos formados (SCHON e ANDRESEN, 1996; HALVERSEN e SKOGESTAD, 2001). Logo, a metodologia de análise e otimização clássica, baseada somente na 1ª Lei da Termodinâmica, poderá apresentar resultados incoerentes com a condição ótima global.

Dessa maneira, a incorporação de informações inerentes à termodinâmica dos sistemas reativos, através da 2ª Lei da Termodinâmica, na estrutura de metodologias de análise e otimização proporcionará resultados mais satisfatórios (ANDRESEN, 2011; BISPO, 2014). Visto que, tornar-se-á capaz de apontar condições para a orientação adequada das transformações energéticas, do sistema reativo analisado, resultando na condição ótima global. Além de evitar gastos complementares com energia nos processos posteriores de separação, descarte ou tratamento dos produtos, por exemplo.

Dentre as técnicas de análise que fazem uso dos conceitos descritos anteriormente, a metodologia conhecida por *Minimização Direta da Entropia* (MDE) tem apresentado resultados significativos (MANZI e CARRAZZONI, 2008). Baseada na minimização da taxa de geração de entropia aplicada a um reator contínuo do tipo CSTR, tal metodologia acopla o balanço entrópico aos balanços de massa e entalpia e a outras funções termodinâmicas, proporcionando a determinação de condições ótimas operacionais e o considerável ganho no rendimento dos processos. O seu emprego gerou resultados consistentes que ressaltam a metodologia como uma ferramenta bem definida para os cálculos, sendo considerada de simples aplicação para análise e otimização de processos em geral.

Em 2009, Manzi e colaboradores aplicaram a metodologia de minimização direta da entropia ao sistema reativo de produção de propileno glicol. Os resultados obtidos revelam

que a taxa de produção mínima de entropia foi determinada a partir da obtenção da relação entre as temperaturas de operação e alimentação, levando em consideração o tempo de residência do processo reativo. Dessa maneira, um novo comportamento para o sistema foi obtido, sob o ponto de vista da mínima produção de entropia, revelando novas condições operacionais que proporcionaram uma conversão superior à obtida pela metodologia clássica (MANZI et al, 2009).

Nesse contexto, o presente trabalho visa estender a metodologia originalmente desenvolvida por Manzi e Carrazzoni (2008), aplicando-a a um sistema reativo mais complexo, ainda não explorado sob a ótica entrópica. O sistema analisado é composto por reações múltiplas consecutivas, conduzidas em um reator continuamente agitado (CSTR), tendo o produto intermediário como o desejado.

A condição operacional ótima, os parâmetros construtivos do equipamento bem como os rendimentos dos processos reativos foram analisados e comparados com os resultados obtidos pela metodologia clássica de análise (FOGLER, 1999). Uma análise econômica foi incorporada ao estudo com o objetivo de tornar a determinação da condição ótima global mais elaborada e consistente. Os resultados revelaram uma nova condição operacional ótima do ponto de vista econômico e termodinâmico, onde a máxima formação do produto desejado é favorecida e o subproduto é minimamente gerado.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Geral**

O presente trabalho tem como principal objetivo a aplicação da metodologia de análise e otimização baseada na minimização da taxa de produção de entropia à sistemas reativos complexos. O sistema em questão é composto por reações múltiplas consecutivas conduzidas em um reator contínuo de mistura perfeita.

### **1.1.2 Específicos**

- Simular modelos de sistemas reativos em ambiente Matlab;
- Desenvolver modelo para análise de comportamento da taxa de produção de entropia dos sistemas propostos;
- Determinar condições operacionais para os sistemas reativos utilizando metodologias de otimização baseadas na Minimização Direta da Entropia;
- Aplicar um critério de seleção para as condições operacionais sugeridas pela metodologia termodinâmica através de uma análise econômica;
- Analisar os resultados e comparar com o desempenho obtido com a metodologia clássica.

## 1.2 Justificativas

Diante de toda a complexidade inerente a um sistema reativo, quando se trata de reações múltiplas na indústria, a importância de se analisar todo o sistema e todas as particularidades que nele estão envolvidas é ainda mais significativa. Em reações do tipo em série ou paralelo, em particular, existe um apelo econômico, atrelado a eficiência do processo, quanto a minimização do produto indesejado. A formação, desse tipo de produto em larga escala, resultaria na elevação do custo de separação do produto de interesse.

A redução do trabalho reversível disponível em determinado sistema está diretamente ligada com as perdas energéticas que acontecem durante o processo. Em sistemas reativos, de um modo geral, a produção de entropia muitas vezes é a responsável pela maioria dessas perdas. Se tratando de sistemas reativos compostos por reações múltiplas, o aumento da taxa de produção de entropia também influencia diretamente na degradação dos produtos de interesse, ou no aumento da concentração de produtos indesejados. A aplicação da 2ª Lei da Termodinâmica, na estrutura de análise e otimização de sistemas reativos, tem se mostrado uma ferramenta eficiente para a redução dessas perdas, podendo revelar resultados satisfatórios do ponto de vista da mínima produção de entropia.

Nesse âmbito, diversos trabalhos foram desenvolvidos visando obter o comportamento da taxa de produção de entropia em sistemas reativos (MANZI e CARAZZONI, 2008; BISPO, 2009; MANZI et al., 2011; BISPO, 2014) e até mesmo não-reativos, como em trocadores de calor, colunas de destilação, cristalizadores e sistemas de armazenamento (BEJAN, 1982; SCHÖN E ANDRESEN, 1996; HALVORSEN E SKOGESTAD, 2001; JOHANNESSEN et al., 2002; LAVRIC et al., 2003; NUMMEDAL et al., 2003; JOHANNESSEN E KJELSTRUP, 2004; GOMES 2014). Entretanto, a metodologia aplicada para a minimização entrópica ainda foi pouco direcionada para a análise e otimização de sistemas reativos mais complexos, como aqueles compostos por reações múltiplas.

Desse modo, o presente trabalho teve seu desenvolvimento baseado nas seguintes justificativas:

- i) Melhoria da relação custo-benefício de um processo químico, baseada na redução dos custos energéticos;

- ii) Minimização do produto indesejado e a consequente economia nos custos de purificação e separação do produto desejado;
- iii) Consolidação da metodologia para possível aplicação industrial.

### 1.3 Contribuições

A principal contribuição desse trabalho consiste no desenvolvimento de uma modelagem fenomenológica diferencial para análise de reações múltiplas consecutivas conduzidas em reatores contínuos do tipo CSTR, baseada na minimização da taxa de produção de entropia.

O modelo desenvolvido com base nos balanços de massa, entalpia e entropia será capaz de descrever o comportamento da taxa de geração de entropia para o sistema sob consideração. A análise do sistema permitirá a observação de uma relação existente entre: condições operacionais do processo, parâmetros construtivos, rendimento do produto desejado e mínima taxa de produção de entropia. Os resultados obtidos revelaram condições ótimas operacionais do ponto de vista termodinâmico, nas quais o sistema operará sob a condição de mínima produção de entropia.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os produtos derivados do petróleo estão presentes no cotidiano das pessoas desde antes a Revolução Industrial, ditando o ritmo do desenvolvimento global. A importância desse tipo de energia na construção do cenário político-econômico atual é incontestável. Contudo, não é de hoje que a forte dependência gerada em torno desse combustível – em todos os setores da economia mundial – é motivo de preocupação. Em meados de 1970 após um longo período de abundância e baixo custo, o petróleo sofreu sua primeira crise, transformando esse período num divisor de águas no desenvolvimento econômico global.

A crise energética de 1973 foi marcada pelo aumento abusivo do preço do barril do petróleo e por forçar o mundo a planejar o futuro na ausência dos combustíveis fósseis. A ameaça de esgotamento das reservas mundiais de petróleo, juntamente com o despertar para as questões ambientais, auxiliou na motivação à busca por métodos e técnicas de análise e otimização de processos eficientes que fossem capazes de tornar o uso da energia o mais racional possível.

Considerada uma metodologia de otimização bem estabelecida e amplamente aplicada, a análise clássica de sistemas reativos utiliza os balanços de massa e energia (EDGAR et al., 2001; FOGLER, 1999) para desenvolver modelos capazes de descrever o comportamento de processos químicos. Embora tenha em sua estrutura ferramentas de cálculos e análise bem definidas, a não consideração da 2ª Lei da Termodinâmica envolvendo as contribuições de funções de estado, como a energia livre de Gibbs, intrinsecamente relacionadas ao equilíbrio ou reversibilidade do sistema, tem ocasionado relevantes discussões acerca da eficiência do processo, do ponto de vista das condições ótimas operacionais (BISPO et al., 2013).

Além disso, é importante destacar que a primeira lei não é capaz de impor restrições, ou mesmo apontar a direção da transformação energética, cabendo à segunda lei a determinação de tais restrições, bem como o direcionamento do fluxo energético que possibilite as transformações (BAUMAN, 1966). Em outras palavras, pode-se dizer que a omissão de informações disponibilizadas pela segunda lei pode levar o sistema a operar em falsos pontos ótimos e, assim, mascarar a eficiência do processo. Por essa razão, a 2ª Lei da Termodinâmica se tornou alvo de muitos estudos, dentre os quais alguns serão considerados para análise.

De extrema importância para o conhecimento do sistema e seu entendimento de forma mais abrangente, a termodinâmica que hoje se conhece teve seus primeiros estudos registrados em 1824, por Sadi Carnot. Físico, matemático e engenheiro francês Carnot foi pioneiro em introduzir os conceitos de máquinas térmicas e maximização da eficiência de processos cíclicos. Além disso, os primeiros registros sobre as relações entre calor e trabalho são de estudos realizados por Carnot. Devido à todas essas contribuições, Carnot é considerado por muitos o fundador da termodinâmica.

Anos mais tarde, tomando os estudos de Carnot como referência, Clausius apresentou a relação existente entre o calor reversível e a temperatura de um sistema, utilizando pela primeira vez o termo *entropia* para expressar essa relação. Em 1877, dando seguimento aos estudos sobre tal função, Maxwell e Boltzmann aplicaram o conceito de entropia a nível molecular associando-lhe aos conceitos estatísticos e, assim, dando origem a base da mecânica estatística (ROWLINSON, 2005). No início do século XX um novo conceito para a entropia foi desenvolvido a partir do trabalho de Williard Gibbs, relacionando-a ao grau de desordem de um sistema.

Desde então, a entropia passou a ser objeto de estudo em diversas outras áreas, como a economia e a teoria da informação. No ramo da comunicação, por exemplo, o conceito de entropia foi associado ao de informação por Claude Shannon, em 1948, e servia para identificar o grau de incerteza que era contido nessa informação, originando a tão famosa teoria da informação e dando início a transmissão de mensagens digitais (SHANNON, 1948; JAYNES, 1957; KULLBACK, 1959). Paralelamente a isso, estudiosos como Lorentz, Planck e Einstein se basearam nas leis da termodinâmica para desenvolver, formular e embasar estudos relacionados aos corpos negros.

Entre meados dos anos 60 e início dos anos 70, os estudos sobre a conceituação entrópica foram aprofundados, incentivados pela necessidade de novas metodologias oriunda da crise de 73. Os estudos de Ilya Prigogine (PRIGOGINE, 1947) contribuíram de maneira significativa para o desenvolvimento e compreensão da termodinâmica dos processos irreversíveis. Seus trabalhos foram pioneiros em ressaltar a importância do conceito de entropia, afirmando a irreversibilidade factível a todo sistema natural e a tendência de aumento da taxa de geração da entropia a ele relacionada. A partir dessas verificações, o desenvolvimento de estudos relacionados a análise da geração de entropia foram impulsionados.

Sob essa perspectiva, a incorporação da 2ª Lei da Termodinâmica às estratégias clássicas de análise e otimização de processos deu origem a vários segmentos de pesquisa, que abordam de maneiras distintas suas contribuições aos sistemas relacionados. A abordagem exérgica - “exergy analysis” – (ZORNITZA, 2004), a termoeconômica (TSATSARONIS e KRANE, 1993; BEJAN et al, 1996), a termodinâmica do tempo finito – “finite-time thermodynamics” (JOHANNESSEN et al., 2002; SCHON e ANDRESEN, 1996) e a minimização da geração de entropia (BEJAN, 1982; HALVORSEN e SKOGESTAD, 2001; JOHANNESSEN e KJELSTRUP, 2004; LAVRIC et al., 2003; NUMMEDAL et al., 2003) são algumas, dentre outros métodos, que integram a 2ª Lei da Termodinâmica nas técnicas de análise e otimização de processos.

Sendo a entropia uma propriedade de estado, capaz de fornecer quantitativamente a tendência de a energia fluir em uma determinada direção, essa função termodinâmica também pode ser utilizada para analisar o estado de equilíbrio de um determinado sistema (BAUMAN, 1966). Nesse contexto, a metodologia conhecida como “*Minimização da Geração da Entropia*” (MGE) propõe o desenvolvimento de uma expressão que represente a taxa de produção de entropia de um sistema e, posteriormente, a otimização do processo através da minimização de tal taxa.

Essa metodologia é definida como sendo um método analítico que utiliza modelagem e otimização de funções termodinâmicas, podendo ser aplicada a equipamentos e/ou sistemas reais (BISPO, 2009; GOMES, 2012; BISPO, 2014). Os benefícios da aplicação dessa técnica em sistemas químicos consistem em avaliar as irreversibilidades presentes no processo devido ao aumento da taxa de geração de entropia, bem como a capacidade de minimizá-la.

Adrian Bejan se destaca por ser o pioneiro na aplicação e ampliação do entendimento sobre a conceituação entrópica e os resultados obtidos em seus estudos serviram de embasamento para a aplicação em processos reacionais. Em seus primeiros trabalhos, Bejan enfatiza a importância da associação da primeira e segunda leis da termodinâmica para que a análise da geração de entropia do sistema seja realizada de maneira efetiva (BEJAN, 1982; BEJAN, 1987) e ainda explica a importância do entendimento da irreversibilidade termodinâmica de um sistema.

Cerca de dez anos mais tarde, Bejan aplicou os conceitos de minimização da geração de entropia em modelos de sistemas físicos reais, levando em consideração conceitos de troca térmica e mecânica dos fluidos (BEJAN, 1996). O autor considerou a fase de desenvolvimento da função objetivo como sendo a mais laboriosa de todo o procedimento, por envolver o uso de modelos matemáticos limitados, muitas vezes, por restrições operacionais. Portanto, em seus estudos posteriores, Bejan afirma que é na etapa do desenvolvimento dos projetos dos processos que a otimização termodinâmica deve ser aplicada (BEJAN, 2002), assim é possível perceber a tempo se há alguma inadequação capaz de prejudicar o desempenho do processo.

Em seguida, De Groot e Mazur também contribuíram significativamente para a evolução desse tema ao descreverem a relação de dependência da taxa de geração de entropia com as forças motrizes que impulsionam o sistema, no livro intitulado “Non-Equilibrium Thermodynamics” (De GROOT e MAZUR, 1984). Neste livro encontram-se descritos os procedimentos adequados para que a entropia de determinado sistema seja mensurada, de acordo com os autores, bem como o tratamento dos fenômenos de transporte segundo a abordagem entrópica. Os autores relatam ainda a incapacidade intrínseca dos processos químicos e físicos em atingir o estado de equilíbrio termodinâmico. Enfatizando que, para sistemas munidos de vazões ou fluxos, a taxa de produção de entropia está sujeita a forças motrizes (“*driving forces*”). De acordo com os autores, estas forças podem ser determinadas através do equilíbrio termodinâmico.

Em 1996, os conceitos da minimização da taxa de geração de entropia foram aplicados para um sistema reativo composto por uma reação simples genérica conduzida em um reator batelada. Os resultados obtidos por Schön e Andresen (1996) mostram a existência de uma relação entre o processo produtivo e a mínima geração de entropia. Uma vez determinada tal relação é possível alcançar a condição de perda mínima do produto desejado. Em seus trabalhos, os autores ainda associam a mínima produção de entropia com o consumo mínimo de trabalho.

No mesmo ano, Saouar et. al (1996), utilizando os conceitos de otimização desenvolvidos por Cauchy-Lagrange associados à técnica elaborada por De Groot e Mazur, apresentaram uma metodologia de análise fundamentada no princípio da equipartição de forças. Os autores constataram que a uniformidade na distribuição das forças motrizes – dada pela relação entre a variação da energia livre de Gibbs e a temperatura ( $\Delta G_r/T$ ) – na área de

transferência dos processos de transporte do sistema contribui significativamente para a obtenção das soluções ótimas envolvendo a produção de entropia.

Dando seguimento aos seus estudos e estendendo sua metodologia à reatores químicos, os mesmos autores apresentaram uma nova forma de abordagem associada a metodologia desenvolvida e descrita anteriormente (SAUAR et. al, 1997). Baseada na análise gráfica, tal abordagem possibilita o mapeamento da distribuição das forças motrizes do sistema. Esse mapeamento, por sua vez, permite a localização de pontos onde tais forças apresentam a condição de mínima produção de entropia.

No final da década de 90, Kjelstrup et. al (1999) tomaram como referência os resultados obtidos por Sauar e seus colaboradores (SAUAR et. al, 1997) e aplicaram a abordagem apresentada anteriormente para minimização do trabalho perdido em um reator tubular, no qual a reação de oxidação  $\text{SO}_2$  era conduzida. Através do mapeamento gráfico de tal sistema foi possível determinar o perfil de distribuição das forças motrizes do sistema analisado e, assim, definir os pontos em que a taxa de produção de entropia é mínima.

Em 2001, Halvorsen e Skogestad aplicaram a metodologia baseada na 2ª Lei da Termodinâmica no intuito de otimizar o desempenho de torres de destilação. Em seus estudos puderam observar a redução no consumo de energia quando a primeira e segunda lei foram associadas e utilizadas na estrutura de análise. Além disso, os autores concluíram que se o sistema operar nas condições ótimas propostas pela metodologia de mínima geração de entropia, este será capaz de produzir uma economia de energia ainda maior.

Em 2003, contribuições relevantes acerca da área de minimização entrópica em processos reativos foram publicadas. Entre elas pode-se destacar o trabalho de Lavric et. al (2003) que, associaram os conceitos da técnica de análise *pinch* (método de integração energética) juntamente com a metodologia que envolve a combinação entre a primeira e segunda leis da termodinâmica, para demonstrar que é possível reduzir a taxa de produção de entropia em sistemas reacionais – conduzidos em reatores – auxiliados por uma rede de trocadores de calor. A contribuição realizada por Nummedal e seus colaboradores (NUMMEDAL et al., 2003) consistiu no uso de métodos numéricos para a elaboração de um modelo matemático que descrevia o comportamento da taxa de produção de entropia da reação de produção de amônia, conduzida em um reator tubular. Os resultados obtidos enfatizaram a obtenção de novos pontos onde o sistema é capaz de operar sob a condição de

mínima perda exergética. Além disso, em ambos os trabalhos, foi observada uma relação entre temperatura de alimentação e a temperatura de operação, porém não foi realizada uma análise detalhada a seu respeito nem tampouco proposto procedimentos para quantificar tal relação.

Em 2004, um grupo de pesquisadores, liderados por Johannessen e Kjelstrup, preocupados com as restrições oriundas do uso do princípio da equipartição de forças, decidiram aplicar os conceitos envolvidos na teoria do controle ótimo para dar suporte à base analítica desenvolvida nos trabalhos anteriores. O sistema utilizado para a aplicação desse procedimento foi a reação de oxidação do  $\text{SO}_2$  em reatores tubulares. Os autores concluíram que o estabelecimento adequado de parâmetros – como o comprimento do reator e a temperatura de operação – contribuem para o processo de redução da taxa de produção de entropia. Apesar dos resultados satisfatórios, o procedimento foi considerado complexo quanto à implementação, devido à dificuldade na estimativa dos valores iniciais para o alcance da convergência.

Embora os resultados envolvendo sistemas reacionais tenham apresentado avanços teóricos, a limitação dessa metodologia em relação à convergência dificulta sua implementação e a consequente aplicação industrial. Em razão desses inconvenientes, uma corrente de pesquisadores afirma que a taxa de produção de entropia é muito elevada, especialmente para reatores químicos (NUMMEDAL et al., 2003; NIELSEN, 1995) e, por isso, acreditam ser impossível de se evitar (SORIN e PARIS, 1999). Há outra vertente que defende ainda a entropia como apenas uma aproximação, menosprezando sua capacidade em caracterizar um determinado estado estacionário, devido às fragilidades inerentes ao seu tratamento (LANDAUER, 1975; BERTOLA et. al, 2008).

Na contramão dessa vertente, outros grupos de pesquisadores defendem que a abordagem adequada da combinação da primeira e segunda lei da termodinâmica, com base no princípio da mínima geração de entropia (MGE), contribui significativamente para melhorar as estratégias de otimização de processos. Nesse contexto, várias contribuições foram formuladas a esse respeito, resultando em duas correntes de pensamento. A primeira linha de pesquisa defende a MGE como sendo uma valiosa ferramenta para a otimização de processos reacionais, podendo ser estendida para o tratamento de sistemas de armazenamento, trocadores de calor e até colunas de destilação (BEJAN, 1988; BEJAN, 1996; JOHANNESSEN e KJELSTRUP, 2002; MARTYUSHEV et. al, 2007; ANDRESEN,

2011; GUTIÉRREZ e MENDES, 2012). Em decorrência das dificuldades relativas à transferência de calor nos processos submetidos aos princípios de mínima geração de entropia, uma nova função termodinâmica foi criada com o objetivo de superar essas limitações e descrever a habilidade de troca térmica do processo. Tal função foi denominada “*Entransy*” e serviu de base para o desenvolvimento de outra técnica de análise de processos, chamada de “*Entransy Dissipation Extremum – EDE*” (GUO et al., 2007), defendida pela outra vertente de pesquisadores.

Um estudo comparativo entre as duas técnicas, EDE e MGE, foi realizado por CHEN e seus colaboradores, em 2009. Com o intuito de descobrir a área de atuação em que cada técnica apresentasse melhor desempenho, o estudo concluiu que a eficiência dos procedimentos dependerá do objetivo da otimização. Portanto, se tratando de processos não-reativos cuja finalidade é a potencialização da eficiência em transferência térmica, a técnica de otimização mais indicada é a EDE. Já para processos reativos, que objetivam a maximização da conversão do calor em trabalho, os resultados mostraram que a metodologia baseada na mínima geração de entropia é a mais adequada para a otimização. Em 2013, os dados discutidos acima foram replicados e analisados através de métodos numéricos. Os resultados obtidos confirmaram as conclusões verificadas anteriormente, enfatizando que a MGE é a mais apropriada quando a conversão calor-trabalho é o foco do processo de otimização reacional (CHENG e LIANG, 2013; BISPO et al., 2013).

Nesse sentido, sabe-se que em processos reativos o calor fornecido ao sistema é absorvido sob a forma de energia cinética pelas moléculas. Ao chocar-se umas com as outras, parte desta energia é convertida em trabalho de quebra das ligações e a outra parte é perdida sob a forma de calor. A energia convertida em trabalho pode ser considerada de alta variabilidade, uma vez que com a desorganização do sistema – alta taxa de produção de entropia – as moléculas se deslocam com diferentes energias cinéticas. Esse fato, por sua vez, pode proporcionar diferentes trabalhos de quebra nas moléculas. Desse modo, pode-se afirmar que a análise baseada nos conceitos de produção mínima de entropia é considerada a estratégia de otimização mais adequada para o tratamento de processos reacionais (CHEN et al., 2009; CHENG e LIANG, 2013; BISPO et al, 2013), uma vez que a minimização da entropia direciona a conversão da energia cinética para um trabalho mais efetivo, onde as ligações podem ser quebradas em posições específicas ocasionando sempre a formação do produto desejado em maior quantidade. Pode-se considerar ainda que, em reações múltiplas,

o ajuste das condições de reação – como temperatura e concentração - bem como a seleção do reator adequado pode contribuir para a minimização do produto indesejado, e o consequente aumento do produto de interesse.

Em 2008, baseados nos princípios da metodologia da Minimização da Geração da Entropia, MANZI e CARRAZZONI aplicaram os conceitos dessa técnica para determinar as condições ótimas operacionais de um sistema reativo conduzido em um reator CSTR. Em seus estudos, os autores utilizaram a combinação da primeira e segunda lei da termodinâmica na estrutura do procedimento de análise, acoplando o balanço entrópico aos balanços mássico e entálpico para um sistema composto por uma reação genérica irreversível, exotérmica e de primeira ordem (MANZI e CARRAZZONI, 2008). A partir da metodologia aplicada pelos autores, denominada por “*Minimização Direta da Entropia*” (MDE) foi possível elaborar um modelo matemático que descreve o comportamento da taxa de produção de entropia do sistema analisado. Além disso, os resultados obtidos mostraram a obtenção de uma relação entre as temperaturas de entrada do reagente e a de reação, tal observação também foi feita por Lavric et al (2003) e Nummedal et al (2003). Verificou-se ainda que em sistemas que operam com restrições, para determinado valor do tempo de residência, a relação entre as temperaturas foi capaz de fornecer a temperatura ótima de operação do sistema para a qual a taxa mínima de produção de entropia pôde ser observada (MANZI et al., 2009; BISPO et al., 2013).

De fato, tal metodologia têm se revelado uma importante ferramenta para a determinação de condições operacionais ótimas dos sistemas reativos, resultando em consideráveis ganhos de eficiência e economia de energia. Estudos, como os realizados por Manzi et al.,(2009), Bispo et al. (2013) e Gomes et al. (2014), comprovam a eficácia da metodologia e seus resultados enriquecem ainda mais a área de estudo envolvendo a otimização termodinâmica de processos. Porém, diante de todo o avanço obtido com o desenvolvimento da metodologia, os sistemas que envolvem reações múltiplas foram minimamente explorados.

Nesse contexto, com o intuito de estender e consolidar a metodologia da Minimização Direta da Entropia (MDE), o presente trabalho se propõe a analisar o processo reacional composto por uma reação múltipla genérica e consecutiva objetivando otimizá-lo sob o ponto de vista da mínima taxa de geração de entropia. A partir da elaboração de um modelo matemático que descreva o comportamento da taxa de produção de entropia do sistema,

pretende-se determinar as condições ótimas operacionais que favoreçam a minimização de tal taxa.

Ao longo do estudo foi constatada a necessidade da incorporação de uma análise econômica à estrutura da metodologia de minimização entrópica. Tal análise se configura como um critério de seleção para o tempo de residência do sistema e o embasamento utilizado para a sua aplicação ao processo reativo em questão será relatado nos tópicos a seguir.

## ***2.1 Análise Econômica***

Visto que o principal objetivo de um processo químico industrial é a geração de lucros, a aplicação de estratégias de avaliação econômica ao processo é fundamental para testar sua viabilidade. De acordo com Smith (2005), a análise econômica de um processo tem a função de auxiliar diretamente nas tomadas de decisão durante todas as etapas do projeto. Towler e Sinnott (2012) afirmam que, seja para um projeto de uma nova planta ou para a expansão de uma já existente, é essencial conhecer todos os componentes dos custos de produção para alcançar uma otimização eficiente do processo.

Segundo Smith (2005) o investimento total necessário para a elaboração de um projeto de uma planta química pode ser dividido em cinco partes:

- *Investimento com Manufatura*: esse investimento diz respeito à área de fabricação do processo, ou seja, envolve todos os custos necessários para transformar a matéria-prima em produtos, incluindo a compra e a instalação dos equipamentos e estruturas (prédios) para abrigar toda a área que compreende a fabricação do processo;
- *Investimento com Utilidades*: inclui os custos com a geração e distribuição de vapor e energia, custos de aquisição de água de processo e fluido de resfriamento, custos com tratamento de efluentes, entre outros;
- *Custos Auxiliares*: são os custos associados ao desenvolvimento do local e incluem os custos com construções auxiliares (escritórios, consultório médico, vestiário, armazéns, estacionamento, guarita, entre outros), estradas e ferrovias, sistema de proteção contra incêndio, sistema de comunicação, sistema de disposição de resíduos, sistema de armazenamento do produto final, veículos de serviço e sistema de pesagem;

- *Taxas e Contingências*: se referem aos custos extras adicionados ao orçamento do projeto com o intuito de permitir uma variação na estimativa do custo final, uma vez que estimativas são consideradas incertas e o custo final do processo só será conhecido quando a instalação for concluída com êxito;

- *Capital de Giro*: diz respeito ao dinheiro que movimenta o dia a dia da empresa, ou seja, é o capital necessário para custear a continuidade das operações da planta e inclui desde os recursos com a manutenção de estoques até o pagamento de impostos, salários e fornecedores.

Diversos autores (SMITH, 2005; TOWLER e SINOTT, 2012; TURTON, 2012) reiteram a influência da escolha do material de construção no custo capital do equipamento e, conseqüentemente, no custo da planta industrial. Smith (2005) afirma que seja qual for o equipamento em questão, seu custo será função do seu tamanho, do material de construção, da pressão e temperatura de operação do processo. Towler e Sinnott (2012), por sua vez, afirmam que as características mais importantes na seleção de um material de construção são: suas propriedades mecânicas (resistência à tração, elasticidade, dureza, resistência ao desgaste, entre outros), o efeito da pressão e temperatura – e sua influência nas propriedades mecânicas – sua resistência à corrosão, sua disponibilidade de formas e tamanhos (placas, tubos, entre outros) e o seu custo. Na tabela 2.1 a seguir encontram-se descritos, de maneira sucinta, alguns tipos de materiais de construção que podem ser utilizados na indústria e suas respectivas características.

**Tabela 2.1** - Tipos de materiais de construção de equipamentos utilizados na indústria e suas respectivas características.

<b>Tipo de Material</b>	<b>Características</b>
Aço de Baixa Liga ( <i>Low-Alloy Steel</i> )	Um dos materiais mais comuns na indústria química, se caracteriza por consistirem em ligas contendo cromo (entre 4 e 9 wt%) e molibdênio em pequenas proporções. A adição do cromo à liga torna o aço resistente à algumas atmosferas ligeiramente ácidas e oxidantes, enquanto que o molibdênio proporciona o aumento da resistência da liga à altas temperaturas;
Aço Inoxidável ( <i>Stainless Steels</i> ou <i>High-Alloy Steel</i> )	Considerado o material de construção mais utilizado na indústria química, tais ligas contém uma maior quantidade de cromo (superior a 12 wt%) e, por isso, possuem um revestimento superficial resistente a corrosão;
Alumínio e suas Ligas	Possuem elevada relação resistência-peso, fáceis de fundir, porém em alguns casos apresentam dificuldade na soldagem (tal obstáculo pode ser

	contornado pela adição de pequenas quantidades de outros metais, como zinco, magnésio e cobre). No geral, apresentam boa resistência a corrosão;
Cobre e suas Ligas	Geralmente são utilizados quando uma alta condutividade térmica é requerida. O metal puro não é amplamente utilizado na indústria química, tendo uma maior aplicação na indústria alimentícia. As principais ligas de cobre são latão e bronze. Apresentam boa resistência a materiais alcalinos – exceto para a amônia – e ácidos não oxidantes, como o ácido acético;
Níquel	Apresenta boas propriedades mecânicas, porém, geralmente, em sua forma pura não é utilizado em indústrias químicas, sendo preferido suas ligas;
Monel (Liga de Níquel e Cobre)	Considerado um dos materiais mais comumente utilizado nas indústrias químicas, tal liga apresenta boa resistência em diluir ácidos minerais e à fissuras por corrosão em soluções de cloreto;
Chumbo	Foi considerado um dos materiais de construção mais comuns da indústria química, mas atualmente devido ao seu preço tem sido substituído por outros materiais, como o plástico. Possui boa resistência à ácidos, em especial, ao sulfúrico;
Prata	Geralmente é utilizada em equipamentos com presença de ácido fluorídrico. Também tem aplicação nas indústrias alimentícia e farmacêutica;
Platina	Possui alta resistência a oxidação, em altas temperaturas. Um dos seus principais usos tem sido na forma de uma liga de cobre utilizada na indústria têxtil.

Fonte: Adaptado de Turton (2012); Towler e Sinnott (2012).

Apesar dessa gama de variedade e características, o material de construção mais utilizado na indústria ainda são as ligas ferrosas, em particular o aço carbono e o aço inoxidável (TURTON, 2012). O aço de baixa liga também é conhecido como aço carbono e se diferencia das outras ligas ferrosas – como o ferro fundido – pela quantidade de carbono em sua estrutura, menos de 1,5 wt% da sua composição. O aço carbono se apresenta em várias formas e tamanhos, sendo considerado fácil de se trabalhar e soldar, além de possuir boa resistência à tração e ductibilidade (TURTON, 2012; TOWLER e SINNOTT, 2012). É considerado um material de baixo custo e se configura como o material de construção mais utilizado na indústria em geral. Apesar dessas vantagens, o aço carbono apresenta, no geral, baixa resistência a corrosão. A exceção nesse caso são ambientes específicos, como soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio concentradas (TOWLER e SINNOTT, 2012). Em processos como o refino do petróleo ou produção de hidrocarbonetos, em temperaturas moderadas, é comum utilizar o aço carbono como material de construção dos equipamentos envolvidos (TOWLER e SINNOTT, 2012). O aço inoxidável, por sua vez, é caracterizado como aço de alta-liga (“*high-alloy steel*”), possuindo em sua composição altos teores de

cromo e níquel ( $\geq 20\%$ ). A adição do cromo e do níquel, em alta quantidade, confere ao aço uma maior resistência à corrosão em ambientes oxidantes e não-oxidantes, respectivamente (TURTON, 2012; TOWLER e SINNOTT, 2012). Por esse motivo, o aço inoxidável é considerado o material resistente à corrosão mais utilizado na indústria química. Diferentes proporções desses elementos na composição do material em questão permitem classificar o aço inoxidável em três categorias: ferríticos, martensíticos e austeníticos. Os aços inoxidáveis ferríticos se caracterizam por conter altos teores de cromo (13-20%), baixos teores de carbono e a ausência de níquel em sua composição. Os martensíticos, por sua vez, possuem moderados teores de cromo (10-12%), baixos teores de níquel ( $\geq 2\%$ ) e teores de carbono ainda mais baixos (0.2 – 0.4%). Já os aços inoxidáveis do tipo austeníticos são caracterizados por possuírem elevados teores de cromo (18-20%), moderados teores de níquel (cerca de 7%) e traços de carbono em sua estrutura (CHAVERINI, 1977; TOWLER e SINNOTT, 2012). Segundo Towler e Sinnott (2012), a estrutura uniforme apresentada pelos aços austeníticos se caracteriza como a estrutura ideal para proporcionar alta resistência à corrosão e, por essa razão, é o tipo de aço inoxidável mais utilizado na indústria química.

Ainda segundo os autores, existem uma gama de variação dos aços austeníticos, que se diferenciam pelas proporções na sua composição e, conseqüentemente, nas propriedades relativas. Na indústria química, os aços inoxidáveis austeníticos mais comuns são os tipos 304 e o 316 (TOWLER e SINNOTT, 2012). O primeiro tipo é considerado o mais popular dos austeníticos e possui em sua composição cerca de 18% de cromo e 8% de níquel. Sua composição lhe confere excelente soldabilidade e resistência à corrosão, exceto em ambientes na presença de ácido clorídrico. Já o aço inox 316, além do níquel (cerca de 10%) e cromo (18%) apresenta o molibdênio em sua composição. A adição de tal elemento proporciona uma melhoria na resistência à corrosão em ambientes específicos, como soluções de ácido sulfúrico diluído e, particularmente, a soluções contendo cloretos (TOWLER e SINNOTT, 2012). Por essa razão, esse tipo de aço tem um custo maior que o anterior, mas pode ser utilizado nas mesmas aplicações que o 304, dependendo do ambiente a que esteja submetido (IONIX, 2012).

Nesse contexto, de acordo com Turton (2012), um dos fatores mais relevantes que devem ser considerados na escolha do material de construção de um reator é o tipo de substância química que entrará em contato com as paredes do equipamento. O autor alerta ainda que, para que o desempenho do processo ocorra de maneira satisfatória, a

compatibilidade entre os fluidos do processamento e o material de construção deve ser amplamente investigada antes da finalização do projeto. A Tabela 2.2, a seguir, mostra a relevância da escolha do material de construção de acordo com a compatibilidade com a substância química a ser utilizada no equipamento. As informações fornecidas pela tabela poderão servir de base para uma seleção preliminar dos materiais de construção.

**Tabela 2.2** - Relação entre componentes químicos e alguns materiais de construção de acordo com o caráter corrosivo dos componentes.

<b>Componente Químico</b>	<i>Aço Carbono</i>	<i>Aço Inoxidável 304</i>	<i>Aço Inoxidável 316</i>	<i>Alumínio</i>	<i>Cobre</i>	<i>Bronze</i>	<i>Monel</i>
Acetaldeído	N	-	A	-	-	C	-
Ácido Acético, glacial	N	-	A	A	A	C	B
Ácido Acético, 20%	N	A	A	A	A	C	B
Acetona	A	A	A	A	A	A	A
Anilina, 10%	A	A	A	N	N	N	A
Benzaldeído	-	A	A	A	A	A	A
Benzeno	A	A	A	A	A	A	A
Ácido Benzóico	-	C	A	-	-	-	-
Ácido Nítrico, 10%	N	A	A	B	N	-	N
Ácido Nítrico, 50%	N	C	C	B	N	-	N
Ácido Oleico	C	A	A	A	C	-	A
Ácido Fosfórico	C	C	C	N	C	-	C
Ácido Sulfúrico	N	N	N	N	N	-	C
Fenol	N	C	C	B	N	-	A
Hidróxido de Sódio	A	A	A	N	C	N	A
Furfural	A	C	C	A	A	A	A
Gasolina	C	A	A	A	A	A	A
Heptano	A	A	A	A	A	A	A
Hexano	-	A	A	A	-	-	A
HCl	N	N	N	N	C	N	C
Metanol	-	A	A	A	A	-	A
Tolueno	A	A	A	A	A	-	A
Xileno	-	A	A	-	-	-	-

Onde, **A** = aceitável; **B** = aceitável, somente acima de 30°C; **C** = utilizar apenas sob condições recomendadas; **N** = não aceitável; “ - ” = informação não disponível.

Fonte: Adaptado de Sandler e Luckiewicz (1987).

A tabela anterior mostra alguns dos principais materiais de construção e substâncias químicas dentre tantos que existem no mercado. Uma descrição mais completa pode ser vista nos trabalhos de Sandler e Luckiewicz (1987).

Pelos dados fornecidos pela Tabela 2.2 pode-se observar, entre outras coisas, que a concentração da substância influencia na compatibilidade com o material de construção. Por exemplo, a utilização do aço inox, tanto o do tipo 304 quanto o 316, como material para compor um reator que entrará em contato com o ácido nítrico é completamente aceitável quando a concentração deste ácido é de apenas 10%. Já quando essa concentração aumenta para 50%, o aço inox agora passa a ser recomendado sob cautela, exigindo que o processo atenda determinadas recomendações.

Em relação ao preço dos materiais de construção, Turton (2012), em seu livro, oferece uma orientação em relação aos custos relativos de alguns metais, utilizando o aço carbono como cálculo de base. A Tabela 2.3 a seguir compara, de maneira qualitativa, os custos de alguns materiais de construção.

**Tabela 2.3** - Custo relativo de alguns metais, tomando o aço carbono como base.

<b>Material</b>	<b>Custo Relativo</b>
Aço Carbono	Base de Cálculo (custo mais baixo)
Demais Aços de Baixa-Liga	Baixo a Moderado
Aço Inox	Moderado
Alumínio e ligas de alumínio	Moderado
Cobre e ligas de cobre	Moderado
Titânio e ligas titânio	Alto
Níquel e ligas de níquel	Alto

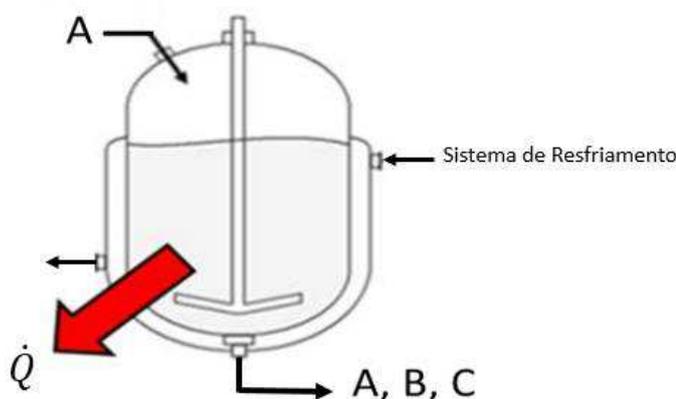
Fonte: Turton (2012).

Esses dados servirão de base para a aplicação da análise econômica ao sistema de múltiplas reações consecutivas e auxiliará na determinação do parâmetro construtivo do reator que permitirá o sistema operar na condição de mínima produção de entropia.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E METODOLOGIA

#### 3.1 Sistema Reativo

A metodologia aplicada no presente trabalho foi desenvolvida tomando como base um processo reacional envolvendo reações múltiplas genéricas e consecutivas conduzidas em um reator continuamente agitado (CSTR), conforme mostra a Figura 3.1. Foi admitido que as reações ocorrem em fase líquida, as quais podem ser representadas pela Eq. 3.1 abaixo, sendo o reagente representado pelo termo  $A$ , o produto desejado  $B$  e o termo  $C$  é utilizado para representar o subproduto. A taxa de remoção de calor pelo sistema de resfriamento é representada por  $\dot{Q}$ .



**Figura 3.1** - Diagrama do Sistema Reativo para Reações Consecutivas.

A vazão de alimentação do reator é de 0.3 mols/L, com temperatura de entrada de 283K. As reações em análise são irreversíveis, exotérmicas, de primeira ordem, tendo o componente  $B$  como produto desejado (FOGLER, 2004).

O sistema reativo, expresso pela figura acima, pode ser representado matematicamente através dos balanços de massa e entálpico, associados às considerações cinéticas do processo. As propriedades termodinâmicas, os dados cinéticos, os parâmetros do modelo bem como as condições nominais do reator foram obtidos na literatura e encontram-se sumarizados na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** - Parâmetros e Condições Operacionais do CSTR aplicado ao Sistema de Reações Consecutivas.

Variável ou Parâmetros	Valores	
$F^e$	1000	L/min
$\tau$	0.01	Min
$C^e$	0.3	mol/L
$V$	10	L
$T^e$	283	K
$c_{pA}$	200	J/mol.K
$c_{pB}$	200	J/mol.K
$c_{pC}$	200	J/mol.K
$k_{01}$	3.03	min <sup>-1</sup>
$k_{02}$	4.58	min <sup>-1</sup>
$E_1$	9900	cal/mol
$E_2$	27000	cal/mol
$R$	1.987	cal/mol.K
$UA$	40000	J/min.K
$T_a$	330	K
$\Delta H_{R_1}(300K)$	-55000	J/mol A
$\Delta H_{R_2}(500K)$	-71500	J/mol B
$\Delta G_{R_1}(300K)$	-58500	J/mol
$\Delta G_{R_2}(500K)$	20000	J/mol

Fonte: Fogler (2004).

Na indústria, em grande parte das vezes, quando ocorrem reações múltiplas em série o produto de interesse é o intermediário. Dependendo das condições as quais o processo esteja submetido, a formação desse produto não é favorecida dando seguimento ao seu consumo e posterior formação do produto indesejado. Visando encontrar condições operacionais que favoreçam a formação do produto intermediário – produto considerado desejado no presente trabalho - toda a metodologia descrita anteriormente será aplicada à primeira das reações múltiplas consecutivas apresentadas acima. Em outras palavras, a técnica de minimização da geração de entropia será aplicada na reação de formação do componente *B*, almejando a determinação de pontos ótimos operacionais que favoreçam a conversão em maior quantidade do produto de interesse.

Particularmente para o sistema reativo analisado, composto por reações múltiplas, existem parâmetros de extrema importância para a análise desses sistemas, são eles: seletividade e rendimento. Para análise em reatores de mistura perfeita, tais parâmetros

podem ser expressos pelas seguintes relações, respectivamente, onde  $r_D$ ,  $r_U$  e  $r_A$  correspondem às taxas de reação do produto desejado, do produto indesejado e do reagente.

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1 C_A - k_2 C_B}{k_2 C_B} \quad (3.2)$$

$$Y_D = \frac{r_D}{-r_A} \quad (3.3)$$

O parâmetro seletividade é capaz de indicar a preferência na formação de um produto em detrimento de outro, isto é, a seletividade é relacionada ao grau de pureza do produto de interesse no meio reacional. Um alto valor desse parâmetro indica que o produto desejado está sendo formado em maior quantidade do que o indesejado. O rendimento, por sua vez, diz respeito à quantidade de produto obtida pela reação

### 3.2 Balanço de Massa por Componente

De posse dos fluxos de entrada e saída e conhecidos os componentes presentes e a cinética do sistema reativo, podem-se obter os seguintes balanços:

$$\frac{dN_A}{dt} = F_A^e C_A^e - F_A^s C_A^s - r_1 V \quad (3.4)$$

$$\frac{dN_B}{dt} = F_B^e C_B^e - F_B^s C_B^s + r_1 V - r_2 V \quad (3.5)$$

$$\frac{dN_C}{dt} = -F_C^s C_C^s + r_2 V \quad (3.6)$$

O número de mols, a vazão volumétrica, as concentrações e o volume do sistema são representados, respectivamente, pelos termos  $n$ ,  $F$ ,  $C$  e  $V$ . Os subscritos A, B e C dizem respeito aos componentes do processo reativo, bem como os sub-índices 1 e 2 que correspondem, respectivamente, às reações desejada e indesejada. A taxa de reação química, considerando reações de 1ª ordem, pode ser expressa pela relação a seguir, onde os termos  $E$ ,  $R$ ,  $T$  e  $k_0$  correspondem, respectivamente, à energia de ativação, a constante universal dos gases, a temperatura do sistema e ao fator pré-exponencial de Arrhenius.

$$r = k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} C_A \quad (3.7)$$

### 3.3 Balanço de Energia

Sabendo que a energia total de um sistema reativo pode ser dada pela soma das energias cinética ( $E_c$ ), potencial ( $E_p$ ) e interna ( $U$ ) do próprio sistema, assim as seguintes expressões são válidas:

$$E = E_c + E_p + U \rightarrow dE = dE_c + dE_p + dU \quad (3.8)$$

$$\frac{dE}{dt} = \dot{E}_{in} - E_{out} \pm \dot{Q} \quad (3.9)$$

$$\frac{d(\dot{E}_c + \dot{E}_p + \dot{U})}{dt} = (\dot{E}_c + \dot{E}_p + \dot{U})_{in} - (\dot{E}_c + \dot{E}_p + \dot{U})_{out} \pm \dot{Q} \quad (3.10)$$

Partindo do princípio de que a função entalpia de um sistema reativo pode ser dada pela soma entre a energia interna do sistema e o produto entre sua pressão e volume ( $H = U + PV$ ), é simples mostrar que, para um sistema líquido, o balanço de energia pode ser reduzido a um balanço entálpico. Sabendo que, em sistemas químicos, a energia potencial ( $E_p$ ) corresponde à energia armazenada em um sistema, então a seguinte relação pode ser considerada:

$$E_p = mgh \quad (3.11)$$

Da 2ª Lei de Newton tem-se que o produto entre a massa e a aceleração da gravidade corresponde à força aplicada a um determinado sistema. Além disso, sabe-se que pressão pode ser definida como a força aplicada sobre uma determinada superfície, e pode ser expressa pela seguinte relação:

$$Pressão = \frac{\vec{F}}{A} \quad (3.12)$$

Considerando que a força pode ser dada pelo produto entre a pressão e a área e que o volume de um sistema é definido pelo produto de suas dimensões, então a equação (3.11) pode ser assim reescrita:

$$E_p = PV \quad (3.13)$$

Dessa maneira, a entalpia do referido sistema se torna equivalente a  $H = U + E_p$ , onde  $U$  corresponde à energia interna do sistema. Assim, considerando a energia cinética do sistema nula devido ao fato do reator não produzir ou acumular energia na forma cinética, pode-se concluir que para sistemas líquidos, o balanço total de energia ( $E = U + E_p + E_k$ ) pode ser reduzido a um balanço entálpico,  $H = U + E_p$  (STEPHANOPOULOS, 1984). Assim, a equação que descreve o comportamento dinâmico da temperatura do processo reativo pode ser obtida através do balanço entálpico do sistema, então:

$$\frac{dH}{dt} = \dot{H}^e - \dot{H}^s \pm \dot{Q} \quad (3.14)$$

$$\frac{dH}{dt} = \dot{m}^e h^e(T^e) - \dot{m}^s h^s(T) \pm \dot{Q} \quad (3.15)$$

$$\frac{dH}{dt} = C_A^e \tilde{H}_A(T_e) F_A^e - C_A \tilde{H}_A(T) F_A - C_B \tilde{H}_B(T) F_B - C_C \tilde{H}_C(T) F_C - \dot{Q} \quad (3.16)$$

A taxa de calor removido do sistema é dada por  $\dot{Q} = UA(T - T_c)$ . Uma vez que a entalpia é função da temperatura, da pressão e dos componentes que compõem o sistema reativo, temos:

$$H = H(T, P, n) \rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_n dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{T,P} dn \quad (3.17)$$

Admitindo um sistema operando a pressão constante, então a entalpia do referido sistema será função apenas da temperatura e dos componentes. Sabendo que a variação da entalpia em relação à temperatura é dada pela capacidade térmica do componente e que em relação ao número de mol de componente é dada pela entalpia parcial molar do mesmo, então:

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + \tilde{H}_A \frac{dn_A}{dt} + \tilde{H}_B \frac{dn_B}{dt} + \tilde{H}_C \frac{dn_C}{dt} \quad (3.18)$$

Os balanços de massa expressos anteriormente, através das equações (3.4) a (3.6), podem ser substituídos na equação acima, resultando na seguinte expressão:

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + \tilde{H}_A (F_A^e C_A^e - F_A^s C_A^s - r_1 V) + \tilde{H}_B (F_B^e C_B^e - F_B^s C_B^s + r_1 V - r_2 V) + \tilde{H}_C (-F_C^s C_C^s + r_2 V) \quad (3.19)$$

Sabendo que a entalpia da reação é dada por:

$$\Delta \tilde{H}_R = H_{p_1} + H_{p_2} + \dots + H_{p_n} - (H_{r_1} + H_{r_2} + \dots + H_{r_n}) \quad (3.20)$$

Onde os subscritos  $r$  e  $p$  correspondem respectivamente aos reagentes e produtos de uma reação. Portanto, a equação que representa o comportamento dinâmico da temperatura do sistema reativo analisado:

$$\rho c_p V \frac{dT}{dt} = C_A^e F_A^e C_{p_A} (T^e - T) + r_1 V (-\Delta H_{R_1}) + r_2 V (-\Delta H_{R_2}) - \dot{Q} \quad (3.21)$$

### 3.4 Balanço de Entropia

Aplicando a 2ª Lei da Termodinâmica a um volume de controle, podemos obter o balanço entrópico, expresso pela equação abaixo (OTT e BOERIO-GOATES, 2000):

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\dot{Q}}{T} + F^e \rho^e s^e(T^e) - F \rho s(T) + \dot{\sigma} \quad (3.22)$$

Tendo em vista que a entropia é função da temperatura e do número de moles dos componentes do sistema reativo, a seguinte relação pode ser obtida:

$$S = S(T, \Sigma n_i),$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial S}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_j \neq n_i} dn_j \quad (3.23)$$

Visto que a metodologia se revelou capaz de levar o sistema a operar nas condições de máxima conversão (MANZI et al, 2008; MANZI et al, 2009), a técnica de minimizar a taxa de produção de entropia será aplicada apenas à reação de formação do produto desejado, ou seja, a primeira reação. A reação onde o componente B é consumido para a posterior formação do produto C corresponde a reação indesejada, e como não é de interesse maximizar a conversão do produto indesejado a metodologia de minimização entrópica não será aplicada à segunda reação.

Esclarecido isso, pode-se voltar à relação anterior, expressa pela equação (3.23), para adicionar a influência temporal e obter a seguinte equação baseada no conceito de diferenciação total para o sistema em análise:

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right) + \left(\frac{\partial S}{\partial n_A}\right)\left(\frac{dn_A}{dt}\right) + \left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)\left(\frac{dn_B}{dt}\right) \quad (3.24)$$

Substituindo a Eq. (3.23) na Eq. (3.22), obtemos a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right) + \left(\frac{\partial S}{\partial n_A}\right)\left(\frac{dn_A}{dt}\right) + \left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)\left(\frac{dn_B}{dt}\right) \\ = -\frac{\dot{Q}}{T} + F^e \rho^e s^e(T^e) - F \rho s(T) + \dot{\sigma} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Considerando-se a dependência da entropia com a temperatura, Eq.(3.26) e a entropia específica, Eq. (3.27),

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{\rho V c_p}{T} \quad (3.26)$$

$$s = v \sum C_i \tilde{S}_i \quad (3.27)$$

onde,  $\tilde{S}_i$  e  $C_i$  correspondem à entropia parcial molar e a concentração do componente  $i$ .

E substituindo as equações do balanço de massa, Eqs. (3.4) a (3.6), e as Eqs. (3.26) e (3.27) na Eq. (3.25), obtém-se a equação que descreve a taxa de geração de entropia para o sistema sob análise:

$$\tilde{F}_A^e C_{pA} \ln\left(\frac{T^e}{T}\right) - \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{\sigma} = \frac{C_p}{T} \frac{dT}{dt} + r_1 V \Delta S_{R_1} \quad (3.28)$$

A partir da introdução do balanço entálpico, dada pela Eq. (3.21), na equação anterior, pode-se, então, obter a seguinte relação:

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} = \tilde{F}_A^e C_{pA} \left[ \frac{T^e - T}{T} - \ln\left(\frac{T^e}{T}\right) \right] \\ + \frac{1}{T} [r_1 V (-\Delta H_{R_1}) + r_2 V (-\Delta H_{R_2})] + r_1 V \Delta S_{R_1} \end{aligned} \quad (3.29)$$

Um dos critérios mais significativos para análise e otimização de processos reativos é a avaliação da espontaneidade do sistema. A função termodinâmica responsável por tal abordagem é conhecida por Energia Livre de Gibbs. Essa função é baseada nas entalpias e entropias padrões de um determinado sistema, sendo de extrema importância para análise de processos reacionais que operam sob pressão constante (BISPO, 2009 apud BAUMAN, 1966; ZHOROV, 1987; SANDLER, 1989; KALYAN e PURI, 2002; KORETSKY, 2004; ATKINS, 2006).

A energia livre de Gibbs é definida pela expressão abaixo, e é a partir dela que se torna possível analisar o critério de espontaneidade de um sistema reativo:

$$\Delta\tilde{G} = \Delta\tilde{H} - T\Delta\tilde{S} \quad (3.30)$$

Para uma dada reação em consideração, a equação anterior pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\Delta\tilde{G}_R = \Delta\tilde{H}_R - T\Delta\tilde{S}_R \quad (3.31)$$

Sabendo que a variação da entropia parcial molar pode ser dada pela variação da energia livre de Gibbs em relação a temperatura, à pressão constante,  $\Delta\tilde{S}_R = -\left(\frac{\partial\Delta\tilde{G}_R}{\partial T}\right)_P$ , então podeseer obtida a seguinte relação:

$$T\left(\frac{\partial\Delta\tilde{G}_R}{\partial T}\right)_P = \Delta\tilde{G}_R - \Delta\tilde{H}_R \quad (3.32)$$

O termo  $(-\Delta G_R/T)$ , que representa a força motriz do sistema, é uma função da temperatura e dos componentes presentes na reação e pode ser calculado através da sua derivada em relação à temperatura, como segue:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta\tilde{G}_R}{T}\right) = \frac{1}{T^2}\left(-\Delta\tilde{G}_R + T\left(\frac{\partial\Delta\tilde{G}_R}{\partial T}\right)_P\right) \quad (3.33)$$

A partir disso, pode-se substituir a equação (3.33) na equação (3.32) e obter a clássica relação de Gibbs-Helmholtz após alguns rearranjos:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G_R/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H_R}{T^2} \quad (3.34)$$

Portanto, o termo da força motriz pode ser finalmente incorporado à equação (3.29) resultando em:

$$\dot{\sigma} = \tilde{F}_A^e C_{pA} \left[ \frac{(T^e - T)}{T} - \ln \left( \frac{T^e}{T} \right) \right] + r_1 V \left( \frac{\Delta G_{R_1}}{T} \right) + r_2 V \left( -\frac{\Delta H_{R_2}}{T} \right) \quad (3.35)$$

A equação (3.35) expressa o comportamento da taxa de produção de entropia no sistema analisado. O primeiro termo do lado direito da equação anterior representa a produção de entropia associada aos fluxos energéticos do sistema. Já os dois últimos termos correspondem à produção de entropia relacionada às reações químicas ocorridas no sistema. O último termo, em especial, é relacionado à apenas a contribuição entálpica da segunda reação, uma vez que a metodologia de minimização entrópica foi aplicada apenas à reação de interesse visando a maximização da conversão do produto desejado.

### 3.5 Análise Econômica

Uma vez que o sistema reativo em questão corresponde a um conjunto de reações genéricas, a análise econômica aplicada no presente estudo foi realizada de maneira simplificada, levando em consideração apenas o material de construção designado para a fabricação do reator, o custo com a compra do reagente e o gasto com tratamento para separação e descarte do subproduto (componente C). Apenas a etapa de tratamento do subproduto é classificada como custo auxiliar, enquanto que os outros fatores analisados são classificados como investimento com manufatura, uma vez que se referem diretamente ao processo de fabricação do produto.

Dentre tantos materiais de construção disponíveis, a autora optou por utilizar o aço carbono e o aço inox na aplicação da análise econômica simplificada ao sistema reativo em questão. A escolha de tais materiais leva em consideração a gama de substâncias compatíveis a eles, tornando-os os materiais mais comuns utilizados na indústria química e o custo relativo a eles atribuídos.

Aqui, vale ressaltar que a escolha do material de construção deve ser realizada levando em consideração a pressão e a temperatura de operação do sistema, visto que estas influenciam diretamente na espessura da parede do equipamento. Uma vez que as reações que compõem o sistema em análise ocorrem na fase líquida, a pressão não exerce influência

significativa à operação do sistema, de modo que o seu efeito pode ser desprezado. Em relação à temperatura, a faixa em que o sistema opera tem o seu limite máximo estabelecido em 677K (aproximadamente 400°C), na qual ambos os materiais de construção analisados no presente estudo (aço carbono e aço inox) apresentam capacidade para operar nessa condição.

Em seguida, de posse da especificação do material de construção, foi realizada a pesquisa de seu preço no mercado. O custo real dos metais e ligas metálicas se comporta de maneira oscilatória e depende diretamente das variações de câmbio. A pesquisa de preço foi realizada em *sites* ou endereços eletrônicos específicos que disponibilizam um acompanhamento periódico dos preços desses materiais, em escala internacional.

O *site* selecionado para a cotação dos aços foi o “*MEPS International Ltd*”, que se configura como um fornecedor independente de informações sobre o mercado do aço. O acompanhamento feito pelo mesmo acontece de forma regular e proporciona uma visão única das tendências de consumo e produção do aço em todo o mundo (MEPS, 2016). Até o momento em que a pesquisa foi concluída, os preços mais atualizados divulgados gratuitamente foram os referentes ao mês de *Junho* do corrente ano. A Tabela 3.2 revela os preços relativos de chapas laminadas a quente (“*Hot Rolled Plate*”) tanto do aço carbono quanto do aço inox, em dois diferentes tipos (304 e 316), para os últimos três meses disponibilizados pelo *site*. Todos os preços estão em dólares por tonelada (\$/tonelada) e fazem referência ao câmbio internacional.

**Tabela 3.2** - Preço do Aço Carbono e Aço Inox segundo o câmbio internacional, no período de Abril a Junho de 2016.

<b>Material</b> <b>Período</b>	<b>Aço Carbono</b> <b>(\$/ton)</b>	<b>Aço Inox 304</b> <b>(\$/ton)</b>	<b>Aço Inox 316</b> <b>(\$/ton)</b>
<i>Abril/2016</i>	503	2077	2856
<i>Maior/2016</i>	570	2133	2921
<i>Junho/2016</i>	581	2124	2950

Fonte: MEPS, 2016.

Como pode ser observado, dentre os materiais escolhidos, o de menor custo é o aço carbono, seguido do aço inox 304 e o aço 316. Essa diferença de preço acontece justamente pela melhoria das propriedades mecânicas dos materiais, em especial a resistência à corrosão. De posse desses valores, optou-se por buscar fornecedores de aço nacionais de modo a aproximar os resultados da análise econômica à realidade vivenciada.

Foram pesquisados diversos fornecedores e selecionados dois, responsáveis por ofertar os aços analisados, um para o aço carbono e outro para o aço inox. Tais fornecedores disponibilizam em sua página na internet uma tabela com o peso da chapa do aço. Através delas é possível extrair informações como a espessura da chapa e o seu respectivo peso por metro quadrado ( $\text{kg/m}^2$ ) para diversos tamanhos. O fornecedor de aço carbono selecionado se denomina como distribuidora de ferro e aço das principais indústrias siderúrgicas do país e encontra-se localizado no distrito de Campo Grande, na cidade de São Paulo. Já o fornecedor de aço inox atua como importadora e distribuidora desse tipo de aço no mercado nacional e internacional desde 1981, estando localizada no bairro da Mooca, também na cidade de São Paulo.

As informações referentes ao peso da chapa disponibilizadas pelos fornecedores acima descritos foram utilizadas para calcular o preço da chapa de aço, com determinada espessura, a fim de se obter o custo com o material para a fabricação do reator no qual o sistema reativo estudado será conduzido. Os dados disponibilizados pelos fornecedores foram sumarizados e estão apresentados na Tabela 3.3, bem como o preço das chapas de aço de acordo com o peso e espessura selecionada.

**Tabela 3.3 (a)** - Especificações da Chapa de Aço Carbono, segundo dados do fornecedor, e seu respectivo custo.

<b>Espessura (Polegada)</b>	<b>Espessura (mm)</b>	<b>Peso da Chapa (<math>\text{kg/m}^2</math>)</b>	<b>Preço da Chapa (<math>\text{R\\$/m}^2</math>)</b>
1/4	6,35	49,797	93,323
3/8	9,53	74,695	139,98
1/2	12,7	99,593	186,64
3/4	19,05	149,39	279,97
1	25,4	199,187	374,57

Fonte: Euroaços, Comercio de Ferro e Aço (2016).

**Tabela 3.3 (b)** - Especificações da Chapa de Aço Inox, segundo dados do fornecedor, e seu respectivo custo.

<b>Espessura (Polegada)</b>	<b>Espessura (mm)</b>	<b>Peso da Chapa (<math>\text{kg/m}^2</math>)</b>	<b>Aço 304</b>	<b>Aço 316</b>
			<b>Preço da Chapa (<math>\text{R\\$/m}^2</math>)</b>	<b>Preço da Chapa (<math>\text{R\\$/m}^2</math>)</b>
1/4	6,35	50,8	348,04	483,39
3/8	9,53	76,24	522,33	725,46
1/2	12,7	101,6	696,08	966,77
3/4	19,05	152,4	1044,12	1450,16
1	25,4	203,2	1392,16	1933,55

Fonte: Retinox (2016).

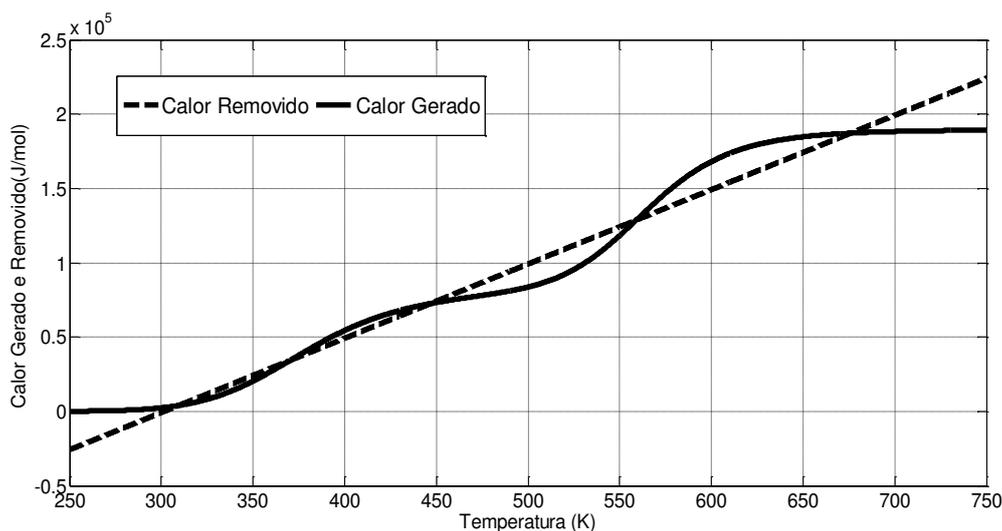
Através dos dados apresentados nas tabelas anteriores, pode-se observar que a espessura da chapa de aço influencia diretamente no peso do material e, conseqüentemente, no seu custo. Tanto os dados de espessura quanto os de peso chapa foram coletados nas tabelas disponibilizadas nas páginas eletrônicas dos fornecedores, e seu conteúdo completo pode ser encontrado no endereço citado nas referências (EUROAÇOS, 2016; RETINOX, 2016).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As simulações via modelagem entrópica, seus resultados e os respectivos pontos operacionais encontrados serão apresentados, discutidos e comparados aos observados pela metodologia clássica de análise. Para a simulação do processo reativo foram considerados os balanços demonstrados na seção anterior, dadas pelas equações (3.4), (3.5), (3.6), (3.21) e (3.35).

Através da análise clássica é possível representar o sistema graficamente em seu(s) estado(s) estacionário(s). Para isso, é necessário traçar as curvas do calor gerado e do calor removido do sistema, em função da temperatura. Essa estratégia em conjunto com as equações de balanço de massa e de energia possibilita a determinação dos pontos operacionais do sistema reativo sob análise.

Na Figura 4.1 encontra-se representado o comportamento do sistema reativo, levando em consideração as condições operacionais expressas na Tabela 3.1, e a análise simultânea dos calores. Podem ser observados múltiplos regimes estacionários, para cinco temperaturas distintas ( $T = 310\text{ K}$ ,  $T = 363\text{ K}$ ,  $T = 449\text{ K}$ ,  $T = 559\text{ K}$  e  $T = 677$ ) .



**Figura 4.1** - Calor gerado e removido do sistema, com temperatura de alimentação de 283K.

A partir desses pontos é possível a determinação da faixa de operação de temperatura do sistema, assim como a taxa de conversão relativa aos produtos da reação, conforme mostra a Tabela 4.1 a seguir.

**Tabela 4.1** - Concentração dos produtos desejado e indesejado para os pontos operacionais originais do sistema analisado.

<i>Ponto Operacional</i>	<i>T(K)</i>	<i>C<sub>A</sub> (mol/L)</i>	<i>C<sub>B</sub> (mol/L)</i>	<i>C<sub>C</sub> (mol/L)</i>
1	310	0.285	0.015	0.0
2	373	0.162	0.138	0.0
3	449	0.033	0.265	0.002
4	559	0.004	0.169	0.132
3	677	0.001	0.005	0.294

Porém, se tratando de reações múltiplas, a conversão deve ser avaliada simultaneamente com o rendimento e a seletividade de cada reação. Uma vez que uma alta conversão do reagente não assegura um rendimento satisfatório para reação de interesse, podendo favorecer a reação indesejada (FOGLER, 2014).

Dessa maneira, a tabela seguinte mostra detalhadamente a influência da temperatura na conversão e seletividade do produto desejado. A análise dos resultados do sistema original possibilita verificar que, embora o aumento da temperatura proporcione a máxima conversão do reagente, o crescimento desse parâmetro não favorece a formação do produto desejado.

**Tabela 4.2** - Dados de conversão, seletividade e rendimento do sistema original.

<i>T(K)</i>	<i>310</i>	<i>373</i>	<i>449</i>	<i>559</i>	<i>677</i>
<i>X</i>	0.0534	0.4599	0.8909	0.9864	0.9971
<i>Y<sub>D</sub></i>	1	1	0.9979	0.5536	0.0181
<i>Y<sub>U</sub></i>	2.6728x10 <sup>-9</sup>	4.3879x10 <sup>-6</sup>	0.0021	0.4464	0.9819
<i>S<sub>DU</sub></i>	3.7413x10 <sup>8</sup>	2.2790x10 <sup>5</sup>	478.354	1.24	0.0185

#### **4.1 Análise via Mínima Taxa de Produção de Entropia**

A partir dos dados fornecidos pela Tabela 3.1 pode-se obter a solução para a equação que expressa a relação de Gibbs-Helmholtz, Eq. (3.32), bem como para o balanço de energia, expresso pela Eq. (3.21). Dada a faixa de temperatura na qual o sistema em estudo opera e levando em consideração que a variação de entalpia padrão das reações ( $\Delta\tilde{H}_R$ ) se comporta

praticamente de forma independente da temperatura, o calor de reação para o processo reacional analisado pode ser considerado constante.

Por outro lado, a variação da energia livre de Gibbs da reação, dada pela Eq. (3.32), é função da temperatura, portanto tomando como temperaturas de referências  $T_{ref_1} = 300\text{K}$  e  $T_{ref_2} = 500\text{K}$ , respectivamente, para a primeira e segunda reação do sistema, a força motriz pode ser calculada como se segue:

$$\frac{\Delta G}{T} = \frac{\Delta G_{R,ref}}{T_{ref}} - \Delta H_R \left( \frac{T - T_{ref}}{TT_{ref}} \right) \quad (4.1)$$

Dessa maneira, o comportamento da taxa de geração de entropia ( $\dot{\sigma}$ ) para o sistema, expresso pela equação (3.35), pode ser descrito pela equação abaixo:

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} = & -\tilde{F}_e(\Sigma C_{A_i}^e c_{pA_i}) \left[ \frac{(T - T^e)}{T} + \ln \left( \frac{T^e}{T} \right) \right] \\ & + r_1 V \left( \frac{\Delta G_{R,ref}}{T_{ref}} - \Delta H_R \frac{T - T_{ref}}{TT_{ref}} \right) + r_2 V \left( \frac{\Delta H_{R_2}}{T} \right) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Ou ainda, reescrevendo:

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} = & FM_A^e c_{pA} \left[ \frac{(T - T^e)}{T} + \ln \left( \frac{T^e}{T} \right) \right] + \\ & + FM_A^e \left( \frac{\tau k_1}{1 + \tau k_1} \right) \left( \left( \frac{\Delta G_{R,ref}}{T_{ref_1}} \right) - \Delta H_{R_1} \frac{T - T_{ref_1}}{TT_{ref_1}} \right) \\ & + \left( FM_A^e \frac{k_1 k_2 \tau^2}{(1 + \tau k_1)(1 + \tau k_2)} \right) \left( \frac{\Delta H_{R_2}}{T} \right) \end{aligned} \quad (4.3)$$

Tomando como base a equação de Arrhenius, onde  $E_i$  representa energia de ativação de cada reação e  $k_{0i}$  o fator pré-exponencial, as constantes cinéticas de cada reação foram consideradas como:

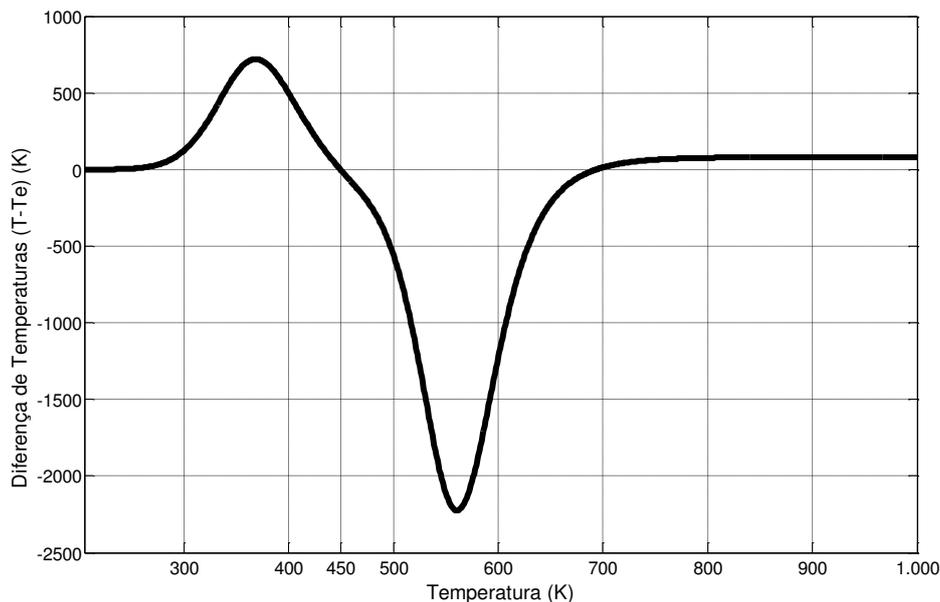
$$k_1 = k_{0_1} \exp \left[ \frac{E_1}{R} \left( \frac{1}{T_{ref_1}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (4.4)$$

$$k_2 = k_{0_2} \exp \left[ \frac{E_2}{R} \left( \frac{1}{T_{ref_2}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (4.5)$$

Sabendo que a equação (4.3) é diferenciável e tendo em vista que a condição para atingir a mínima produção de entropia exige que a primeira derivada dessa equação em relação à temperatura seja nula ( $d\dot{\sigma}/dT = 0$ ), então é simples verificar que o valor mínimo da taxa de geração de entropia é obtido somente quando a seguinte relação é satisfeita:

$$\begin{aligned} (T - T^e) = & \frac{T^2}{FM_A^e c_{pA}} \left( FM_A^e \frac{\tau k_1}{1 + \tau k_1} \right) + \left( FM_A^e \frac{\tau k_1}{1 + \tau k_1} \left( \frac{-\Delta H_{R_1}}{T} \right) \right) + \\ & (-\Delta H_{R_2}) \tau^2 \left\{ \frac{\left[ k_1 \left( \frac{E_1}{RT^2} \right) k_2 + k_1 k_2 \left( \frac{E_2}{RT^2} \right) \right] [(1 + \tau k_1)(1 + \tau k_2)T]}{[(1 + \tau k_1)(1 + \tau k_2)T]^2} \right\} - (-\Delta H_{R_2}) \tau^2 \\ & * \left\{ \frac{\left[ k_1 k_2 \left[ \tau k_1 \left( \frac{E_1}{RT^2} \right) (1 + \tau k_2) + (1 + \tau k_1) k_2 \left( \frac{E_2}{RT^2} \right) \right] T + ((1 + \tau k_1)(1 + \tau k_2)) \right]}{[(1 + \tau k_1)(1 + \tau k_2)T]^2} \right\} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Substituindo os dados fornecidos pela Tabela 3.1 na Eq. (4.6), pode-se obter o comportamento da diferença de temperatura ( $T - T^e$ ) em função da temperatura, representado na Figura (4.2). A análise do gráfico permite observar que a diferença entre as temperaturas é nula em duas situações. Assim, é possível afirmar que a interseção da curva ( $T - T^e$ ) com o eixo da temperatura apresenta a solução da equação (4.6), revelando que duas condições ótimas, para o intervalo de temperatura analisado, são obtidas quando  $T = T^e$ , para as condições originais do sistema.



**Figura 4.2** - Diferença de temperatura ( $T - T^e$ ) em função da temperatura.

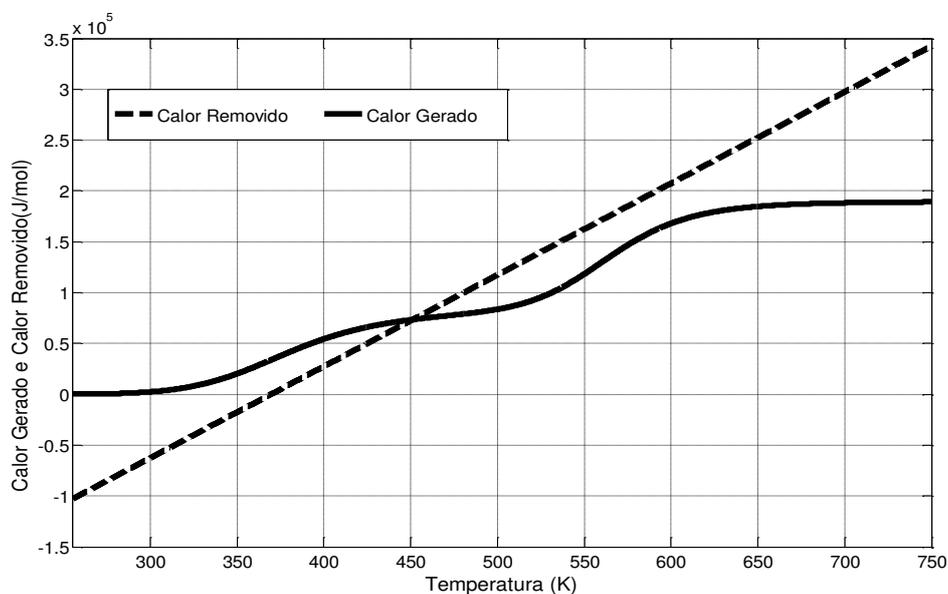
A análise do gráfico representado na figura ainda permite afirmar que qualquer ponto sob a curva representa uma condição operacional que atende os requisitos de mínima taxa de produção de entropia. Uma vez que a reação analisada é exotérmica, a faixa de temperatura, na qual a diferença entre a temperatura de alimentação e a temperatura de reação é positiva ( $T^e > T$ ) não apresenta significado físico. Por outro lado, quando a temperatura de reação e a de alimentação do processo são iguais ( $T - T^e = 0$ ) a análise do gráfico acima revela duas temperaturas nas quais a taxa de produção de entropia produzida pelo sistema reacional é mínima.

O primeiro ponto onde a diferença de temperaturas é nula representa o ponto operacional ótimo do sistema. Isto é, a temperatura de 449K representa o ponto no qual a taxa de produção de entropia é mínima para o sistema reacional composto por reações múltiplas consecutivas, tendo o produto intermediário como produto desejado. Essa temperatura possibilita que o sistema opere com alta conversão e seletividade ( $X = 89,09\%$  e  $S_{DU} = 478,35$ ), além de rendimento máximo para o produto desejado ( $Y_D = 99,79\%$ ), enquanto que o rendimento do subproduto é praticamente nulo ( $Y_U = 0,21\%$ ).

O outro ponto operacional observado na Figura 4.2 corresponde a temperatura de, aproximadamente, 700K. Nesse ponto, segundo a metodologia aplicada, a taxa de produção de entropia também é mínima, porém, como discutido anteriormente, o aumento da temperatura não favorece a formação do produto desejado. À temperatura de 700K, embora

o reagente se converta quase totalmente ( $X = 99,77\%$ ), o rendimento do produto desejado é de apenas  $Y_D = 0,92\%$  e do subproduto é de  $Y_U = 99,08\%$ . Dessa maneira, embora os dois pontos operacionais observados na Figura 4.2 permitam o sistema operar na condição de mínima produção de entropia, apenas a temperatura de 449K é considerada a condição ótima global de operação, uma vez que o objetivo da metodologia é maximizar a formação do produto de interesse.

A fim de confirmar o resultado anteriormente obtido, optou-se por resolver o sistema de equações formado pelos balanços mássico e entálpico, no estado estacionário, mediante a condição de operação isotérmica ( $T^e = T$ ). Nesse sentido, traçou-se o gráfico para análise de calor gerado e removido do sistema em estudo, que pode ser observado pela Figura 4.3. A partir dessa figura, pode-se verificar a existência de um ponto de interseção entre as curvas dos calores, no qual a temperatura de 449 K é observada.



**Figura 4.3** - Calor gerado e removido do sistema, sob a condição de operação isotérmica ( $T^e = T$ ).

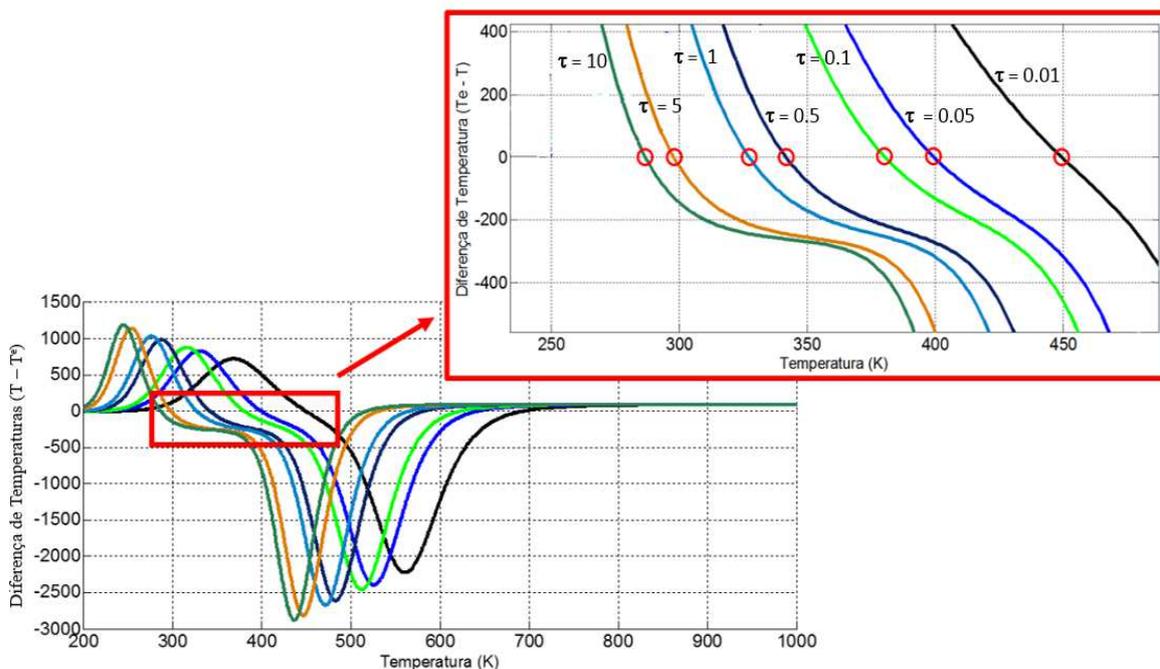
A modelagem entrópica do sistema reativo em questão, visando a otimização da temperatura de reação, revela a conformidade entre os resultados obtidos pela metodologia de mínima produção de entropia e a metodologia clássica, uma vez que as temperaturas encontradas são as mesmas. Porém, deve-se ressaltar que para essa nova condição operacional, o sistema de resfriamento do processo necessita ser recalculado.

De acordo com Fogler (2014), se tratando de reações múltiplas consecutivas conduzidas em reatores contínuos, a variável de maior relevância para esse tipo de sistema

é o *tempo espacial* ou *tempo de residência*. Tal observação também foi constatada em estudos anteriores em sistemas analisados através da metodologia de minimização da taxa de produção de entropia (MANZI et al., 2009; BISPO et al., 2013). Definido pela relação entre o volume do reator e a vazão volumétrica de alimentação, o tempo de residência se caracteriza por ser o tempo de processamento do volume do reator, adotando-se as condições de entrada a que o fluido está submetido (FOGLER, 2014). Tendo em vista que no presente estudo o produto de interesse consiste no produto intermediário da reação consecutiva, o autor alerta que se a primeira reação for lenta e a seguinte for rápida, a produção do componente B (produto desejado) não será favorecida. Por outro lado, se a primeira reação for rápida e a segunda for lenta é possível alcançar um alto rendimento para o produto de interesse em questão, desde que esta não se prolongue por muito tempo.

Nesse contexto, é fácil observar que a taxa de produção de entropia - dada pela eq. (4.3) - é função de duas variáveis: temperatura de reação ( $T$ ) e tempo de residência ( $\tau$ ). Tendo em vista que a análise apresentada anteriormente foi realizada levando em consideração apenas a primeira variável, e sabendo que o tempo de residência é um fator limitante na otimização de reatores químicos, especialmente para reações em série, torna-se necessário avaliar sua contribuição em relação ao sistema reacional exposto.

A figura 4.4 mostra o comportamento da temperatura ótima de operação, segundo os princípios da mínima taxa de produção de entropia, com o aumento do tempo de residência. Pode-se observar que o aumento do  $\tau$  proporciona uma redução na temperatura de reação e, assim, provoca um deslocamento no ponto operacional encontrado. De acordo com Bauman (1966), a redução na temperatura de reação favorecerá a espontaneidade da reação desejada. Pois, uma vez que tal reação é exotérmica, à medida em que a temperatura de reação vai diminuindo, com o aumento do tempo de residência, a  $\Delta G_R$  da mesma se torna mais negativa proporcionando, assim, a facilidade de produzir o componente de interesse de forma mais espontânea. Desse modo, se faz necessário uma análise mais detalhada a respeito da melhor configuração operacional (temperatura e tempo de residência) que propicie o máximo rendimento do produto desejado.



**Figura 4.4** - Deslocamento do ponto ótimo de operação, via produção mínima de entropia, em função da diferença de temperatura ( $T^e - T$ ) e temperatura de reação, para diferentes tempos de residência.

Com o intuito de se obter uma faixa operacional ampla, o tempo de residência foi variado desde o valor utilizado no sistema original ( $\tau = 0.01$ ) até  $\tau = 10$  minutos. Nessa faixa de operação, pode-se observar uma diminuição da temperatura de operação com o aumento do tempo de residência. Os pontos operacionais encontrados estão sumarizados na tabela abaixo.

**Tabela 4.3** - Pontos operacionais obtidos a partir da minimização da taxa de produção de entropia, para o sistema reacional composto por reações consecutivas.

<i>Tempo de Residência (min)</i>	0.01	0.05	0.1	0.5	1	5	10
<i>Temperatura (K)</i>	449	399.4	380.2	341.7	327.2	297.9	286.7

Da mesma forma aplicada para a otimização da temperatura de reação, pode-se obter o valor ótimo de  $\tau$ , pela diferenciação da Eq (4.3) em relação ao tempo de residência, que minimiza a taxa de produção de entropia. Deve-se salientar que a otimização de um sistema deve ser formulada levando em consideração as restrições a que o processo está submetido.

Nesse caso, pode-se observar, através do comportamento do sistema reproduzido pelos dados originais, que à temperatura de 559 K o produto indesejado é formado em altas quantidades enquanto que a formação do produto de interesse começa a decair, conforme mostrado nas Tabelas 4.1 e 4.2. Dessa maneira, podemos considerar que temperaturas próximas a esse limite não favorece a formação do componente B e, portanto, a otimização do sistema reacional em estudo pode ser formulada seguindo às restrições abaixo:

$$\begin{aligned} \min \dot{\sigma} &= f(T, \tau) \\ \text{Sujeito a} \quad & T \leq 449K \\ & \tau > 0 \end{aligned} \quad (4.7)$$

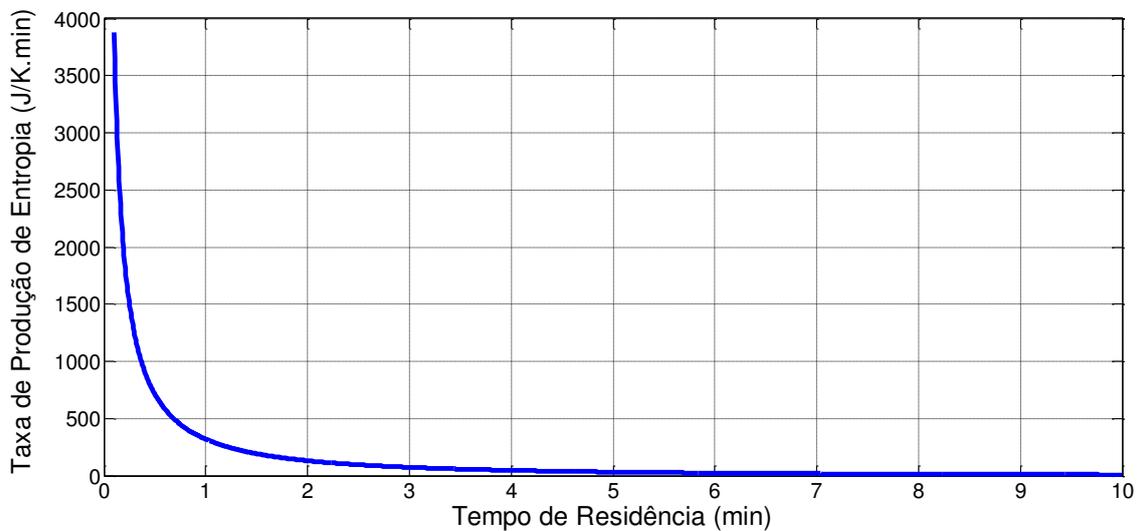
Visando reduzir a complexidade do problema de otimização, com o auxílio dos dados dispostos na Tabela 4.2 e pelo resultado mostrado na Figura 4.1, pode-se tomar a condição operacional encontrada em 449 K como sendo a restrição para a temperatura de reação. Fixada essa condição ( $T = 449$  K), na qual o rendimento do produto desejado é satisfatório – e o do produto indesejado é praticamente nulo – o problema de otimização volta a ser um problema de uma única variável, o tempo de residência. Desse modo, a partir da diferenciação da equação que representa o comportamento da taxa de produção de entropia em relação ao tempo de residência, pode-se obter o valor ótimo de  $\tau$  que minimiza tal taxa, resultando em:

$$\begin{aligned} \frac{d\dot{\sigma}}{d\tau} = \tilde{F}_A^e \left\{ \left[ \left( \frac{\Delta H_{R1} - \Delta G_{R1}}{T_{ref1}} \right) + \left( \frac{-\Delta H_{R1}}{T} \right) \left( \frac{k_1}{(1 + \tau k_1)^2} \right) \right] \right\} + \tilde{F}_A^e \left( \frac{-\Delta H_{R2}}{T} \right) k_1 k_2 \\ * \left[ \frac{2\tau[(1 + \tau k_1)(1 + \tau k_2) - \tau^2((k_1(1 + \tau k_2) + k_2(1 + \tau k_1)))]}{[(1 + \tau k_1)(1 + \tau k_2)]^2} \right] = 0 \end{aligned} \quad (4.8)$$

Visto que o termo em parêntese na equação acima é diferente de zero, então a solução da equação (4.8) é possível e pode ser representada pela seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \varphi(\tau) &= \tilde{F}_A^e * \left( \frac{-\Delta H_{R_2}}{T} \right) k_1 k_2 \\ & * \left[ \frac{2\tau * [(1 + \tau k_1)(1 + \tau k_2) - \tau^2 ((k_1(1 + \tau k_2) + k_2(1 + \tau k_1)))]}{[(1 + \tau k_1)(1 + \tau k_2)]^2} \right] = 0 \end{aligned} \quad (4.9)$$

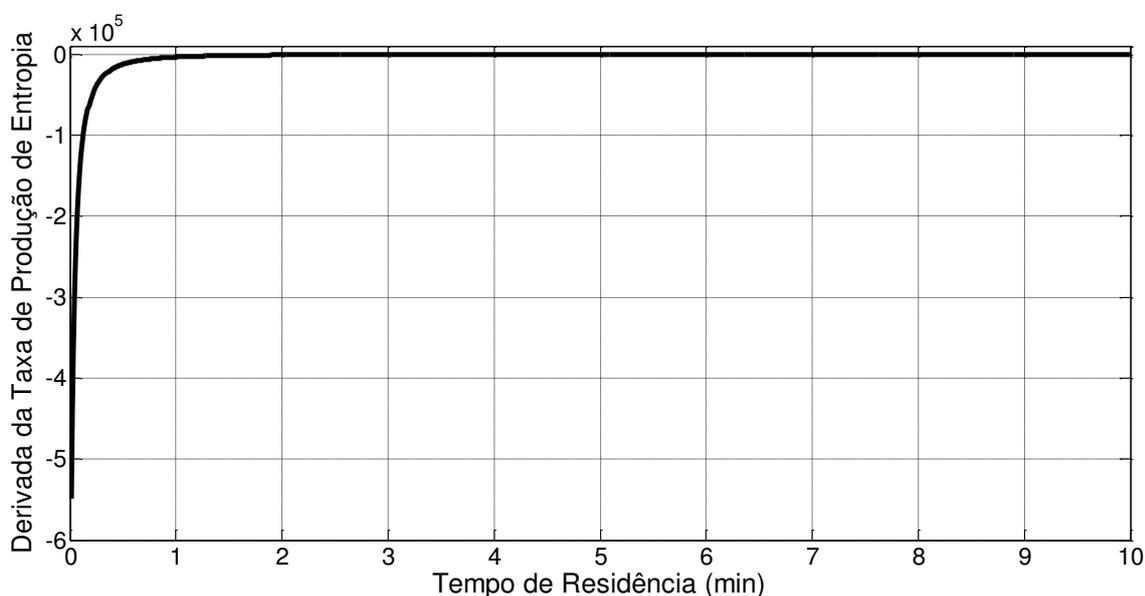
Uma análise da equação anterior nos permite afirmar que quanto maior o valor de  $\tau$  mais a função  $\varphi(\tau)$  se aproximará de zero, ou seja, à medida que o tempo de residência se aproxima do infinito, a derivada da taxa de produção de entropia tende a zero. A análise da figura (4.5) confirma a teoria explicada anteriormente e ainda proporciona a observação das possíveis soluções para a otimização do sistema analisado.



**Figura 4.5** - Comportamento da taxa de produção de entropia em função do tempo de residência, quando  $T = 449\text{K}$ .

É fácil observar que a partir de 5 minutos de reação a taxa de produção de entropia começa a se estabilizar e se aproxima do seu valor mínimo (cerca de 45 J/K.min), enquanto que para tempos de residência menores que esse valor tal taxa ainda apresenta valores considerados elevados. Por exemplo, com a mesma temperatura operacional de 449 K, para o tempo de residência de 1 min a taxa de produção de entropia associada é aproximadamente 340 J/K.min e para  $\tau = 0.2$  min, a taxa correspondente se aproxima de 1900 J/K.min. Já para altos valores de tempos de residência, a taxa de produção de entropia apresenta valores cada vez menores, isto é, para  $\tau = 10$  min a taxa de produção de entropia correspondente equivale a apenas 8,7 J/K.min.

A fim de um detalhamento acerca dessas verificações, optou-se por avaliar também o comportamento da derivada da taxa de geração de entropia em relação ao tempo de residência, expresso na Figura (4.6). Fixando-se a temperatura de reação em 449K e adotando  $\tau = 1$  min pode-se verificar que a derivada da taxa de produção de entropia tende a se estabilizar e aproximar-se do valor zero.



**Figura 4.6** - Comportamento da derivada taxa de produção de entropia em função do tempo de residência, quando  $T = 449\text{K}$ .

Analisando a equação (4.9) em conjunto com os gráficos apresentados acima pode-se afirmar, de forma trivial, que  $\varphi(\tau)$  será igual a zero quando  $\tau = \infty$ . Do ponto de vista termodinâmico, os valores de  $\tau \geq 5$  representam os valores ótimos operacionais para o sistema analisado. Porém, essa condição operacional representa um aumento de, no mínimo, 500 vezes o tempo de residência do sistema proposto originalmente ( $\tau = 0.01$  min). Um aumento no volume do reator dessa magnitude implicaria diretamente em um alto crescimento dos custos do processo, acarretando na inviabilização do mesmo. Nesse contexto, com o intuito de agregar valor à análise entrópica realizada no sistema em estudo optou-se por incorporar uma análise econômica do processo a fim de avaliar qual seria o  $\tau$  ideal do ponto de vista econômico e termodinâmico.

## 4.2 Análise Econômica

Utilizando as informações sumarizadas nas Tabelas 2.1 a 2.3, 3.2 e 3.3 a análise econômica foi aplicada ao sistema de forma simplificada, levando em consideração apenas o material de construção para fabricar o reator CSTR analisado, o custo com a compra do reagente, além do gasto com a separação do subproduto.

O preço das chapas foi calculado levando em consideração os dados apresentados na Tabela 3.2 (para o mês de Junho/2016) e o preço do dólar no mercado internacional. No momento da pesquisa, o dólar apresentava o valor de R\$3,2246 (cerca de três reais e vinte e dois centavos) e foi utilizado como referência para converter o custo da tonelada do aço dado na moeda americana para o real. Segundo os dados fornecidos pelo MEPS (2016), apresentados na Tabela 3.2, o preço da tonelada do aço carbono era de \$581, o equivalente a R\$ 1874,07, com o dólar operando no valor acima citado. Já o aço inox apresentou diferentes valores para os seus dois tipos: a tonelada do aço 304 sendo vendida a \$2124,00 se torna R\$ 6851,17 na moeda nacional brasileira; enquanto, que a tonelada do aço 316, taxada por \$2950,00, equivale a R\$ 9515,52 no mercado brasileiro. Dessa maneira, com os preços dos aços convertidos em real pôde-se calcular o preço de suas chapas, considerando a dimensão de  $1000\text{ mm} \times 1000\text{ mm}$ . Uma vez que os fornecedores disponibilizavam o peso das chapas, correspondente a espessura selecionada, foi simples calcular o preço do metro quadrado da chapa de cada aço. Por exemplo, sabendo que 1000 kg do aço carbono vale, aproximadamente, R\$ 1874 e selecionando-se uma chapa de  $\frac{1}{2}$  polegada, cujo peso corresponde a cerca de 99,5 kg, pode-se obter o preço dessa chapa por metro quadrado utilizando o conceito da proporcionalidade.

De posse do custo do  $\text{m}^2$  do material de construção do reator, o passo seguinte consistiu no cálculo do preço de construção do equipamento, ou seja, estimar quanto de material seria necessário para construir o reator com determinado volume. Sabendo que o parâmetro significativo para determinar o volume de um reator, quando a vazão volumétrica é mantida constante, é o tempo de residência e que se deseja elaborar um critério de escolha para esse parâmetro através da análise econômica simplificada, então optou-se por utilizar o sistema originalmente proposto por Fogler (2004) – analisado no presente trabalho – como base para estimar o preço de construção do reator. O sistema original tinha por tempo de residência o valor de 0.01 minutos e 10L como o volume do seu reator.

Considerando que o reator CSTR assume a forma cilíndrica, então a área total do equipamento pode ser facilmente calculada, a partir de fórmulas oriundas da geometria espacial. Uma vez que apenas o volume do reator é conhecido, deve-se assumir uma outra variável (altura ou diâmetro) para que a área possa, enfim, ser determinada. Optou-se por assumir o diâmetro do reator, como  $D = 0.2\text{m}$ , e determinar a altura do equipamento. Segundo Ludwig (2007), a baixas pressões, as proporções ótimas para um reator continuamente agitado (CSTR) se configuram quando o nível de líquido reacional é igual ao diâmetro do equipamento. Dessa maneira, de modo a garantir as condições de segurança operacionais do processo considera-se que o nível máximo que a mistura reacional pode atingir em um reator é de até 60% de sua capacidade volumétrica total. Assim sendo, a razão entre a altura e o diâmetro do reator deve ser de, aproximadamente,  $H/D = 1.6$ , conseqüentemente, o reator em questão deve ter  $H = 0.32\text{ m}$  de altura, utilizando um diâmetro de 20 cm. Portanto, com o reator dimensionado, pode-se calcular a área total a ser construída no equipamento. Uma vez que a área total de um cilindro é dada pela soma da área lateral com a área das bases, então o reator analisado tem  $0.263\text{ m}^2$  de área. Na Tabela 4.4 encontram-se o custo com o material de construção para o reator com as dimensões determinadas para cada tipo de aço.

**Tabela 4.4** - Dimensões do equipamento e seu respectivo custo de construção, de acordo com a espessura da chapa selecionada.

Dimensões do Reator					Custo de Construção (R\$)			
$V (m^3)$	$D (m)$	$H (m)$	Área Total ( $m^2$ )	Espessura		Aço Carbono	Aço Inox 304	Aço Inox 316
				Pol.	Mm			
0,01	0,2	0,32	0,264	¼	6,35	24,64	91,88	127,62
				3/8	9,53	36,95	137,89	191,52
				½	12,7	49,27	183,77	255,23
				¾	19,05	73,91	275,65	382,84
				1	25,4	98,89	367,53	510,46

Pelos dados apresentados acima pode-se observar novamente a influência da espessura da chapa no custo total de construção do equipamento. Para cada material a diferença do custo devido a espessura chega a 4 vezes o seu menor valor. Porém, a variação no custo é ainda maior quando há a mudança do material, podendo ter um aumento de mais de 500% o valor mínimo do custo encontrado.

Sabe-se que a espessura do reator deve ser tal que assegure o sistema operar com segurança, em termos de pressão e temperatura. Para o caso em estudo, como as reações ocorrem em fase líquida, a pressão de operação não exerce influência significativa no processo reativo, de modo que seu efeito pode ser desprezado. Porém, Ludwig (2007) alerta para o fato de que além da pressão, o diâmetro do equipamento também deve ser considerado na escolha da espessura do reator. Segundo o autor, para equipamentos com diâmetros menores que 1.07 metros, a espessura mínima requerida é de 6.4mm; para diâmetros que variam entre 1.07 m e 1.52 m, o valor mínimo para a espessura é de 8.1 mm; já para equipamentos que possuam um diâmetro acima de 1.52m a espessura mínima exigida para a parede do reator é de 9.7mm (LUDWIG, 2007). A partir dos dados disponibilizados pelos fornecedores, expressos nas Tabelas 3.3 (a) e (b), selecionou-se as espessuras adequadas para os devidos valores de diâmetros utilizados na análise. A Tabela 4.5 apresenta a relação entre o diâmetro e a espessura mínima da parede do equipamento segundo Ludwig (2007) e o valor da espessura utilizada na análise para cada faixa de diâmetro especificada.

**Tabela 4.5** - Valores das espessuras utilizadas na análise, tomando a relação de Ludwig (2007) como referência.

<b>Diâmetro (m)</b>	<b>Espessura mínima exigida (mm)</b>	<b>Espessura utilizada na análise (mm)</b>
$D < 1.07$	6.44	9.53
$1.07 \leq D \leq 1.52$	8.1	9.53
$D > 1.52$	9.7	12.7

Fonte: Ludwig (2007).

De forma semelhante, em relação ao material de construção do reator, de acordo com Turton (2012) e Towler (2012) e em conformidade com o que foi apresentado anteriormente, o aço inox é o tipo de material de construção mais utilizado na indústria química. Ainda segundo os autores, dentre todas as classificações existentes desse tipo de aço, o aço inox 316 se destaca por apresentar melhor resistência à corrosão em ambientes específicos em relação aos outros tipos de aços inox. Nesse contexto, o aço inox 316 foi escolhido para ser o material de construção do reator, por apresentar melhores propriedades em relação aos outros materiais descritos anteriormente.

Assim sendo, de posse do material de construção e sabendo como selecionar a espessura adequada para o equipamento, o custo do reator pôde enfim ser calculado. O valor do custo de construção do reator levou em consideração a área total de construção do

equipamento e o preço da chapa do aço inox 316 por metro quadrado. Tal custo foi analisado para 15 diferentes valores de tempo de residência, em conformidade com a análise realizada na seção anterior. Como a vazão volumétrica de entrada foi mantida constante ( $F^e = 1000$  L/min), o aumento do tempo de residência influencia diretamente no crescimento da área do reator e, conseqüentemente, no custo de construção do equipamento. Na Tabela 4.6 encontram-se sumarizados todos os dados referentes ao diâmetro, altura e área utilizados para a construção do reator bem como o preço da chapa do aço considerando a espessura da parede do equipamento variando de acordo com o diâmetro escolhido e o custo de construção do mesmo para cada tempo de residência analisado.

**Tabela 4.6** - Cálculo do Custo de Construção do Reator de acordo com o Tempo de Residência e Diâmetro do Equipamento.

Tempo de Residência (min)	Volume (L)	Diâmetro (m)	Altura (m)	Área Total do Reator (m <sup>2</sup> )	Preço da Chapa do Aço 316 (R\$/m <sup>2</sup> )	Custo de Construção do Reator (R\$)
0,01	10	0,2	0,32	0,264	R\$ 725,46	R\$ 191,44
0,02	20	0,25	0,407	0,418	R\$ 725,46	R\$ 299,13
0,05	50	0,34	0,551	0,770	R\$ 725,46	R\$ 553,27
0,08	80	0,4	0,637	1,051	R\$ 725,46	R\$ 765,78
0,1	100	0,43	0,689	1,221	R\$ 725,46	R\$ 884,95
0,15	150	0,492	0,789	1,600	R\$ 725,46	R\$ 1.158,54
0,2	200	0,54	0,873	1,940	R\$ 725,46	R\$ 1.395,63
0,5	500	0,735	1,178	3,570	R\$ 725,46	R\$ 2.585,58
0,8	800	0,86	1,377	4,883	R\$ 725,46	R\$ 3.539,81
1	1000	0,925	1,488	5,668	R\$ 725,46	R\$ 4.095,12
2	2000	1,165	1,876	8,999	R\$ 725,46	R\$ 6.495,83
3	3000	1,335	2,143	11,788	R\$ 725,46	R\$ 8.529,92
5	5000	1,58	2,550	16,580	R\$ 966,77	R\$ 15.922,33
8	8000	1,85	2,976	22,673	R\$ 966,77	R\$ 21.829,10
10	10000	2	3,183	26,283	R\$ 966,77	R\$ 25.512,46

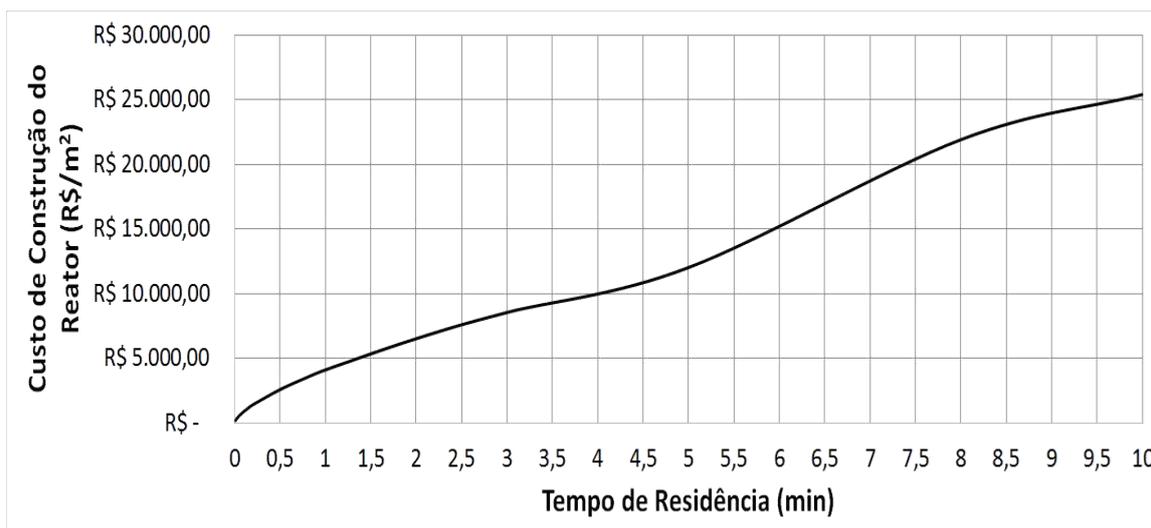
O cálculo da altura do reator foi realizado conforme descrito anteriormente, utilizando a razão H/D sugerida por Ludwig (2007). A partir desses dados juntamente com os valores do diâmetro foi possível obter a área total de construção do reator, fazendo uso de fórmulas da geometria espacial, conforme pode-se observar nas expressões a seguir:

$$H/D = 1.6 \quad (4.10)$$

$$A_{total} = \pi \frac{D^2}{2} + \pi DH \quad (4.11)$$

Conforme o tempo de residência aumenta, as dimensões do reator precisam acompanhar esse crescimento. Desse modo, o diâmetro – e, conseqüentemente, a altura e a área total - do equipamento cresce à medida em que o volume do reator se acentua. Em concordância com o que foi afirmado por Ludwig (2007), a espessura da parede do reator também necessita ser corrigida conforme tal aumento. Pode-se observar que na grande parte dos pontos foi utilizada a espessura de 9.53 mm e apenas nos três últimos pontos a espessura de 12.7 mm foi aplicada à análise. Isso pode ser explicado através do fato de que para um diâmetro de até 1.52 m a espessura mínima exigida para a parede do equipamento varia entre 6.44 e 8.1 mm e para valores de  $D > 1.52$  m, o valor requerido para a espessura mínima da parede do reator é de 9.7 mm. O cumprimento dessa especificação auxilia na garantia dos requisitos mínimos de segurança e desempenho do processo, então os valores de 9.53 e 12.7 mm de espessura utilizados, respectivamente, para a faixa de diâmetro estabelecida na análise se encontram dentro do intervalo mínimo requerido e asseguram o bom funcionamento do processo.

Com a espessura da chapa estabelecida, o passo seguinte consistiu na estipulação do preço do  $m^2$  da chapa do aço 316. Conforme a Tabela 3.3 (b), pode-se observar que para as espessuras de 9.53 e 12.7 mm o valor do metro quadrado de tal chapa corresponde, respectivamente, a R\$725,46 e R\$966,77 segundo os dados disponibilizados pelo fornecedor. Assim sendo, o cálculo do custo de construção do reator pôde ser obtido através do produto entre o valor do  $m^2$  da chapa do aço utilizado e a área total de construção do reator. A última coluna da tabela anterior expressa esses valores em R\$, para cada  $m^2$  de material, e o comportamento do custo de construção do reator de acordo com o tempo de residência estabelecido pode ser observado na Figura 4.7, a seguir:



**Figura 4.7** - Comportamento do Custo de Construção do Reator de acordo com o Tempo de Residência.

Uma vez que o principal objetivo de um processo industrial é a obtenção de lucros, a busca por qualquer forma de reduzir custos é válida para alcançar esse objetivo. Nesse contexto, visando estabelecer o critério de seleção para o tempo de residência relativo ao sistema reacional em questão optou-se por analisar a quantidade gerada do componente C para cada  $\tau$  e relacioná-la com o gasto necessário para a separação e o tratamento do subproduto visando seu posterior descarte. Por se tratar de reações genéricas, uma base de cálculo foi utilizada para estabelecer o valor do litro do reagente e do produto desejado presentes no sistema. Utilizou-se como base os valores comerciais de algumas substâncias no mercado, estabelecendo os valores de R\$30,00 e R\$70,00, respectivamente, para o litro do reagente (componente A) e do produto desejado (componente B). Além disso, foi considerado um gasto de R\$50,00 para separar e tratar o litro do subproduto (componente C) gerado por esse sistema.

Em seguida, de acordo com os dados de conversão – representado na tabela abaixo pelo termo  $X$  -, rendimento e seletividade resultantes para cada valor do tempo de residência ( $\tau$ ), obtidos através da simulação visando a minimização entrópica, a vazão volumétrica produzida de cada componente foi calculada. Assim sendo, o custo com separação e o tratamento do subproduto, bem como o ganho relativo à produção de B, foram calculados baseados nos valores expressos no parágrafo anterior. Todos esses dados encontram-se sumarizados na Tabela 4.7, a seguir:

**Tabela 4.7** - Dados utilizados para o cálculo do ganho com a produção do produto desejado e o gasto para a separação e tratamento do subproduto.

$\tau$ (min)	X	Rendimento do Produto Desejado	Rendimento do Subproduto	Vazão Produzida de B (L/min)	Ganho relativo à produção de B (R\$/min)	Vazão Produzida de C (L/min)	Gasto com Separação e Tratamento do Subproduto (R\$/min)
0,01	0,8909	0,9979	0,0021	889,02911	R\$ 62.232,04	1,87089	R\$ 93,54
0,02	0,9023	0,9991	0,00088175	901,48793	R\$ 63.104,16	0,79560302	R\$ 39,78
0,05	0,9114	0,9998	0,00024372	911,21772	R\$ 63.785,24	0,22212640	R\$ 11,11
0,08	0,9151	0,9999	0,00012269	915,00849	R\$ 64.050,59	0,11227361	R\$ 5,61
0,1	0,9164	0,9999	0,000087466	916,30836	R\$ 64.141,59	0,08015384	R\$ 4,01
0,15	0,9193	1	0,000048164	919,3	R\$ 64.351,00	0,04427716	R\$ 2,21
0,2	0,921	1	0,000031252	921	R\$ 64.470,00	0,02878309	R\$ 1,44
0,5	0,9261	1	7,7981E-06	926,1	R\$ 64.827,00	0,00722182	R\$ 0,36
0,8	0,9283	1	3,7996E-06	928,3	R\$ 64.981,00	0,00352716	R\$ 0,18
1	0,9292	1	2,6771E-06	929,2	R\$ 65.044,00	0,00248756	R\$ 0,12
2	0,9325	1	9,292E-07	932,5	R\$ 65.275,00	0,00086647	R\$ 0,04
3	0,934	1	4,9316E-07	934	R\$ 65.380,00	0,00046061	R\$ 0,02
5	0,9362	1	2,2528E-07	936,2	R\$ 65.534,00	0,00021090	R\$ 0,011
8	0,9378	1	1,0744E-07	937,8	R\$ 65.646,00	0,00010075	R\$ 0,005
10	0,9385	1	8,0744E-09	938,5	R\$ 65.695,00	7,57782E-06	R\$ 0,0004

Como discutido anteriormente, pode-se observar que o crescimento do  $\tau$  influencia na formação dos produtos B e C. À medida em que este parâmetro cresce, a quantidade do subproduto gerado vai diminuindo até chegar no valor mínimo. Ao mesmo tempo, pode-se observar que o aumento no tempo de residência afeta positivamente o aumento na produção do produto desejado. Desse modo, a fim de tornar o critério de seleção do  $\tau$  mais consistente e elaborado, analisou-se também o comportamento do lucro em relação ao aumento do tempo de residência. O cálculo do lucro foi realizado levando em consideração o ganho financeiro devido à produção de B (produto desejado) em relação ao custo de compra do reagente e ao gasto com separação e tratamento do subproduto referentes a um mês de produção. Nesse

cálculo foi considerado que em um mês de produção a fábrica funciona durante 30 dias produzindo 24 horas por dia, ou 43200 minutos por mês. Além disso, como a vazão de alimentação do reagente é fixa (1000L/min), então o seu custo de compra também é fixo. Logo, baseado no preço de compra do litro de reagente mencionado anteriormente, foi considerado um custo de R\$ 1.296.000.000,00 por mês.

Desse modo, o ganho relativo à produção mensal do produto desejado foi calculado para cada tempo de residência estabelecido. Da mesma maneira, o gasto mensal correspondente à separação e tratamento do subproduto foi determinado levando em consideração o  $\tau$  analisado. Por fim, o lucro do processo foi calculado considerando tais variáveis associadamente ao custo de compra do reagente. Os dados sumarizados podem ser encontrados na Tabela 4.8, abaixo.

**Tabela 4.8** - Dados relativos ao custo de construção do reator e ao lucro mensal do processo.

$\tau$ (min)	Custo de Construção	Ganho mensal com a produção de B	Gasto mensal com Separação e Tratamento do Subproduto	Lucro mensal do processo
0,01	R\$ 191,44	R\$ 2.688.424.028,64	R\$ 4.041.122,40	R\$ 1.388.382.906,240
0,02	R\$ 299,13	R\$ 2.726.099.500,32	R\$ 1.718.502,53	R\$ 1.428.380.997,786
0,05	R\$ 553,27	R\$ 2.755.522.385,28	R\$ 479.793,04	R\$ 1.459.042.592,239
0,08	R\$ 765,78	R\$ 2.766.985.673,76	R\$ 242.511,02	R\$ 1.470.743.162,743
0,1	R\$ 884,95	R\$ 2.770.916.480,64	R\$ 173.132,30	R\$ 1.474.743.348,340
0,15	R\$ 1.158,54	R\$ 2.779.963.200,00	R\$ 95.638,68	R\$ 1.483.867.561,323
0,2	R\$ 1.395,63	R\$ 2.785.104.000,00	R\$ 62.171,48	R\$ 1.489.041.828,521
0,5	R\$ 2.585,58	R\$ 2.800.526.400,00	R\$ 15.599,13	R\$ 1.504.510.800,868
0,8	R\$ 3.539,81	R\$ 2.807.179.200,00	R\$ 7.618,68	R\$ 1.511.171.581,316
1	R\$ 4.095,12	R\$ 2.809.900.800,00	R\$ 5.373,13	R\$ 1.513.895.426,868
2	R\$ 6.495,83	R\$ 2.819.880.000,00	R\$ 1.871,59	R\$ 1.523.878.128,405
3	R\$ 8.529,92	R\$ 2.824.416.000,00	R\$ 994,92	R\$ 1.528.415.005,079
5	R\$ 15.922,33	R\$ 2.831.068.800,00	R\$ 455,56	R\$ 1.535.068.344,441
8	R\$ 21.829,10	R\$ 2.835.907.200,00	R\$ 217,64	R\$ 1.539.906.982,364
10	R\$ 25.512,46	R\$ 2.838.024.000,00	R\$ 16,37	R\$ 1.542.023.983,632

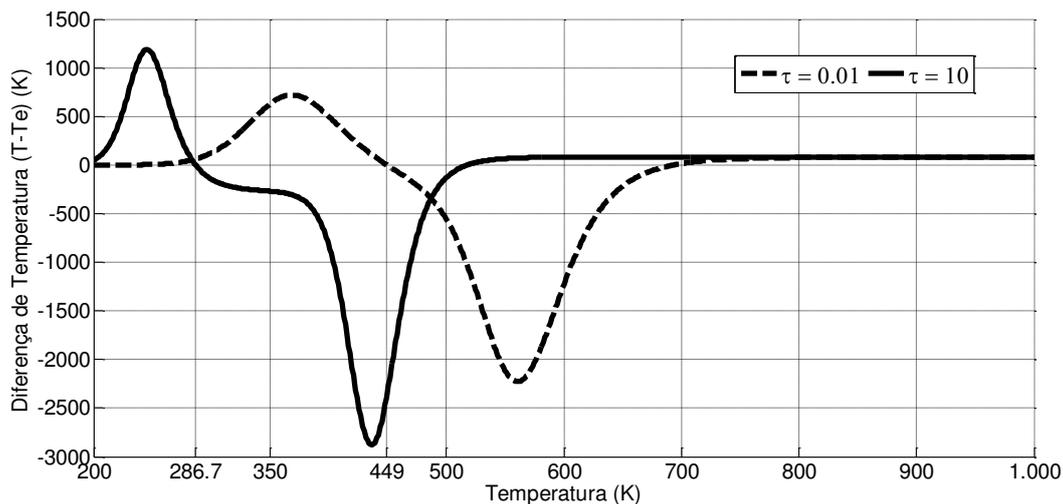
Conforme discutido anteriormente, o custo de construção do reator acompanha o crescimento do  $\tau$ , fato que também pode ser observado para o lucro do processo. Embora, como apresentado na Tabela 4.7, o gasto com separação e tratamento do subproduto decresça com o aumento do  $\tau$ , isso é compensado no lucro uma vez que o ganho relativo à produção do produto desejado é muito superior ao gasto correspondente ao tratamento do subproduto.

A partir das informações obtidas por meio dos dados sumarizados nas tabelas anteriores, pode-se observar que o tempo de residência para o qual o gasto com separação e tratamento do subproduto é o menor possível e a quantidade de produto desejado formada é máxima consiste no maior valor analisado desse parâmetro. Além disso, é possível verificar que para esse tempo de residência ( $\tau = 10$  min) o lucro do processo, bem como o custo de construção do reator, corresponde aos seus valores máximos para os dados apresentados. Isso quer dizer que, considerando apenas o material de construção, os gastos com a compra do reagente e tratamento do subproduto e o ganho com a produção de B como variáveis da análise econômica aplicada ao sistema reativo em estudo, o tempo de residência ideal para que o sistema opere com a melhor relação custo-benefício seria de  $\tau = 10$  min.

Em outras palavras, a análise econômica aplicada ao processo em estudo corrobora o que a análise termodinâmica sugeriu anteriormente no que diz respeito à mínima produção de entropia quando  $\tau$  tende a infinito. Nesse caso, uma vez que a taxa de produção de entropia pode influenciar na degradação do subproduto e/ou favorecimento do produto desejado, verificou-se que quanto maior for o tempo de residência, menor será a quantidade de impurezas formadas, maior será a quantidade de produto desejado produzida e - considerando o custo de compra do reagente fixo por mês - consequentemente, maior será o lucro mensal relativo ao processo.

### ***4.3 Análise Final***

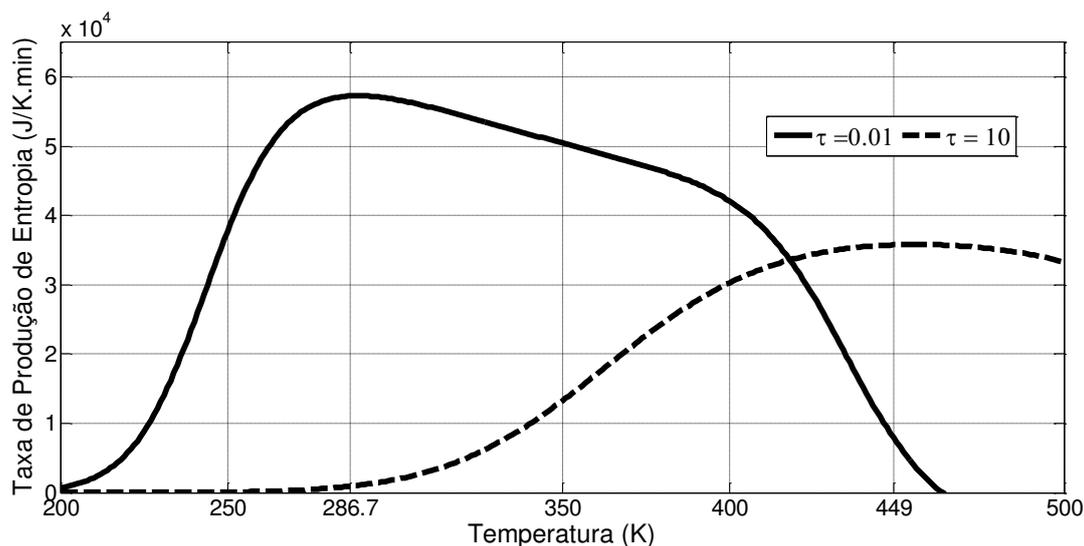
Na condição de  $\tau = 10$  min, em concordância com os dados apresentados pela Figura 4.4 e Tabela 4.2, a temperatura na qual o sistema deve operar – segundo as condições de mínima produção de entropia – é de 286.7 K. Isso corresponde a uma redução de, aproximadamente, 36% na temperatura de reação proposta pela metodologia clássica, como pode ser visto na Figura 4.8 abaixo. Uma vez que a reação de interesse é exotérmica, a redução na temperatura de reação tornará o  $\Delta G$  mais negativo, favorecendo a espontaneidade do processo e, consequentemente, a formação do produto desejado (BAUMAN, 1966).



**Figura 4.8** - Deslocamento da temperatura de reação com o aumento do tempo de residência.

A linha pontilhada corresponde ao sistema otimizado apenas em relação a temperatura no qual, para o  $\tau$  original de 0.01 min, o valor estabelecido pela metodologia de minimização entrópica corresponde a 449 K. Já a linha contínua representa o sistema otimizado em relação a temperatura e ao tempo de residência. A consequência dessa otimização foi o aumento em 1000 vezes o tamanho original do reator e a redução de aproximadamente 162°C na temperatura de operação do sistema.

Com o intuito de realizar uma comparação das taxas de produção de entropia correspondentes às duas situações acima relatadas foram traçadas curvas do comportamento de tais taxas em relação a temperatura. De forma semelhante ao gráfico anterior, a linha pontilhada faz referência ao sistema otimizado apenas em relação a temperatura utilizando o  $\tau$  original, enquanto que o sistema otimizado em relação ao tempo de residência e temperatura está representado pela linha contínua.



**Figura 4.9** - Comportamento da taxa de produção de entropia para o sistema de reações múltiplas consecutivas: comparação entre o sistema otimizado em relação a  $T$  e  $\tau$  e somente a  $T$ .

A linha contínua representa o perfil ótimo da taxa de produção de entropia do sistema operando isotermicamente para a reação de produção do componente B (produto desejado) na faixa de temperatura estabelecida. Baseados em resultados semelhantes encontrados por Bispo (2009), pode-se observar a formação de uma região de estabilidade relativa a partir da temperatura de 286.7 K para o sistema otimizado em relação a  $T$  e  $\tau$ , onde a operação do sistema reativo ocorrerá em uma região onde as irreversibilidades são minimizadas. Dessa maneira, pode-se afirmar que a partir dessa região o sistema opera governado pela condição de mínima produção de entropia.

O sistema otimizado apenas em relação a temperatura, apesar de possuir comportamento semelhante ao outro sistema, retarda a apresentação do ponto operacional no qual as regiões de irreversibilidades começam a ser minimizadas - apenas na temperatura de 449 K. Isso acontece devido ao delta de temperatura entre a alimentação e a operação ser maior do que o encontrado para o sistema otimização em relação a  $T$  e  $\tau$ .

A Tabela 4.9 apresenta uma comparação do ponto de vista reacional entre o sistema otimizado considerando apenas a temperatura e o sistema otimizado em relação a  $T$  e  $\tau$ . Os dados apresentados ressaltam a importância da introdução da análise do tempo de residência na metodologia de minimização entrópica, uma vez que a otimização de tal parâmetro influenciou diretamente no desempenho do processo.

**Tabela 4.9** - Dados reacionais dos sistemas otimizados.

Em relação a T		Em relação a T e $\tau$	
<i>Tempo de Residência (min)</i>	0.01	<i>Tempo de Residência (min)</i>	10
<i>Temperatura (K)</i>	449	<i>Temperatura (K)</i>	286.7
▼			
<i>Conversão</i>	89.09%	<i>Conversão</i>	93.85%
<i>Rendimento do Produto Desejado</i>	0.9979	<i>Rendimento do Produto Desejado</i>	1
<i>Rendimento do Subproduto</i>	0.0021	<i>Rendimento do Subproduto</i>	8.0744E-9
<i>Seletividade</i>	478.354	<i>Seletividade</i>	1.3188E7

Para o sistema otimizado apenas em relação a T, considerando a vazão de alimentação como 1000 L/min as vazões produzidas do componente de interesse e do subproduto são de, respectivamente, 889.03 L/min e 1.87 L/min. Considerando o preço de compra do reagente, o valor de venda do produto desejado e o gasto com separação e tratamento do subproduto, respectivamente, como R\$30,00, R\$70 e R\$50, o lucro correspondente ao sistema otimizado em relação somente à temperatura foi de R\$ 32138,49 por minuto (cerca de R\$ 1.388.382.906 por mês). O cálculo do lucro foi feito levando em consideração apenas o custo com a compra do reagente, o gasto com separação e tratamento para descarte do subproduto e o valor de venda da produção do produto desejado. Nessas condições operacionais, o gasto com a separação e tratamento do subproduto foi de R\$ 93,54 por minuto (R\$ 4.041.122,40 por mês), enquanto que o valor ganho com a venda da produção do produto desejado foi de R\$ 62.232,04 por minuto (R\$ 2.688.424.028,64 ao mês). Os dados reacionais desse sistema, otimizado apenas em relação à temperatura, informam que de todo o reagente que foi convertido durante a reação ( $X = 89,09\%$ ) praticamente toda a sua totalidade, cerca de 99,79%, foi convertido para o produto desejado. Isto é, de 1000L que foi alimentado por minuto ao sistema, 890.9 L/min se converteu durante a reação em 889,03 L/min do produto desejado e em apenas 1.87 L/min do subproduto, restando 109.1 L/min de reagente não-convertido no processo.

Já para o sistema otimizado em relação a T e  $\tau$ , mantendo a vazão de alimentação constante, a conversão do reagente no processo aumentou pouco mais de 4.7% chegando a 93,85%, proporcionando um aumento de aproximadamente 5.5% da quantidade do produto desejado (938.5 L/min) e a redução de 99,995% na formação do subproduto (7.58E-6 L/min). Em termos financeiros, os gastos com a separação e tratamento com o subproduto diminuiu para R\$16,37 ao mês – o gasto com a compra do reagente permaneceu constante, uma vez

que a vazão de alimentação do sistema não foi alterada – enquanto que o aumento da produção do componente B rendeu 5.56% a mais de lucro do que o rendido pelo sistema descrito anteriormente, conforme mostra os dados da Tabela 4.7.

Pelos dados apresentados acima observa-se que o sistema otimizado em relação a  $T$  e  $\tau$  possui uma melhor relação custo-benefício tanto do ponto de vista econômico quanto termodinâmico em relação ao sistema otimizado para a temperatura. Isso ressalta a relevância da análise do tempo de residência na estrutura da metodologia de minimização entrópica para o sistema composto por reações múltiplas consecutivas, tendo o componente intermediário como produto desejado.

A condição operacional apontada como ótima global do sistema corresponde a um aumento de 1000 vezes o volume do sistema original. Tal condição foi sugerida pela análise econômica aplicada ao sistema e confirmada pela análise termodinâmica via mínima produção de entropia. Porém, por se tratar de um sistema composto por reações genéricas, a análise econômica aplicada nesse sistema levou em consideração apenas alguns fatores dentre tantos que existem para se analisar (como gasto energético, gasto com utilidades e sistema de resfriamento, mão-de-obra, entre outros), ressaltando a necessidade da realização de uma avaliação econômica mais detalhada para assegurar a viabilidade das condições operacionais sugeridas. Além disso, devem ser levadas em consideração fatores como pureza do produto e sustentabilidade do processo, entre outros.

## 5. CONCLUSÕES

Uma modelagem baseada na análise diferencial de reações múltiplas consecutivas conduzidas em reatores de mistura perfeita foi desenvolvida e aplicada para a otimização entrópica do sistema. Um modelo capaz de descrever o comportamento da taxa de produção de entropia para reações múltiplas genéricas e consecutivas foi desenvolvido baseado nos balanços de massa, entalpia e entropia.

A estratégia de otimização, conhecida por Minimização Direta da Entropia, foi aplicada ao sistema de reações múltiplas consecutivas com a finalidade de determinar as condições operacionais nas quais a produção de entropia seja mínima. A simulação do processo revelou que valores ótimos para tais condições são alcançados quando o sistema opera isotermicamente ( $T = T^c$ ).

A aplicação da metodologia ao sistema estudado permite concluir que o sistema originalmente proposto não é capaz de operar de acordo com as condições mínimas de produção de entropia. Através de uma análise detalhada do processo, verificou-se a existência de uma relação significativa entre o tempo de residência, a temperatura de reação e a redução da taxa de produção de entropia do sistema. Essa relação permite observar que a taxa de produção de entropia do sistema analisado será mínima tão maior for o tempo de residência do processo reacional. Uma vez que o tempo de residência é caracterizado como um parâmetro construtivo do sistema, o aumento indiscriminado do seu valor está diretamente relacionado com o aumento do volume do reator e, conseqüentemente, com a elevação dos custos do processo.

O presente trabalho apresentou um critério que auxilia na seleção do tempo de residência para o sistema analisado. Tal critério consistiu na aplicação de uma análise econômica simplificada com foco no custo do material de construção do reator e nos gastos com a geração do subproduto. A nova condição operacional revelada por tal análise satisfaz as condições de mínima produção de entropia, proporcionando a redução na temperatura operacional do sistema e o favorecimento da formação do produto de interesse melhorando, assim, a eficiência reacional do processo.

Embora os resultados obtidos tenham sido satisfatórios, trata-se de um estudo inicial, pioneiro em associar uma avaliação econômica a uma análise entrópica. Tornando-se necessária a incorporação de mais fatores a serem avaliados para que a análise final

proporcione, de fato, uma leitura adequada da viabilidade do processo. Visto que o principal objetivo de um processo químico industrial é a geração de lucros, a aplicação de estratégias de avaliação econômica ao processo é fundamental para testar sua viabilidade.

## 6. REFERÊNCIAS

ANDRESEN, B. Current Trends in Finite-Time Thermodynamics, *Angew and Chemie International Edition*, v. 50, p. 2690 – 2704, 2011.

ANDRESEN, B. Current trends in finite-time thermodynamics. *AngewChemInt Ed*.50: 2690–704, 2011.

ATKINS, P. W., DE PAULA, J., *Physical Chemistry*, Oxford: Oxford University Press, 2006.

BAUMAN, R.P. *An Introduction to Equilibrium Thermodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1966.

BEJAN, A. *Advanced Engineering Thermodynamics*, New York: John Wiley, 1987.

BEJAN, A. *Entropy Generation through Heat and Fluid Flow*, New York: John Wiley, 1982.

BEJAN, A. Fundamentals of exergy analysis, entropy generation minimization, and the generation of flow architecture, *International Journal of Energy Research*, v. 26 (7), p. 0 - 43, 2002.

BEJAN, A.; TSATSARONIS, G.; MORAN, M. *Thermal Design and Optimization*, John Wiley and Sons, New York, 1996.

BERTOLA, V., CAFARO, E., A critical analysis of the minimum entropy production theorem and its application to heat and fluid flow, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 51, p. 1907 – 1912, 2008.

BISPO, H. *Análise e Otimização de Sistemas Reativos via Modelagem Entrópica*. 2009. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia - Escola Politécnica, Salvador, 2009.

BISPO, H. *Minimização da Taxa de Geração de Entropia em Sistemas Reativos: Aplicações e Análise*. 2014. 147f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2014.

BISPO, H.; SILVA, N.; BRITO, R.; MANZI, J. On the Equivalence Between the Minimum Entropy Generation Rate and Maximum Conversion Rate for a Reactive System, *Energy Conversion and Management*, v. 76, p. 26 – 31, 2013.

CHAVERINI, V. "Aços e Ferros Fundidos", Características gerais, tratamentos térmicos e principais tipos, 4 Edição São Paulo, Associação Brasileira de Metais, 1977.

CHEN, Q., WANG, M., PAN, N., GUO, Z., Optimization principles for convective heat transfer, *Energy*, v. 34(9), pp, 1199-1206, 2009.

COKER, A. K. Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants. Elsevier, Oxford. Vol. 1, 4<sup>a</sup> ed., 2007.

CHENG, X., LIANG X., Analyses of entropy generation and heat entransy loss in heat transfer and heat-work conversion, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 64, p. 903–909, 2013.

DE GROOT, S., MAZUR, P., *Non-Equilibrium Thermodynamics*, London: Dover, 1984.

EDGAR, T.F, HIMMELBLAU, D.M., LASDON, L.S., *Optimization of Chemical Processes*, McGraw-Hill, 2001.

FOGLER, H. S. *Cálculo de Reatores, O Essencial da Engenharia das Reações Químicas*, Rio de Janeiro: LTC, 2014.

FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice Hall, New Jersey, 2004.

FOGLER, H. S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, New Jersey: Prentice Hall, 1999.

GOMES, T. N. Minimização Entrópica Aplicada à Cristalização do Ácido Monocloroacético. 2012. 67f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

GOMES, T.; BISPO, H.; MANZI, J. On the role of mechanical work transfer in optimization procedure. 24th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE 24), Budapest, Hungary, 2014.

GUO ZY, ZHU HY, LIANG XG. A physical quantity describing heat transfer ability. *Int J Heat Mass Transfer* 2007;50:2554–6.

GUTIÉRREZ F, MÉNDEZ F. Entropy generation minimization for the thermal decomposition of methane gas in hydrogen using genetic algorithms. *Energy Convers Manage* 2012;52:1–13.

HALVORSEN, I. J., SKOGESTAD, S., Integrated Column Designs for Minimum Energy and Entropy Requirements in Multicomponent Distillation, *Nordic Control Workshop*, Abo Finland, 2001.

HALVORSEN, I.J., SKOGESTAD, S., Integrated column designs for minimum energy and entropy requirements in multicomponent distillation, *Nordic Control Workshop*, Abo Finland, (2001).

JAYNES. E.T. Information Theory and Statistical Mechanics. The physical review. Vol. 106. N° 15. May 15, 1957.

JOHANNESSEN E, KJELSTRUP S. Minimizing the entropy production rate of an exothermic reactor with constant heat transfer coefficient: the ammonia reaction. *IndEngChem Res* 2002;42:1044–56.

JOHANNESSEN, E., KJELSTRUP, S. Minimum Entropy Production Rate In Plug Flow Reactors: An Optimal Control Problem Solved For SO<sub>2</sub> Oxidation, *Energy*, V. 29, P. 2403 - 2423, 2004.

JOHANNESSEN, E., KJELSTRUP, S., Minimum Entropy Production Rate in Plug Flow Reactors: An Optimal Control Problem solved for SO<sub>2</sub> Oxidation, *Energy*, v. 29, p. 2403 - 2423, 2004.

JOHANNESSEN, E., NUMMEDAL, L., KJELSTRUP, S., Minimizing The Entropy Production In Heat Exchange, *International Journal Of Heat And Mass Transfer*, V. 45, P. 2649 - 2654, 2002.

KALYAN, A., PURI, I. K., *Advanced thermodynamics engineering*, New York: CRC Press, 2002.

KJELSTRUP, S., SAUAR, E., BEDEAUX, D., VAN DER KOOI, H., The Driving Force Distribution for Minimum Lost Work in Chemical Reactors Close to and Far from Equilibrium. 1. Theory, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 38, p. 3046 - 3050, 1999.

KORETSKY, M. D., *Engineering and Chemical Thermodynamics*, New York: John Wiley, 2004.

KULLBACK. S. *A teoria da informação e estatísticas*. John Wiley and Sons, New York, (1959).

LANDAUER, R., Inadequacy of entropy and entropy derivatives in characterizing the steady state, *Physical Review A*, v. 12, p. 636 - 638, 1975.

LAVRIC, V., BAETENS, D., PLES V., DE RUYCK, J., Entropy generation reduction through chemical pinch analysis, *Applied Thermal Engineering*, v. 23, p. 1837 - 1845, 2003.

MANZI, J., CARRAZZONI, E., Analysis and optimization of a CSTR by Direct Entropy Minimization, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 41, n. 3, p. 194 – 199, March 2008.

MANZI, J.; BRITO, R.; BISPO, H. Designing Control System with Entropic Modeling, *Chemical Engineering Science*, v. 66, p. 530 -537, 2011.

MANZI, J.; VIANNA, R.; BISPO, H. Direct Entropy Minimization Applies to the Production of Propylene Glycol. *Chem. Eng. And Proc.: Process Intensification* 48 (2009) 470 -475.

MARTYUSHEV LM, NAZAROVA AS, SELEZNEV VD. On the problem of the minimum entropy production in the nonequilibrium stationary state. *J Phys A: Math Theor* 2007;40:371–80.

NUMMEDAL, L., KJELSTRUP, S., COSTEA, M. Minimizing The Entropy Production Rate Of An Exothermic Reactor With A Constant Heat-Transfer Coefficient: The Ammonia Reaction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, N. 5, p. 1044-1056, 2003.

PRIGOGINE, I., *Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles*, Paris, Dunod, 1947.

OTT, JB.; BOERIO-GOATES, J. *Chemical Thermodynamics: Advanced Applications*. Elsevier Science & Technology Books; 2000.

ROWLINSON S., The Maxwell–Boltzmann distribution, *Molecular Physics*, v. 103, p. 2821 – 2828, 2005.

SANDLER, S. I., *Chemical and Engineering Thermodynamics*, New York: John Wiley, 1989.

SAUAR, E., KJELSTRUP, S., LIEN, K. M., Equipartition of Forces - Extension to Chemical Reactors, *Computers & Chemical Engineering*, v. 21, p. S29 - S34, 1997.

SAUAR, E., KJELSTRUP, S., LIEN, K., Equipartition of forces: A New Principle for Process Design and Optimization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, p. 4147-4153, 1996.

SCHON, J. C.; ANDRESEN, B., Finite-time optimization of chemical reactions:  $nA \leftrightarrow mB$ . *J. Phys. Chem.* 100, p. 8843-8853, (1996).

SCHÖN, J., ANDRESEN, B., Finite-Time Optimization of Chemical Reactions:  $nA \rightleftharpoons mB$ , *Journal of Physical Chemistry*, v.100, p. 8843-8853, 1996.

SHANNON, C. A mathematical Theory of communication. July, 1948.

SMITH, R. *Chemical Process Design and Integration*. Chichester, Wiley, 2005.

SORIN, M., PARIS, J., Integrated exergy load distribution method and pinch analysis. *Computers & Chemical Engineering*, v. 23, p. 497, 1999.

SOUZA, C. C.; BISPO, H.; SILVA, J. N.; MANZI, J. T. Análise Entrópica de Reações Múltiplas Competitivas em um Reator CSTR. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Rio de Janeiro. Búzios, 2012.

STEPHANOPOULOS, G., 1984. Chemical Process Control: An Introduction to Theory and Practice. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

TSATSARONIS, G.; KRANE, R. J. Exergy Analysis and Thermoeconomics in search of cost effective solutions. Part 2: Thermoeconomics". 15<sup>th</sup> World Energy Engineering Congress (WEEC), p. 367 -373, 1993.

ZHOROV, Y.M., Thermodynamics of Chemical Processes. Mir Publishers, 1987.

ZORNITZA, K.Y., Exergy Analysis of Industrial Ammonia Synthesis. Energy, 29, 2373 – 2384, 2004.



## 7. ANEXOS

### 7.1 Publicação

The poster features a dark blue background with a central graphic of a green leaf and an orange ribbon. The text 'ACHEMA 2015' is at the top in large blue letters. 'ANNOUNCEMENT' is written vertically on the left. The event details are in the bottom right, and the Achema logo is in the bottom right corner.

# ACHEMA 2015

**ANNOUNCEMENT**

15 – 19 June 2015  
Frankfurt am Main  
Germany  
[www.achema.de](http://www.achema.de)



## Multiple Consecutive Reactions by Entropic Modelling

*Ariane Barros, Nilton Silva, João Manzi and Heleno Bispo*

*Department of Chemical Engineering, Federal University of Campina Grande  
Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande/Brazil*

*ariannebarros@hotmail.com; helenobispo@deq.ufcg.edu.br*

### Abstract

The main characteristic of multiple consecutive reactions is the formation of an intermediate product, which reacts further to form the desired final product. But the optimal performance, of the reactive process, depends on the determination of operating conditions. Promising results has been obtained by an optimizing procedure based on entropy generation minimization. Such a methodology has been applied to a reactive system involving two generic consecutive reactions, enabling a system analysis by an entropic point of view, which is intrinsically related with the maximum performance of the process. The results showed that the originally proposed system cannot operate according to the minimum entropy production conditions, requiring an adjustment in the parameters of the reactor, such as temperature of reaction and residence time. Since residence time is a limiting factor in optimization of chemical reactors, it is necessary carry out a more detailed study taking into account others sources of energetic transfer to the process, such as mechanical stirrer, which has been shown to be consistent with the optimization procedure based on entropy generation minimization.

**Key Words:** Consecutive Reactions, CSTR, Entropy, Modeling