

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE

**SÍNTESE DE REDE DE REATORES QUÍMICOS VIA PROGRAMAÇÃO  
MATEMÁTICA**

**Iron Junior Vieira Lobo**

2018



## **SÍNTESE DE REDE DE REATORES QUÍMICOS VIA PROGRAMAÇÃO MATEMÁTICA**

**Iron Junior Vieira Lobo**

Projeto de Conclusão de Curso  
apresentado à Universidade Federal do  
Rio Grande, como parte dos requisitos  
necessários à graduação em  
Engenharia Agroindustrial Agroquímica

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Escobar  
Co-orientadora: Prof. Dr. Juliana da  
Silveira Espindola

Santo Antônio da Patrulha, RS

Dezembro de 2018

## RESUMO

O projeto de um sistema reativo impacta no projeto do processo como um todo, sendo de grande importância que o mesmo seja lucrativo. O sistema de reações e o projeto de reator geralmente determinam as características de um processo. Para a realização do projeto do sistema reativo, deve ser feita a síntese de rede de reatores que consiste na determinação da melhor configuração de rede com o objetivo de otimizar um processo químico. Uma síntese de rede de reatores envolve a determinação da estrutura, as condições de operações dos reatores e a melhor configuração dessa rede, transformando as matérias-primas fornecidas nos produtos desejados. Neste trabalho a síntese da rede de reatores é realizada através da formulação de um problema de programação matemática em que as funções objetivo do problema de otimização dependem do estudo de caso em questão, podendo ser baseada no rendimento ou seletividade do processo. Este problema de programação matemática é formulado sobre uma estrutura de unidades fundamentais que é o reator contínuo de tanque agitado (CSTR) e o reator de fluxo pistonado (PFR), permitindo que se leve em consideração diversos arranjos. O problema é formulado como uma programação não linear (NLP) implantada no sistema de modelagem GAMS, em que os reatores podem ser arranjos em série e/ou paralelo. As restrições do problema são os balanços materiais nos nós da superestrutura, nos equipamentos de processo e as equações do projeto dos reatores considerados. O objetivo do trabalho foi de propor um novo modelo de programação em que seja possível obter o arranjo ótimo de reatores. Algumas considerações são feitas no modelo para que envolva somente equações algébricas na modelagem, facilitando a obtenção do resultado final. O método de abordagem proposto é aplicável para diversos mecanismos de reação, desde que conhecida a cinética química. Para demonstrar a viabilidade da superestrutura e a consolidação da metodologia proposta, foram-se selecionadas as reações de Trambouze, Van de Vosse, Denbigh e  $\alpha$ -Pinene, assim como foram obtidos resultados satisfatórios tanto no rendimento e seletividade quanto no volume total encontrado. Os resultados obtidos validam o modelo proposto no presente trabalho.

**Palavras-chave:** Rede de reatores, superestrutura, otimização, GAMS

## ABSTRACT

The design of a reactive system impacts the design of the process, and it is really important for this design to be profitable. The reaction system and the reactor design usually determine the characteristics of a process. In order to accomplish the reactive system design, the reactor network synthesis has to be done, which is the determination of the best network configuration to improve a chemical process. A reactor network synthesis involves the determination of the structure, reactor operating conditions and the best configuration of this network, transforming the supplied raw materials into desired products. In this paper the reactor network synthesis is performed through the formulation of a mathematical programming problem in which the objective functions of the optimization problem depend on the case study in question, it can be based on the yield, selectivity or profitability of the process. This problem of mathematical programming is formulated on a structure of fundamental units which is the continuous stirred tank reactor (CSTR) and the plug flow reactor (PFR), allowing the consideration of several arrangements. The problem is formulated as a nonlinear programming (NLP) implemented in the GAMS modeling system, where serial and parallel reactor configurations are considered in the formulation. The constraints of the problem are the material balances at the nodes of the superstructure, in the process equipment and the equations of the reactor design considered. A programming model is proposed to obtain the optimal arrangement of reactors, also the model has some considerations in order to involve only algebraic equations, facilitating the achievement of the final result. The proposed approach method is applicable to several reaction mechanisms, since chemical kinetics is known. In order to demonstrate the viability of the superstructure and the consolidation of the proposed methodology, the reactions chosen were Trambouze, Van de Vouse, Denbigh and  $\alpha$ -Pinene reaction. Satisfactory results for yield and selectivity were obtained, as well as the total volume found. The results obtained validated the proposed model in the present paper.

**Keywords:** Reactor network, superstructure, optimization, GAMS

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1** - Apresentação hierárquica do projeto sistemático de processos.

**Figura 2** – Superestrutura conceitual de rede de reatores.

**Figura 3** - Fluxo de informação no GAMS.

**Figura 4** – Superestrutura de rede de reatores.

**Figura 5** – Exemplo de Superestrutura.

**Figura 6** – Reação de Trambouze

**Figura 7** – Concentração x Tempo

**Figura 8** – Seletividade x Tempo

**Figura 9** – Reação de Van de Vusse

**Figura 10** – Concentração x Tempo

**Figura 11** – Rendimento x Tempo

**Figura 12** – Reação  $\alpha$ -Pinene

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1** – Parâmetros para a Reação de Trambouze

**Tabela 2** – Resultados da Reação de Trambouze

**Tabela 3** – Parâmetros para a Reação de Van de Vusse

**Tabela 4** – Resultados da Reação de Van de Vusse

**Tabela 5** – Parâmetros para a Reação de Denbigh

**Tabela 6** - Parâmetros otimizados para diferentes cascatas de reatores

**Tabela 7** – Resultados da Reação de Denbigh

**Tabela 8** – Resultados obtidos com diferentes números de reatores

**Tabela 9** – Parâmetros para a Reação  $\alpha$ -Pinene

**Tabela 10** - Parâmetros otimizados para diferentes cascatas de reatores

**Tabela 11** – Resultados da Reação  $\alpha$ -Pinene

## LISTA DE SÍMBOLOS

CP	-	Conjunto de componentes i
R	-	Conjunto de reações j
RU	-	Conjunto de reatores k
$k_j$	-	Constante cinética da reação j
$\nu_{ij}$	-	Coefficiente estequiométrico do componente i na reação j
NR	-	Número de reatores na superestrutura
NS	-	Número de reatores na cascata de CSTR
$F_0$	$[m^3]$	Vazão volumétrica de carga do sistema reativo
$F_{0r_k}$	$[m^3]$	Vazão volumétrica do divisor inicial para o reator k
$F_{r_k}$	$[m^3]$	Vazão volumétrica que passa pelo reator k
$F_{rc_{k/k}}$	$[m^3]$	Vazão volumétrica que sai do reator k' e segue para o misturador antes do reator k
$F_{f_k}$	$[m^3]$	Vazão volumétrica que sai do reator k e segue para o misturador final
F	$[m^3]$	Vazão volumétrica que sai da rede
$C_{0i}$	$\left[\frac{Kmol}{m^3}\right]$	Concentração inicial do componente i
$C_{in_{ik}}$	$\left[\frac{Kmol}{m^3}\right]$	Concentração do componente i na entrada do reator k
$C_{out_{ik}}$	$\left[\frac{Kmol}{m^3}\right]$	Concentração do componente i na saída do reator k
$C_i$	$\left[\frac{Kmol}{m^3}\right]$	Concentração final do componente i saindo da rede
$r_{jk}$	$\left[\frac{Kmol}{m^3 \cdot s}\right]$	Taxa da reação j no reator k
$R_{ik}$	$\left[\frac{Kmol}{m^3 \cdot s}\right]$	Taxa de geração do componente i no reator k
$C_{s_{ik}}$	$\left[\frac{Kmol}{m^3}\right]$	Concentração do componente i na saída do reator s e na cascata do reator k
$R_{iks}$	$\left[\frac{Kmol}{m^3 \cdot s}\right]$	Taxa de geração do componente i no reator s da cascata do reator k

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>9</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>10</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>11</b>
3.1 Processo Químico.....	11
3.1.1 Síntese de Processos.....	11
3.1.2 Análise de Processos .....	12
3.1.3 Otimização de Processos .....	12
3.2 Reatores Químicos.....	13
3.3 Síntese de Rede de Reatores .....	14
3.3.1 Método da Superestrutura .....	15
3.3.2 Sistema de Modelagem .....	16
<b>4. METODOLOGIA .....</b>	<b>17</b>
4.1 Formulação do Problema .....	17
4.2 Proposição de Superestrutura Base.....	18
4.3 Formulação Matemática e Implementação .....	19
4.4 Aplicação e Validação do Modelo em Estudos de Caso .....	22
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>22</b>
5.1 Reação de Trambouze.....	22
5.2 Reação de Van de Vusse.....	26
5.3 Reação de Denbigh.....	30
5.4 Reação $\alpha$ -Pinene .....	35
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>38</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>40</b>

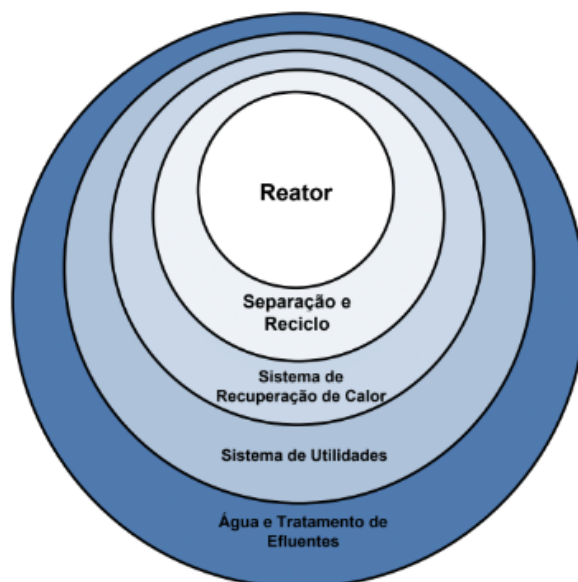


## 1. INTRODUÇÃO

Os processos químicos industriais são projetados com o objetivo de alcançar seu máximo desempenho a partir da minimização de custos ou maximização dos lucros na conversão da matéria prima em produtos de alto valor econômico. Em diversas indústrias o potencial máximo de produção não é alcançado, conseqüentemente, têm-se espaço para otimizações. Estas tem como objetivo encontrar o melhor conjunto de variáveis que tornariam mais lucrativo um processo ou uma planta industrial.

O reator é a unidade operacional de maior influência no projeto em muitos processos químicos. De acordo com o diagrama apresentado na Figura 1, o projeto do reator ou do sistema de reatores - composto por um ou mais reatores - é a etapa central na síntese de um processo químico industrial e tem fundamental importância no projeto da planta industrial (SMITH, 2005).

**Figura 1** - Apresentação hierárquica do projeto sistemático de processos.



Fonte: Adaptado de Smith, 1995

O reator químico é um dos equipamentos industriais mais complexos para a otimização, pois o mesmo é modelado por equações não-lineares, dificultando assim a obtenção de sua solução (PRAXEDES; JUNIOR; ANTONIO, 2008). O objetivo da síntese de rede de reatores é determinar o

tipo, a dimensão e o arranjo ótimo de reatores, através da otimização de uma função objetivo arbitrária, usualmente rendimento ou seletividade.

Uma das estratégias na abordagem de síntese de rede de reatores é a utilização do método da superestrutura, na qual uma rede fixa de reatores interconectados é proposta pelo projetista e, a partir da solução de um modelo de programação matemática, a melhor combinação de reatores, de acordo com uma função objetivo, é encontrada. A solução obtida é dependente da superestrutura escolhida inicialmente, uma vez que a solução a ser encontrada precisa ser necessariamente contemplada na superestrutura proposta. Ainda, quanto mais complexa for a superestrutura inicial, mais complexo é o modelo matemático e mais difícil será a obtenção de sua solução.

Neste trabalho um modelo de superestrutura foi proposto para a síntese do sistema de reatores. A configuração ótima da rede de reatores foi buscada, a partir da solução de um problema de otimização aplicado à uma série de estudos de caso propostos por diferentes autores. Os resultados serão comparados aos resultados da literatura para avaliação da eficiência do modelo proposto. A avaliação será feita a partir de programações não lineares implementadas no sistema de modelagem (software) GAMS.

## **2. OBJETIVOS**

Realizar a síntese de rede de reatores de estudos de caso utilizando programação matemática. A partir deste trabalho, busca-se atingir alguns objetivos específicos abaixo listados:

- Proposição de uma superestrutura base que permita considerar diferentes configurações sem levar a um modelo de difícil solução;
- Desenvolvimento de um modelo de programação para a superestrutura base que seja passível de solução com as técnicas e ferramentas disponíveis;
- Avaliação e validação do modelo proposto, através da sua aplicação em diferentes estudos de caso provenientes da literatura.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Processo

Um processo é definido como: “Qualquer operação ou sequência de operações, envolvendo uma mudança de estado, de composição, de dimensão ou outras propriedades que possam ser definidas relativamente a um padrão” (OLIVEIRA, 1999). No âmbito industrial, o termo processo é definido como um sistema de unidades e correntes, tratadas de modo integrado para a produção de um ou mais produtos.

##### 3.1.1 Síntese de Processos

A síntese de processos lida com a determinação de todo o fluxograma do processo que converte as matérias-primas fornecidas em produtos desejados, incluindo também os aspectos do processo como reação, separação, reciclo e integração mássica e energética. A síntese de processos aborda alguns subsistemas de processo, como é o caso das redes de trocadores de calor e massa, do sistema de separação e da rede de reatores.

A etapa de reação é muitas vezes o coração de um processo químico e a base para o projeto do processo. A química da reação determina o caráter de todo o processo e tem um impacto significativo no projeto do processo geral (FLOUDAS, 1995).

Embora seja apenas parte do problema geral de síntese, uma rede de reatores cuidadosamente projetada é crucial para o projeto de todo o processo. Diferentemente de outras áreas de síntese de processos, como por exemplo rede de trocadores de calor, existem poucos estudos que tratam da síntese de rede de reatores pelo fato de que a sua modelagem matemática é representada por equações não lineares.

A síntese de processos resulta na obtenção de um fluxograma que apresenta a configuração dos equipamentos que compõem o processo e suas conexões. Posteriormente, é necessária uma análise para avaliar o desempenho do processo obtido.

### 3.1.2 Análise de Processos

Enquanto que na síntese é obtida a combinação dos elementos do processo dentro de subconjuntos, a análise consiste em decompor todos os elementos e avaliar o desempenho dos mesmos. Para a análise, as características do processo são preditas usando técnicas de análise que incluem modelos matemáticos, correlações empíricas e ferramentas computacionais. Realizadas a síntese e a análise do processo, pode-se determinar se os objetivos do projeto serão ou não alcançados.

### 3.1.3 Otimização de Processos

A otimização de processos é uma importante área na engenharia de processos, responsável por impactos bastante significativos na indústria (BIEGLER E GROSSMAN, 2002). A otimização, também conhecida como programação matemática, começou a ser estudada em 1950 com programações lineares e não lineares, em meados de 1990 surgiram os sistemas de modelagem. No início do século XXI, os estudos foram focados na otimização global de processos e em algoritmos mais eficientes para a solução dos problemas.

A programação matemática, em geral, tem encontrado amplo uso na engenharia de processos químicos, e grandes resultados estão sendo obtidos não só pelo progresso dos algoritmos de otimização, mas também pelo advento das técnicas de modelagem (WILLIAMS, 1985) e sistemas de modelagem como o GAMS (BROOKE et. al, 1998).

Para uma possível otimização é de grande importância a seleção do sistema de modelagem assim como a seleção do *solver* adequado pelo qual o modelo será resolvido. A partir da otimização de processos é possível reduzir custos operacionais e de investimento levando a um aumento da lucratividade. Geralmente a função objetivo a ser otimizada é determinada pelo balanço material e pelas possíveis combinações de reatores, a fim de maximizar o lucro na obtenção do produto desejado ou otimizar uma variável escolhida. Como

exemplo tem-se a conversão, o rendimento, a seletividade ou volume total do sistema de reatores, dentre outros.

### 3.2 Reatores Químicos

Um reator químico é um dos principais componentes na indústria de processo químico. De acordo com o modo de operação, os reatores químicos podem ser classificados em duas categorias, reatores de batelada ou descontínuos e de fluxo ou contínuos. Para reatores destinados a reações homogêneas, nas quais apenas um estado físico encontra-se presente, existem duas categorias principais de reatores ideais mais utilizados nas indústrias químicas que é o reator CSTR (*continuous stirred tank reactor*) e o PFR (*plug flow reactor*). Os reatores são ditos ideais pois em sua modelagem matemática algumas hipóteses simplificadoras são consideradas. O reator do tipo CSTR é usado principalmente em reações em fase líquida, onde é normalmente operado em estado estacionário.

No reator CSTR é feita a consideração de perfeitamente misturado, conseqüentemente, a temperatura, concentração e a velocidade de reação não dependem nem do tempo nem da posição espacial dentro do reator (FOGLER, 2009). O reator do tipo PFR normalmente opera em estado estacionário, não há variação radial na concentração e os reagentes são consumidos continuamente enquanto eles fluem ao longo do comprimento do reator, não tem nenhuma tentativa de induzir mistura de elemento de fluido. A modelagem matemática em estado estacionário do CSTR leva apenas equações algébricas, enquanto que a modelagem do PFR leva a equações diferenciais uma vez que as propriedades variam axialmente ao longo do reator.

Projetar um reator significa determinar a dimensão (volume) do mesmo e as condições operacionais para atender a um critério de performance, como por exemplo, a produtividade desejada. Os custos operacionais e de investimento e a receita de venda dos produtos permitem estimar a lucratividade que pode ser utilizado como um indicador econômico para a distinção entre diferentes alternativas. No projeto, um melhor desempenho técnico e/ou econômico, pode ser alcançado através do uso de mais de um reator CSTR e/ou PFR arranjos estruturalmente em configurações espaciais

do tipo série, paralelo ou mesmo uma combinação dos dois tipos formando uma rede de reatores. Ao se deparar com a escolha do tipo, do número de reatores e o seu arranjo em um processo químico, nem sempre a escolha é trivial, devido à natureza combinatória do problema e o grande número de variáveis envolvidas. Desta forma, é necessário que o projetista faça a síntese de rede de reatores de forma mais sistemática para a tomada de decisão final.

### 3.3 Síntese de Rede de Reatores

O objetivo da síntese de rede de reatores é determinar a rede de reatores que transforma as matérias-primas fornecidas em produtos desejados. Os primeiros artigos publicados sobre a síntese de rede de reatores foram baseados em regras heurísticas e técnicas gráficas, para reações com cinética simples e mecanismos de reação envolvendo um pequeno número de espécies químicas (reagentes e produtos). Em processos industriais químicos, no entanto, as reações envolvem sempre um número considerável de reagentes, produtos e caminhos de reação, e usando somente este conjunto de técnicas a solução para o problema permaneceria impraticável. Diversos métodos foram propostos por diferentes autores na tentativa de incorporar os diferentes modelos de reatores no problema de síntese de reatores.

Em um primeiro momento os trabalhos focaram na análise dos efeitos de diferentes modelos de mistura, um dos primeiros trabalhos que abordou a ideia de uma rede de reatores foi o de Jackson (1968), em que se postulou uma rede de reatores PFR em paralelo. O trabalho de Jackson foi ampliado por Ravimohan (1971) que incorporou o modelo CSTR na rede de reatores. Kokossis e Floudas (1990) formularam uma superestrutura de rede de reatores que incluía CSTRs e PFRs com várias interconexões.

Na formulação do problema os PFRs foram aproximados por uma série de sub-CSTRs de tamanho igual para eliminar as equações diferenciais, e variáveis inteiras foram usadas para representar a existência de unidades de reatores. Esta abordagem foi capaz de lidar com cinética arbitrária para situações isotérmicas e não-isotérmicas, permitindo assim configurações gerais de rede e o modelo foi formulado como um problema de Programação Não Linear Inteira Mista (MINLP) de grande escala. Jacobs e Jansweijer (2000)

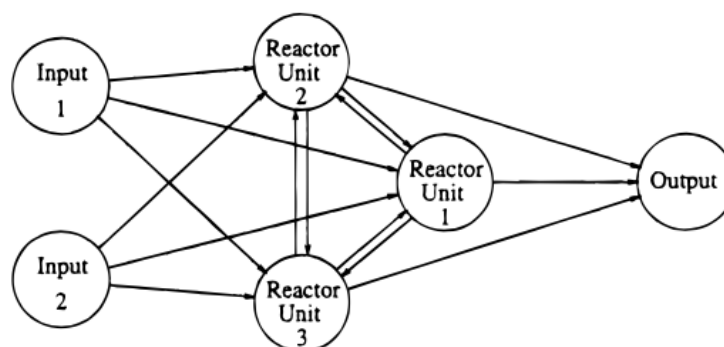
propuseram um método heurístico baseado em cinco etapas para a análise de redes de reatores usando conceitos bem conhecidos em engenharia química para otimizar a conversão e a seletividade. Pahor et al. (2001) apresentaram uma abordagem que consiste em um MINLP baseada na superestrutura para a síntese de rede de reatores em um ambiente orientado a equações, compreendendo problemas de reação isotérmica e não-isotérmica. Revollar et al. (2004) apresentou uma abordagem para a síntese e engenharia de processos integrados considerando também os aspectos econômicos.

Após estes estudos, os principais métodos foram propostos na literatura sobre síntese de rede de reatores. Hillestad (2004) propôs o primeiro grupo que é o mais utilizado nos processos industriais, sua proposição é baseada em modificações de um projeto existente, já a segunda classe de métodos baseia-se na otimização de superestruturas.

### 3.3.1 Método da Superestrutura

Uma superestrutura geral inclui nós para representar as unidades, entradas e saídas do processo e setas para representar o fluxo de material entre os nós. Arcos unidirecionais representam conexões das entradas para as unidades e das unidades para as saídas, enquanto que os arcos bidirecionais representam as interconexões entre as diversas unidades de processo. O resultado é um gráfico planar que representa todas as opções da superestrutura. Uma superestrutura conceitual da rede de reatores é mostrada na Figura 2, onde os nós correspondem aos reatores, misturadores e divisores.

**Figura 2** – Superestrutura conceitual de rede de reatores.



Fonte: Schweiguer e Floudas, 1999.

Um dos principais fatores na abordagem baseada na superestrutura para a síntese de rede de reatores é determinar quais reatores devem estar na superestrutura base. A riqueza da superestrutura é determinada pela variedade e número de unidades de reatores incluídas e as interconexões entre elas, porém muitos reatores e tipos de reatores podem complicar desnecessariamente a superestrutura e dar origem a redundâncias. De acordo com Feinberg e Hildebrandt (1997) os únicos tipos de reatores necessários para acessar todas as composições possíveis para um dado mecanismo de reação são os tipos fundamentais de reator dos reatores PFR e CSTR.

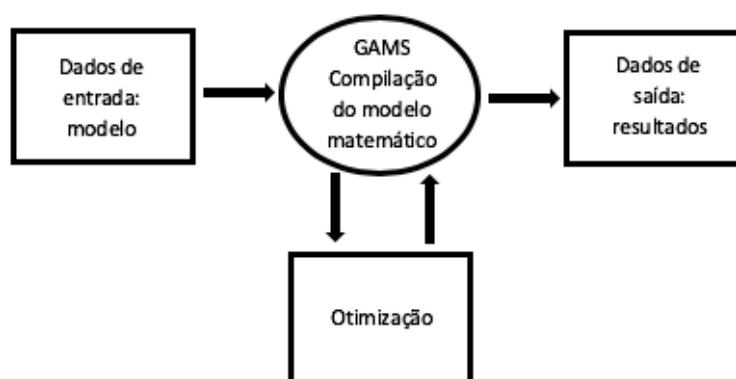
Presume-se que algumas informações sejam dadas na definição do problema como o mecanismo da reação, os dados cinéticos, o fluxo de entrada e o objetivo de desempenho. O problema na síntese está em determinar o tipo, tamanho e interconexão das unidades de reatores, determinar as taxas de fluxo, composição e temperaturas e determinar os requisitos de aquecimento e refrigeração do sistema. A principal vantagem do método da superestrutura é que ela pode determinar o valor objetivo, a configuração ideal de rede de reatores e as condições de operação. Uma das limitações deste método é que a solução ótima, para ser encontrada, deve estar contida na superestrutura inicial, no entanto, aumentar a riqueza da superestrutura implica no aumento de dimensão e complexidade do modelo a ser resolvido.

### 3.3.2 Sistema de Modelagem

Em 1950 começou-se o desenvolvimento de algoritmos para solução de problemas de otimização de grande escala, porém ocorriam poucas aplicações destes algoritmos devido ao alto esforço de modelagem pela dificuldade de preparação de dados, transformação para o formato do solver e depuração dos códigos. O software privativo utilizado no presente trabalho é o General Algebraic Modeling System GAMS, seu desenvolvimento ocorreu no final dos anos 90, o mesmo consiste de um ambiente para modelagem e solução de problemas de otimização. Grossmann (1991) define o fluxo de informações no ambiente GAMS, conforme indicado na Figura 3.



**Figura 3** - Fluxo de informação no GAMS.



Fonte: Adaptado de Grossmann,1991.

O GAMS é utilizado para problemas de otimização de grande escala devido a facilidade na modelagem de problemas complexos (representação algébrica). O software modela o problema como um sistema de equações algébricas, as quais são tratadas como restrições do problema de otimização, e analisa automaticamente a estrutura do modelo e o classifica de acordo com o tipo de otimização.

#### **4. METODOLOGIA**

O trabalho realizado foi de natureza quantitativa e qualitativa, e é composto pelas etapas apresentadas abaixo:

1. Formulação do problema;
2. Proposição de superestrutura base;
3. Formulação matemática e implementação;
4. Aplicação do modelo em estudos de caso.

##### **4.1 Formulação do Problema**

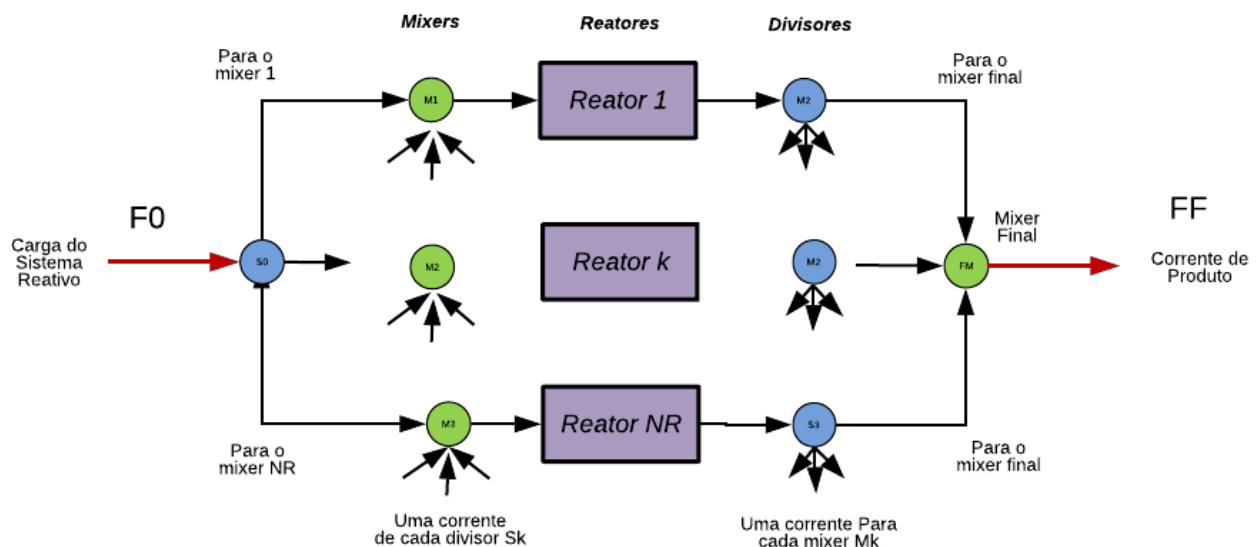
O problema no presente trabalho é encontrar a melhor configuração de rede de reatores contínuos de mistura (CSTR) e tubulares (PRF) que operam em condições isotérmicas e sem variações de massa específica do meio reacional. A melhor configuração é baseada em uma função objetivo (critério

de decisão), sujeito às restrições de balanços materiais nos nós da superestrutura (misturadores e divisores de corrente), nos equipamentos de processo e as equações do projeto de reatores considerado.

#### 4.2 Proposição de Superestrutura Base

A superestrutura proposta considera explicitamente todas as combinações possíveis de arranjos série-paralelo de reatores CSTR e PFR, dentro do limite de número de reatores utilizados na formulação e será capaz de contemplar diversos problemas de estudos de caso em busca da solução ótima. Cabe salientar que ao resolver o modelo de acordo com a função objetivo, muitas vazões serão nulas indicando a inexistência daquele ramal. Outro aspecto a ser mencionado é que o número de reatores considerados na rede consiste no máximo número de reatores em série que a superestrutura contempla como possível solução. A superestrutura proposta no presente trabalho é apresentada na Figura 4.

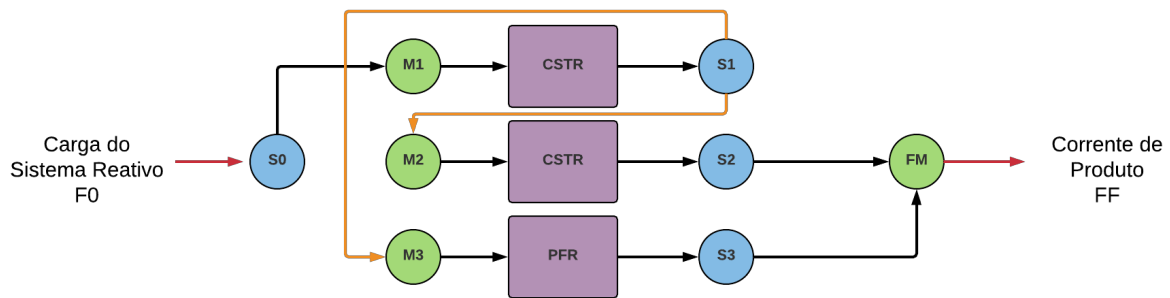
**Figura 4** – Superestrutura de rede de reatores.



Fonte: Autor

Como forma de exemplificação, considera-se uma rede composta por 3 reatores, sendo 1 reator CSTR seguido de 1 CSTR e 1 PRF em paralelo. A superestrutura seria como a apresentada na Figura 5.

**Figura 5** – Exemplo de Superestrutura.



Fonte: Autor

#### 4.3 Formulação Matemática e Implementação

O modelo matemático é baseado na superestrutura base que considera todas as combinações possíveis de rede de reatores. No modelo matemático é feito o balanço material nos separadores de fluxo e nos misturadores, e também a modelagem dos reatores CSTR e PFR. A corrente de carga inicial que alimenta o sistema reativo passa por um divisor de corrente que envia uma corrente para cada misturador que antecede o reator  $k$ . Esse dispositivo tem como objetivo misturar as correntes recebidas da carga com as correntes recicladas da saída de cada reator. A corrente que sai do misturador alimenta diretamente um reator e a sua corrente efluente é enviada para um divisor de corrente dividindo na corrente que vai o misturador final e as correntes que são recicladas para o misturador que antecede cada reator. O misturador final tem como objetivo obter a corrente de produto que segue para condicionamento e estocagem. A seguir os passos da formulação matemática.

Balanço material no divisor de corrente inicial da rede:

$$F0 = \sum_{k \in RU} F0r_k, \quad (1)$$

Balanços materiais nos misturadores que antecedem os reatores:

$$Fr_k = FOr_k + \sum_{k' \in RU} FrC_{k'k}, k \in RU \quad (2)$$

$$Fr_k Cin_{ik} = FOr_k CO_i + \sum_{k' \in RU} FrC_{k'k} Cout_{ik'}, i \in CP, k \in RU \quad (3)$$

Balanços materiais nos divisores de corrente posterior ao  $k$ -ésimo reator:

$$Fr_k = Ff_k + \sum_{k \in RU} FrC_{kk'}, k \in RU \quad (4)$$

O balanço por componente não é necessário, pois as concentrações dos componentes são exatamente aquelas que efluem do reator

Balanços materiais no misturador final da rede:

$$F = \sum_{k \in RU} Ff_k, k \in RU \quad (5)$$

$$FC_i = \sum_{k \in RU} Ff_k Cout_{ik}, i \in CP \quad (6)$$

Balanço material no reator de mistura (CSTR):

$$R_{ik} = \sum_{j \in R} v_{ij} r_{jk}, i \in CP, k \in RU \quad (7)$$

$$r_{jk} = f(T_k, Cout_{ik}), j \in R, k \in RU \quad (8)$$

$$Fr_k (Cin_{ik} - Cout_{ik}) + R_{ik} Vr_k = 0, i \in CP, k \in RU \quad (9)$$

Balanço material no reator PFR representado por uma cascata de NS reatores CSTR em série:

$$R_{iks} = \sum_{j \in R} v_{ij} r_{jks}, i \in CP, k \in RU, s \in S \quad (10)$$

$$r_{jks} = f(T_{ks}, CS_{iks}), j \in R, k \in RU, s \in S \quad (11)$$

$$Fr_k(C_{S_{iks-1}} - C_{S_{iks}}) + R_{iks}Vr_k/N_S = 0, \quad i \in CP, k \in RU, s \in S \quad (12)$$

Equações de conexão da cascata inerente ao k-ésimo reator:

$$C_{S_{iks-1}} = Cin_{ik}, \quad s = 1 \quad (13)$$

$$C_{S_{iks}} = Cout_{ik}, \quad s = N_S \quad (14)$$

É importante ressaltar que a taxa de cada reação em cada reator, ou sub-reator na cascata, depende da temperatura de operação do reator, que no caso do presente trabalho é constante por se tratar de reatores isotérmicos, e da concentração das espécies no reator.

$$r_{jk} = f(T_k, Cout_{ik}) \quad (15)$$

$$r_{jks} = f(T_{ks}, C_{S_{iks}}) \quad (16)$$

As funções específicas são o modelo cinético para a  $j$ -ésima reação obtida a partir de dados experimentais. No presente trabalho parte-se da premissa de que a cinética do sistema reacional é previamente conhecida. As vazões de concentrações são definidas como variáveis positivas, já a taxa é considerada uma variável livre podendo assumir valores negativos para espécies consumidas e positivas para espécies formadas. Além disto algumas restrições adicionais possíveis são: as especificações de carga inicial, produtividade e volume de um reator; restrições operacionais tais como demanda e disponibilidade de recursos; e por fim as definições adicionais ao modelo como critérios de desempenho e de custos.

A função objetivo é utilizada como critério de decisão dentre as possíveis soluções que satisfazem as restrições do modelo. A função pode ser específica para cada estudo de caso a ser avaliado. Em última análise, a lucratividade depende da receita de venda dos produtos, e dos custos de matéria prima, energético e de investimento nos reatores da rede. Funções específicas também podem ser utilizadas como rendimento no produto desejado, seletividade dentre outras.

Com o intuito de tratar o problema de otimização somente com o uso de equações algébricas, o PFR é aproximado a uma cascata de reatores CSTR

em série. De acordo com Bicca e Secchi o número mínimo de reatores CSTR é de 50 unidades para que o PFR seja aproximado com uma margem de erro aceitável, assim a otimização não é prejudicada. Após formulado o modelo não linear (NLP), o mesmo foi implementado e resolvido no sistema de modelagem GAMS (*General Algebraic Modeling System*).

#### 4.4 Aplicação e Validação do Modelo em Estudos de Caso

Nesta etapa foi realizada uma revisão bibliográfica com a finalidade de selecionar diferentes estudos de caso em síntese de rede de reatores. O projetista deve fornecer o número de reações e de componentes do sistema reacional, a cinética de cada reação, a estequiometria de cada reação e o número de reatores a ser contemplado na modelagem e formulação do problema de otimização. Como forma de validação do modelo de programação será feito a aplicação nos estudos e a análise críticas dos resultados obtidos. Eventualmente, ao longo do desenvolvimento, futuras funcionalidades podem ser incorporadas ao modelo permitindo a contemplação de um maior número de problemas.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

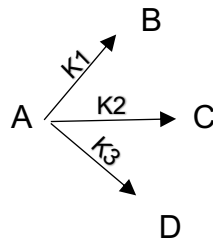
Os estudos de caso selecionados foram baseados em reações clássicas da literatura, assim podendo-se comparar os resultados obtidos por diferentes autores com o resultado obtido no presente trabalho. As reações escolhidas foram a reações de Trambouze, Van de Vusse, Denbigh e  $\alpha$ -Pinene. Os estudos comparados utilizaram também o método da superestrutura para otimização.

### 5.1 Reação de Trambouze

A reação de Trambouze foi primeiro apresentada por Trambouze e Piret em 1959, sendo utilizada por vários autores como estudo de caso para a síntese de rede de reatores. A reação de Trambouze envolve uma reação de

ordem zero, uma de primeira ordem e uma de segunda ordem, todas em paralelo como descrito na Figura 6:

**Figura 6** – Reação de Trambouze.



Fonte: Autor

A cinética da reação e a matriz estequiométrica são apresentadas a seguir.

$$\dot{f}_1 = k_1 \quad (17)$$

$$\dot{f}_2 = k_2 C_A \quad (18)$$

$$\dot{f}_3 = k_3 C_A^2 \quad (19)$$

$$\begin{bmatrix} -1 & -1 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (20)$$

Os parâmetros desta reação são apresentados na tabela 1:

**Tabela 1** – Parâmetros para a Reação de Trambouze.

Parâmetro	Valor
$k_1$	0,025 mol/ (L min)
$k_2$	0,2 min <sup>-1</sup>
$k_3$	0,4 L/ (mol min)
$F_0$	100 L/min
$C_{A0}$	1,0 mol/L

O objetivo na reação de Trambouze é maximizar a seletividade global de C, desta forma, a função objetivo é definida pela equação 21:

$$S_c = F_c/F_t \quad (21)$$

onde  $F_c$  é a vazão do produto desejado C e  $F_t$  é a soma das vazões dos produtos B, C e D.

Utilizando-se o procedimento desenvolvido no presente trabalho, a seletividade máxima obtida foi de 0,500 e o arranjo ótimo foi de um reator CSTR de volume 711,25 litros.

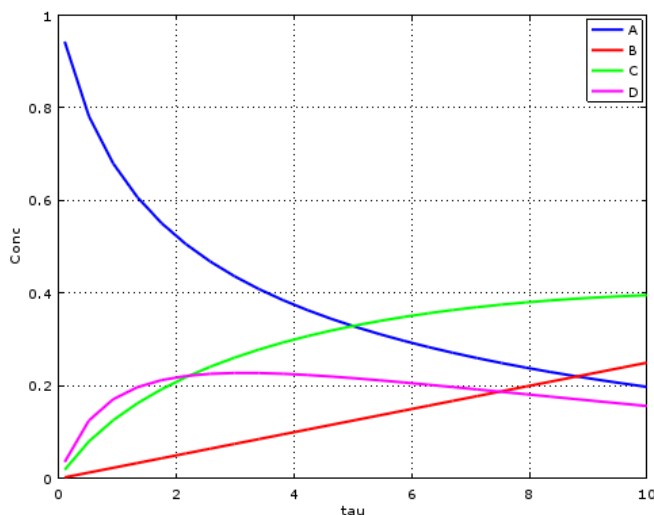
A reação de Trambouze é conhecida por ter múltiplas soluções, visto que o melhor arranjo encontrado difere de autor para autor. Paynter e Haskins (1970) encontraram uma ótima configuração composta por um reator CSTR de 910 litros em serie com um reator PFR de 90 litros, tendo-se uma seletividade de 0,495. Alguns anos depois o mesmo estudo foi feito por Achenie e Biegler (1986) encontrando-se uma configuração de 2 CSTRS, sendo o volume do primeiro reator de 722,1 litros, do segundo reator de 9,75 litros e uma seletividade máxima de 0,499, obtendo-se, portanto, uma seletividade maior que o primeiro estudo. Kokossis e Floudas (1990) encontraram diferentes estruturas de reatores, todas com uma seletividade de 0,500, sendo a primeira estrutura de reatores um único CSTR de 750,325 litros, a segunda estrutura foi composta de um CSTR de volume 747,977 litros acompanhada de um reator CSTR de 1,822 litros e a terceira estrutura mostra um CSTR de volume 660,637 litros acompanhada de um reator PFR de volume 149,267 litros. Schweiberguer e Floudas (1999) obtiveram diferentes soluções, uma das redes encontrada foi utilizando apenas um reator CSTR de 750 litros, encontrando-se uma concentração final de C de 0,375 mol/L e uma concentração final de A de 0,25. Comparando-se o trabalho de Schweiberguer e Floudas com o resultado encontrado neste trabalho, é possível afirmar que a concentração final foi bem próxima, visto que a concentração encontrada foi de 0,374 mol/L de C e 0,247 mol/L de A e o volume de reator também foi próximo.

Analisando-se o resultado obtido com os resultados da literatura, o volume total de reatores foi menor comparado com os o volume encontrado pelos outros autores, portanto a modelagem utilizada foi eficiente no resultado final. Já o valor da seletividade foi o mesmo encontrado, não foi obtido um resultado melhor. Portanto, o resultado foi validado restringindo-se a um CSTR



de volume 711,25 litros. A Figura 7 apresenta a concentração em função do tempo espacial de um CSTR para o sistema reacional de Trambouze.

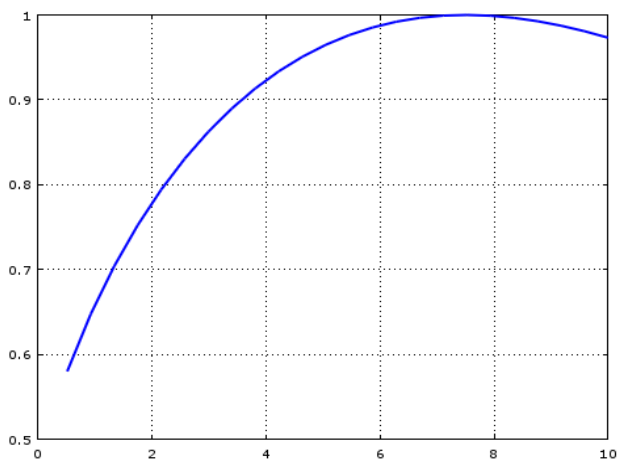
**Figura 7** – Concentração x Tempo espacial.



Fonte: Autor

Analisando-se a figura 7, é possível observar que a velocidade de formação do produto C inicialmente é maior que a velocidade de formação dos produtos A e B, porém com o passar do tempo a concentração vai se tornando constante enquanto que a concentração de B continua aumentando. A Figura 8 apresenta a seletividade de B em função do tempo espacial.

**Figura 8** – Seletividade x Tempo espacial.



Fonte: Autor

De acordo com a figura 7 a seletividade de C vai aumentando até alcançar seu ponto máximo que está entre 7 e 8 minutos, após este intervalo de tempo a seletividade começa a decrescer, portanto o tempo espacial do CSTR é de aproximadamente 7 minutos. Os resultados encontrados em comparação com os resultados de diferentes autores é apresentando na tabela 2.

**Tabela 2 – Resultados da Reação de Trambouze.**

Referência	Seletividade	Arranjo	Volume Total
Paynter e Haskins (1970)	0,495	1 CSTR (910 L) + 1 PFR (90 L) em série	1000 Litros
Archenie e Biegler (1986)	0,499	1 CSTR (722,1 L) + 1 CSTR (9,75 L) em série	731,85 Litros
Kokossis e Floudas (1990)	0,500	1 CSTR (750,3 L)	750,3 Litros
		1CSTR (747,98 L) + 1 CSTR (1,82 L) em série	749,8 Litros
		1 CSTR (660,64 L) + 1 PFR (149,27 L) em série com reciclo	809,91 Litros
Schweiberguer e Floudas (1999)	0,500	1 CSTR (750 L)	750 Litros
Presente trabalho (2018)	0,500	1 CSTR (711,25 L)	711,25 Litros

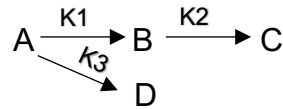
De acordo com a Tabela 2, o menor volume total foi de 711,25 litros obtida no presente trabalho com um arranjo de apenas 1 reator CSTR. Alguns resultados obtidos possuem complicações de aplicação nas indústrias devido a grande diferença de volume entre os reatores, sendo, portanto, os mais viáveis de aplicação industrial o primeiro estudo de Kokossis e Floudas (1990), o estudo de Schweiberguer e Floudas (1999) e do presente trabalho.

## 5.2 Reação de Van de Vusse

A reação de Van de Vusse foi estudada em 1964, ela é composta pela combinação de reações em paralelo e em série, também envolvendo 4

diferentes compostos. A reação de Van de Vusse envolve duas reações de primeira ordem e uma de segunda ordem.

**Figura 9** – Reação de Van de Vusse.



Fonte: Autor

A cinética da reação e a matriz estequiométrica são apresentadas a seguir.

$$\dot{f}_1 = K_1 c_A \quad (22)$$

$$\dot{f}_2 = K_2 c_B \quad (23)$$

$$\dot{f}_3 = K_3 c_A^2 \quad (24)$$

$$\begin{bmatrix}
 -1 & 0 & -2 \\
 1 & -1 & 0 \\
 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 1
 \end{bmatrix} \quad (25)$$

Os parâmetros desta reação são apresentados na tabela 3:

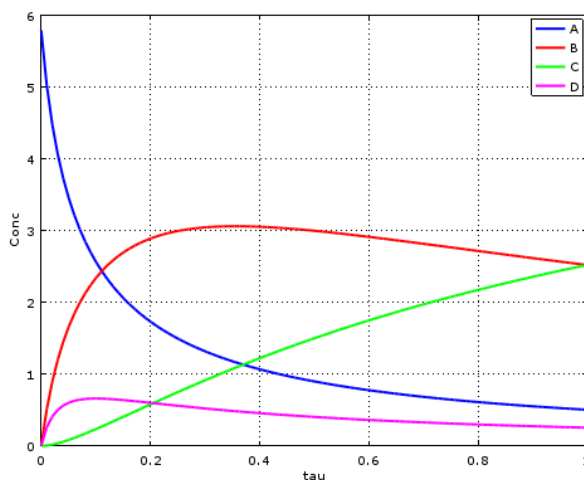
**Tabela 3** – Parâmetros para a Reação de Van de Vusse

Parâmetro	Valor
$k_1$	$10 \text{ s}^{-1}$
$k_2$	$1,0 \text{ s}^{-1}$
$k_3$	$0,5 \text{ L/ (mol s)}$
$F_0$	$100 \text{ L/s}$
$C_{A0}$	$5,8 \text{ mol/L}$

O objetivo na reação de Van de Vusse é maximizar o rendimento do produto B. Utilizando-se o algoritmo desenvolvido no presente trabalho, o máximo rendimento encontrado foi de 0,724 e assim como a reação de Trambouze, o arranjo ótimo é composto por apenas um reator CSTR de volume 11,331 litros. Comparando-se o resultado encontrado com os resultados da literatura, Chitra e Govind (1981) encontraram um rendimento máximo de B de 0,634 sendo um arranjo de 1 CSTR de 11,21 litros e um PFR de 16,81 litros. O resultado do rendimento de B foi próximo ao encontrado pelo algoritmo proposto, porém o volume total é de 28,2 litros, valor superior ao encontrado neste trabalho. Achenie e Biegler (1986) também fizeram o estudo da mesma reação encontrando a mesma configuração de reatores de Chitra e Govind, 1 CSTR de 9,562 litros e 1 PFR de 14,35 litros totalizando em 23,912 litros, porém o rendimento máximo encontrado foi de 0,6372. Kokossis e Floudas (1990) encontraram um rendimento de 0,6344 também com um arranjo de 1 CSTR e 1 PFR, sendo o volume do primeiro 11,382 litros e do segundo 16,989 litros, totalizando em um volume de 28,371 litros. Schweiberguer e Floudas (1999) encontraram um rendimento de B de 0,6348 com uma configuração de 1 CSTR de 11,350 litros e 1 PFR de 16,984 litros totalizando um volume total de 28,334 litros.

A Figura 10 apresenta a concentração em função do tempo espacial de um CSTR para o sistema reacional de Van de Vusse.

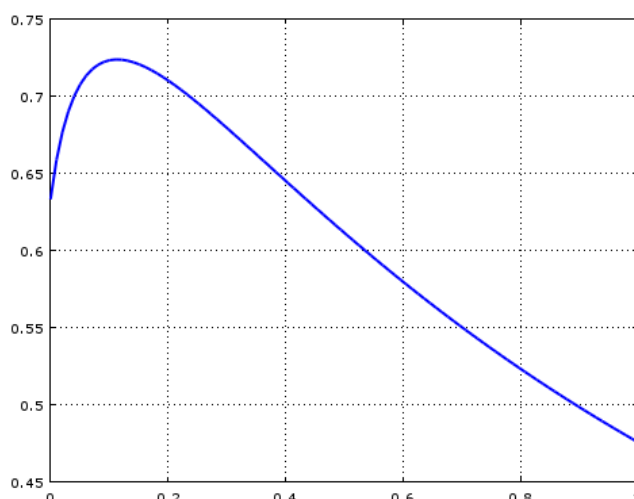
**Figura 10** – Concentração x Tempo espacial.



Fonte: Autor

Analisando-se a Figura 10, é possível observar que a velocidade de formação do produto B inicialmente é alta e vai diminuindo com o tempo, portanto o tempo espacial não deve ser alto pois a formação do produto indesejado C é constante, enquanto que a formação de B começa crescente e se torna decrescente. A Figura 11 apresenta o rendimento de B em função do tempo espacial.

**Figura 11 – Rendimento x Tempo**



Fonte: Autor

De acordo com a figura 11 o maior rendimento está entre um tempo espacial de 0 a 0,2 min, intervalo em que alcança o rendimento de 0,724 encontrado. Após este intervalo de tempo, o rendimento é apenas decrescente. Os resultados encontrados em comparação com os resultados de diferentes autores são apresentados na tabela 4.

**Tabela 4 – Resultados da Reação de Van de Vusse**

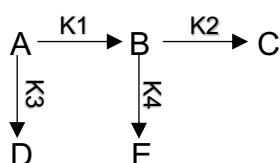
Referência	Rendimento	Arranjo	Volume Total
Chitra e Govind (1981)	0,634	1 CSTR (11,21 L) + 1 PFR (16,81 L) em série	28,02 Litros
Archenie e Biegler (1986)	0,6372	1 CSTR (9,562L) + 1 CSTR (14,25 L) em série	23,812 Litros
Kokossis e Floudas (1990)	0,6344	1CSTR (11,382 L) + 1 CSTR (16,989 L) em série	28,371 Litros
Schweiberguer e Floudas (1999)	0,6348	1 CSTR (11,350 L) + 1 PFR (16,984 L)	28,334 Litros
Presente trabalho (2018)	0,724	1 CSTR (11,331 L)	11,331 Litros

A partir destes resultados pode-se observar que o maior rendimento encontrado foi utilizando o algoritmo do presente trabalho, assim como o menor volume total validando-se, portanto, o modelo de programação utilizado.

### 5.3 Reação de Denbigh

A reação de Denbigh, terceiro estudo de caso, possui duas reações em série e duas reações em paralelo envolvendo no total 5 diferentes compostos. A reação de Denbigh envolve duas reações de primeira ordem e duas de segunda ordem.

**Figura 8** – Reação de Denbigh.



Fonte: Autor

A cinética da reação e a matriz estequiométrica são apresentadas a seguir.

$$\dot{f}_1 = K_1 c_A^2 \quad (26)$$

$$\dot{f}_2 = K_2 c_B \quad (27)$$

$$\dot{f}_3 = K_3 c_A \quad (28)$$

$$\dot{f}_4 = K_4 c_B^2 \quad (29)$$

$$\begin{bmatrix}
 -1 & 0 & -1 & 0 \\
 1 & -1 & 0 & -1 \\
 0 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1
 \end{bmatrix} \quad (30)$$

Os parâmetros desta reação são apresentados na tabela 5:

**Tabela 5** – Parâmetros para a Reação de Denbigh

Parâmetro	Valor
$k_1$	1,0 L/(mol s)
$k_2$	0,6 s <sup>-1</sup>
$k_3$	0,6 s <sup>-1</sup>
$K_4$	0,1 L/ (mol s)
$F_0$	100 L/s
$C_{A0}$	6,0 mol/L

O objetivo na reação de Denbigh é o mesmo que da reação de Van de Vusse, maximizar o rendimento do produto B. Foram realizadas simulações para o modelo fazendo-se variar o número de reatores CSTR na cascata que aproxima o comportamento do PFR. Os resultados são mostrados na tabela abaixo:

**Tabela 6** – Parâmetros otimizados para diferentes cascatas de reatores

<b>Cascata de 10 reatores CSTR</b>	
Composição de B (mol/L)	0,987
Rendimento de B	0,288
Volume CSTR (L)	0
Volume PFR (L)	47,809
<b>Cascata de 15 reatores CSTR</b>	
Composição de B (mol/L)	0,989
Rendimento de B	0,288
Volume CSTR (L)	0
Volume PFR (L)	47,882
<b>Cascata de 25 reatores CSTR</b>	
Composição de B (mol/L)	0,99
Rendimento de B	0,288
Volume CSTR (L)	0
Volume PFR (L)	47,94
<b>Cascata de 50 reatores CSTR</b>	
Composição de B (mol/L)	0,991

Rendimento de B	0,288
Volume CSTR (L)	0
Volume PFR (L)	47,989
<b>Cascata de 200 reatores CSTR</b>	
Composição de B (mol/L)	0,062
Rendimento de B	0,666
Volume CSTR (L)	9,005
Volume PFR (L)	0

Analisando-se os resultados das tabelas acima, inicialmente considerando-se o reator PFR como uma cascata de 10 reatores CSTR, o valor da composição de B foi o menor entre os valores, porém também foi próximo do valor médio obtido. Geralmente 10 reatores CSTR não é o suficiente para simular o comportamento dinâmico de um reator PFR. Quando comparadas as tabelas com aproximação de 15, 25 e 50 reatores CSTR, o valor da composição de B foi bastante próximo, assim como os respectivos valores de rendimento e volume.

Ao aumentar o número de reatores na cascata, mais precisa é a descrição do comportamento do PFR, porém o modelo matemático também fica maior podendo convergir para soluções diferentes e obter uma solução irreal, o que pode ser observado na tabela 6e em que ao utilizar 200 reatores na cascata gerou um valor muito baixo da composição de B e um arranjo de somente um reator CSTR. Portanto, o número de reatores escolhido para a cascata irá afetar o resultado na questão precisão e facilidade da obtenção da solução.

Visto que não teve uma diferença significativa entre os valores nas aproximações de 15, 25 e 50 reatores na cascata, foi utilizado o reator PFR aproximado por uma cascata de 50 reatores CSTRs neste estudo de caso para comparar os valores encontrados com os valores publicados por diferentes autores na literatura.

O máximo rendimento encontrado foi de 0,288 em que o arranjo ótimo é composto por um reator PFR de 47,989 litros. Comparando-se o resultado encontrado com os da literatura, Achenie e Biegler (1990) encontraram um rendimento de 0,2203 de B utilizando-se um reator PFR de volume 20 litros, enquanto Kokossis and Floudas (1990) obtiveram um rendimento de B de



0,219 com um reator de volume 20,7061 litros. Em um artigo publicado por Silva et al (2008) na Universidade Estadual de Maringá foi obtido um rendimento de 0,22 de B com um arranjo de 1 reator PFR de 17,03 litros. No presente estudo obteve-se um rendimento superior ao encontrado pelos

autores citados, porém o volume do reator também foi superior. Os resultados encontrados são apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7 – Resultados da Reação de Denbigh.**

Referência	Rendimento	Arranjo	Volume Total
Archenie e Biegler (1988)	0,2203	1 PFR (20,0 L)	20,0 Litros
Kokossis e Floudas (1990)	0,219	1 PFR (20,7061 L)	20,7061 Litros
Silva et al (2008)	0,22	1 PFR (17.03 L)	17.03 Litros
Presente trabalho (2018)	0,288	1 PFR (47,989 L)	47,989 Litros

Visto que o objetivo é obter o rendimento máximo do produto B, o melhor resultado final seria utilizando uma cascata de 200 reatores, porém o valor da composição de B é de apenas 0,062 mol/L, portanto o melhor resultado obtido foi utilizando-se 50 reatores na cascata pois o valor da composição de B está mais fiel as outras aproximações. O resultado obtido no presente trabalho foi melhor comparado aos resultados dos autores analisados no quesito rendimento, porém o volume total também aumentou.

A obtenção destes resultados foi realizada limitando-se a rede a 1 CSTR e 1 PFR, as tabelas a seguir mostram os resultados encontrados variando-se o número de reatores na modelagem:

**Tabela 8** – Resultados obtidos com diferentes números de reatores

<b>Rede de 2 CSTR e 1 PFR</b>	
Composição de B (mol/L)	0,96
Rendimento de B	0,283
Volume CSTR 1 (L)	50,65
Volume CSTR 2 (L)	0
Volume PFR (L)	0
<b>Rede de 3 CSTR e 1 PFR</b>	
Composição de B (mol/L)	0,96
Rendimento de B	0,283
Volume CSTR 1 (L)	50,65
Volume CSTR 2 (L)	0
Volume CSTR 3 (L)	0
Volume PFR (L)	0
<b>Rede de 1 CSTR e 2 PFR</b>	
Composição de B (mol/L)	0,991
Rendimento de B	0,288
Volume CSTR (L)	0
Volume PFR 1 (L)	48
Volume PFR 2 (L)	0
<b>Rede de 2 CSTR e 2 PFR</b>	
Composição de B (mol/L)	0,991
Rendimento de B	0,288
Volume CSTR 1 (L)	0
Volume CSTR 2 (L)	0
Volume PFR 1 (L)	48
Volume PFR 2 (L)	0

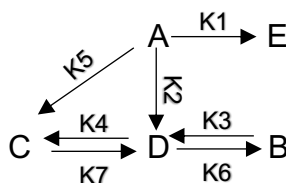
Analisando-se os diferentes valores, é possível concluir que os resultados convergiram em um volume de aproximadamente 48 litros, além disso é possível observar que ao variar o número de reatores pode-se variar também o arranjo. Quando analisados em função do rendimento, o melhor valor continua sendo o encontrado anteriormente com um rendimento de B de 0,288. Para decidir qual a melhor configuração dentro de uma indústria, outros

questos também devem ser levados em conta como custo de matéria prima, custo do reator, preço do produto final entre outros.

#### 5.4 Reação $\alpha$ -Pinene

O quarto estudo de caso possui sete reações envolvendo cinco compostos diferentes, entretanto sua modelagem é mais complexa comparada as reações anteriores. A reação  $\alpha$ -Pinene possui duas reações de segunda ordem e cinco reações de primeira ordem, como pode ser vista na Figura 9.

**Figura 12** – Reação  $\alpha$ -Pinene



Fonte: Autor

A cinética da reação e a matriz estequiométrica são apresentadas a seguir.

$$\dot{f}_1 = K_1 c_A \quad (31)$$

$$\dot{f}_2 = K_2 c_A \quad (32)$$

$$\dot{f}_3 = K_3 c_D \quad (33)$$

$$\dot{f}_4 = K_4 c_D^2 \quad (34)$$

$$\dot{f}_5 = K_5 c_A^2 \quad (35)$$

$$\dot{f}_6 = K_6 c_B \quad (36)$$

$$\dot{f}_7 = K_7 c_C \quad (37)$$

$$\begin{bmatrix} -1 & -1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & -2 & 0 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (38)$$

Os parâmetros desta reação são apresentados na Tabela 9:

**Tabela 9** – Parâmetros para a Reação  $\alpha$ -Pinene

Parâmetro	Valor
$k_1$	$0,33384 \text{ s}^{-1}$
$k_2$	$0,26687 \text{ s}^{-1}$
$k_3$	$0,14940 \text{ s}^{-1}$
$K_4$	$0,18957 \text{ L/ (mol s)}$
$K_5$	$0,009598 \text{ L/ (mol s)}$
$K_6$	$0,29425 \text{ s}^{-1}$
$K_7$	$0,011932 \text{ s}^{-1}$
$F_0$	$100 \text{ L/s}$
$C_{A0}$	$1,0 \text{ mol/L}$

O objetivo na reação  $\alpha$ -Pinene é de maximizar a seletividade de C em relação a D. Na modelagem foi considerado um tempo espacial máximo de 60s e uma concentração mínima de D de 0,01 mol/L. O motivo desta concentração mínima se deve ao fato de que a concentração final de D ao variar o número de reatores pode ser zero, provocando erro na modelagem. Foram realizadas simulações para o modelo fazendo-se variar o número de reatores CSTR na cascata que aproxima o comportamento do PFR. Os resultados são mostrados nas tabelas abaixo:

**Tabela 10** – Parâmetros otimizados para diferentes cascatas de reatores

<b>Cascata de 10 reatores CSTR</b>	
Composição de C (mol/L)	0,145
Composição de D (mol/)	0,104
Seletividade	1,39
Volume PFR (L)	6000
<b>Cascata de 25 reatores CSTR</b>	
Concentração de C (mol/L)	0,146
Concentração de D (mol/L)	0,103
Seletividade	1,42
Volume PFR (L)	6000
<b>Cascata de 50 reatores CSTR</b>	
Concentração de C (mol/L)	0,148
Concentração de D (mol/L)	0,101
Seletividade	1,47
Volume PFR (L)	6000
<b>Cascata de 200 reatores CSTR</b>	
Concentração de C (mol/L)	0,217
Concentração de D (mol/L)	0
Seletividade	INDEFINIDO
Volume PFR (L)	6000

Comparando-se os resultados encontrados variando-se o número de reatores CSTR na cascata de reatores, é possível observar que o melhor resultado de seletividade obtida foi utilizando 50 reatores. Os resultados encontrados utilizando 10 e 25 reatores foram próximos aos resultados com a cascata de 50 reatores, porém com um valor de seletividade menor. Já a simulação feita utilizando 200 reatores CSTR obteve-se um erro pois a concentração mínima considerada de D é de 0,1, e nesta simulação a concentração foi próximo de 0, obtendo-se um valor de seletividade indefinido.

A máxima seletividade encontrada foi de 1,47, sendo a concentração final de C 0,148 mol/L e a de D 0.101 mol/L, e o arranjo ótimo um PFR de 6000 litros. Kokossis e Floudas (1990) encontraram uma seletividade máxima de 1,402, não sendo definido o volume do reator em seu estudo. Balakrishna and

Biegler (1992) em sua simulação encontraram um rendimento de 1,48 com um PFR de 6000 litros, valor praticamente igual ao encontrado no presente trabalho. Os resultados encontrados são apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11** – Resultados da Reação  $\alpha$ -Pinene

Referência	Seletividade	Arranjo	Volume Total
Kokossis e Floudas (1990)	1,402	1 PFR	
Balakrishna e Biegler (1992)	1,48	1 PFR	6000 Litros
Lakshmanan e Biegler (1996)	1,48	1 PFR	6000 Litros
Presente trabalho (2018)	1,47	1 PFR	6000 Litros

O resultado encontrado valida o modelo de programação utilizado neste trabalho, porém não foi possível obter um resultado superior, o que, como visto, aconteceu com as outras reações. Por ser uma reação complexa com muitas reações, a modelagem, conseqüentemente, se torna mais complexa também. Uma forma de obter uma seletividade maior seria não utilizar o limite de 60s, porém a conversão de D fica próxima de zero, assim como a conversão de C vai diminuindo, no ponto de vista industrial é mais positivo que tenha uma seletividade de 1,47 com uma maior conversão do que ter um resultado superior de seletividade com uma conversão mais baixa.

## 6. CONCLUSÃO

Neste trabalho a síntese de rede de reatores dos diferentes estudos de caso foi feito a partir de programações não lineares implementadas no software GAMS utilizando o método da superestrutura como base.

No primeiro estudo de caso, Reação de Trambouze, foi utilizado o modelo matemático proposto no presente trabalho obtendo-se a mesma

seletividade máxima encontrada pelos autores comparados, porém com um volume total inferior, sendo, portanto, um resultado satisfatório.

No segundo estudo de caso, Reação de Van de Vusse, o rendimento final encontrado a partir do modelo proposto foi de 0,724, rendimento máximo superior comparado aos outros autores. Além disto, o volume total foi menor que o volume encontrado nos artigos comparados.

Já o terceiro estudo de caso, Reação de Denbigh, obteve-se um rendimento máximo superior comparado a revisão bibliográfica, porém o volume total foi maior. Neste caso, na perspectiva industrial, deve-se analisar se o custo maior do reator é viável para obter um maior rendimento.

No quarto estudo de caso, Reação  $\alpha$ -Pinene, a seletividade encontrada foi a mesma seletividade máxima encontrada por outros autores, assim como o volume total.

Pode-se concluir que o modelo proposto foi validado a partir dos resultados obtidos nos estudos de caso analisados, visto que a melhor configuração de rede de reatores e resultados satisfatórios foram obtidos de acordo com a função objetivo de cada reação. Como sugestão para trabalhos futuros, pode-se implementar o modelo de programação proposto com análise de custo, obtendo-se assim resultados com âmbitos mais econômicos. Pode-se também expandir o modelo para sistemas não isotérmicos.

## REFERÊNCIAS

ARCHENIE, L. K. E.; BIEGLER, L. T. Algorithmic Synthesis of Chemical Reactor Networks Using Mathematical Programming. **Ind. Eng. Chem. Fundam.** 1986.

ARCHENIE, L. K. E.; BIEGLER, L. T. A Superstructure Based Approach to Chemical Reactor Network Synthesis. **Comput. Chem. Eng.** 1990.

BALAKRISHNA, S.; BIEGLER, L. T. A Constructive Targeting Approach for the Synthesis of Isothermal Reactor Networks. **Ind. Eng. Chem. Res.** 1992.

BICCA, G. B.; SECCHI, A. R. **Otimização Global em Redes de Reatores de Síntese**, Porto Alegre.

BIEGLER, L. T.; GROSSMAN, I. E. Retrospective on optimization, **Computers and Chemical Engineering**, New York, v 28, 2004.

BROOKE, A et al. **GAMS - A User's Guide**. Disponível em: < [www.gams.com](http://www.gams.com) >. Acesso em: 05/2018

CHITRA, S. P.; GOVIND, R. Yield Optimization for Complex Reactor Systems. **Chem. Eng. Sci.** 1981.

FEINBERG, M.; HILDEBRANDT, D. Optimal Reactor Design from a Geometric Viewpoints. **Chemical Engineering Science.** 1997

FLOUDAS, C. A. **Nonlinear and Mixed Integer Optimization: Fundamentals and Applications**. New York: 1995.

FOGLER, H. Scott. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4ª edição. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2009

GROSSMAN, I. E. **A combined penalty function and outer approximation method for MINLP optimization**. **Comput. Chem. Eng.** 1990.



HILLESTAD, M. A systematic generation of reactor designs: isothermal conditions. **Comput. Chem. Eng.**, New York, v. 28, n 1, 2004.

JACKSON, R. **Optimization of Chemical Reactors with Respect to Flow Configuration**. 1968

JACOBS, R.; JANSWEIJER, W. A knowledge-based method for the automatic derivation of reactor strategies. **Comput. Chem. Eng.**, New York, v. 24, n.8, 2000.

KOKOSSIS, A. C.; FLOUDAS, C. A. Optimization of Complex Reactor Networks. **Chem. Eng. Science**. 1990

LAKSHMANAN, A.; BIEGLER, L. T. Synthesis of Optimal Chemical Reactor Networks. **Ind. Eng. Chem. Res**. 1996.

OLIVEIRA, A. L. DE L. **Instrumentação e Fundamentos de Controle de Processo**. CST – Companhia Siderúrgica de Tubarão. Bento Ferreira: 1999

PAHOR, B. et al. Synthesis of reactor networks in overall process flowsheets within the multilevel MINLP approach. **Comput. Chem. Eng.**, New York, v. 25, n. 1, 2001.

PAYNTER, J. D.; HASKINS, D. E. Determination of Optimal Reactor Type. **Chem. Eng. Sci**. 1970

PRAXEDES, M. A.; JUNIOR, A. T.; ANTÔNIO, M. Otimização de sistemas de reatores utilizando programação matemática. **Revista Tecnológica**, v. 17, n. 2000, p. 19–28, 2008.

RAVIMOHAN, A. L. **Optimization of Chemical Reactor Networks**. 1971

REVOLLAR, S. et al. **Algorithmic synthesis and integrated design of chemical reactor systems using genetic algorithms**. Oxford: 2004

SCHWEIGER, C. A.; FLOUDAS, C. A. **Optimization Framework for the Synthesis of Chemical Reactor Networks**. Princeton: 1999

SILVA, et al. **Optimization of reactor systems using mathematical programming.** Maringá: 2008.

SMITH, R. **Chemical Process Design.** New York: McGraw-Hill, 2005.

WILLIAMS, H. P. **Mathematical Building in Mathematical Programming.** Chichester: 1985.