

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

THASSIO NÓBREGA GOMES

**CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO MECÂNICO NAS EQUAÇÕES DE
BALANÇO EM PROCEDIMENTOS DE OTIMIZAÇÃO**

Campina Grande – Paraíba

THASSIO NÓBREGA GOMES

CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO MECÂNICO NAS EQUAÇÕES DE
BALANÇO EM PROCEDIMENTOS DE OTIMIZAÇÃO

Tese apresentada à Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Dr. João Teotônio Manzi

Campina Grande – Paraíba

2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

G633c Gomes, Thassio Nóbrega.
 Contribuição do trabalho mecânico nas equações de balanço em
 procedimentos de otimização / Thassio Nóbrega Gomes. – Campina Grande,
 2016.
 102 f. : il. color.

 Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de
Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.
 "Orientação: Prof. Dr. João Teotônio Manzi".
 Referências.

 1. Entropia. 2. Termodinâmica. 4. Sistemas de Agitação. 4. Otimização.
I. Manzi, João Teotônio. II. Universidade Federal de Campina Grande –
Campina Grande (PB). III. Título.

CDU 536.75(043)

THASSIO NÓBREGA GOMES

CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO MECÂNICO NAS EQUAÇÕES DE BALANÇO EM PROCEDIMENTOS DE OTIMIZAÇÃO

Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal de Campina Grande, área de Concentração: Modelagem e Simulação, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Avaliada em 30 de Agosto de 2016

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Teotônio Manzi

Departamento de Engenharia Química
Orientador

Prof. Dr. Antonio Tavernard Pereira Neto

Departamento de Engenharia Química
Examinador Interno

Prof. Dr. José Nilton Silva

Departamento de Engenharia Química
Examinador Interno

Prof. Dr. Ricardo Cabral de Vasconcelos

Departamento de Engenharia Mecânica – UFCG
Examinador externo

Profa. Dra. Joana Maria de Farias Barros

Unidade Acadêmica de Biologia e Química – UFCG
Examinador externo

Dedico meus familiares, esposa (mãe da minha bebê) e amigos que que contribuíram para esta conquista.

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos são direcionados a todas as pessoas presente em minha vida, além daquelas que contribuíram para minha formação, mas não fazem parte do meu cotidiano. Devido ao número excessivo de pessoas, gostaria de destacar somente aquelas pessoas que se fizeram **presente** em toda minha trajetória.

A Deus por ter me dado condições físicas e mentais para concluir esta tese, cujos momentos mais difíceis foram superados com a crença e a fé que tenho em Ti.

A meus pais (Vânia Nóbrega Gomes e Jayr Salícios Gomes) e meus irmãos (Giselle e Jonathan), pelo carinho, amor, apoio e compreensão durante a minha formação profissional e pessoal. A decisão de continuar na luta por essas e outras conquistas está diretamente ligada a tudo o que vocês fizeram e fazem por mim.

A Flávia Monique, minha amada esposa que esteve ao meu lado durante esse período, ouvindo minhas ladainhas, reclamações e dividindo comigo todos instantes de alegria.

Aos amigos Prof. Dr. José Nilton (Pai do William e Beatriz) e Prof. Dr. Heleno Bispo (Pai do Arthur e César) por me terem ajudado não apenas durante o desenvolvimento deste trabalho, mas também em outras pesquisas. Pela atenção, cuidados e paciência que tiveram comigo, em prol da execução do trabalho. Obrigado por terem contribuído para a realização de um sonho.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia Química, por ter me recebido de portas abertas, por toda atenção e presteza nos serviços prestados.

Aos professores do programa por todos os ensinamentos e orientações, especialmente aos professores Dr. Romildo Brito, Dr. Luiz Gonzaga, Dr. Antonio Tavernard, Dr. Sidinei Kleber e Dr. José Jailson.

Ao Prof. Dr. João Manzi, mesmo me deu a oportunidade de desenvolver a dissertação e o trabalho tese. Por sua orientação, compreensão e seus ensinamentos, os quais contribuíram imensamente para o meu desenvolvimento profissional.

A todos os companheiros do LARCA – Grupo de Sistemas Químicos, pelo convívio e disposição de tornar o nosso local de trabalho um ambiente agradável, dentre os quais gostaria de destacar Wagner Brandão, Mariângela, Gardênia, Marcella, Helder, Arianne e Caio; enfim, aos amigos e parentes que, por ventura, tenha esquecido.

“Tudo tem uma entropia. A entropia do universo, considerado um sistema fechado, está sempre aumentando, à medida que as coisas se deslocam da ordem para desordem. Essa é a segunda Lei da Termodinâmica. E o que dizer do nada?”

Jim Holt

RESUMO

A influência do trabalho mecânico nos procedimentos de otimização via minimização da taxa de geração de entropia (EGM) de sistemas reativos e não reativos, tem sido objeto de análise nesta tese. As metodologias utilizadas na maioria dos trabalhos de otimização empregam, em sua estrutura, apenas balanços de massa e energia, desconsiderando a 2ª Lei da termodinâmica a qual possui aplicações relevantes nos sistemas propostos. A metodologia usada consiste na utilização conjunta da 1ª e 2ª Lei da termodinâmica visando estabelecer as condições ótimas de operação do processo de produção do propileno glicol (sistema reativo) e da cristalização do ácido monocloroacético (sistema não reativo). Portanto, o principal objetivo consiste na determinação dos efeitos do sistema de agitação nos procedimentos de otimização por meio da EGM aplicada aos sistemas reativos e não reativos. Tais considerações têm sido possíveis através da análise dimensional, de acordo com o método de Rayleigh & Buckingham, que leva em conta os parâmetros físicos e geométricos e as variáveis chave do sistema. Considerando o sistema reativo observa-se um aumento significativo na taxa de conversão, de 36% (sistema de não-otimizado) a 95% (sistema otimizado) com uma conseqüente redução de subprodutos. Para o sistema de cristalização a inclusão do sistema de agitação permite observar um aumento da taxa de geração de entropia; tal comportamento pode produzir um impacto significativo no sistema de refrigeração. Além disso, tem sido possível estabelecer a influência do trabalho do agitador no procedimento de otimização para os sistemas reativos e não reativos. Os resultados também indicam que com a utilização da análise entrópica como ferramenta de otimização, tem-se comprovado serem simples e fácil de aplicar visto que exigem baixo esforço computacional.

PALAVRAS-CHAVE: Entropia; Sistemas de agitação; Otimização.

ABSTRACT

The integration of stirring systems in the calculation and optimization procedures has suffered a significant lack of attention, what it can reflect in the results because such systems provide an additional energy to the process, besides promote a better distribution of mass and energy. This is meaningful for the reactive systems, particularly for the Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR), for which the key variables and parameters, as well as the operating conditions of stirring systems can play a pivotal role. Neglected these factors can lead to sub-optimal results as can be observed in the literature. It is also well known that the sole use of the First Law of Thermodynamics as an optimization tool can not yield expected results, hence the joint use of the First and Second Laws condensed into a procedure so-called entropy generation minimization (EGM) has shown itself able to drive the system towards better results. Therefore, the main objective of this thesis is to determine the effects of key parameters of the stirring system in the optimization procedures by means of EGM applied to the reactive and non reactive systems. Such considerations have been possible by dimensional analysis according to Rayleigh and Buckingham's method, which takes into account the physical and geometric parameters and the variables of the reactive system. Consider for the simulation purpose the production of propylene glycol, the results have shown a significant increase in the conversion rate from 36% (not-optimized system) to 95% (optimized system) with a consequent reduction of by-products. In addition, it has been possible to establish the influence of the work of the stirrer in the optimization procedure for the reactive and non reactive systems. The results also indicate that the use of the entropic analysis as optimization tool has been proved to be simple, easy to apply and requiring low computational effort.

KEYWORDS: Stirring systems; Entropy; Optimization;

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Configuração básica de um tanque agitado.....	29
Figura 3.2 – Força aplicada no centro de massa em um tanque agitado.....	31
Figura 3.2 – Configuração do sistema de cristalização do MCAA	35
Figura 3.3 – Relações geométricas para sistemas de agitação.	40
Figura 3.4 – Equilíbrio de um sistema de partículas e o centro de massa de um sistema discreto.	45
Figura 4.1 – Fluxograma do algoritmo utilizado nas simulações.....	55
Figura 5.1 – Conversão para o sistema reativo com tempo de residência proposto pela literatura.	57
Figura 5.2 – Conversão para o sistema reativo.	59
Figura 5.3 – Diferença da temperatura $T_e - T$ em função da temperatura para o sistema reativo.....	60
Figura 5.4 – Distribuição de velocidade de partículas.....	61
Figura 5.5 – Análise de Maxwell-Boltzmann para o sistema reativo considerando-se a dimensão do impelidor.	62
Figura 5.6 – Comportamento da taxa de geração de entropia em relação à velocidade de rotação.	63
Figura 5.7 – Comportamento da taxa de geração de entropia sem agitador.	64
Figura 5.8 – Comportamento da taxa de geração de entropia com agitador.	65
Figura 5.9 – Diagrama de equilíbrio sólido-líquido.....	65
Figura 5.10 – Comportamento da taxa de geração de entropia com agitador.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições operacionais para o CSTR aplicadas ao processo de produção do propileno glicol.	52
Tabela 2 – Condições operacionais para a cristalização do MCAA.	53

NOMENCLATURA

\tilde{H}_i	Entalpia parcial molar do componente i (J mol^{-1})
\dot{H}^i	Fluxo entálpico na corrente i ($\text{J g}^{-1} \text{s}^{-1}$)
$\dot{M}_{MCAA(s)}$	Vazão mássica total que sai do cristalizador na corrente cristalina
\dot{M}_{MCAA}	Vazão mássica total de MCAA que sai do cristalizador na corrente líquida
\dot{M}_{MCAA}^e	Vazão mássica total que entra no cristalizador (Solução)
\dot{M}_T	Vazão mássica total que sai do cristalizador na corrente líquida
\tilde{S}_i	Entropia parcial molar do componente i (J mol^{-1})
\dot{S}_i	Fluxo entrópico na corrente i ($\text{J s}^{-1} \text{K}^{-1}$)
$h_{MCAA(s)}$	Entalpia específica do MCAA na corrente cristalina (J g^{-1})
C_{pi}	Calor específico da espécie i ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$)
D_t	Diâmetro total do reator (m)
F^e	Vazão volumétrica de entrada (L s^{-1})
K_b	Constante de Boltzmann
N_e	Número de Newton (Adimensional)
\dot{Q}	Calor removido (J s^{-1})
T^e	Temperatura de entrada (K)
X_i	Fração mássica do componente i na saída do cristalizador
X_i^e	Fração mássica do componente i na entrada do cristalizador
$s_{MCAA(s)}$	Entropia específica do MCAA na corrente cristalina (J g^{-1})
F	Vazão volumétrica de saída (L s^{-1})
n_i	Número de moles da espécie i (mol)
T	Temperatura do cristalizador (K)
t	Tempo (s)
V	Volume do reator (L)
D	Diâmetro do impelidor (m)
n	Velocidade de rotação do impelidor (rps)

LETRAS GREGAS

π_1	Grupo adimensional 1 obtido pela resolução da matriz.
π_2	Grupo adimensional 2 obtido pela resolução da matriz.
ρ^e	Peso específico da solução na corrente de entrada (g L^{-1})
$\dot{\sigma}$	Taxa de geração de entropia ($\text{J K}^{-1} \text{s}^{-1}$)
ΔG_c	Varição da energia livre de Gibbs no sistema de cristalização (J g^{-1})
ΔH_c	Varição de Entalpia de Cristalização (J g^{-1})
ΔH_r	Varição de Entalpia da reação (J g^{-1})
ΔS_c	Varição de entropia no sistema de cristalização ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$)
θ	Razão entre os fluxos molares das espécies
π	Proporção numérica (Equivale a $\cong 3,141592$)
ρ	Peso específico (g L^{-1})
τ	Tempo de residência

SUBSCRITOS

<i>AA</i>	Ácido Acético
<i>c</i>	Cristalização
<i>DCAA</i>	Ácido Dicloroacético
<i>i</i>	i-ésimo componente
<i>MCAA</i>	Ácido Monocloroacético
<i>TCAA</i>	Ácido Tricloroacético

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
1.1.	CONTEXTUALIZAÇÃO	18
1.2.	OBJETIVOS	20
1.3.	ESTRUTURA DA TESE	21
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1.	ANÁLISE CLÁSSICA	23
2.2.	ANÁLISE ENTRÓPICA	24
2.3.	ESTADO DA ARTE	26
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	28
3.1.	SISTEMA REATIVO	29
3.1.1.	Balanços de massa por componentes	30
3.1.2.	Balanço entálpico	30
3.1.3.	Balanço entrópico	33
3.2.	SISTEMA NÃO REATIVO	35
3.2.1.	Balanços de massa por componentes	35
3.2.2.	Balanço entálpico	36
3.2.3.	Balanço entrópico	38
3.3.	SISTEMA DE AGITAÇÃO E OS PROCESSOS QUÍMICOS	40
3.3.1.	Relações geométricas	40
3.3.2.	Influência do trabalho mecânico.....	41
3.4.	DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL-BOLTZMANN	44
3.5.	CINÉTICA DE SISTEMAS PARTICULADOS	45
3.5.1.	Energia cinética em um sistema de partículas	47
4.	METODOLOGIA	49
4.1.	SISTEMA REATIVO	50
4.1.1.	Especificações do sistema de agitação.....	51
4.2.	SISTEMA NÃO REATIVO	53
4.3.	DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL-BOLTZMANN	54
4.4.	SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL	55
5.	RESULTADOS	56
5.1.	SISTEMA REATIVO	57
5.2.	SISTEMA NÃO REATIVO	63
6.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68

6.1. CONCLUSÕES PARA O SISTEMA REATIVO.....	69
6.2. CONCLUSÕES PARA O SISTEMA NÃO REATIVO.....	69
6.3. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
APÊNDICE A – Programa para simulação do sistema reativo.....	75
APÊNDICE B – Função para resolução da equação diferencial.	77
APÊNDICE C – Algoritmo utilizado para análise da influência do tamanho do impedidor na distribuição de partículas.	78
APÊNDICE D – Variáveis e parâmetros utilizados para análise da influência do tamanho do impedidor na distribuição de partículas.....	80
APÊNDICE E – Cálculo da diferença de temperatura ($T_e - T$).....	81
APÊNDICE F – Programa para simulação do sistema não reativo.	83
APÊNDICE G – Função para resolução da equação diferencial.	85
APÊNDICE H – Programa para verificação do comportamento da taxa de geração de entropia em relação a velocidade de rotação do agitador.	86
ANEXO A – Desenvolvimento matemático dos fluxos entálpico e entrópico na entrada e saída do reator CSTR.	88
ANEXO B – Desenvolvimento matemático dos balanços global total do MCAA	89
ANEXO C – Fluxo de entalpia da corrente de alimentação, saída do cristalizador nas fases líquida e sólida.....	91
ANEXO D – Análise dimensional da entalpia de cristalização.....	92
ANEXO E – Taxa de entropia da corrente de alimentação, saída do cristalizador nas fases líquida e sólida.....	93
ANEXO F – Diagrama de equilíbrio sólido-líquido (AA/MCAA)	94
ANEXO G – Artigos publicados	95
ANEXO G – Artigo publicado no ICPSE 2016: 18th International Conference on Process Systems Engineering	101
ANEXO H – Resumos publicados no Thermodynamik Kolloquium 2015	102

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO

O desenvolvimento científico e tecnológico orientado para o uso racional de energia e a formulação de processos e produtos reconhecidamente benignos, constitui-se em um diferencial necessário para o crescimento e consolidação da indústria no atual cenário econômico mundial.

Neste contexto a pesquisa e o desenvolvimento tecnológico têm papel vital na ampliação de técnicas inovadoras e na especialização do conhecimento, fatores esses essenciais para a revitalização industrial; assim, a engenharia química e a otimização de processos industriais têm assumido papel preponderante na transformação da indústria tradicional, além de estimular a integração de novas tecnologias na indústria moderna proporcionando uma produção mais sustentável.

Para alcançar tais objetivos pesquisadores e engenheiros têm utilizado métodos de análise clássicos, os quais levam em consideração os balanços de massa e energia que, mesmo sendo considerados do ponto de vista de otimização, como bem estabelecidos e consolidados não incluem, em sua estrutura, a 2ª Lei da Termodinâmica, de modo que, o uso exclusivo da primeira lei da termodinâmica pode conduzir o sistema a resultados subótimos.

O uso da primeira lei da termodinâmica na otimização de processos químicos poderá implicar na minimização da energia total do sistema. Nesse caso, pode-se observar um aumento da parcela relativa a entropia do sistema tendo como consequência um ônus dos custos referente aos processos de separação, tratamento e descarte nas estações de tratamento de efluentes industriais.

Tal fato se torna evidente ao analisarmos a equação que descreve a Energia Livre de Gibbs, dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

em que H representa a energia total do sistema.

Isso também pode ser observado nos procedimentos de otimização em que a à energia livre de Gibbs é considerada, pois o mínimo da energia livre de Gibbs (G) corresponde ao máximo da Entropia (S), ou seja, um aumento do número de micro configurações do estado macroscópico do sistema. Isto representa a desordem de tal sistema e uma maior dispersão de energia.

Logo, a minimização da taxa de produção de entropia poderia reduzir os custos do processo de produção pela melhor relação custo/benefício.

Pesquisas recentes têm encontrado um avanço significativo nos estudos referentes à minimização da geração de entropia (EGM) como estratégia de otimização cujo procedimento faz uso dos balanços de massa e energia associados ao balanço de entropia e outras funções termodinâmicas mostrando-se singularmente promissor como ferramenta de análise de processos.

Os resultados obtidos pela metodologia EGM têm contribuído significativamente nos procedimentos de otimização; no entanto, em sistemas com restrições esses resultados são de difícil implementação prática devido às modificações substanciais nas variáveis-chave, tais como o tempo de residência em sistemas reativos. Na maioria dos casos as modificações em tais sistemas se tornam inapropriadas do ponto de vista técnico e econômico. Assim, informações adicionais na estrutura dos modelos necessitam ser introduzidas a fim de se obter resultados que superem os até então alcançados.

Sabe-se que na análise e na otimização de sistemas com agitação mecânica, o trabalho adicionado pelo agitador vem sendo negligenciado, devido ao fato de que, na maioria dos casos se atribui ao sistema de agitação, apenas a função de promover a homogeneização do meio. Tal consideração pode interferir diretamente nos procedimentos analíticos para sistemas reativos e não reativos, pois não computar a energia fornecida pelo sistema de agitação acarretará em condições subótimas nos procedimentos de otimização ou, ainda, mudanças em parâmetros construtivos do sistema.

Considerar a energia fornecida pelo sistema de agitação permitirá aumentar o grau de liberdade dos sistemas, ampliando o número de variáveis manipuláveis que podem ser utilizadas nos procedimentos de otimização visando obter as melhores condições ótimas operacionais dos processos químicos.

Portanto, este trabalho diz respeito à análise do trabalho mecânico transferido pelo agitador (energia necessária para promover a agitação) quando aplicada a minimização da produção de entropia na otimização de sistemas reativos e não reativos.

Considerando que os agitadores convertem energia mecânica em energia cinética rotacional, é fundamental ter o conhecimento de como a geometria do

impulsor pode influenciar na análise da energia transferida do sistema de agitação para o processo, desde que a otimização dos processos possa ser mais efetiva.

Os processos químicos, especificamente aqueles que utilizam sistemas reativos e não reativos para transformação de matérias-primas em produtos de interesse, têm sido tradicionalmente otimizados a partir de diversas funções-objetivo, as quais podem estar relacionadas com materiais, energia ou, ainda, aspectos econômicos. Esses fatores são fundamentais na otimização dos processos químicos, de maneira que as ferramentas de otimização devem ser aplicadas durante as etapas de projeto e análise desses sistemas.

Os estudos apresentados nesta tese dizem respeito apenas à minimização da produção de entropia aplicada a sistemas reativos e não reativos, nos quais a energia fornecida pelo sistema de agitação, tem sido considerado no desenvolvimento matemático.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo geral

Determinar a influência do trabalho mecânico nas equações de balanço em processos reativos e não reativos com o objetivo de estabelecer a otimização de processos industriais mantendo-se as variáveis construtivas de tais sistemas.

1.2.2. Objetivos específicos

- Desenvolver a modelagem fenomenológica através dos balanços de massa, energia e entropia aplicados ao sistema reativo e ao sistema não reativo, incluindo o trabalho transferido pelo agitador;
 - Desenvolver a equação do trabalho com base na análise dimensional;
 - Simular os modelos desenvolvidos em ambiente MatLab;
 - Comparar os resultados obtidos com aqueles da análise clássica;
-

- Analisar as vantagens do uso do trabalho comparado com o tempo de residência em reatores do tipo *Continuous Stirred Tank Reactor* (CSTR).

1.3. ESTRUTURA DA TESE

O capítulo 1 desta tese se baseia na contextualização do atual cenário industrial e nos procedimentos de otimização utilizados na busca de processos mais eficientes, definição da justificativa e objetivos do trabalho.

As principais contribuições realizadas no que se refere à minimização da geração da entropia em processos químicos serão apresentadas e discutidas no capítulo 2.

Os modelos matemáticos desenvolvidos para os sistemas propostos serão descritos no capítulo 3, no qual poderão ser observadas as equações que representam a taxa de geração de entropia para os sistemas reativo e não reativo. Neste capítulo será apresentado o desenvolvimento da equação que representa o trabalho realizado pelo sistema de agitação, tal como a estruturação da equação de Maxwell-Boltzmann para avaliar a influência dos impelidores na distribuição de energia das partículas.

A aplicação das equações obtidas no capítulo 3 e os recursos necessários para otimização dos sistemas propostos serão descritos na metodologia (capítulo 4). Além disto, serão destacados, ainda, os recursos computacionais (softwares e hardwares) utilizados e a metodologia empregada para resolução das equações de balanço obtidas.

O capítulo 5 diz respeito aos resultados obtidos neste trabalho de tese, além de uma discussão sobre os gráficos gerados. A discussão apresentada está baseada em uma análise dos resultados obtidos comparando-os com os resultados obtidos quando desconsiderado o trabalho exercido pelo sistema de agitação.

As conclusões obtidas no capítulo 6 são apresentadas e discutidas destacando-se a contribuição científica desta tese.

Por fim, os apêndices e os anexos dessa tese apresenta os algoritmos utilizados na simulação e as considerações realizadas no desenvolvimento das equações de balanço para os sistemas propostos.

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta os referenciais teóricos utilizados para o desenvolvimento desta tese ressaltando que referido capítulo está dividido em três partes.

A primeira tratará da análise clássica de sistemas reativos, a segunda dos documentos básicos relativos à análise da segunda Lei da termodinâmica enquanto na terceira serão apresentados e discutidos os artigos publicados nos últimos anos, nos quais se utiliza a Minimização da Geração de Entropia (EGM) para otimização de processos químicos.

Com relação a utilização do trabalho fornecido pelo sistema de agitação nas equações de balanço nos procedimentos de otimização não foi possível observar trabalhos que pudessem servir como fundamento, garantindo assim, o ineditismo e a contribuição científica desta tese.

2.1. ANÁLISE CLÁSSICA

A análise clássica de sistemas reativo tem sido conduzida através da primeira Lei da termodinâmica em que os pontos operacionais podem ser determinados a partir da análise entre o calor gerado e calor removido conforme mostrado por Manzi et al. (2009) e Fogler (1999).

Conforme destacado por Fogler (1999) há diversas maneiras para determinar o ponto operacional ótimo utilizando o balanço molar e de energia, tais como análise gráfica, resolução de sistemas de equações não-lineares e técnicas numéricas.

A análise gráfica consiste no mapeamento das funções obtidas do balanço molar e de energia em estado estacionário, em que as curvas de calor gerado e removido são objetos de análise, na qual a interseção das curvas indica os pontos operacionais para o sistema reativo que satisfaz os balanços molar e de energia (FOGLER, 1999).

Além disso, o mapeamento das funções permite saber se há mais de uma interseção, ou seja, múltiplos estados estacionários que satisfazem os balanços. Ressalta-se que nem todos os pontos operacionais obtidos nestes casos são estáveis.

Manzi et al. (2009) utilizaram a análise clássica para determinar o ponto operacional em que foi possível observar que a temperatura de operação para reação do propileno glicol era de 313 K com uma conversão de 36,5 %, tais

resultados foram compatíveis com a literatura, sendo observado uma discrepância grande quando comparadas a análise clássica e a mínima produção de entropia.

2.2. ANÁLISE ENTRÓPICA

O conceito de entropia teve sua gênese a partir dos trabalhos realizados por Sadi Carnot, que tiveram continuidade com Clayperon, Kelvin e Clausius. O primeiro fez a representação gráfica do ciclo de Carnot, o segundo desenvolveu a ideia de uma escala de temperatura termodinâmica e Clausius teve o mérito de eliminar o triplo pressuposto da indestrutibilidade de calor, de determinar a expressão correta da eficiência do ciclo de Carnot e introduzir, na termodinâmica, o conceito de entropia (CHAMBADAL, 1963).

Desde que foi introduzida pela primeira vez por Clausius em meados do século XIX, a função denominada entropia foi recebida com certa desconfiança; entretanto, não só acabou ocupando lugar de destaque na termodinâmica como também, passou a ser aplicada a partir da metade do século XX em diversas áreas do conhecimento, tais como teoria da informação, economia e teoria da evolução.

Na origem deste movimento, se sobressaíram os trabalhos de Shannon (1948), que introduziu um conceito de entropia em teoria da informação e uma medida para quantificá-la, além dos trabalhos de Jaynes (1957) e Kullback (1959), que propuseram princípios de otimização da entropia segundo formulações distintas. Outros pesquisadores como Lorentz, Planck e Einstein, estiveram envolvidos na formulação de princípios físicos baseados nas leis da termodinâmica. Porém, a base para análise da geração de entropia foi desenvolvida a partir dos trabalhos realizados por Ilya Prigogine, o que contribuiu para o desenvolvimento da termodinâmica e de métodos de compreensão dos processos termodinâmicos irreversíveis.

Uma vez que a primeira lei da termodinâmica não estabelece restrição alguma acerca da direção do fluxo calor estabelecendo um balanço substancialmente completo de energia recaem, sobre a segunda lei, o estabelecimento das diretrizes e as condições da ocorrência e fluxo de calor. Desde que é uma propriedade de estado, a entropia fornece uma medida

quantitativa que descreve a tendência da energia fluir em determinada direção, bem como ser usada para a análise do estado de equilíbrio sendo, assim, a aplicação de uma metodologia que utiliza, em sua essência os balanços de massa e energia associados ao balanço de entropia pode ser considerada uma boa estratégia para a análise de processos.

A metodologia conhecida por “Minimização da Taxa de Geração de Entropia” consiste basicamente de um método analítico usando-se, para tanto, a modelagem e a otimização de funções termodinâmicas aplicadas a equipamentos ou sistemas reais. Segundo Bejan (1996), este método ganhou destaque na engenharia a partir de 1970, com notáveis aplicações na criogenia, operações de transferência de calor e conversão de energia solar, tendo experimentado um crescimento substancial durante os anos 1980 e 1990.

Em 1996, Bejan publicou um artigo intitulado “Entropy Generation Minimization: The new thermodynamics of finite-size devices and finite-time processes”. Neste artigo os modelos utilizados combinam os conceitos básicos da termodinâmica, transferência de calor e mecânica dos fluidos, sendo aplicados na otimização de equipamentos e processos industriais.

Kjelstrup et al. (1999) apresentaram um procedimento matemático para a determinação da distribuição da força motriz em um reator químico que tenha o mínimo de trabalho perdido para uma taxa de produção. Utilizando procedimentos baseados no princípio de “equipartition of forces” e na análise gráfica, os autores mapearam os pontos em que a distribuição das forças diretoras apresenta a mínima produção de entropia.

Johannessen et al. (2002) indicaram que a produção de entropia em um trocador de calor, é mínima quando a produção de entropia local é constante em todas as partes do sistema e em 2004 apresentaram uma maneira de minimizar a taxa de produção de entropia em reatores de fluxo do tipo PFR usando a teoria de controle ótimo.

Em 2003 Mahmud analisou o mecanismo de geração de entropia em configurações básicas encontradas na transferência de calor por convecção quando então foram estudados diversos problemas envolvendo a transferência de calor por convecção identificando, desta forma, a origem da produção de entropia e sua distribuição através dos fluxos de fluidos.

Nummedal et al. (2003) desenvolveram um método que minimiza a taxa de produção de entropia aplicada a um reator tubular para a produção de amônia. Com base neste método foi possível determinar as condições operacionais compatíveis com a mínima perda exergética, ou seja, a mínima taxa de produção total de entropia do sistema; entretanto, os resultados obtidos por este e pelos métodos anteriores, são tão complexos o que, certamente, tem dificultado e inviabilizado a aplicação prática das metodologias citadas.

2.3. ESTADO DA ARTE

A aplicação da minimização da geração de entropia (*Entropy Generation Minimization* - EGM) tem sido realizada com frequência na otimização de processos reativos, nos quais os resultados obtidos demonstram a importância de analisar e otimizar processos sob a ótica da mínima geração de entropia. Os principais trabalhos que fazem uso desta metodologia serão descritos a seguir.

Manzi e Carrazzoni (2008) estudaram um reator do tipo CSTR, ocorrendo uma reação irreversível, exotérmica e de primeira ordem. Utilizando as equações do balanço de massa, energia e entropia, os autores obtiveram uma equação que descreve a taxa de geração de entropia do sistema. Utilizando técnicas clássicas de otimização ($f'(x) = 0$), foi possível obter uma relação entre a temperatura de alimentação e a temperatura da reação podendo, assim, determinar a temperatura ótima de operação para a qual a taxa de produção de entropia do sistema é mínima e uma taxa alta de conversão pode ser obtida.

Em 2009 Manzi et al. aplicaram o método de minimização da taxa de produção de entropia à produção de propileno glicol, tendo-se constatado que uma mínima taxa de produção de entropia pode ser obtida para uma determinada relação entre as temperaturas de entrada e de reação considerando o tempo de residência no reator; desta forma, novas condições operacionais para o processo de produção do propileno glicol foram estabelecidas havendo aumento significativo na taxa de conversão da reação quando operado sob mínima produção de entropia. Ressalta-se que a máxima conversão para este sistema foi obtida para um tempo de residência no reator superior ao comparado com a literatura.

Levando em consideração os resultados obtidos na otimização de sistemas reativos via minimização da geração de entropia, Manzi et al. (2011), propuseram a utilização da metodologia para o desenvolvimento de sistemas de controle baseados na mínima geração de entropia. Os resultados obtidos pelos autores indicam que controladores projetados utilizando, em sua estrutura, o modelo entrópico apresentam desempenho superior quando comparado aos que empregam estratégias clássicas de controle feedback.

Bispo et al. (2011) aplicaram a metodologia EGM ao processo de transesterificação alcoólica em um CSTR com o objetivo de determinar as condições ótimas operacionais e o rendimento do processo. A minimização da geração de entropia possibilitou a determinação dos pontos ótimos globais do processo reativo aumentando a conversão do sistema de 51 % para 80 %.

Souza et al. (2012), aplicaram a EGM na análise entrópica de reações múltiplas e competitivas em um reator CSTR, em que os resultados obtidos pelos autores enfatizam a importância da aplicação desta metodologia a sistemas reativos, nos quais as condições operacionais ótimas encontradas resultam em altos índices de conversão favorecendo a produção do produto de interesse.

A equivalência entre mínima geração de entropia e a máxima conversão para um sistema reativo, foi apresentada por Bispo et al. (2013), em que a relação foi investigada levando-se em consideração as restrições operacionais para formulação adequada da função objetivo. Neste trabalho os autores buscaram determinar a distribuição de velocidade das partículas utilizando a distribuição de Maxwell-Boltzmann visando explicar o aumento da conversão quando utilizado a minimização da taxa de geração de entropia.

Os autores observaram que a máxima conversão do sistema reativo pode ser obtida quando as moléculas que compõem o sistema possuem aproximadamente a mesma energia, então o trabalho resultante da variação da energia de energia cinética dessas partículas corresponde à ligação química a ser quebrada.

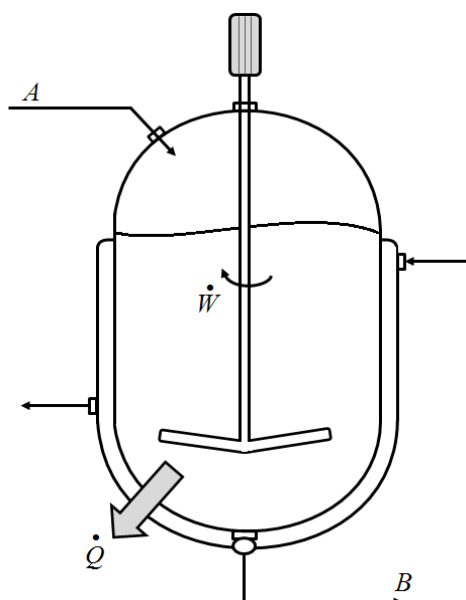
Em 2013 Gomes et al. aplicaram a metodologia EGM ao processo de cristalização do ácido monocloroacético (MCAA), sendo empregada com o objetivo de determinar as condições ótimas operacionais. Os resultados obtidos pelos autores indicam que, na prática, o processo atua sob a condição da mínima geração de entropia.

Capítulo 3

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os fundamentos teóricos tomados como base para o desenvolvimento desta tese, são apresentados neste capítulo visto que auxiliam na análise da influência do trabalho mecânico transferido pelo agitador nos procedimentos de otimização aplicada por meio de estudos de casos. Os processos são desenvolvidos em tanques agitados, conforme a Figura 3.1; neste contexto a análise termodinâmica tem sido aplicada através dos princípios da conservação de massa e energia, juntamente com outras funções termodinâmicas.

Figura 3.1 – Configuração básica de um tanque agitado.



As equações de balanço de energia têm sido desenvolvidas e aplicadas levando em consideração a taxa de calor removido (\dot{Q}), e o trabalho mecânico transferido pelo sistema de agitação (\dot{W}) para os sistemas reativos e não reativos em que se utilizam tanques agitados (Volume de controle utilizado nesta tese).

3.1. SISTEMA REATIVO

A análise do sistema reativo está baseada em um reator de mistura ideal do tipo “contínuos stirred tank reactor” (CSTR), indicado na Figura 3.1, ocorrendo uma reação exotérmica ($\Delta H < 0$), de primeira ordem, cujo o componente (A)

reage formando o produto (B) e o reator é refrigerado por uma solução refrigerante que circula através da jaqueta do reator.

3.1.1. Balanços de massa por componentes

Os balanços de massa por componentes são estabelecidos levando-se em consideração os fluxos de entrada e saída dos componentes que fazem parte do sistema e a cinética da reação; assim, os balanços diferenciais de massa para os componentes (A) e (B) podem ser escritos conforme as Equações (3.1) e (3.2), respectivamente:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{d(C_A V)}{dt} = F^e C_A^e - F_s C_A - rV \quad (3.1)$$

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{d(C_B V)}{dt} = -F_s C_B + rV \quad (3.2)$$

onde r representa a taxa de reação por unidade de volume, F^e a vazão volumétrica na alimentação, F_s a vazão volumétrica na saída do reator, C_A^e é a concentração molar do componente A na corrente de entrada, C_B representa a concentração do componente B na saída do reator e $n_{A;B}$ é o número de mols dos componentes A e B na mistura reagente.

3.1.2. Balanço entálpico

O balanço entálpico para o volume de controle (VC) está baseado na primeira Lei da Termodinâmica, em que:

$$dE_T = dQ \pm dW \quad (3.3)$$

onde E_T é o somatório das energias interna (U), cinética (E_k) e potencial (E_p).

Sendo assim, a Equação (3.3) pode ser reordenada,

$$d(U + E_k + E_p) = \pm dQ \pm dW \quad (3.4)$$

Assumindo que o (VC) não se move, o termo referente à variação de energia cinética pode ser desprezado e a Equação (3.4) pode ser expressa como:

$$d(U + E_p) = dQ \pm dW \quad (3.5)$$

Por definição a entalpia (H) pode ser dada por:

$$H = U + PV \quad (3.6)$$

Em que H , U e V são valores molares ou por unidade de massa.

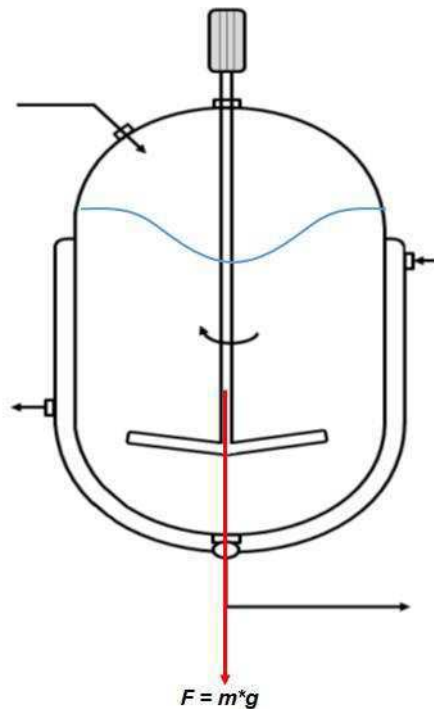
Sabendo-se que a pressão pode ser obtida a partir da expressão,

$$P = \frac{F}{A} \quad (3.7)$$

em que F é a força aplicada no centro de massa, conforme a Figura 3.2 e A corresponde a área da seção do tanque, tem-se:

$$P = \frac{mg}{A} \quad (3.8)$$

Figura 3.2 – Força aplicada no centro de massa em um tanque agitado.



Ou ainda,

$$P = \frac{mgh}{A * h} \quad (3.9)$$

Logo o produto o PV pode ser dado por:

$$PV = mgh = E_p \quad (3.10)$$

Sendo a energia potencial uma grandeza de estado associada à força de atração exercida por um campo gravitacional sobre a massa de um corpo (ou de um sistema), situada em um nível (h) em relação a um nível de referência, pode-se obter que o termo $d(U + E_p) = dH$, logo a Equação (3.5) pode ser reescrita para sistemas fechados, conforme a Equação (3.11).

$$dH = dQ \pm dW \quad (3.11)$$

Para o sistema em consideração o balanço entálpico pode ser expresso por:

$$\frac{dH^{(T)}}{dt} = \dot{H}_{entra}^{(Te)} - \dot{H}_{sai}^{(T)} - \dot{Q} + \dot{W} \quad (3.12)$$

onde \dot{H}_{entra} denota o fluxo entálpico total na alimentação do reator na temperatura de alimentação, \dot{H}_{sai} o fluxo entálpico na corrente de saída, \dot{Q} representa a taxa de calor removido do sistema e \dot{W} o trabalho mecânico adicionado ao sistema pelo agitador o qual pode ser obtida a partir de análise dimensional.

O dois primeiros termos do lado direito da Eq. (3.12) podem ser observados no Anexo A, desta tese.

Conforme indicado por Stephanopoulos (1984) e Bispo (2014) a Equação (3.12) não está na sua forma final e mais conveniente para aplicação neste trabalho; a fim de trazê-la para tal forma, faz-se necessário identificar as variáveis de estado apropriadas.

Sabe-se que a entalpia para sistemas líquidos é uma função da temperatura e composição do sistema, conforme a Eq. (3.13),

$$H = H(T, n_A, n_B) \quad (3.13)$$

em que n_A e n_B representa o número de moles das espécies A e B no CSTR.

Aplicando o conceito de diferencial total tem-se:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial H}{\partial n_A} \frac{dn_A}{dt} + \frac{\partial H}{\partial n_B} \frac{dn_B}{dt} \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \rho V c_p \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial H}{\partial n_i} = \tilde{H}_i \quad (3.16)$$

onde c_p é a calor específico da mistura reagente e \tilde{H}_i corresponde à entalpia parcial molar das espécies envolvidas.

Após substituir o balanço de massa por componentes descritos nas Equações (3.1) e (3.2) na Equação (3.14), tem-se:

$$\frac{dH}{dt} = \rho V c_p \frac{dT}{dt} + \tilde{H}_A (F^e C_A^e - F_s C_A - rV) + \tilde{H}_B (-F_s C_B + rV) \quad (3.17)$$

Substituindo dH/dt no balanço de energia total – Eq. (3.12) – algumas simplificações podem ser realizadas; conseqüentemente, a equação que representa o balanço de energia para o sistema reativo pode ser reescrita conforme a Equação abaixo:

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = F^e \rho^e c_{pi} (T^e - T) + (-\Delta H_r) rV - \dot{Q} + \dot{W} \quad (3.18)$$

onde T (temperatura) é a variável de estado que caracteriza a energia total do sistema.

3.1.3. Balanço entrópico

O balanço de entropia para o sistema reacional pode ser obtido de maneira similar ao balanço entálpico; ressalta-se contudo, que a entropia não pode ser conservada e o balanço de entropia pode ser escrito a partir da Equação (3.19):

$$\frac{dS^{(T)}}{dt} = \dot{S}_{entra}^{(Te)} - \dot{S}_{sai}^{(T)} - \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{\sigma} \quad (3.19)$$

em que os dois primeiros termos do lado direito desta equação podem ser observados no Anexo A.

Desde que a entropia é função da temperatura (T) e do número de moles (n) de cada espécie química presente no sistema, tem-se:

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{n_{A,B}} \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\partial S}{\partial n_A}\right)_{T,n_B} \frac{dn_A}{dt} + \left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,n_A} \frac{dn_B}{dt} \quad (3.20)$$

Igualando as Equações (3.19) e (3.20) algumas simplificações podem ser realizadas a fim de se obter a equação que descreve o comportamento da taxa de geração de entropia para o sistema, conforme a Eq. (3.21):

$$\dot{\sigma}_{Rea} = -F^e \rho^e \left(\sum c_{p_i} \right) \left[\frac{(T - T^e)}{T} + \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) \right] + rV \left(\frac{-\Delta G_r}{T} \right) + \frac{\dot{W}}{T} \quad (3.21)$$

As considerações realizadas para a aplicação da Eq. (3.21) ao sistema do propileno glicol, foram descritas por Bispo, 2013. De modo que, a equação acima pode ser reescrita por:

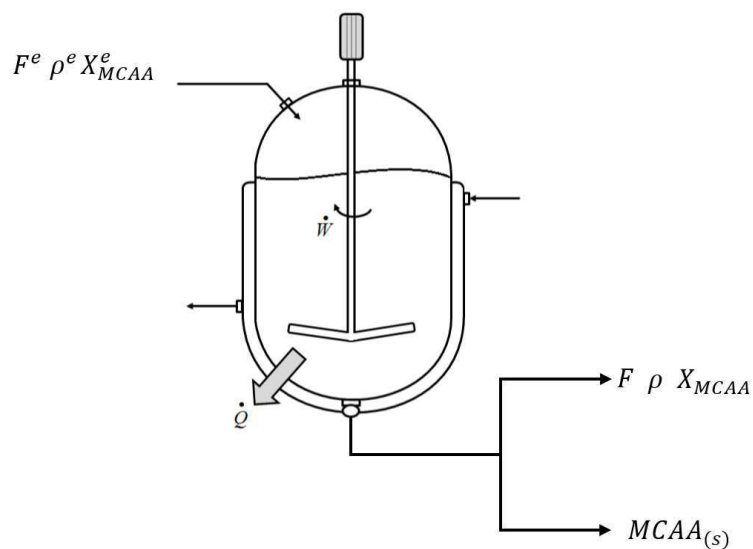
$$\dot{\sigma}_{Rea} = -F_{op}^e \left(\sum \Theta_i c_{p_i} \right) \left[\frac{(T - T^e)}{T} + \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) \right] + rV \left(\frac{-\Delta G_r}{T} \right) + \frac{\dot{W}}{T} \quad (3.22)$$

Em que Θ_i representa a razão entre os fluxos molares das espécies.

3.2. SISTEMA NÃO REATIVO

A análise do sistema não reativo tem sido aplicada ao sistema de cristalização do ácido monocloroacético (MCAA) descrito por Gomes (2012). A solução, que consiste basicamente 68% de MCAA em peso de ácido acético (AA) é alimentada ao cristalizador na temperatura de 310 K. A saída do cristalizador consiste de duas fases, conforme observado na Figura 3.3; a fase líquida consiste em uma solução de MCAA a aproximadamente 40% em peso e a fase sólida composta de cristais de MCAA.

Figura 3.3 – Configuração do sistema de cristalização do MCAA



3.2.1. Balanços de massa por componentes

O sistema é alimentado por uma solução composta apenas por ácido acético (AA) e ácido monocloroacético (MCAA), passíveis de ser estabelecidos de acordo com as Equações a seguir:

$$PM_{AA} \left(\frac{dn_{AA}}{dt} \right) = F^e \rho^e X_{AA}^e - F \rho X_{AA} \quad (3.23)$$

$$PM_{MCAA} \left(\frac{dn_{MCAA}}{dt} \right) = F^e \rho^e X_{MCAA}^e - F \rho X_{MCAA} - F^e \rho^e \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \quad (3.24)$$

O balanço de massa para o MCAA foi obtido por Gomes (2012) sendo a obtenção do terceiro termo do lado direito da Eq. (3.24) melhor compreendido no Anexo B.

3.2.2. Balanço entálpico

O balanço entálpico pode ser obtido levando-se em consideração a taxa de entalpia total na alimentação e também o fluxo total de saída, tem-se:

$$\frac{dH}{dt} = \dot{H}_e - \dot{H}_s - \dot{H}_{sMCAA(s)} - \dot{Q} + \dot{W} \quad (3.25)$$

onde \dot{H}_e representa a taxa de entalpia da corrente de alimentação, \dot{H}_s a taxa de entalpia da corrente de saída na fase líquida e $\dot{H}_{sMCAA(s)}$ o fluxo entálpico da corrente de saída na fase sólida.

Os três primeiros termos do lado direito da Eq. (3.25) foram obtidos por Gomes (2012), os quais são descritos no Anexo C; após a substituição desses termos o balanço global de entalpia do sistema de cristalização pode ser escrito conforme segue:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = & F^e \frac{\rho^e X_{MCAA}^e}{PM_{MCAA}} \tilde{H}_{MCAA} + F^e \frac{\rho^e X_{AA}^e}{PM_{AA}} \tilde{H}_{AA} + F^e \rho^e C_{pi} (T^e - T) \\ & - F \frac{\rho X_{MCAA}}{PM_{MCAA}} \tilde{H}_{MCAA} - F \frac{\rho X_{AA}}{PM_{AA}} \tilde{H}_{AA} \\ & - F^e \rho^e h_{MCAA(s)} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] - \dot{Q} + \dot{W} \end{aligned} \quad (3.26)$$

onde \tilde{H}_i representa a entalpia parcial molar do componente i , $h_{MCAA(s)}$ a entalpia específica do MCAA na corrente sólida.

Desde que a entalpia (H) é uma função da temperatura e do número de moles de cada componente presente no sistema, conforme a Eq. (3.13), a variação temporal de (H) para o sistema de cristalização do ácido monocloroacético pode ser dada por:

$$\frac{dH}{dt} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{n_i} \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\partial H}{\partial n_{MCAA}} \right)_{T, n_{AA}} \frac{dn_{MCAA}}{dt} + \left(\frac{\partial H}{\partial n_{AA}} \right)_{T, n_{MCAA}} \frac{dn_{AA}}{dt} \quad (3.27)$$

Sabendo que,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \rho V c_p \quad (3.28)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_{MCAA}}\right)_T = \tilde{H}_{MCAA} \quad (3.29)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_{AA}}\right)_T = \tilde{H}_{AA} \quad (3.30)$$

A introdução dessas relações e os balanços molares na Eq. (3.27) resultam em:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = \rho V c_p \frac{dT}{dt} + F^e \frac{\rho^e X_{MCAA}^e}{PM_{MCAA}} \tilde{H}_{MCAA} - F \frac{\rho X_{MCAA}}{PM_{MCAA}} \tilde{H}_{MCAA} \\ - \frac{F^e \rho^e}{PM_{MCA}} \tilde{H}_{MCAA} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \\ + F^e \frac{\rho^e X_{AA}^e}{PM_{AA}} \tilde{H}_{AA} - F \frac{\rho X_{AA}}{PM_{AA}} \tilde{H}_{AA} \end{aligned} \quad (3.31)$$

Igualando as Equações (3.26) e (3.31) resulta no balanço entálpico para o sistema de cristalização.

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = F^e \rho^e \left\{ \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \Delta H_c + C_{pi} (T^e - T) \right\} - \dot{Q} + \dot{W} \quad (3.32)$$

onde $V, X_i^e, X_i, T, \rho, c_p$ e ΔH_c denota o volume do cristizador, fração mássica na alimentação, fração mássica no licor-mãe, temperatura do cristizador, peso específico, calor específico e calor de cristalização, respectivamente.

A análise dimensional que estabeleceu o calor de cristalização ΔH_c pode ser observada no Anexo D, a qual foi desenvolvida por Gomes (2012).

3.2.3. Balanço entrópico

O balanço entrópico para o sistema não reativo pode ser obtido de modo semelhante ao balanço entálpico, portanto, temos:

$$\frac{dS}{dt} = \dot{S}_{T_e}^e - \dot{S}_T^{S(l)} - \dot{S}_T^{S_{MCAA(s)}} - \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{\sigma} \quad (3.33)$$

Derivados por Gomes (2012), os três primeiros termos do lado direito da Eq. (3.33) podem ser compreendidos observando-se o Anexo E; substituindo esses termos, a Eq. (3.33) pode ser reescrita conforme segue:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} = & F^e \frac{\rho^e X_{MCAA}^e}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA} + F^e \frac{\rho^e X_{AA}^e}{PM_{AA}} \tilde{S}_{AA} + F^e \rho^e C_{pi} \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) \\ & - F \frac{\rho X_{MCAA}}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA} - F \frac{\rho X_{AA}}{PM_{AA}} \tilde{S}_{AA} \\ & - F^e \rho^e S_{MCAA(s)} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] - \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{\sigma} \end{aligned} \quad (3.34)$$

onde \tilde{S}_i representa a entropia parcial molar do componente i , $S_{MCAA(s)}$ a entropia específica do MCAA na corrente sólida, $\frac{\dot{Q}}{T}$ representa a taxa de transferência de calor entre o sistema e a vizinhança e $\dot{\sigma}$ a taxa de geração de entropia para o sistema de cristalização.

Visto que a entropia é função da temperatura (T) e do número de moles (n) de cada espécie química no sistema e considerando a definição de diferencial total $S(T, n_{MCAA}, n_{AA})$, tem-se:

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{n_i} \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\partial S}{\partial n_{MCAA}} \right)_{T, n_{AA}} \frac{dn_{MCAA}}{dt} + \left(\frac{\partial S}{\partial n_{AA}} \right)_{T, n_{MCAA}} \frac{dn_{AA}}{dt} \quad (3.35)$$

Sabendo que,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{\rho V c_p}{T} \quad (3.36)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_{MCAA}}\right)_T = \tilde{S}_{MCAA} \quad (3.37)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_{AA}}\right)_T = \tilde{S}_{AA} \quad (3.38)$$

Introduzindo os balanços de massa do MCAA e AA na Eq. (3.35) resulta em:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} = \frac{\rho V c_p}{T} \frac{dT}{dt} + \\ \tilde{S}_{MCAA} \left[\frac{F^e \rho^e X_{MCAA}^e}{PM_{MCAA}} - \frac{F \rho X_{MCAA}}{PM_{MCAA}} - \frac{F^e \rho^e}{PM_{MCAA}} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \right] \\ + \tilde{S}_{AA} \left[\frac{F^e \rho^e X_{AA}^e}{PM_{AA}} - \frac{F \rho X_{AA}}{PM_{AA}} \right] \end{aligned} \quad (3.39)$$

Substituindo o balanço de energia Eq. (3.32) na Eq. (3.39), resulta em:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} = \frac{F^e \rho^e}{T} \left(\left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \Delta H_c + C_{pi}(T^e - T) \right) - \frac{\dot{Q}}{T} + \frac{\dot{W}}{T} \\ + F^e \frac{\rho^e X_{MCAA}^e}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA} - F \frac{\rho X_{MCAA}}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA} \\ - \frac{F^e \rho^e}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] + \frac{F^e \rho^e X_{AA}^e}{PM_{AA}} \tilde{S}_{AA} \\ - \frac{F \rho X_{AA}}{PM_{AA}} \tilde{S}_{AA} \end{aligned} \quad (3.40)$$

Igualando as Eq. (3.40) e (3.34), alguns termos poderão ser simplificados resultando na Equação que descreve o comportamento da taxa de geração de entropia para o sistema não reativo apresentado como estudo de caso, cujo o trabalho fornecido pelo sistema de cristalização tem sido considerado.

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} = F^e \rho^e \left(\left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \left(\frac{\Delta G_c}{T} \right) + C_{pi} \left(\frac{(T - T^e)}{T} + \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) \right) \right) \\ + \frac{\dot{W}}{T} \end{aligned} \quad (3.41)$$

3.3. SISTEMA DE AGITAÇÃO E OS PROCESSOS QUÍMICOS

De modo geral, os equipamentos que promovem a agitação são negligenciados nos projetos de uma planta ou processo devido, basicamente, ao pressuposto de que sua forma construtiva é aparentemente simples e de possuírem um custo relativamente baixo em relação aos demais equipamentos de uma planta. Além disto, tem sido considerado que os sistemas de agitação (agitadores) possuem, muitas vezes, apenas a função de promover a homogeneização do meio.

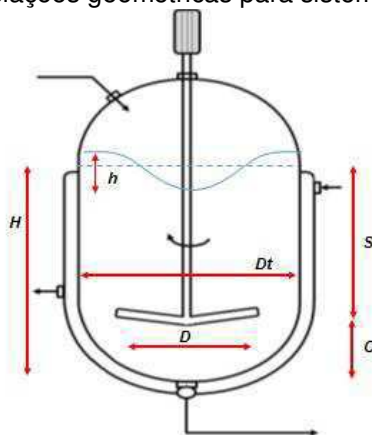
Os problemas decorrentes desta omissão podem ser percebidos a partir dos departamentos de engenharia de produção e industrial, constatando-se que a não conformidade da especificação do sistema de agitação pode gerar desperdício energético.

A seleção dos componentes básicos que compõem o sistema de agitação, pode ser realizada a partir dos cálculos de processos nos quais se determinam as características dos impelidores, a potência requerida e a rotação do eixo, desde que o melhor desempenho e o menor custo possível possam ser obtidos.

3.3.1. Relações geométricas

As características básicas de um sistema de agitação podem variar consideravelmente de acordo com o tipo de processo; contudo, algumas condições geométricas costumam ser mantidas para diversas aplicações, conforme a Figura 3.4.

Figura 3.4 – Relações geométricas para sistemas de agitação.



Em geral, o fundo dos tanques agitados possui certa conicidade não plana, para evitar regiões em que a corrente de fluido não possa penetrar (zonas mortas). Além disso, costuma-se adotar que a altura de líquido (H) é aproximadamente igual ao diâmetro do tanque (MCCABE, 1993). Com base nessas características as seguintes relações podem ser descritas para o sistema de agitação:

$$\frac{D}{Dt} = \frac{1}{3} \quad (3.42)$$

Em que D representa o diâmetro do impelidor e Dt o diâmetro total do vaso.

$$\frac{H}{Dt} = 1 \quad (3.43)$$

3.3.2. Influência do trabalho mecânico

A descrição de sistemas e equipamentos e suas relações, podem ser obtidas através de análise dimensional, na qual o sistema pode ser descrito sem o conhecimento explícito das leis que o regem, sendo possível descrevê-lo a partir das variáveis relevantes e suas representações dimensionais.

As expressões clássicas para o trabalho de agitação têm sido desenvolvidas por meio de análise dimensional com base no método de Rayleigh & Buckingham, que levam em consideração todas as variáveis dimensionais aplicadas ao reator e ao sistema de agitação (ZLOKARNIK, 1991).

A potência consumida em um tanque agitado depende de vários parâmetros, tais como a velocidade de rotação e as propriedades dos fluidos, conforme a Eq. (3.44):

$$\dot{W}_e = \Psi(D, \rho, \nu, n) \quad (3.44)$$

onde D , ρ e μ denotam o diâmetro do impelidor, densidade, viscosidade do líquido e n representa a velocidade de rotação do impelidor, as quais possuem como unidades básicas: massa (M), Comprimento (L) e tempo (t) (ZLOKARNIK, 1991). Por meio da análise dimensional é possível obter a relação, em pode ser

desconsiderado fatores de forma para obter os números adimensionais conforme segue.

Assim, a matriz dimensional pode ser escrita por:

	ρ	D	n	\dot{W}_e	ν
M	1	0	0	1	0
L	-3	1	0	2	2
t	0	0	-1	-3	-1

A resolução dessa matriz, permite obter os números adimensionais, desta forma para solucioná-la se faz necessário utilizar a técnica de escalonamento de matriz transformando-a em uma matriz identidade em que todos os elementos da diagonal principal é igual a 1 e os demais elementos são nulos, obtendo assim a matriz dimensional escalonada:

	ρ	D	n	\dot{W}_e	ν
M	1	0	0	1	0
L	0	1	0	5	2
t	0	0	1	3	1

De acordo com a matriz dimensional, os seguintes números adimensionais que caracterizam a potência de um agitador podem ser obtidos:

$$\pi_1 = \frac{P}{\rho \cdot D^5 \cdot n^3} \quad (3.45)$$

$$\pi_2 = \frac{\nu}{D^2 \cdot n} \quad (3.46)$$

Logo, a potência do agitador pode ser representada como função dos números adimensionais π_1 e π_2 em que $\pi_1 =$ Número de Newton (Ne) e $\pi_2 =$ Inverso do número de Reynolds (Re^{-1}).

O primeiro grupo adimensional, representa a relação para o número de Newton:

$$N_e = \frac{\dot{W}}{\rho \cdot n^3 \cdot D^5} \quad (3.47)$$

O número de Newton, também conhecido por número de potência N_p é análogo a um coeficiente de atrito ou um coeficiente de arraste. É proporcional à razão da força de arraste atuando em uma unidade de área do impelidor e o estresse por inércia, ou seja, a dinâmica e o fluxo associado com o movimento do fluido no seu interior (MCCABE, 1993).

O segundo grupo adimensional, $\frac{\nu}{D^2 \cdot n}$, é o inverso do número de Reynolds (N_{Re});

Assim, o trabalho transferido ou potência consumida pelo sistema de agitação resulta em:

$$\dot{W} = N_e \rho n^3 D^5 \quad (3.48)$$

A equação que representa a potência do sistema de agitação pode ser escrita levando em consideração as propriedades físicas dos fluidos, tais como a viscosidade. Sendo assim, temos:

$$\dot{W} = N_e N_{Re} \mu n^2 D^3 \quad (3.49)$$

onde μ representa a viscosidade dinâmica.

Ou ainda,

$$\dot{W} = N_e N_{Re} \nu n^2 D^3 \rho \quad (3.50)$$

Em que, $\nu = \mu / \rho$ indica a viscosidade cinemática.

Sabe-se que a viscosidade dos líquidos é função da temperatura e existem várias equações empíricas que descrevem o efeito da temperatura sobre a viscosidade dos líquidos puros, que podem ser aplicadas neste caso.

A equação de Andrade, utilizada neste estudo, é uma forma particular da equação de Arrhenius, descrita por:

$$\ln \nu = A + \frac{B}{T} \quad (3.51)$$

em que A e B são constantes

3.4. DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL-BOLTZMANN

A distribuição de Maxwell-Boltzmann possui ampla variedade de aplicações na física clássica, química e engenharia; nas reações químicas a distribuição de Maxwell-Boltzmann tem sido utilizada para descrever a distribuição de velocidade das partículas e, diante disto, como as reações químicas ocorrem.

O conceito da distribuição de Maxwell-Boltzmann está associado à distribuição de velocidade de partículas em determinado sistema; inicialmente, a distribuição de Maxwell-Boltzmann foi aplicada apenas a sistemas gasosos; no entanto, este conceito pode ser ampliado a outros sistemas sem perdas significativas, conforme pode ser observado na literatura (ROWLINSON, 2005; BISPO, 2014).

A distribuição Maxwell-Boltzmann é uma função de distribuição de velocidade v de moléculas com massa m em um gás a temperatura absoluta T ; matematicamente, a distribuição pode ser descrita por:

$$f(T, m, v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi K_b T} \right)^{3/2} e^{\left(\frac{-mv^2}{2K_b T} \right)} v^2 \quad (3.52)$$

onde v representa a velocidade de partículas, T a temperatura de operação, K_b a constante de Boltzmann e m a massa da partícula.

Nesta tese à aplicação da distribuição de Maxwell-Boltzmann foi conduzida a um sistema reativo em que a massa e a velocidade das partículas não podem ser consideradas individualizadas.

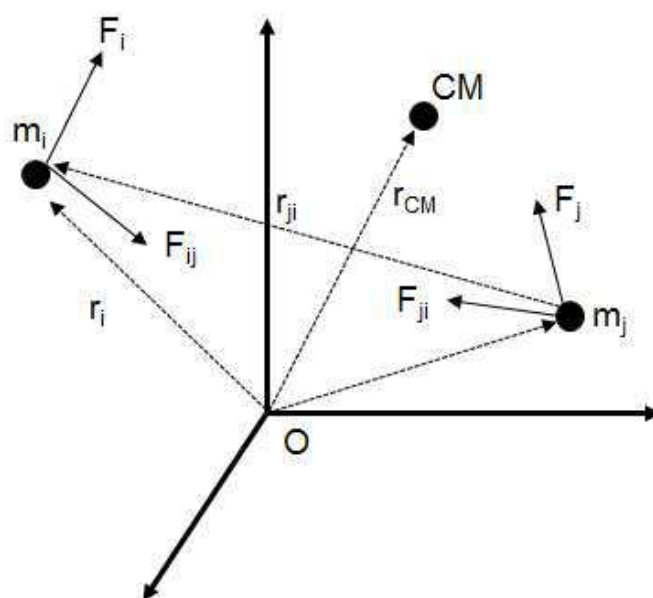
Assim, um caso particular da análise de Maxwell-Boltzmann pode ser aplicada quando considerada uma redução no sistema de partículas utilizando os conceitos estabelecidos pela física clássica. Tais conceitos podem ser melhor observados no tópico subsequente.

3.5. CINÉTICA DE SISTEMAS PARTICULADOS

A dinâmica de um sistema de partículas pode ser estudada a partir de um conjunto de forças atuantes, conforme a Figura 3.5; tais forças podem ser classificadas em:

- Forças Internas (\vec{F}_{ij}) – Ocorrem devido à interação entre as partículas m_i e m_j , as quais se encontram em equilíbrio; ou seja, $\vec{F}_{ij} + \vec{F}_{ji} = 0$.
- Forças Externas $\vec{F}_{(i)}$ – São forças cuja origem ou causa é exterior ao sistema de partículas aplicadas sobre a partícula m_i .

Figura 3.5 – Equilíbrio de um sistema de partículas e o centro de massa de um sistema discreto.



A partir da 2ª Lei de Newton aplicada à partícula i do sistema de partículas e de acordo com a Figura 3.5, pode-se obter a equação de equilíbrio dinâmico desse sistema, a qual pode ser dada por:

$$\sum_{i=1}^n \vec{F}_i = \sum_{i=1}^n m_i \cdot \vec{a}_i \quad (3.53)$$

A equação (3.53) pode ser reescrita considerando-se o centro de massa do sistema de partículas discreto, em que o centro de massa do sistema é o ponto CM, passível de ser definido por um vetor posição \vec{r}_{CM} :

$$\vec{r}_{CM} = (x_{CM}, y_{CM}, z_{CM}) = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \cdot \vec{r}_i}{\sum_{i=1}^n m_i} = \frac{1}{M} \cdot m_i \cdot \vec{r}_i \quad (3.54)$$

ou, ainda,

$$M \cdot \vec{r}_{CM} = \sum_{i=1}^n m_i \cdot \vec{r}_i \quad (3.55)$$

Considerando a posição relativa do centro de massa, tem-se:

$$x_{CM} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \cdot \vec{x}_i}{M} \quad (3.56)$$

$$y_{CM} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \cdot \vec{y}_i}{M} \quad (3.57)$$

$$z_{CM} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \cdot \vec{z}_i}{M} \quad (3.58)$$

A Eq. (3.55) pode ser derivada com relação ao tempo para obter:

$$\frac{d}{dt}(M \cdot \vec{r}_{CM}) = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^n m_i \cdot \vec{r}_i \quad (3.59)$$

$$\left(M \cdot \frac{d\vec{r}_{CM}}{dt} \right) = \sum_{i=1}^n m_i \cdot \vec{v}_i \quad (3.60)$$

Derivando a Eq. (3.60) é possível obter:

$$\frac{d}{dt} \left(M \cdot \frac{d\vec{r}_{CM}}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^n m_i \cdot \vec{v}_i \right) \quad (3.61)$$

$$M \cdot \frac{d^2\vec{r}_{CM}}{dt^2} = \left(\sum_{i=1}^n m_i \cdot \frac{d\vec{v}_i}{dt} \right) \rightarrow M \cdot \vec{a}_{CM} = \sum_{i=1}^n m_i \cdot \vec{a}_i \quad (3.62)$$

Substituindo a Eq. (3.53) na Eq. (3.62), pode ser obtida a Eq. (3.63) que define o movimento do centro de massa (CM) de um sistema de partículas.

$$\vec{F} = M \cdot \vec{a}_i \quad (3.63)$$

As considerações relativas à distribuição de Maxwell-Boltzmann adotadas nesta tese para descrever o comportamento da partícula têm, como fundamento base, o teorema do centro de massa, de modo que o conceito apresentado neste teorema permite aplicar as leis da mecânica quando se supõe o sistema de partículas com massa concentrada em um único ponto (Centro de massa) ou seja, a redução do sistema de partículas.

3.5.1. Energia cinética em um sistema de partículas

A partir do teorema do centro de massa é possível descrever, de maneira similar, a energia cinética de um sistema com (n) partículas ou seja, a energia que compõe o sistema é a soma das energias cinéticas de todas as partículas, logo:

$$E_k = \sum_{i=1}^n E_k^i = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (3.64)$$

onde a velocidade v_i da i -ésima partícula pode ser decomposta na velocidade de translação v_{CM} do centro de massa (CM) mais a sua velocidade v'_i em relação ao centro de massa.

$$v_i = v_{CM} + v'_i \quad (3.65)$$

Substituindo a Equação (3.65) na Eq. (3.64) obtemos:

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i |v_{CM} + v'_i|^2 \quad (3.66)$$

ou ainda,

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i (v_{CM} + v'_i)(v_{CM} + v'_i) \quad (3.67)$$

A avaliação da equação acima permite obter,

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i v_{CM}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i v_i'^2 + v_{CM} \cdot \frac{d(\sum_{i=1}^n m_i r'_i)}{dt} \quad (3.68)$$

O último termo da Equação (3.68) é nulo, logo é possível obter o teorema de decomposição de energia cinética:

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n M v_{CM}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i v_i'^2 \quad (3.69)$$

onde M corresponde a massa total do sistema.

Analisando a equação acima pode-se observar que o primeiro termo do lado direito diz respeito a energia cinética de translação do sistema. O segundo termo é a energia cinética do movimento interno do sistema, relativo ao centro de massa, a qual pode ser considerada como energia interna do sistema.

Levando em consideração a formulação apresentada neste capítulo, serão apresentadas, no capítulo 4 desta tese, as considerações realizadas a fim de determinar a contribuição do trabalho mecânico nas equações de balanço.

Capítulo 4

4. METODOLOGIA

A metodologia desenvolvida foi baseada na termodinâmica de processos irreversíveis, visto que permite o desenvolvimento de equações que governam a taxa de geração de entropia de sistemas reativos e não reativos, conforme as informações contidas na literatura; nesta tese tal abordagem conceitual tem sido aplicada ao processo de produção do propileno glicol e cristalização do ácido monocloroacético (MCAA) como função de suas variáveis básicas, a fim de avaliar a influência do sistema de agitação e estabelecer as condições operacionais ótimas para esses processos.

4.1. SISTEMA REATIVO

O balanço de energia para o sistema reativo do propileno glicol, pode ser escrito por:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-\tilde{F}_{op}^e (\sum \theta_i c_{pi})}{\rho V c_p} (T - T^e) + \frac{(-\Delta H_r) r V}{\rho V c_p} - \frac{\dot{Q}}{\rho V c_p} + \frac{\dot{W}}{\rho V c_p} \quad (4.1)$$

em que θ_i representa a razão entre os fluxos molares das espécies.

Conforme referido por Manzi et al. (2009), para estar sob a mínima taxa de produção de entropia, o sistema reativo analisado deve operar isotermicamente, ou seja, $T^e = T$; assim, e com base nos autores, tem-se que $dT/dt = 0$ e $T^e = T$; logo, a Equação (4.1) pode ser reescrita como:

$$rV = \frac{\dot{Q} - \dot{W}}{(-\Delta H_r)} \quad (4.2)$$

O balanço de massa para o sistema reativo pode ser escrito conforme a Eq. (4.3):

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{F^e}{V} (C_A^e - C_A) - r \quad (4.3)$$

Dado que a conversão pode ser escrita como sendo,

$$X = \frac{C_A^e - C_A}{C_A^e} \quad (4.4)$$

Substituindo as Eq. (4.2) e Eq. (4.4) a Equação (4.3) pode ser reescrita como segue:

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{F^e}{V} (C_A^e X) - \left[\frac{\dot{Q} - \dot{W}}{V(-\Delta H_r)} \right] \quad (4.5)$$

Sabendo que $\tau = V/F^e$ e ainda,

$$\frac{dC_A}{dt} = -C_A^e \frac{dX}{dt} \quad (4.6)$$

A Equação (4.5) pode ser reescrita como sendo:

$$-C_A^e \frac{dX}{dt} = \frac{1}{\tau} (C_A^e X) - \left[\frac{\dot{Q} - \dot{W}}{V(-\Delta H_r)} \right] \quad (4.7)$$

Logo, a conversão para o sistema reativo pode ser dada conforme Equação abaixo:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{1}{\tau} X + \left[\frac{\dot{Q} - \dot{W}}{\tilde{F}_A^e \tau (-\Delta H_r)} \right] \quad (4.8)$$

A equação acima foi utilizada na simulação para descrever o comportamento dinâmico da conversão para o sistema de produção do propileno glicol, quando considerado o sistema de agitação.

4.1.1. Especificações do sistema de agitação

A determinação das especificações do sistema de agitação foi realizada segundo McCabe (1993) considerando que o volume do reator utilizado na produção do propileno glicol é de 1,135 m³ (FOGLER, 1999).

Sabendo que:

$$V = A_b H \quad (4.9)$$

onde A_b representa a área da base e H a altura de líquido.

Com o objetivo de determinar o diâmetro do reator (D_t) considerou-se que a altura de líquido pode ser considerada igual à do diâmetro total; assim tem-se,

$$D_t = \sqrt[3]{\frac{4*V}{\pi}} \cong 1,130 \text{ m} \quad (4.10)$$

Para a mistura de sistemas líquidos a relação típica entre o diâmetro total e o diâmetro do impelidor pode ser dada por:

$$0,25 < \frac{D}{D_t} < 0,50 \left(\frac{D}{D_t} = \frac{1}{3} \right) \quad (4.11)$$

Desta forma, o diâmetro mínimo para o impelidor deve ser 0,380 m.

Os dados utilizados para simulação do sistema reativo foram obtidos na literatura (Fogler, 1999; Bispo, 2014) e podem ser observados na Tabela 1:

Tabela 1 – Condições operacionais para o CSTR aplicadas ao processo de produção do propileno glicol.

Variáveis ou Parâmetros	Valores		Variáveis ou Parâmetros	Valores	
F^e	2,567	L/s	c_{pop}	146,54	J/mol.K
τ	442,44	s	c_{pw}	75,36	J/mol.K
τ_{EGM}	5842,44	s	c_{ppg}	192,59	J/mol.K
C_{po}	2,12	mol/L	c_{pm}	81,64	J/mol.K
V	1.135,36	L	k_0	$47,11 \times 10^8$	s^{-1}
T^e	296,9	K	E	75,320	J/mol
T_{opt}^e	324,6	K	R	8,314	J/mol.K
T_r	298	K	U	567,83	J/s.m ² .K
T^c	302,8	K	A	3,716	m ²
θ_w	18,65	-	$A_{\tau_{EGM}}$	35,7	m ²
θ_m	1,67	-	$\Delta H_{R_r}(298K)$	-84,589,11	J/mol
ρ	958	Kg/m ³	$\Delta G_{R_r}(298K)$	-68,274,08	J/mol
N_e	1,75	-	n		rev/s
			D	0,380	m

Fonte – BISPO, 2013.

4.2. SISTEMA NÃO REATIVO

De acordo com Gomes (2012), o sistema de cristalização do MCAA pode ser constituído sem perda de generalidade, por uma solução que alimenta o cristalizador contendo 68 % de MCAA e 32 % de AA, desconsiderando-se a presença dos ácidos dicloroacético e tricloroacético. As razões pelas quais as concentrações são assim especificadas têm, como base, a qualidade do processo reativo onde se tenta limitar principalmente a formação do ácido dicloroacético, subproduto de difícil remoção e de elevado custo. A saída do cristalizador é dividida em duas correntes: a primeira é composta pelo licor-mãe, a segunda, constituída apenas por cristais de MCAA. Os dados utilizados na simulação estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições operacionais para a cristalização do MCAA.

Variáveis ou Parâmetros	Valores	Variáveis ou Parâmetros	Valores
F^e	10 L/s	c_p	1,52 J/g.K
T^e	306,15 K	\dot{Q}	610 J/s
X_{MCAA}^e	0,68	ΔH_c	-11,58 J/g
ρ^e	1,58 g/L	PM_{MCAA}	94,5 g/mol
ρ	1,37 g/L	N_e	3,5
V	100 L	D	2,44 m

Fonte – GOMES, 2013.

O diagrama de equilíbrio sólido-líquido obtido de forma experimental mostrado no Anexo – E, foi fornecido por Montecatini Edison S.p.A e tem sido levado em consideração no intuito de se obter a concentração de MCAA no licor-mãe; desde que a concentração no licor mãe é uma função da temperatura do cristalizador, tal concentração pode ser obtida a partir das seguintes equações, extraídas do diagrama mencionado.

$$X_{MCAA}(T) = 0,0097 * (T) + 0,4064 \quad -4^{\circ}\text{C} < T \leq 62^{\circ}\text{C} \quad (4.12)$$

$$X_{MCAA}(T) = -0,0184 * (T) + 0,3228 \quad 17^{\circ}\text{C} \geq T > -4^{\circ}\text{C} \quad (4.13)$$

onde T corresponde à temperatura do cristalizador dada em °C.

4.3. DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL-BOLTZMANN

A distribuição de velocidade de Maxwell-Boltzmann, indicada na (3.52), foi utilizada neste trabalho com o intuito de avaliar a influência do trabalho mecânico no aumento da conversão do sistema reativo; para tal foram realizadas algumas considerações a respeito da análise da distribuição de Maxwell-Boltzmann, tais como:

- A massa utilizada na distribuição de Maxwell-Boltzmann pode ser determinada, sem perdas de generalidade, a partir da seguinte relação:

$$m = \rho \tau F^e \quad (4.14)$$

onde ρ é a massa específica, τ corresponde ao tempo de residência proposto por Fogler (1999) e F^e a vazão volumétrica na alimentação.

Tal consideração pode ser empregada quando utilizado o teorema do centro de massa, que permite utilizar as leis da mecânica quando se supõe o sistema de partículas com a massa concentrada em um único ponto, o centro de massa (CM).

Ressalta-se que o movimento relacionado ao centro de massa caracteriza o sistema de partículas numa perspectiva global, ou seja, no conjunto de partículas que compõe o sistema, desconsiderando, a priori, o movimento e a interação das partículas no seu aspecto local.

Além disto, sabe-se que em um sistema reativo o rompimento nas ligações químicas dar-se-á através da transformação da energia cinética das moléculas em trabalho de quebra das ligações, então:

$$W_f = \frac{mv^2}{2} \quad (4.15)$$

Considerando o trabalho fornecido pelo sistema de agitação, sinalizado na Equação (3.48), pode ser possível determinar a influência do agitador na velocidade das partículas utilizando-se a seguinte relação:

$$v^2 = \frac{2 n^3 D^5 N_e}{F^e \tau} \quad (4.16)$$

onde v é a velocidade das partículas, n representa a velocidade do impelidor, D o diâmetro do impelidor e N_e é o número de Newton.

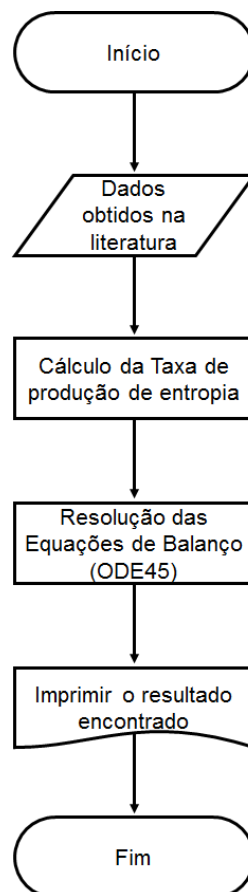
4.4. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Como instrumento fundamental para a análise de processos, a simulação tem contribuído para a análise do comportamento de sistemas nos estados estacionários e dinâmicos e na definição de estratégias para aumentar e otimizar o rendimento do processo, com custo reduzido.

Aplicadas aos sistemas descritos no capítulo 3, as simulações foram conduzidas em ambiente MatLab® cujo algoritmo utilizado pode ser representado graficamente, através da Figura 4.1.

Os pseudocódigos implementados nas simulações dos sistemas propostos poderão ser observados nos apêndices desta tese.

Figura 4.1 – Fluxograma do algoritmo utilizado nas simulações



Capítulo 5

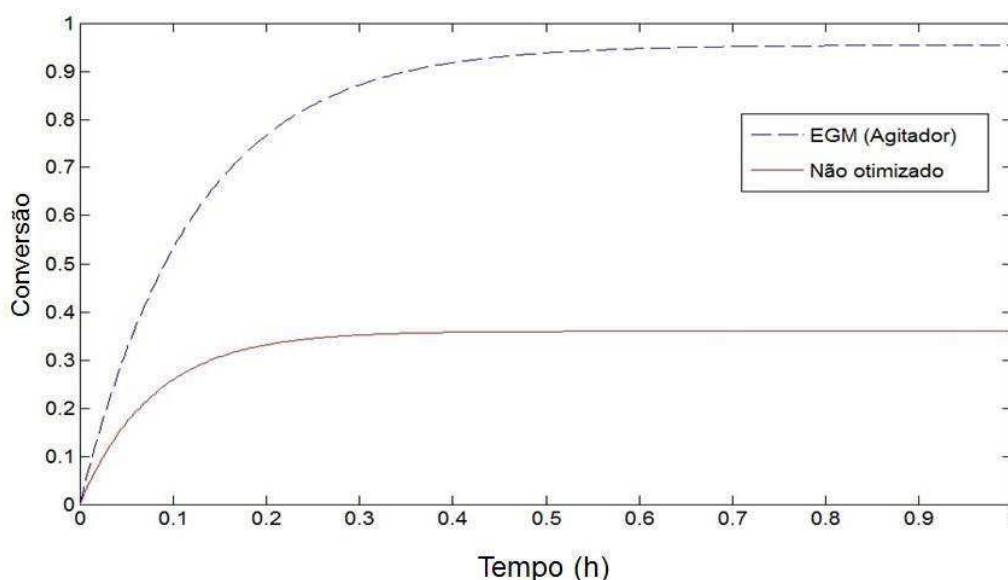
5. RESULTADOS

A importância do trabalho fornecido pelo sistema de agitação foi avaliada, levando-se em consideração os sistemas reativo e o não reativo, descritos no capítulo 4. Os modelos obtidos foram simulados em ambiente MatLab® e os resultados obtidos foram comparados com os fornecidos pela literatura recente.

5.1. SISTEMA REATIVO

A partir da análise do sistema reativo é possível verificar a influência do trabalho transferido pelo agitador e o aumento da conversão quando comparado com o sistema originalmente proposto pela literatura (FOGLER, 1999). A Figura 5.1 ilustra a conversão do sistema de produção do propileno glicol quando considerado o tempo de residência ($\tau = 442,44 \text{ s}$) proposto pela literatura.

Figura 5.1 – Conversão para o sistema reativo com tempo de residência proposto pela literatura.



De acordo com Manzi et al. (2009), o sistema *não otimizado* possui apenas um ponto operacional cuja temperatura de reação é $T = 313 \text{ K}$, e resulta em uma conversão de aproximadamente 36,5 %.

A utilização da metodologia conhecida por minimização da geração de entropia permitiu obter resultados significativos para o sistema proposto; considerando-se o mesmo tempo de residência e uma temperatura ótima de

operação de 324,6 K a conversão foi de aproximadamente 95 %; este resultado só foi possível ser obtido levando em consideração o sistema de agitação no balanço de energia; caso contrário, o sistema originalmente proposto não poderia operar sob mínima produção de entropia.

Resultado similar foi obtido por Manzi et al. (2009), em que os autores observaram que a taxa de geração de entropia ($\dot{\sigma}$), pode ser considerada como função de duas variáveis; o tempo de residência (τ), (parâmetro construtivo) e a variável de estado temperatura (T). Caso em que o procedimento de otimização para o sistema reativo pode ser considerado como:

$$\min \dot{\sigma} = f(T, \tau)$$

Sujeito a: $T \leq 324,6 K$

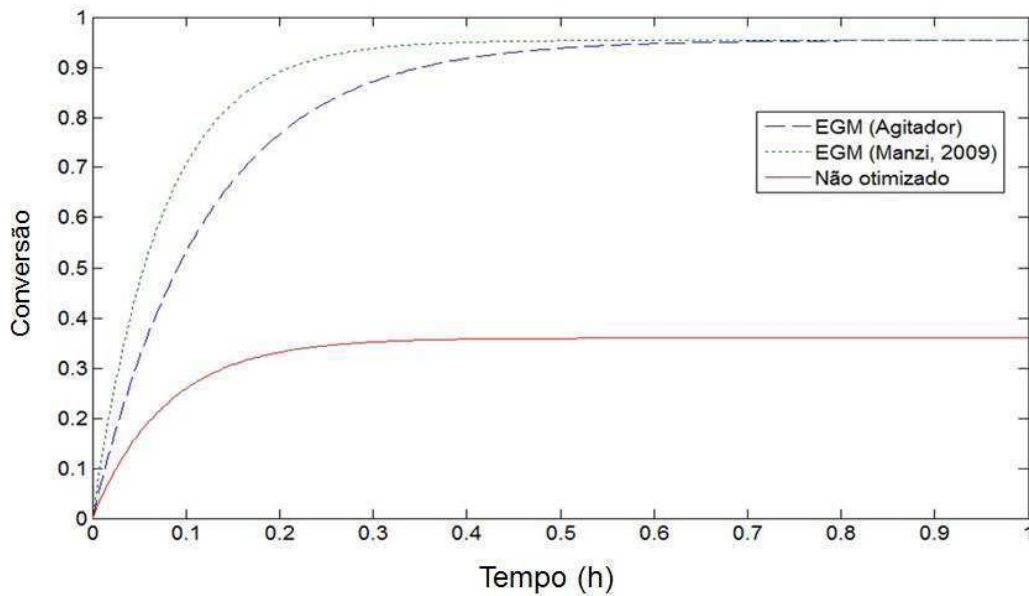
Considerando que uma boa estratégia seria manter a maior temperatura possível, $T = 324,6 K$, o problema de otimização passa a ser considerado um problema com apenas uma variável $\dot{\sigma} = f(\tau)$. Utilizando estratégias clássicas de otimização (primeira derivada da função igual a zero), novas condições operacionais foram obtidas para o sistema reativo resultando em uma conversão de aproximadamente 95 % (MANZI et al., 2009).

Os resultados obtidos foram reproduzidos e podem ser observados na Figura 5.2; para o sistema não otimizado, a conversão obtida não é apenas de aproximadamente 36,5 %, mas se refere ao sistema originalmente proposto pela literatura, no qual o trabalho realizado pelo agitador não foi considerado.

Quando considerado o sistema otimizado pela metodologia proposta por Manzi et al. (2009), obtêm-se uma máxima conversão para um tempo de residência no reator de aproximadamente ($\tau = 5842,44 s$), ou seja, para um tempo de residência muito maior que no sistema original.

Os resultados obtidos pela EGM podem, contudo, ser gerados quando o trabalho de agitação é levado em consideração sendo mantido o tempo de residência originalmente proposto pela literatura ($\tau = 442,44 s$), em que pode ser observada uma máxima conversão para o sistema reativo, conforme verificado na curva tracejada (azul), Figura 5.2.

Figura 5.2 – Conversão para o sistema reativo.



Visando confirmar o ponto operacional ótimo para o sistema reativo do propileno glicol, a Eq. (3.22) pode ser derivada com relação a T , para obter a seguinte equação:

$$\begin{aligned}
 T^e = T + \frac{\tau k_o}{\sum \Theta_i c_{pi}} & \left\{ \frac{\left(\frac{E}{R}\right) e^{(-E/RT)}}{\left[1 + \tau k_o e^{(-E/RT)}\right]^2} \left(-\frac{\Delta \tilde{G}}{T_R} + \frac{\Delta \tilde{H}_R}{T_R}\right) \right. \\
 & \left. + \Delta H_R \left[\frac{e^{(-E/RT)}}{\left[1 + \tau k_o e^{(-E/RT)}\right]} - \frac{\left(\frac{E}{R}\right) e^{(-E/RT)}}{T \left[1 + \tau k_o e^{(-E/RT)}\right]^2} \right] \right\} \\
 & - \frac{C e^{(A+\frac{B}{T})} \left(\frac{B}{T} + 1\right)}{T^2} \quad (5.1)
 \end{aligned}$$

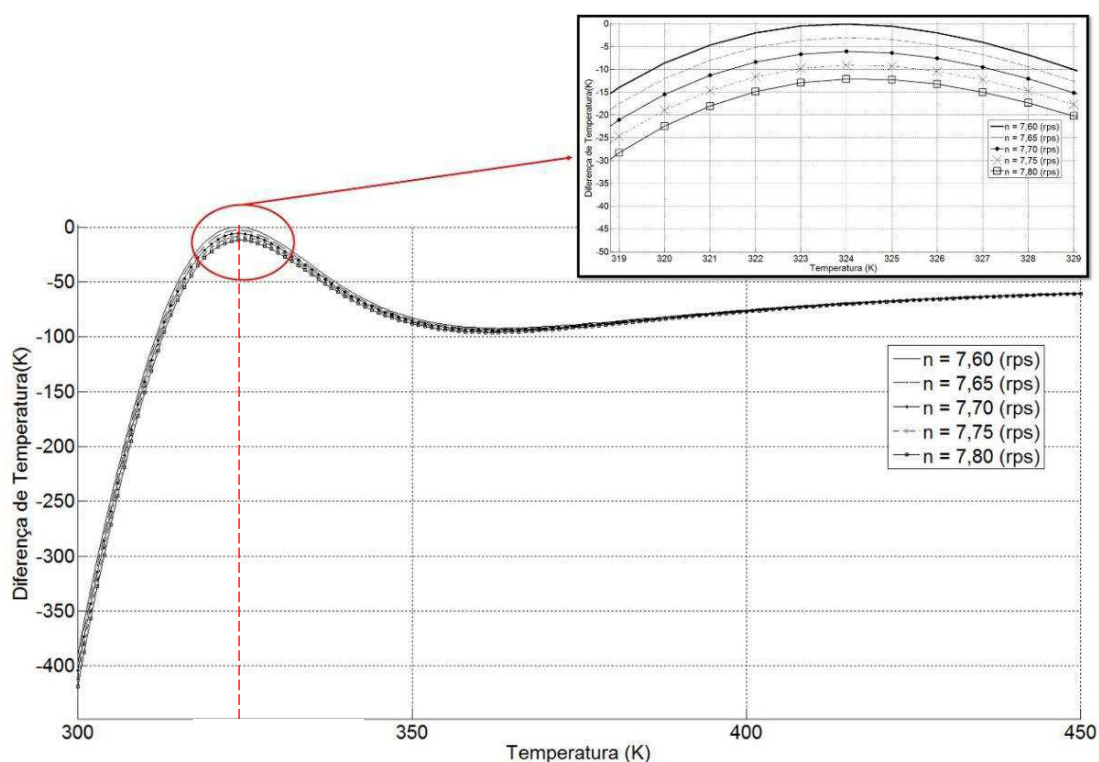
O último termo da equação acima representa o trabalho fornecido pelo sistema de agitação, indicado na Eq. (3.50) e levando em consideração que a viscosidade é uma função da temperatura conforme mostrado na equação de Andrade, Eq. (3.51), em que os termos A e B podem ser obtidos na literatura.

A análise gráfica da Eq. (5.1) permitiu obter a temperatura ótima de operação ($T = 324,6 \text{ K}$) para o sistema do propileno glicol quando considerado o trabalho fornecido pelo sistema de agitação.

Conforme indicado por Bispo (2013) o ponto operacional ótimo satisfaz a restrição operacional, em que $T = 324,8 K$, operando isotermicamente, ou seja, $T^e = T = 324,6 K$.

Assim, a condição ótima dar-se-á quando a diferença entre as temperaturas de entrada e saída for igual a zero ($T^e - T$) = 0. Neste ponto a temperatura obtida pela análise gráfica da Figura 5.3 foi de aproximadamente 324 K, ou seja, a mesma temperatura obtida por Bispo (2013).

Figura 5.3 – Diferença da temperatura ($T^e - T$) em função da temperatura para o sistema reativo.



Com base nos resultados obtidos, o ponto operacional ótimo obtido por Bispo (2013) pode ser reproduzido mantendo o tempo de residência proposto pela literatura, ressaltando-se que essas condições foram geradas levando em consideração o trabalho fornecido pelo sistema de agitação no balanço de energia.

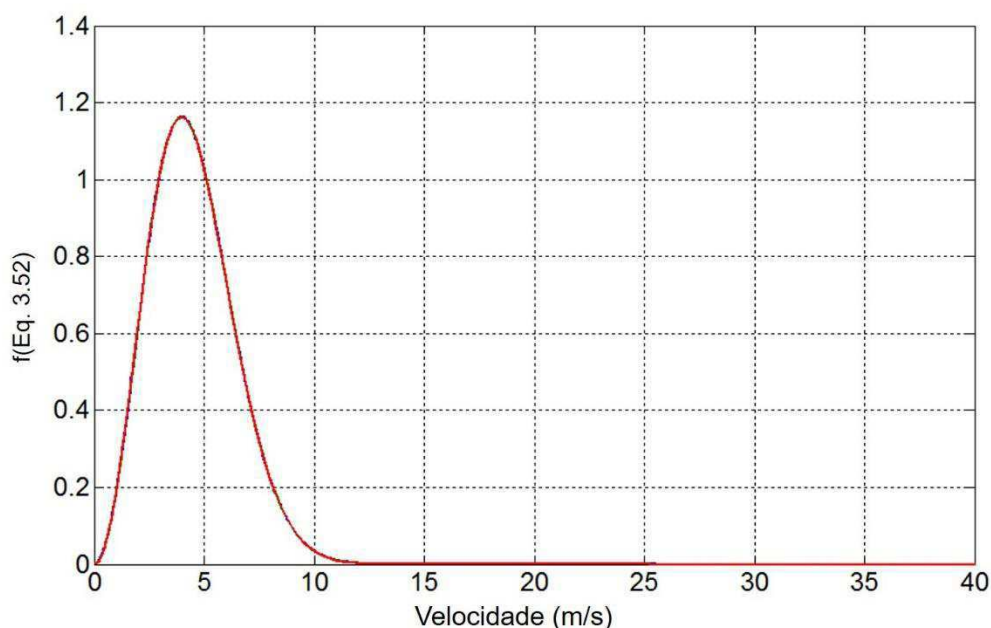
A análise do sistema reativo tem sido realizada considerando-se a distribuição de velocidade das partículas, conforme a distribuição de Maxwell-Boltzmann. De acordo com Bispo (2014), tal análise consiste em determinar a

distribuição de velocidade das partículas envolvidas na reação para condições operacionais específicas.

Quando considerados as condições ótimas operacionais determinadas pela mínima geração de entropia (EGM), a temperatura assume o valor de 324,6 K e o tempo de residência é $\tau = 442,44$ s, a análise da distribuição de Maxwell-Boltzmann tem sido empregada para determinar a influência do sistema de agitação no aumento da conversão do sistema, conforme a Figura 5.4.

A distribuição de velocidades das moléculas presentes no sistema reativo pode ser observada na Figura 5.4, na qual a variação da energia cinética necessária para promover a ruptura das ligações, pode ser associada ao trabalho de quebra das ligações. O trabalho de agitação contribui para a distribuição de velocidades das partículas sendo possível observar que uma máxima conversão química pode ser obtida quando a distribuição de energia apresenta uma dispersão reduzida, ou seja, haverá melhor qualidade de colisão entre as partículas envolvidas na reação, haja vista que essas moléculas apresentam velocidades próximas.

Figura 5.4 – Distribuição de velocidade de partículas.

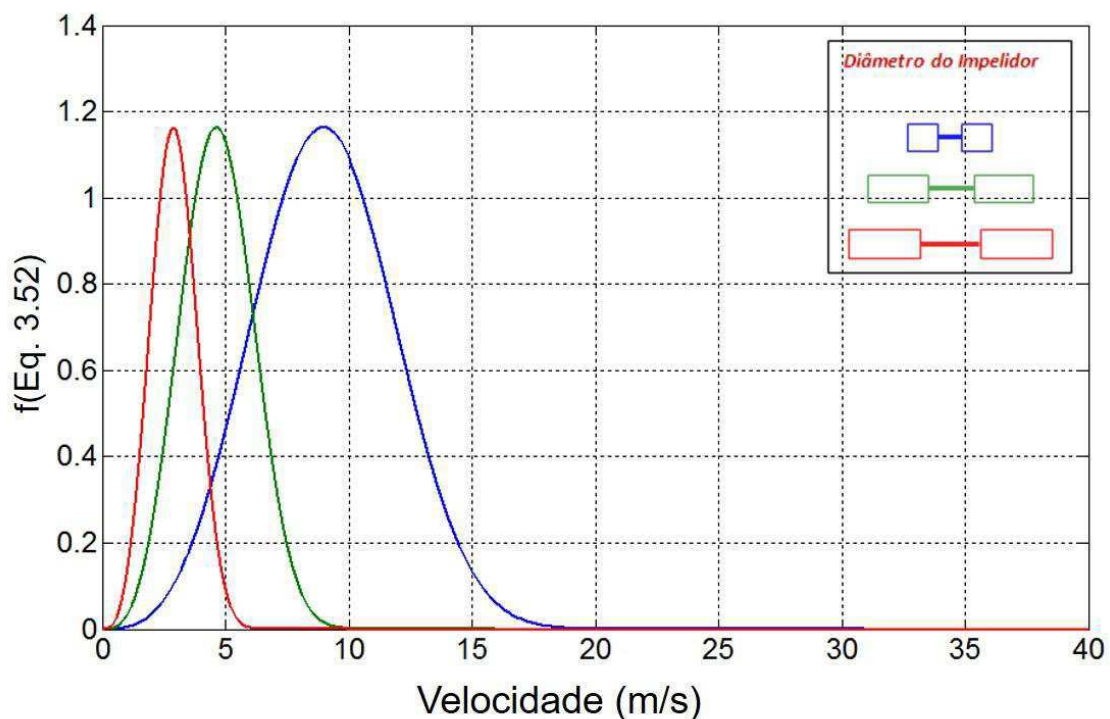


Considerando que as partículas que fazem parte do sistema reativo apresentam velocidades muito próximas, a distribuição de Maxwell-Boltzmann

pode ser empregada com o objetivo de avaliar a influência do diâmetro do impelidor na dispersão das partículas no meio.

Na Figura 5.5 a distribuição de velocidade das partículas tem sido obtida para os diâmetros especificados no capítulo 4, sendo possível observar que o aumento no diâmetro do impelidor implicará na redução da dispersão na distribuição de energia, de modo que o trabalho necessário para quebra das ligações químicas possui valores próximos resultando em um aumento na conversão, mantendo-se o tempo de residência originalmente por Fogler (1999). Além disso, pode-se afirmar que haverá uma uniformidade maior na distribuição de partículas (sistema perfeitamente agitado) quando o diâmetro do impelidor se aproximar do valor máximo permissível para o reator.

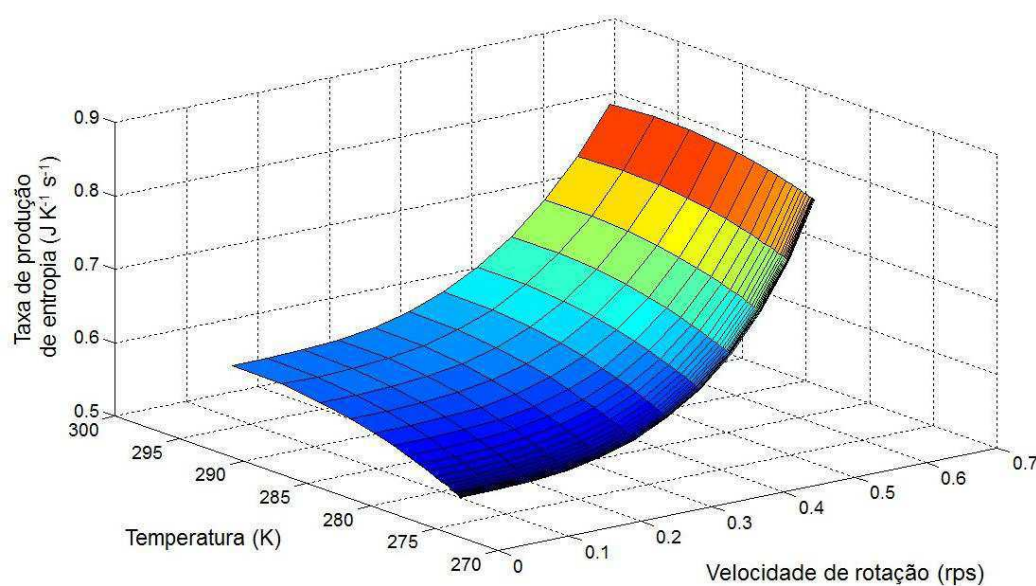
Figura 5.5 – Análise de Maxwell-Boltzmann para o sistema reativo considerando-se a dimensão do impelidor.



5.2. SISTEMA NÃO REATIVO

Resultados significantes foram obtidos para o sistema de cristalização do MCAA quando o trabalho realizado pelo sistema de agitação é considerado na análise deste processo. A influência do sistema de agitação na taxa de produção de entropia do processo de cristalização do ácido monocloroacético pode ser observado na Figura 5.6, na qual o aumento da velocidade de rotação resulta em um aumento na taxa de geração de entropia, a despeito da temperatura do sistema.

Figura 5.6 – Comportamento da taxa de geração de entropia em relação à velocidade de rotação.

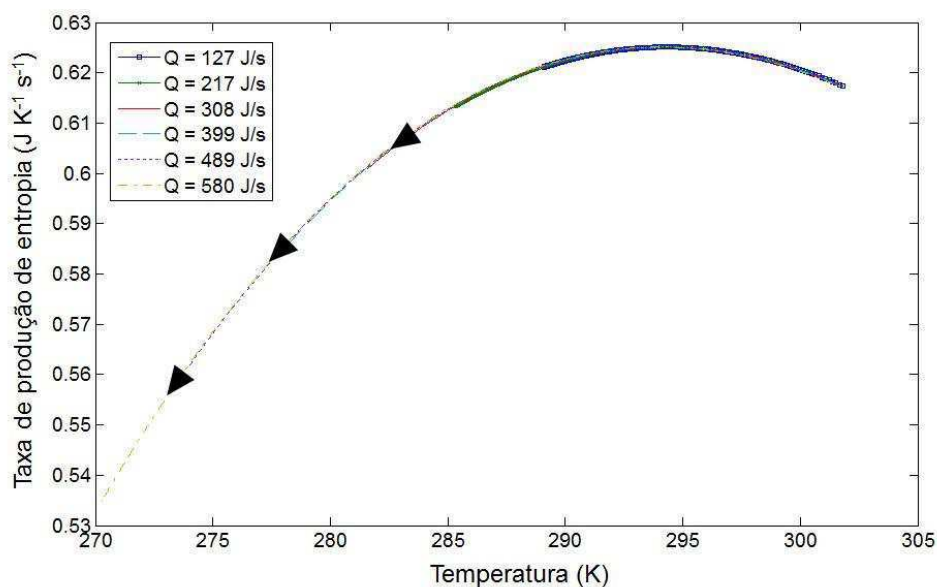


Sendo assim, o aumento da velocidade de rotação do sistema de agitação provoca um aumento significativo da taxa de geração de entropia do sistema de cristalização do MCAA; tal comportamento poderá causar impacto significativo nos projetos de refrigeração para sistemas de cristalização.

Conforme Gomes et al. (2013) a redução na taxa de geração de entropia está associada com a redução na temperatura do cristalizador, segundo a predição do comportamento termodinâmico sendo possível observar que a taxa de geração de entropia atinge o seu valor mínimo quando a temperatura do sistema é de aproximadamente 270 K, conforme pode ser observado na Figura

5.7, em que as setas pretas indicam a direção do processo de cristalização do MCAA; tais resultados foram obtidos desconsiderando-se o sistema de agitação no balanço energético.

Figura 5.7 – Comportamento da taxa de geração de entropia sem agitador.



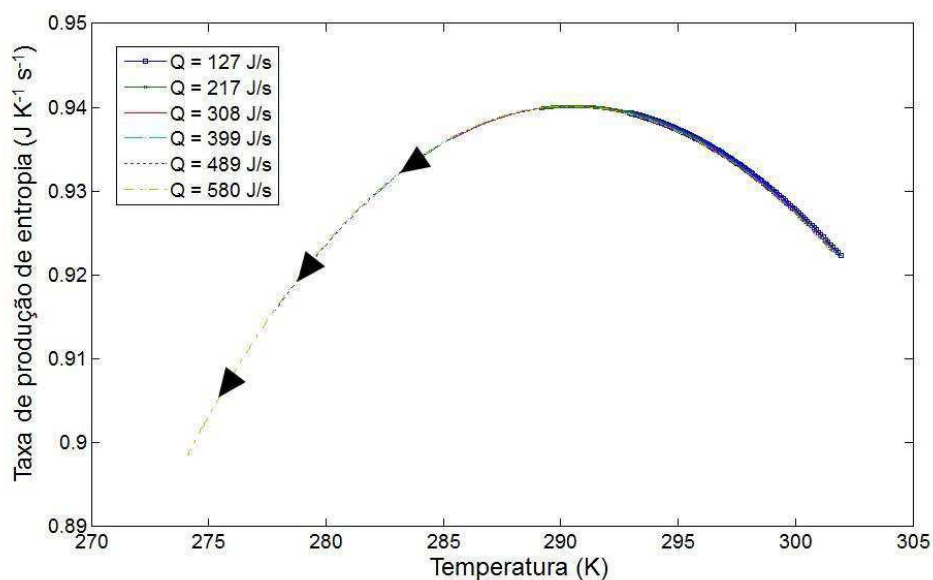
Ressalta-se que, neste caso, o ponto de mínima entropia não poderá ser aplicado do ponto de vista operacional, pois a taxa de geração de entropia alcança um valor mínimo quando a composição da solução contida no cristalizador é igual à composição no ponto eutético.

Operar neste ponto se tornaria inviável, de vez que este representa a temperatura em que as misturas sólidas de MCAA e AA estão sendo fundidas ou, ainda, temperatura na qual as misturas desses componentes são completamente sólidas; desta forma, é imprescindível manter a temperatura em uma faixa de segurança haja vista a possibilidade de ocorrência de perturbações no sistema de controle de temperatura.

Quando considerado o sistema de agitação tem sido possível observar que a taxa de geração de entropia aumenta quando comparada à análise realizada por Gomes, 2013, isto é, quando não considerado o agitador.

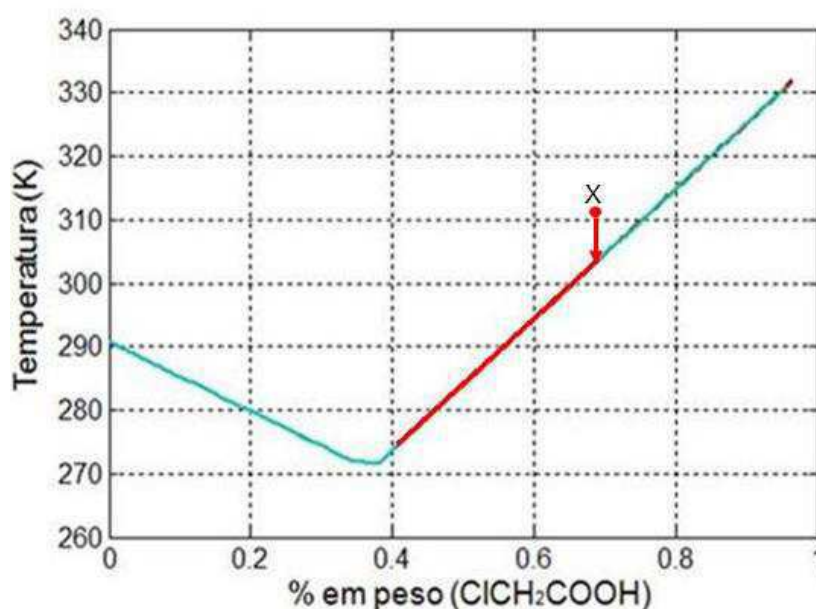
Considerando a velocidade de rotação de 0,6 rps e mantendo a mesma taxa de remoção de calor, é possível observar que a taxa de produção de entropia atinge seu valor mínimo quando a temperatura do processo é de aproximadamente 274 K, conforme pode ser observado na Figura 5.8.

Figura 5.8 – Comportamento da taxa de geração de entropia com agitador $n=0,6$ rps.



De acordo com Gomes et al. (2013), as condições ótimas operacionais quando o processo está sob a mínima produção de entropia são encontradas quando a temperatura do sistema é 273 K; este ponto operacional decorre das restrições impostas quando considerado o diagrama de equilíbrio sólido-líquido, mostrado na Figura 5.9 para o sistema binário ácido monocloroacético/ácido acético.

Figura 5.9 – Diagrama de equilíbrio sólido-líquido.



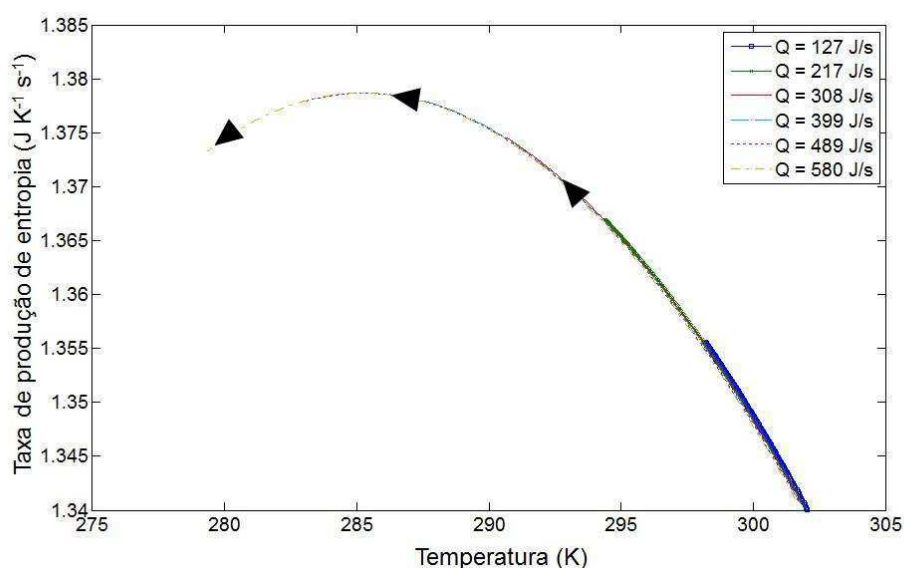
Fonte: Gomes, 2013.

O diagrama de equilíbrio sólido-líquido apresenta a saturação para as concentrações de MCAA cuja análise do diagrama em lide permite determinar os pontos de operação deste sistema. Em cujo processo a corrente de entrada é composta por uma solução de 68 % de MCAA, a qual se encontra a uma temperatura de 310 K. À medida que o calor é removido do sistema a solução é resfriada e atinge o ponto de saturação quando a temperatura é de aproximadamente 306 K, em que os primeiros cristais de MCAA são formados reduzindo a concentração de MCAA na solução remanescente (GOMES, 2013).

O processo de remoção de calor é mantido até que a concentração de MCAA no licor-mãe seja de 40 %, o que corresponde à temperatura ótima de operação de 273 K e o produto resultante da cristalização é enviado à centrífuga com o objetivo de separar os cristais do licor-mãe.

Quando considerada uma velocidade de rotação superior a 0,7 (rev/s) torna-se evidente que a taxa de calor removido do sistema é insuficiente para conduzir o sistema de cristalização ao ponto operacional ótimo, conforme pode ser observado na Figura 5.10. Neste caso em particular, a temperatura atingida foi de aproximadamente 280 K, ou seja, seria necessário alterar o sistema de resfriamento (remover uma quantidade maior de calor) para conduzir o sistema de cristalização ao ponto ótimo de operação ressaltado por Gomes (2013).

Figura 5.10 – Comportamento da taxa de geração de entropia com agitador $n = 0,8$ rps.



Logo, quando considerada a agitação, a taxa de calor removido do sistema é insuficiente para atingir a temperatura operacional do sistema de cristalização do MCAA.

Quando analisada a taxa de produção de entropia indicada nas Figuras (5.7, 5.8 e 5.10) observa-se (em termos quantitativos) um acréscimo considerável na produção de entropia.

Os cristais são sólidos, em que suas partículas constituintes podem ser átomos, moléculas ou íons, estão dispostas em matrizes ordenadas tridimensionais chamadas retículos espaciais. Operar o cristalizador em altas rotações implicará em um aumento da desordem do sistema decorrente da quebra dos cristais formados.

Assim, vale salientar que, para sistemas não reativos, a análise da mínima produção de entropia pode ser empregada na determinação das condições ótimas operacionais para os quais o sistema de agitação deve ser considerado na análise e na otimização destes sistemas.

Com base nos resultados obtidos pode-se observar a influência do sistema de agitação na análise e na otimização de sistemas reativos e não reativos visto que o sistema de agitação, além de homogeneizar o meio, fornece energia para esses processos; tal energia poderá ser utilizada com o objetivo de melhorar a eficiência dos sistemas reativos e não reativos, minimizando assim os custos com etapas posteriores de purificação dos produtos de interesse.

Capítulo 6

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1. CONCLUSÕES PARA O SISTEMA REATIVO

O sistema reativo utilizado como estudo de caso diz respeito à produção do propileno glicol, em que a aplicação da metodologia (EGM) permitiu obter as condições ótimas operacionais para este processo. Tais resultados evidenciaram a importância em considerar o trabalho fornecido pelo sistema de agitação nas equações de balanço; caso contrário, sob a ótica da mínima geração de entropia a otimização do sistema reativo implicará em um aumento considerável no tempo de residência do reator.

A distribuição de Maxwell-Boltzmann foi utilizada nesta tese com o objetivo de mostrar a influência do sistema de agitação dos reatores e sua relação com o aumento da conversão do sistema reativo. Com base nesta análise foi possível concluir que o incremento da energia fornecida pelo sistema de agitação nos procedimentos de otimização torna-se fundamental para promover um aumento significativo na conversão do sistema reativo.

Várias condições operacionais foram apresentadas e analisadas, especialmente a condição onde há aumento no diâmetro do impelidor; para tal condição a distribuição de Maxwell-Boltzmann indica que o aumento do diâmetro do impelidor reduz a dispersão das velocidades das moléculas indicando que haverá uma distribuição melhor de velocidade de partículas.

Quando considerado a energia fornecida pelo sistema de agitação foi possível determinar o ponto operacional ótimo, $T = 324,6 K$, mantendo o tempo de residência proposto pela literatura, $\tau = 442,44 s$, sendo possível obter a conversão máxima para a produção do propileno glicol.

6.2. CONCLUSÕES PARA O SISTEMA NÃO REATIVO

Um modelo para a taxa de produção de entropia aplicado ao processo de cristalização do ácido monocloroacético foi desenvolvido a partir dos balanços de massa, entalpia e entropia levando em consideração o diagrama de equilíbrio sólido-líquido. Salienta-se também, o uso da análise dimensional como instrumento capital no estabelecimento de relações essenciais visando à

determinação da equação da potência para o sistema de agitação, revelando-se fundamental nas equações de balanços.

O procedimento conhecido como minimização da taxa de geração de entropia foi empregado a fim de obter as condições ótimas do processo. Tal análise revelou que as condições operacionais empregadas na prática industrial indicam que o processo opera em um valor mínimo de entropia. Quando considerado o sistema de agitação ocorrerá um aumento significativo na taxa de produção de entropia de modo que o sistema de resfriamento deverá ser reavaliado a fim de conduzir o sistema ao ponto ótimo operacional.

De acordo com os resultados obtidos a introdução da energia no sistema na forma de trabalho realizado pelo sistema de agitação deve ser considerada sempre que possível. Tal consideração é importante pelo menos para procedimentos de otimização de modo que negligenciá-los significa gerar resultados subótimos ou difíceis de serem aplicados a sistemas reais.

A metodologia (EGM) empregada na análise e na otimização de sistemas requer um baixo esforço computacional e os mais baixos custos de implementação e operação, tornando-a uma ferramenta promissora com referência à sua aplicação industrial.

6.3. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A metodologia conhecida como minimização da taxa de produção de entropia tem produzido resultados significativos no âmbito da otimização de processos químicos, nos quais o incremento do trabalho fornecido pelo sistema de agitação no balanço de energia permitiu potencializar a implementação desta metodologia.

Assim, novas oportunidades de trabalho e pesquisas utilizando a Mínima Geração de Entropia com o trabalho fornecido pelo sistema de agitação poderão ser consideradas:

- Utilizar a Fluidodinâmica computacional (CFD) para avaliar a influência do sistema de agitação no comportamento das partículas no sistema otimizado pela minimização da taxa de geração de entropia;

- Aplicar a minimização da taxa de geração de entropia a reatores semibatelada com reações na fase gasosa;
- Aplicar a minimização da taxa de geração de entropia em planta-piloto a fim de comparar os resultados obtidos com a simulação;
- Avaliar a influência da viscosidade na minimização da taxa de geração de entropia de sistemas reativos quando considerado o trabalho fornecido pelo sistema de agitação;
- Realizar análise econômica da otimização de processos químicos com base na minimização da taxa de geração de entropia e comparar com as técnicas de otimização baseadas na minimização da energia livre de Gibbs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14 724. **Informação e documentação — Trabalhos acadêmicos — Apresentação.** Rio de Janeiro: ABNT, 2011.

BAUMAN, R.P. **Introdução ao equilíbrio termodinâmico.** Ed. Edgard Blücher, 140 p. São Paulo, 1972.

BEJAN, A., Entropy generation minimization: **The new thermodynamics of finite-size devices and finite-time processes**, J. Appl. Phys., v. 79, n. 3, p. 1191 – 1218, February 1996.

BISPO, H. **Minimização da taxa de geração de entropia em sistemas reativos: aplicações e análise.** Abril/2014. Tese – Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande – PB.

BISPO, H.; SILVA, N.; MANZI J. **Análise entrópica de um sistema reativo de transesterificação.** VI CBTermo. 2011.

CHAMBADAL, P. **Evolution et applications du concept d'entropie.** Ed. DUNOD, 220 p. Paris, 1963.

DOW CHEMICAL CORPORATE. **Monochloroacetic Acid Technical Guide.** United States. 1997.

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

GOMES, T. N. **Minimização entrópica aplicada à cristalização do ácido monochloroacético.** Abril/2012. Dissertação – Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande – PB.

-
- GOMES, T. N., BISPO, H., SILVA, N., MANZI, J. **Analysis of the monochloroacetic acid crystallization process by entropy modelling.** Chemical Engineering Transactions. Vol. 32, p. 2071-2076. 2013.
- JAYNES. E.T. **Information Theory and Statistical Mechanics.** The physical review. Vol. 106. N° 15. May 15, 1957.
- 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.
- 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, Ind. Eng. Chem. Res., v. 38, p. 3046 - 3050, 1999.
- KOENIG, G. LOHMAR, E., RUPPRICH, N.. **Chloroacetic acids.** In: **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry.** Vol. A6, Weinheim, 1991. p. 1–5.
- KULLBACK. S. **A teoria da informação e estatísticas.** John Wiley and Sons, New York, (1959).
- MAHMUD, S. FRASER, R. A. **The second law analysis in fundamental convective heat transfer problems.** International Journal of Thermal Sciences 42 p.177–186, (2003).
- MANZI, J., CARRAZZONI, Ed. **Analysis and Optimization of a CSTR by Direct Entropy Minimization.** Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 4, N°3, pp. 194-199, 2008.
- MANZI, J., VIANNA, R., BISPO, H. **Direct entropy minimization applied to the production of propylene glycol.** Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, V.48. N°1. pp 470-475, 2009.
-

MCCABLE, W. L. – **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw-Hill Chemical Engineering Series. 1993.

MULLIN, J. W. – **Crystallization and precipitation**. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Vol. A6, Weinheim, 1991. p. 1–14.

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, may 2003.

NÝVLT, J SÖHNEL, O.; MATUCHOVÁ, M.; BROUL, M. **The kinetics of industrial crystallization**. Ed. Elsevier, 350p. 1985.

NÝVLT, J.; HOSTOMSKY, J.; GIULIETTE, M. **Cristalização**, São Carlos: Ed. EDUFSCAR, 160 p. 2001.

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

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

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

SOUZA, C.; BISPO, H.; SILVA, N.; MANZI, J. **Análise entrópica de reações múltiplas competitivas em um reator CSTR**. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. 2012.

ZLOKARNIK, M., **Dimensional Analysis and Scale-up in Chemical Engineering**. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1991.

O software MatLab foi utilizado visando desenvolver os programas para análise da influência do trabalho mecânico nas equações de balanço para os sistemas reativos e não reativos. Os algoritmos desenvolvidos são mostrados a seguir:

APÊNDICE A – Programa para simulação do sistema reativo.

```

%-----
%
%                               PROGRAMA PARA ANALISE - SISTEMA REATIVO
%-----
% Nome: react01.m
% Criado: 08/05/2013
% Atualizado em: 18/05/2016
%-----
%                               Utiliza os dados fornecidos pela tabela de dados
% referente ao sistema reativo, visando analisar e
% construir o grafico do comportamento da concentração variando a
% Temperatura de reação (T original e T encontrado pelo procedimento de
% minima geração de entropia).
%-----
clear all
clc
close all
%-----
global tau k0 E R T U A Tc ro vr Da Np DH0 FA0 W W1 Fe j
for j = 1 : 3
%Dados e condicoes iniciais
X = 0.00001;
%-----
TAU   = [442.44 442.44+5400 442.44];    %s           (Tempo de residencia)
%-----
k0    = 47.11*(10^(8));                  %1/s          (Fator pre-exponencial)
E     = 75320;                            %J/mol        (Energia de Ativacao)
R     = 8.314472;                         %J/(K*mol)   (Constante dos gases)
temp  = [324.6 324.6 313];              %K            (Temperatura de reação)
%-----
tau   = TAU(j);
T     = temp(j);
n     = 500;
t0    = 0;
tp    = 10;
tf    = tp;
U     = 567.83; % J/(s.m^2.K)
A     = 3.716; % m^2
Tc    = 298;

vr = 17.34;
ro = 958; % Unidade em (Kg/m^3)
Np = 1.75; % Adimensional
Da = 0.563; % Diametro em metro (m)

HA0 = -154911.6; %J/mol (Ent. Molar Esp. - Oxido de Prop.)
HB0 = -286098.0; %J/mol (Ent. Molar Esp. - Agua)
HC0 = -525676.0; %J/mol (Ent. Molar Esp. - Prop. Glicol)
DH0 = HC0 - HA0 - HB0; %J/mol

```

```
FA0 = 5.4235; %mol/s (Fluxo molar - Oxido de Propileno)
Fe = 2.567/1000; %m^3/s
```

```
%-----
% Inicio do programa
%-----

for i = 1 : n
    Xplot(i,j) = X;
    tplot(i,j) = t0;

    Dt = [t0 tf];
    CI = X;

    [t,y] = ode45('reacteq2', Dt, CI);

    Wplot(i,j) = W;
    Wlplot(i,j) = Wl;

    in = size(y);
    In = in(1,1);

    X = y(In,1);

    t0 = t0 + tp;
    tf = tf + tp;

end
end
drawnow
    hold on
    figure(1)
    subplot(1,2,1)
    plot(tplot/3600,Wplot,tplot/3600,Wlplot)
    grid
    subplot(1,2,2)
    plot(tplot/3600,Xplot)

    figure(2)
    plot(tplot/3600,Xplot)
    xlabel('Time (h)')
    ylabel('Conversion')
    grid

    grid
    hold off
```

APÊNDICE B – Função para resolução da equação diferencial.

```

-----
%
%                               FUNÇÃO
%
%                               PROGRAMA PARA ANALISE - SISTEMA REATIVO
%
-----
% Nome: reacteq2.m
% Function de: react01
% Criado: 10/05/2013
%
%                               Resolução da equação diferencial que representa o sistema
% reativo do propileno glicol.
% Dados fornecidos pela literatura.
%
-----
function dXdt = reacteq2(t,y)

global tau k0 E R T U A Tc ro vr Da Np DH0 FA0 W W1 Fe j

dXdt = zeros(size(y));

X = y(1);

k = k0*exp(-E/(R*T));

CA = 0.106*0.001;

%dXdt(1) = -(1/tau)*X + K*(1 - X);

Q = U*A*(T - Tc);

W1 = ro*(vr^3)*(Da^5)*Np;

W2 = - k*(1 - X)*FA0*tau*(DH0) + Q;

if j == 1

    W = W1;

elseif j == 2

    W = W2;
elseif j==3
    W = W2;
end

dXdt(1) = -(1/tau)*X + ((Q - W)/(DH0))*(1/(FA0*tau));

```

APÊNDICE C – Algoritmo utilizado para análise da influência do tamanho do impedor na distribuição de partículas.

```

%-----
% Análise de Maxwell-Boltzmann
% Influência do tamanho do impedor na distribuição de partículas
%-----
close all
clear all
clc

parametros2
j = 1;

n = 2;
Dimin = 0.34;
Dimax = 0.67;
Dinc = (Dimax - Dimin)/n;

%-----
for D = Dimin : Dinc : Dimax

    i = 1;

    for r = 0 :0.1: 40

        Q = U*A*(T - Tc);
        W = ro*(r^3)*(D^5)*Np;
        k = k0*(exp(-E/(R*T)));

        %
        %tau2 = (Q - W)/(k*((-D*Hr) - (Q - W)));
        tau2 = tau;

        %
        m = ro*tau*Fe;
        m2 = ro*tau2*Fe;

        v2 = 2*(r^3)*(D^5)*Np/(Fe*tau2);

        %f(i)      = 4*pi*((m/(2*pi*R*T))^(3/2))*exp(-m*v^2/(2*pi*R*T))*v^2;
        %f2(i)     = 4*pi*((m2/(2*pi*R*T2))^(3/2))*exp(-m2*v^2/(2*R*T2))*v^2;
        f2(i,j)   = 4*pi*((m2/(2*pi*R*T2))^(3/2))*exp((-
m2*(v2)/(2*pi*R*T2)))*v2);
        rplot(i,j) = r;
        v2plot(i,j) = sqrt(v2);%sqrt(v2);

    i = i + 1;

end

figure(1)
plot(rplot,f2)
xlabel('Speed (m/s)')
ylabel('Probability density (s/m)')
grid

```

```
figure(2)
plot(v2plot,f2)
xlabel('Speed (m/s)')
ylabel('Probability density (s/m)')
grid
```

```
j = j + 1;
```

```
end
```

APÊNDICE D – Variáveis e parâmetros utilizados para análise da influência do tamanho do impelidor na distribuição de partículas.

```

%Parametros
%-----
R      = 8.314472;          % J/(mol*K)      (Cte dos gases)
T      = 313;
T2     = 324.6;
tau    = 442.44;          %s              (Tempo espacial)
tau2   = 442.44 + 5400;   %s              (Tempo espacial)
Tc     = 298;
U      = 567.83;
A      = 3.716;
k0     = 47.11*(10^8);
E      = 75320;
R      = 8.314;
n      = 15.91;
D      = 0.563;
Np     = 2.75;
HA0    = -154911.6; %J/mol (Ent. Molar Esp. - Oxido de Prop.)
HB0    = -286098.0; %J/mol (Ent. Molar Esp. - Agua)
HC0    = -525676.0; %J/mol (Ent. Molar Esp. - Prop. Glicol)
DHr    = HC0 - HA0 - HB0; %J/mol
%-----
%Massa Atomica dos elementos envolvidos
MAC = 12.011;
MAH = 1.0079;
MAO = 15.999;
%-----
% Oxido de Propileno - C3H6O - A
C    = 3;
H    = 6;
O    = 1;
PMA = C*MAC + H*MAH + O*MAO;
% Agua - H2O - B
H    = 2;
O    = 1;
PMB = H*MAH + O*MAO;
% Metanol - CH4O - M
C    = 1;
H    = 4;
O    = 1;
PMM = C*MAC + H*MAH + O*MAO;
%-----
FA0   = 5.4235*PMA*(10^(-3)); %kg/s      (Fluxo molar - Oxido de Prop)
FM0   = 9.05548*PMM*(10^(-3)); %kg/s      (Fluxo molar - Metanol)
FB0   = 101.151*PMB*(10^(-3)); %kg/s      (Fluxo molar - Agua)
m0    = (FA0 + FB0 + FM0);

FA    = 3.6670*10^(-4); %m3/s      (Fluxo vol - Oxido de Propileno)
FM    = 3.6670*10^(-4); %m3/s      (Fluxo vol - Metanol)
FB    = 1.8335*10^(-3); %m3/s      (Fluxo vol - Agua)
Fe    = FA + FB + FM;

ro = m0/Fe;
i = 1;

```


APÊNDICE E – Cálculo da diferença de temperatura ($T^e - T$).

```

%-----
% Programa utilizado para calcular a diferença de temperatura (Te-T)
% em função da temperatura do sistema reativo, visando obter o ponto
% operacional que corresponde ao ponto de mínima entropia.
clear all
clc
close all
%-----
%Dados e condicoes iniciais
%-----
tau = 1.12*442.44; %s (Tempo residencia, atenção!!!! 12% a mais)
k0 = 47.11*(10^(8)); %1/s (Fator pre-exponencial)
E = 75320; %J/mol (Energia de Ativacao)
R = 8.314472; %J/(K*mol) (Constante dos gases)
At = 3.716122; %m3 (Area de troca)
U = 567.8263; %J/(s.m2.K)
%-----
FA0 = 5.4235; %mol/s (Fluxo molar - Oxido de Propileno)
FM0 = 9.05548; %mol/s (Fluxo molar - Metanol)
FB0 = 101.151; %mol/s (Fluxo molar - Agua)
tetaM = FM0/FA0; %[-]
tetaB = FB0/FA0; %[-]
%-----
CPA = 146.5380; %J/(mol*K) (Cap. Term. - Oxido de Propileno)
CPB = 75.3624; %J/(mol*K) (Cap. Term. - Agua)
CPC = 192.5928; %J/(mol*K) (Cap. Term. - Propileno Glicol)
CPM = 81.6426; %J/(mol*K) (Cap. Term. - Metanol)
DCP = CPC - CPA - CPB; %J/(mol*K)
STCp = CPA + tetaB*CPB + tetaM*CPM; %J/(mol*K)
%-----
HA0 = -154911.6; %J/mol (Ent. Molar Esp. - Oxido de Prop.)
HB0 = -286098.0; %J/mol (Ent. Molar Esp. - Agua)
HC0 = -525676.0; %J/mol (Ent. Molar Esp. - Prop. Glicol)
DH0 = HC0 - HA0 - HB0; %J/mol
DG0 = -68274.08; %J/mol

for vr = 7.6:0.05:7.8 % n = (rps)
%-----
% Faixa de temperatura
%-----
TE = 295.8333; %K (Temperatura de entrada inicial)
Ti = 270; %K (Temperatura inicial de reação)
Tf = 370; %K (Temperatura inicial de reação)
n = 5; %- (numero de simulacoes)
TR = 293.3; %K (Temperatura do refrigerante)
%-----
DT = (Tf - Ti)/(1000*n);
Tr = 302.778; %K (Temp. de resfriamento)
DTE = 1.3888;
a = 1;
i = 1;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Nr = 1;
ro = 958; % Unidade em (Kg/m^3)
Np = 1.75; % Adimensional
Da = 0.563; % Diametro do impelidor em metro (m)

```

```

Aa = -7.577;
Bb = 3.23*10^3;
Cc = ro*(vr^2)*(Da^3)*Np*Nr;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%-----
% Início da Simulação
%-----
% Parte 1: Determinação do ponto de mínima entropia
%-----
for Temp = 300:1:450
T1(i) = Temp;

DifT(i) = ((tau*k0)/STCp)*(((E/R)*exp(-E/(R*T1(i)))))/ ...
((1 + tau*k0*exp(-E/(R*T1(i))))^2))* ...
(DH0/TR - DG0/TR) + DH0*((exp(-E/(R*T1(i)))))/ ...
(1 + tau*k0*exp(-E/(R*T1(i)))) - ...
((E/R)*exp(-E/(R*T1(i))))/ ...
(T1(i)*((1 + tau*k0*exp(-E/(R*T1(i))))^2))))-
(Cc*exp(Aa+(Bb/T1(i)))*(Bb/T1(i)+1))/(FA0*STCp);

B = abs(DifT(i));
if B < 0.02
Resuldift = [DifT(i) T1(i)]
end
i = i + 1;
end
%-----
% Grafico da (Te - T) x T - Para determinar a temp de entrada no reator de
% acordo com a teoria da mínima entropia.
%-----
figure(1)
hold on
plot(T1,DifT,'k')
xlabel('Temperatura (K)')
ylabel('Diferença de Temperatura (K)')
grid
hold off
end

```

APÊNDICE F – Programa para simulação do sistema não reativo.

```

%-----
% PROGRAMA PARA SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DO MCAA - PARTE 1
% SIMULATION PROGRAM TO CRYSTALLIZATION PROCESS OF MCAA
%-----
% Nome: estudo1.m
% Criado: 15/08/2013
% Atualizado: 16/05/2016
%-----
% Simula a taxa de geração de entropia do cristalizador levando em
% consideração o diagrama de equilíbrio sólido-líquido e o trabalho
% fornecido pelo sistema de agitação.
%-----
clear all
clc
global ro V cp F0 ro0 X0 X DH cp0 T0 Q T Np Da vr
%-----
% Parâmetros e condições iniciais
%-----

T0 = 29 + 273.15;      %Temperatura de entrada no cristalizador - K
V = 100;              %Volume do cristalizador - cm^3
F0 = 10;              %Fluxo Vol. de entrada no cristalizador - L/h
ro0 = 1.580;          %Densidade de entrada no cristalizador - g/L
ro = 1.370;           %Densidade no cristalizador - g/L
cp0 = 1.52;           %Cap. calorif. de ent. no cristalizador - J/mol K
cp = 1.52;            %Cap. calorif. no cristalizador - J/mol K
X0 = 1;               %Fração MCA de entrada no cristalizador - [-]
DH = -11.85;          %Entalpia de cristalização - J/g
R = 8.31447;
n = 500;
t0 = 0;
tf = 53;
tp = (tf-t0)/n;
Q = 127;              %Calor removido - J/s
Qf = 580;
Qp = (Qf-Q)/5;
DG = 11.80;

Np = 3.60;
Da = 2.44;
vr = 0.6;
%-----
% Início da simulação
%-----
for j = 1 : 6
    T = T0;           %Temperatura no cristalizador - K
    X = X0;           %Fração MCA no cristalizador - [-]
    t0 = 0;
    tf = tp;

    for i = 1 : n
        XS = (((X0 - X)/(1 - X)));
        sig(i, j) = F0*ro0*((XS*(DG/T))+ cp*((T-T0)/T +
log(T0/T)))+(ro*(vr^3)*(Da^5)*Np)/(T);
    end
end

```

```
X = 0.0097*(T - 273.15) + 0.4064;

CI = [T];
CT = [t0 tf];

[t,y]=ode45('Function_e1',CT,CI);

in = size(y);
In = in(1,1);

T = y(In,1);

Xplot(i, j) = X;
Tplot(i, j) = T;
tplot(i, j) = t0;
Qplot (i, j) = Q;
t0 = t0 + tp;
tf = tf + tp;

end
Q = Q + Qp;
end

drawnow
figure(1)
plot(Tplot,sig)
figure(2)
surf(Qplot, (Tplot), sig)
xlabel('Calor removido (J/s)')
ylabel('Temperatura (K)')
zlabel('Taxa de produção de entropia (J/K s) ')
shading interp
```

APÊNDICE G – Função para resolução da equação diferencial.

```
%-----  
% FUNÇÃO PARA RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DIFERENCIAL REFERENTE AO COMPORTAMENTO  
% DA TEMPERATURA NO CRISTALIZADOR - PARTE 1  
%-----  
% Nome: Function_e1.m  
% Criado: 15/08/2013  
% Atualizado: 16/05/2016  
% Resolve a equação diferencial para o arquivo - estudo1.m  
%-----  
  
function dSisdt = Function_e1(t,y)  
  
global ro V cp F0 ro0 X0 X DH cp0 T0 Q T Np Da vr  
dSisdt = zeros(size(y));  
  
T = y(1);  
  
dSisdt(1) = (F0*ro0*((X0 - X)/(1 - X))*DH + cp0*(T0-T)) - Q +  
(ro*(vr^3)*(Da^5)*Np)/(ro*V*cp);
```

APÊNDICE H – Programa para verificação do comportamento da taxa de geração de entropia em relação a velocidade de rotação do agitador.

```

%-----
% PROGRAMA PARA SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DO MCAA - PARTE 2
% SIMULATION PROGRAM TO CRYSTALLIZATION PROCESS OF MCAA
%-----
% Nome: estudo1.m
% Criado: 05/08/2011
% Atualizado: 12/09/2011
%-----
% Verifica a influência da velocidade de rotação na taxa de geração de
entropia
% do sistema de cristalização.
%-----
clear all
close all
clc
global ro V cp F0 ro0 X0 X DH cp0 T0 Q T Np Da vr
%-----
% Parâmetros e condições iniciais
%-----

T0 = 29 + 273.15;      %Temperatura de entrada no cristalizador - K
V = 100;              %Volume do cristalizador - L
F0 = 10;              %Fluxo Vol. de entrada no cristalizador - L/s
ro0 = 1.58;           %Densidade de entrada no cristalizador - g/L
ro = 1.37;            %Densidade no cristalizador - g/L
cp0 = 1.52;           %Cap. calorif. de ent. no cristalizador - J/mol K
cp = 1.52;            %Cap. calorif. no cristalizador - J/mol K
X0 = 1;               %Fração MCA de entrada no cristalizador - [-]
DH = -11.85;          %Entalpia de cristalização - J/g
R = 8.31447;
n = 25;
t0 = 0;
tf = 53;
tp = (tf-t0)/n;
Q = 514.6;%127;      %Calor removido - J/s
Qf = 450;
Qp = (Qf-Q)/5;
DG = 11.80;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Np = 3.6;
Da = 2.44;
vr = 0;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%-----
% Início da simulação
%-----
for j = 1 : 12
T = T0;              %Temperatura no cristalizador - K
X = X0;              %Fração MCA no cristalizador - [-]
t0 = 0;
tf = tp;

for i = 1 : n
XS = (((X0 - X)/(1 - X)));

```

```

    sig(i, j) = F0*ro0*((XS*(DG/T))+ cp*((T-T0)/T + log(T0/T)))+
(ro*(vr^3)*(Da^5)*Np)/T;

    X = 0.0097*(T - 273.15) + 0.4064;

    CI = [T];
    CT = [t0 tf];

    [t,y]=ode15s('Function_e1',CT,CI);

    in = size(y);
    In = in(1,1);

    T = y(In,1);

    Xplot(i, j) = X;
    Tplot(i, j) = T;
    tplot(i, j) = t0;
    Qplot (i, j) = Q;
    vrplot(i,j) = vr;
    t0 = t0 + tp;
    tf = tf + tp;
end

hold on
% figure(1)
% plot((Tplot), sig)
shading interp
hold off

vr = vr + 0.05

end
%drawnow
figure(3)
surf(vrplot, (Tplot), sig)

%shading interp

```

ANEXO A – Desenvolvimento matemático dos fluxos entálpico e entrópico na entrada e saída do reator CSTR.

A taxa de entalpia da corrente de alimentação, mostrada na Eq. (3.25), pode ser dada por:

$$\dot{H}_T^e = F^e C_A^e \tilde{H}_{A(T)} + F^e \rho^e C_{pi} (T^e - T) \quad (\text{A.1})$$

em que o segundo termo da Eq. A.1 diz respeito à correção da temperatura de alimentação do reator.

A taxa de entalpia na saída do reator pode ser obtida considerando-se os termos referentes ao reagente A e ao produto B, então:

$$\dot{H}_T^s = -F^e C_A^e \tilde{H}_{A(T)} - F^e C_B^e \tilde{H}_{B(T)} \quad (\text{A.2})$$

Considerando-se a taxa de entropia da corrente de alimentação e a corrente de saída os dois primeiros termos da Eq. (3.19), podem ser obtidos, respectivamente, por:

$$\dot{S}_T^e = F^e C_A^e \tilde{S}_{A(T)} + F^e \rho^e C_{pi} \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) \quad (\text{A.3})$$

em que o segundo termo da Eq. A.3 se refere a correção da temperatura de alimentação do reator.

$$\dot{S}_T^s = -F^e C_A^e \tilde{S}_{A(T)} - F^e C_B^e \tilde{S}_{B(T)} \quad (\text{A.4})$$

Quando substituídos nas equações de balanço de entalpia e entropia, alguns desses termos são simplificados sendo possível obter a equação que descreve o comportamento da taxa de geração de entropia para o sistema reativo.

ANEXO B – Desenvolvimento matemático dos balanços global total do MCAA

O desenvolvimento matemático dos balanços global total e MCAA, foi desenvolvido por Gomes (2012) e é apresentado nesta tese com o objetivo de auxiliar na compreensão dos modelos utilizados.

As equações que representam o balanço global total e o balanço total para o MCAA, podem ser dadas por:

- **Balanço Global Total**

$$\dot{M}_T^e = \dot{M}_T + \dot{M}_{MCAA(s)}^s \quad (\text{B.1})$$

onde \dot{M}_T^e denota a vazão mássica total que entra no cristalizador, \dot{M}_T a vazão mássica total que sai do cristalizador (solução) e $\dot{M}_{MCAA(s)}^s$ denota a vazão mássica total que sai do cristalizador na corrente cristalina.

- **Balanço Total para o MCAA**

$$\dot{M}_{MCAA}^e = \dot{M}_{MCAA} + \dot{M}_{MCAA(s)}^s \quad (\text{B.2})$$

onde \dot{M}_{MCAA}^e denota a vazão mássica de MCAA que entra no cristalizador (solução), \dot{M}_{MCAA} a vazão mássica de MCAA que sai do cristalizador (solução) e $\dot{M}_{MCAA(s)}^s$ denota a vazão mássica total que sai do cristalizador na corrente cristalina.

Com o objetivo de determinar a vazão mássica total que sai do cristalizador na corrente líquida e a vazão mássica total que sai da corrente sólida (cristais), o sistema de equação abaixo obtido a partir dos balanços globais pode ser tratado, resultando:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{M}_T^e = \dot{M}_T + \dot{M}_{MCAA(s)}^s \\ \dot{M}_T^e X_{MCAA}^e = \dot{M}_T X_{MCAA} + \dot{M}_{MCAA(s)}^s \end{array} \right. \quad (\text{B.3})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{M}_T^e X_{MCAA}^e = \dot{M}_T X_{MCAA} + \dot{M}_{MCAA(s)}^s \end{array} \right. \quad (\text{B.4})$$

$$\dot{M}_{MCAA(s)}^s = \dot{M}_T^e - \dot{M}_T \quad (\text{B.5})$$

Substituindo a Equação (B.4) na Eq. (B.3):

$$\dot{M}_T = \frac{\dot{M}_T^e (1 - X_{MCAA}^e)}{1 - X_{MCAA}} \quad (\text{B.6})$$

A introdução da Equação (B.6) na (B.5), resulta em:

$$\dot{M}_{MCAA(s)}^s = \dot{M}_T^e - \frac{\dot{M}_T^e (1 - X_{MCAA}^e)}{1 - X_{MCAA}} = \dot{M}_T^e \left[1 - \left(\frac{1 - X_{MCAA}^e}{1 - X_{MCAA}} \right) \right] \quad (\text{B.7})$$

ou ainda,

$$\dot{M}_{MCAA(s)}^s = \dot{M}_T^e \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \quad (\text{B.8})$$

ANEXO C – Fluxo de entalpia da corrente de alimentação, saída do cristalizador nas fases líquida e sólida

As taxas de entalpia da corrente de alimentação, saída do cristalizador na fase líquida e sólida, indicadas na (3.25) são dadas por:

$$\dot{H}_T^e = F^e C_{MCAA}^e \tilde{H}_{MCAA} + F^e C_{AA}^e \tilde{H}_{AA} + F^e \rho^e C_{pi} (T^e - T) \quad (C.1)$$

$$\dot{H}_T^{S(l)} = F C_{MCAA} \tilde{H}_{MCAA} + F C_{AA} \tilde{H}_{AA} \quad (C.2)$$

$$\dot{H}_T^{SMCAA(s)} = F^e \rho^e h_{MCAA(s)} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \quad (C.3)$$

Substituindo os termos anteriormente mencionados na Equação (3.25), resulta:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = & F^e C_{MCAA}^e \tilde{H}_{MCAA} + F^e C_{AA}^e \tilde{H}_{AA} + F^e \rho^e C_{pi} (T^e - T) \\ & - F C_{MCAA} \tilde{H}_{MCAA} \\ & - F C_{AA} \tilde{H}_{AA} - F^e \rho^e h_{MCAA(s)} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] - \dot{Q} + \dot{W} \end{aligned} \quad (C.4)$$

Dado que a concentração pode ser expressa como:

$$C_i = \frac{\rho X_i}{PM_i} \quad (C.5)$$

A Equação (3.26), mostrada na pág. 68, pode ser obtida conforme segue:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = & F^e \frac{\rho^e X_{MCAA}^e}{PM_{MCAA}} \tilde{H}_{MCAA} + F^e \frac{\rho^e X_{AA}^e}{PM_{AA}} \tilde{H}_{AA} + F^e \rho^e C_{pi} (T^e - T) \\ & - F \frac{\rho X_{MCAA}}{PM_{MCAA}} \tilde{H}_{MCAA} - F \frac{\rho X_{AA}}{PM_{AA}} \tilde{H}_{AA} \\ & - F^e \rho^e h_{MCAA(s)} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] - \dot{Q} + \dot{W} \end{aligned} \quad (C.6)$$

ANEXO D – Análise dimensional da entalpia de cristalização

A variação de entalpia que resulta da cristalização de um componente da solução é chamada calor de cristalização, ΔH_c . No desenvolvimento matemático este termo resulta da análise dimensional do termo $\left(\frac{\tilde{H}_{MCAA}}{PM_{MCAA}} - h_{MCAA(s)}\right)$:

$$\tilde{H}_{MCAA} = \frac{J}{mol} \quad (D.1)$$

$$\frac{\tilde{H}_{MCAA}}{PM_{MCAA}} = \frac{J}{mol} * \frac{mol}{g} = \frac{J}{g} \quad (D.2)$$

$$h_{MCAA(s)} = \frac{J}{g} \quad (D.3)$$

Então:

$$\left(\frac{\tilde{H}_{MCAA}}{PM_{MCAA}} - h_{MCAA(s)}\right) = \Delta H_c \quad (D.4)$$

ANEXO E – Taxa de entropia da corrente de alimentação, saída do cristalizador nas fases líquida e sólida

Analisando termo a termo, o lado direito da Equação (3.33), os mesmos podem ser reestruturados como:

$$\dot{S}_T^e = F^e \rho^e s_T^e + F^e \rho^e C_{pi} \ln\left(\frac{T^e}{T}\right) \quad (\text{E.1})$$

O termo $F^e \rho^e s_T^e$ pode ser escrito como:

$$F^e \rho^e s_T^e = F^e \frac{\rho^e X_{MCAA}^e}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA} + F^e \frac{\rho^e X_{AA}^e}{PM_{AA}} \tilde{S}_{AA} \quad (\text{E.2})$$

Então,

$$\dot{S}_T^e = F^e \frac{\rho^e X_{MCAA}^e}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA} + F^e \frac{\rho^e X_{AA}^e}{PM_{AA}} \tilde{S}_{AA} + F^e \rho^e C_{pi} \ln\left(\frac{T^e}{T}\right) \quad (\text{E.3})$$

O segundo termo da Equação (3.33) é dado por:

$$\dot{S}_T^{s(l)} = F \frac{\rho X_{MCAA}}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA} + F \frac{\rho X_{AA}}{PM_{AA}} \tilde{S}_{AA} \quad (\text{E.4})$$

O terceiro termo pode ser escrito como sendo:

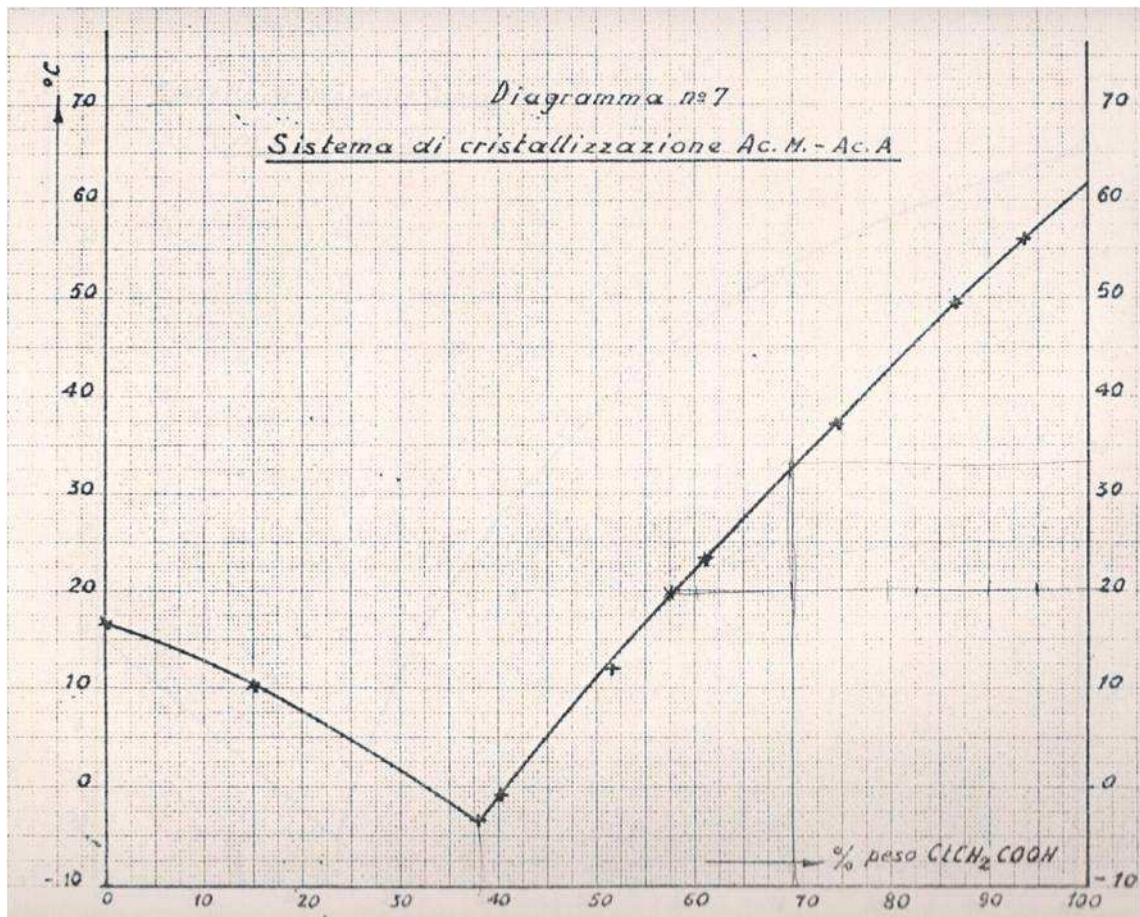
$$\dot{S}_T^{S_{MCAA(s)}} = F^e \rho^e S_{MCAA(s)} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \quad (\text{E.5})$$

Com a análise dos termos realizada acima, pode-se reformular a Equação (3.33) resultando na Equação (3.34).

ANEXO F – Diagrama de equilíbrio sólido-líquido (AA/MCAA)

O diagrama de equilíbrio sólido-líquido utilizado como base deste trabalho foi retirado do manual de preparação do ácido monocloraacético. O Anexo E ilustra o diagrama para uma mistura binária de ácido acético e ácido monocloraacético.

Anexo E 1 – Diagrama de equilíbrio sólido-líquido (AA/MCAA)



Fonte: Manual de preparação do ácido monocloraacético

ANEXO G – Artigos publicados

On the Role of Mechanical Work Transfer in Optimization Procedures

Thassio Gomes^{a,b,*}, Heleno Bispo^b, João Manzi^b

^a*Federal Institute of Education, Science and Technology of Paraíba, Av. Tranquilino C. Lemos, 671 – Dinamérica, Campina Grande-PB, Brazil.*

^b*Department of Chemical Engineering, Federal University of Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882 - Bodocongó, Campina Grande-PB, Brazil.*
thassiong@gmail.com

Abstract

This paper is concerned with the analysis of the role of the mechanical work transferred by the stirrer, applied to reactive and non-reactive systems. Classical methods for analysis and optimization take into account mass and enthalpy balances, emphasizing that the term referring to the energy in the form of work added to the system by stirring has usually been neglected. Since the entropy balance has also been considered in the optimization strategy, then the inclusion of work from stirring in such balances has permitted the degree of freedom for such a strategy to be increased. The analysis shows that the use of work in balance equations can play a pivotal role for a more realistic approach, besides providing a better understanding of the optimization mechanism, and when compared with the classical analysis, the results are much more consistent.

Keywords: Modeling; Entropy; Stirrer; Work.

1. Introduction

The classical approach of analysis and optimization applied to chemical processes has been systematically conducted, taking into account the mass and enthalpy balances (Fogler, 1999). Despite such a methodology being widely used, the sole use of the first law of thermodynamics in the analytical strategy has led the system to obtaining sub-optimal results (Andressen, 2011). In order to move towards better results, a methodology deemed entropy generation minimization (EGM) has been applied to non-reactive and reactive systems with a view to establishing optimal operating conditions (Manzi et al., 2008). The results obtained showed that for specific operating conditions, the minimum entropy generation rate can be reached, resulting in the global optimal solution for the performance of the process (Manzi et al., 2009).

However, due to the substantial changes in the key variables such as the residence time, particularly for the systems with restrictions, the practical implementation of the results obtained from the EGM methodology can require some physical modifications in the reactive system. In the most of cases, this seems unreasonable from the technical and economic standpoint. Thus, additional informations in the structure of the model need to be introduced so as to achieve results that outperform the ones achieved to date.

It is well known that in a well-mixed system the work added by the stirring system is usually neglected. Such a consideration can interfere directly in the analytical procedures for non-reactive and reactive systems. Therefore, the leitmotif of this paper is focused on analysing the

mechanical work transfer by the impeller when applied to the systems under consideration, while bearing the EGM methodology in mind.

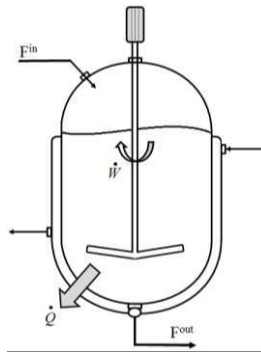


Figure 1. Configuration of a stirred-tank

2. The systems

The analysis of the mechanical work transferred by the stirrer to the bulk mass has been evaluated as per the two cases detailed below. The reactive and non-reactive systems are operated in stirred-tanks, as shown in Figure 1.

2.1. Non-reactive system

The first analysis deals with the crystallization of the monochloroacetic acid (MCAA). For simplicity, a solution of MCAA comprising 68 % (w/w) of MCAA and 32 % (w/w) of acetic acid (AA) is fed to a crystallizer at 310 K. The outlet from the crystallizer consists of two phases, namely: one with the residual mother liquor, i.e. a solution of MCAA, and the other with MCAA crystals in solution. Some data of the physical and chemical properties used in this system were taken from Koenig (1991).

2.2. Reactive system

The second case study, the production of propylene glycol by hydrolyses of propylene oxide, considers a well-mixed Continuous Stirred-Tank Reactor (CSTR) with a volume of 1,135.36 L. The reactor has an inlet stream, which consists of a mixture in equal volumes of propylene oxide and methanol corresponding to 1,320.3 L/h for each stream plus water with a volumetric flow rate of 6,601.4 L/h. The inlet temperature for the whole stream is 297 K. Some of the data used in this system are taken from the literature (Fogler, 1999) while the basic physical and chemical properties have been taken from the handbook of chemistry and physics. Some results obtained by Manzi (2009) related to the EGM methodology are also listed in Table 2. It should be emphasized that it is not possible for the operating temperature to exceed 324.6 K.

Table 1. Operating conditions for the crystallization of MCAA.

Variable or Parameter	Value	Variable or Parameter	Value
F^e	10 L/s	c_p	1.52 J/g.K
T^e	306.15 K	\dot{Q}	610 J/s
X_{MCAA}^e	0.68	ΔH_c	-11.58 J/g
ρ^e	1.58 g/L	PM_{MCAA}	94.5 g/mol
ρ	1.37 g/L	N_e	3.5
V	100 L	D	2.44 m

Table 2. Operating conditions for the CSTR applied to propylene glycol production.

Variable or Parameter	Value		Variable or Parameter	Value	
F^e	2.567	L/s	c_{pop}	146.54	J/mol.K
τ	442.44	s	c_{pw}	75.36	J/mol.K
τ_{EGM}	5842.44	s	$c_{p_{pg}}$	192.59	J/mol.K
C_{po}	2.12	mol/L	c_{pm}	81.64	J/mol.K
V	1,135.36	L	k_0	47.11×10^8	s^{-1}
T^e	296.9	K	E	75,320	J/mol
T_{opt}^e	324.6	K	R	8.314	J/mol.K
T_r	298	K	U	567.83	J/s.m ² .K
T^c	302.8	K	A	3.716	m ²
Θ_w	18.65	-	$A_{\tau_{EGM}}$	35.7	m ²
Θ_m	1.67	-	$\Delta H_{R_r}(298K)$	-84,589.11	J/mol
ρ	958	Kg/m ³	$\Delta G_{R_r}(298K)$	-68,274.08	J/mol
N_e	1.75	-	n		rev/s
			D	0.563	m

3. Theoretical Formulation

Both processes under analysis have been described by the equations of mass and enthalpy balances, in which the work transfer by the impeller to the system has been considered for a given power consumption.

3.1. Mass and enthalpy balance for the non-reactive system

Since no reaction occurs in the crystallizer, and knowing that the feed stream consists solely of MCAA and AA, the mass and enthalpy balances were established by the following Equations (Gomes, 2012);

$$PM_{MCAA} \left(\frac{dn_{MCAA}}{dt} \right) = F^e \rho^e X_{MCAA}^e - F \rho X_{MCAA} - F^e \rho^e \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \quad (1)$$

$$PM_{AA} \left(\frac{dn_{AA}}{dt} \right) = F^e \rho^e X_{AA}^e - F \rho X_{AA} \quad (2)$$

$$\rho V C_p \frac{dT}{dt} = F^e \rho^e \left\{ \left[\frac{X_{MCAA}^e - X_{MCAA}}{(1 - X_{MCAA})} \right] \Delta H_c + C_{pi}(T^e - T) \right\} - \dot{Q} + P \quad (3)$$

where \dot{Q} is the rate of heat transferred from the system while P denotes the work carried out by the impeller.

3.2. Mass and enthalpy balance for the reactive system

The reactive system can be mathematically described by means of the following Equations which represent the mass and enthalpy balances respectively, besides kinetic considerations;

$$\frac{dn_i}{dt} = F^e C_i^e - F C_i \pm rV \quad (4)$$

$$\rho V C_p \frac{dT}{dt} = -F^e \left(\sum C_i^e c_{pi} \right) (T - T^e) + (-\Delta H_{R_{ref}}) rV - \dot{Q} + P \quad (5)$$

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{1}{\tau} X + \left[\frac{\dot{Q} - P}{C_{po} F^e (-\Delta H_c)} \right] \quad (6)$$

where r , \dot{Q} , X and P are respectively the rate of the reaction, the rate of the heat removal from the system, the reaction conversion and the work transferred by the impeller.

3.3. Entropic Modelling

The entropy balance for non-reactive and reactive systems was developed by Gomes (2013) and Manzi et al. (2009), respectively. Thus, taking the work transferred by the impeller to the system into account, the relationships for the entropy production rate ($\dot{\sigma}$) derived from the balance equation can be written as:

$$\dot{\sigma} = F^e \rho^e \left\{ \left[\frac{X_{MCAA}^e - X_{MCAA}}{1 - X_{MCAA}} \right] \left(\frac{\Delta G_C}{T} \right) + C_{pi} \left(\left(\frac{T - T^e}{T} \right) + \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) \right) \right\} + \frac{P}{T} \quad (7)$$

(non-reactive system)

$$\dot{\sigma} = -\tilde{F}^e \left(\sum \theta_i c_{p_i} \right) \left[\frac{T - T^e}{T} + \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) \right] + \tilde{F}^e \left(\frac{\tau k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT} \right)}}{1 + \tau k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT} \right)}} \right) \left(-\frac{\Delta G_{Rref}}{T_{ref}} + \Delta H_{Rref} \left(\frac{T - T_{ref}}{TT_{ref}} \right) \right) + \frac{P}{T} \quad (8)$$

(reactive system)

3.4. Power Consumption

Classical expressions for the work of stirring were developed from dimensional analysis based on Rayleigh and Buckingham's methods, taking into consideration all the dimensional variables applied to the reactor and the stirring system (Zlokarnik, 1991). The power consumption in a stirred tank depends on various geometrical parameters, such as the rotational speed and fluid properties, as per Eq. (9).

$$P = \Psi(D, \rho, \mu, n) \quad (9)$$

where D , ρ and μ denote the diameter of the impeller, the density of the viscosity of the liquid and n is the speed of the impeller. By means of dimensional analysis, it is easy to show that the relationship for the Newton number can be given by Eq. (10)

$$Ne = \frac{P}{\rho \cdot n^3 \cdot D^5} \quad (10)$$

Hence, the work transfer or the power consumption, in a stirred tank results in:

$$P = \rho n^3 D^5 Ne \quad (11)$$

4. Results

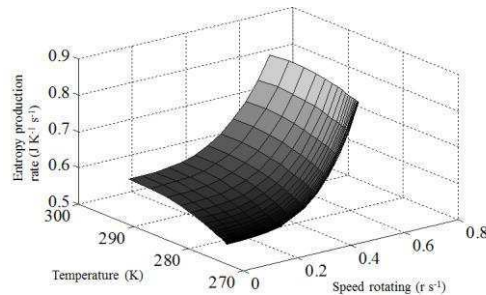


Figure 2. Behavior of the entropy production rate for a crystallization process

4.1. Non-reactive system

Significant results have been obtained for crystallization processes when the mechanical work done by the stirrer is transferred to the system. Fig. 2 enables the influence of the impeller to be observed in the crystallization of the monochloroacetic acid, in which increasing the rotation speed, results in an increase in the entropy production rate, in spite of the temperature of the system.

An additional analysis can be made by comparing Figs.3 (A) and (B). This shows an increase in the entropy production rate when the mechanical work is transferred to the system, expressed by Fig. 3 (B), in agreement with

the theoretical prediction of thermodynamic behavior. Such a behavior can yield a significant impact on the design of the cooler system.

4.2. Reactive system

The analysis of the reactive system has made it possible to verify the influence of the work transferred by the impeller, as well as the increase in conversion as compared to the system proposed originally by the literature (Fogler, 1999). In Fig. 4-I, case (A) represents the conversion of the system originally proposed, in which the work performed by the impeller is not considered. Case (B) represents the optimized system by the EGM method, resulting in a maximum conversion for a particular residence time in the reactor, which is much larger than that in the case (A). However, the results obtained by EGM can be reproduced when the work of the stirrer is taken into account, while keeping the residence time originally proposed, in addition to which this also yields the maximal conversion for the reactive system, as can be observed in case (C).

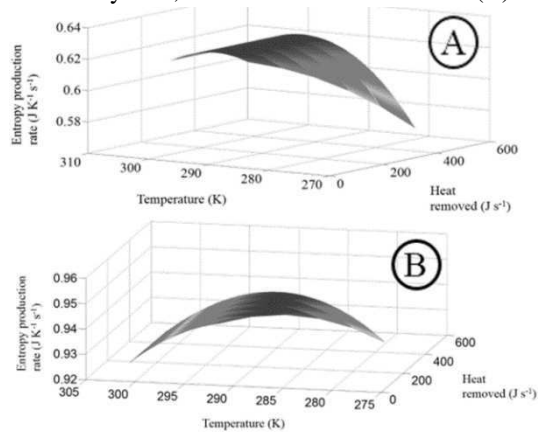


Figure 3. Behavior of the entropy production rate for a crystallization process without stirring (A) and with stirring (B)

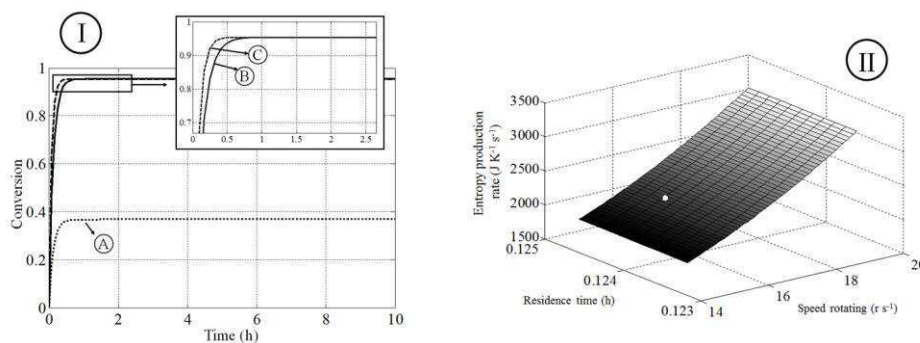


Figure 4. (I) The conversion for the reactive system; (II) Behavior of the entropy production rate for the reactive system

Fig. 4-II shows that the increase in the entropy production rate of the system is directly proportional to the rotation speed. The white point in Fig. 4-II represents the minimal entropy production rate required for that the process operates, when a specified impeller rotation speed is used, joint with the originally residence time. Thus, a maximal conversion of nearly 95 % has been obtained.

5. Conclusions

The effects of the mechanical work transfer by the impeller were presented and analyzed, for the proposed case studies. The work transferred by the impeller to the bulk was obtained by means of dimensional analysis and its introduction in the balance equations enabled the degree of freedom of the system to be increased. In accordance with the results obtained, the introduction of energy into the system in the form of work done by the stirrer should be considered whenever possible. Such a fact is important, at least, for optimization procedures, or otherwise, such procedures can lead the system to producing suboptimal solutions. Finally, it is important to mention the low

computational effort, and the lower costs of implementing and operating such a methodology, which emphasizes that its potential for use in industrial applications is promising.

References

- B. Andresen, 2011, Current trends in finite-time thermodynamics, *Angew Chem Int*, 50, 2690–704.
- H. S. Fogler, 1999, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice Hall, New Jersey.
- H. Bispo, N. Silva, R. Brito, J. Manzi, 2013, On the equivalence between the minimum entropy generation rate and the maximum conversion rate for a reactive system, *Energy conversion and management*, 76, 26-31.
- J. Manzi, E. Carrazzoni, 2008, Analysis and Optimization of a CSTR by Direct Entropy Minimization, *J. Chem. Eng. Japan*, 41, 3, 194-199.
- J. Manzi, R. Vianna, H. Bispo, 2009, Direct entropy minimization applied to the production of propylene glycol, *Chem. Eng. Proc.*, 48, 1, 470-475.
- G. Koenig, E. Lohmar, N. Rupprich, 1991, Chloroacetic acids, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6, Weinheim.
- T.N. Gomes, 2012, Entropic minimization applied to the monochloroacetic acid crystallization, Master's Dissertation, Federal University of Campina Grande, Brazil.
- M. Zlokarnik, 1991, *Dimensional Analysis and Scale-up in Chemical Engineering*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.

ANEXO G – Artigo publicado no ICPSE 2016: 18th International Conference on Process Systems Engineering



waset.org

ACCEPTANCE LETTER

July 25, 2016

Mr. Thassio Gomes
Federal University of Campina Grande
Brazil

Herewith, the international scientific committee is happy to inform you that the peer-reviewed draft paper code 16SE07000073 entitled (Key Parameters Analysis of the Stirring Systems in the Optimization Procedures by T. Gomes, J. Manzi) has been accepted for oral presentation as well as inclusion in the conference proceedings of the ICPSE 2016 : 18th International Conference on Process Systems Engineering to be held in Stockholm, Sweden during July, 11-12, 2016. The high-impact conference papers will also be considered for publication in the special journal issues at <http://waset.org/Publications>.

Conference Registration and Writing Formatted Paper:

1. Conference registration documents should be submitted to: <http://waset.org/apply/2016/07/stockholm/ICPSE?step=2>
2. Word Template File should be Downloaded at <http://waset.org/downloads/template.docx>
3. Latex Style File should be Downloaded at <http://waset.org/downloads/latex.zip>
4. Copyright Transfer Statement Document should be Downloaded at waset.org/publications/copyright?paperCode=16SE07000073

Letter of Invitation and Visa Requirements:

If you need an invitation letter to get an entrance Visa, please fill in the online form to get a letter at <http://waset.org/apply/2016/07/stockholm/ICPSE?step=1>.

We look forward to your participation in the ICPSE 2016 : 18th International Conference on Process Systems Engineering.

Sincerely,

International Scientific Committee
ICPSE 2016 : 18th International Conference on Process Systems Engineering, Sweden
<http://waset.org/publications/copyright?paperCode=16SE07000073>



**WORLD ACADEMY OF SCIENCE,
ENGINEERING AND TECHNOLOGY**

ANEXO H – Resumos publicados no Thermodynamik Kolloquium 2015

Influence of Mechanical work on the Optimization Procedures of Propylene Glycol Production

Thassio Gomes and João Manzi

Department of Chemical Engineering, Federal University of Campina Grande

Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58429-990, Campina Grande/Brazil.

¶

Given the need to save energy because it is one of the main pillars of industrial performance and at the same time to become competitive at an attractive cost, several researchers have dedicated their efforts to optimize processes in order to allow a consistent reduction in costs

without loss of quality, while keeping the environment in its original state. It is well known that the first Law of Thermodynamics alone does not ensure satisfactory results for describing the pivotal aspects in the optimization of processes. Therefore, it is necessary to use it together with the second Law. This work concerns the analysis of the reactive system for propylene glycol production, based on a thermodynamic insight, using the minimum entropy generation concepts, in which the work produced by the agitation system has been considered in balance equations. The results have shown a significant increase in the conversion rate from 36% (not-optimized system - A) to 95% (optimized system - B) with a consequent reduction of by-products. In addition, it has been possible to determine the influence of agitational work in the optimization procedures, in which the work produced by the agitator can be described as a function of the fluid viscosity. Such results indicate that the use of the analysis entropic methodology has been proved to be simple, easy to apply and requiring low computational effort. ¶

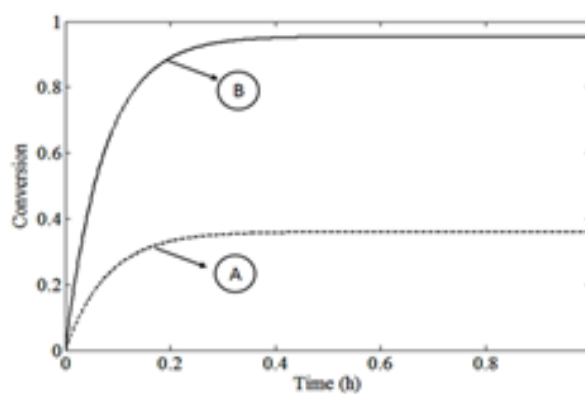


Figure 1 – The conversion for the production of propylene glycol

Reversibility and the Steady State: A Review of the Concepts With Regard to Optimization

Thassio Gomes and João Manzi

Department of Chemical Engineering, Federal University of Campina Grande
Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58429-990, Campina Grande/Brazil

The concepts of the steady state and reversibility applied to the optimization of reactive processes have been re-examined due to flaws in the conceptual exploration and consequently, a misunderstanding. The steady state is a concept derived from physical/mathematical science and it has to do with the time, while reversibility is a physical chemistry idea. Since a variable does not change in time, it reaches the steady state. However, reversibility is not assured, because the desired reversibility requires the use of the concept either of entropy production (σ) or Gibbs free energy (G). Steady states can be generated for each specified temperature. However, to consider them as reversible states is a clear misunderstanding. Figure 1 shows the typical steady states for reactive systems at several temperatures. Therefore, the question that arises should be: which of the steady states is the reversible state? The joint use of the First and Second Law of Thermodynamics enables the following Equation that governs the entropy production rate ($\dot{\sigma}$) for such systems to be found. By minimizing $\dot{\sigma}$, the optimal

$$\dot{\sigma} = -\dot{F}^e \left(\sum \theta_i c_{p,i} \right) \left[\frac{(T - T^e)}{T} + \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) \right] + \dot{F}^e \left(\frac{\tau k_0 e^{(-\frac{E}{RT})}}{1 + \tau k_0 e^{(-\frac{E}{RT})}} \right) \left(-\frac{\Delta G_{R,ref}}{T_{ref}} + \Delta H_{R,ref} \left(\frac{T - T_{ref}}{TT_{ref}} \right) \right)$$

operating conditions can be established, thus bringing the system to the reversible state, and this also determines a particular steady state. When such conditions are applied in the classical analysis (heat generated/heat removed), they reveal a considerable improvement in the conversion rate when compared with those conditions based only on the steady state, as shown in Fig. 2.

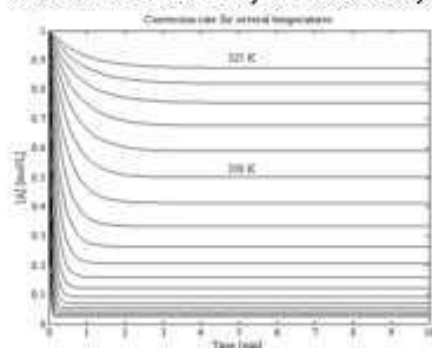


Figure 1. The behavior of the conversion rate to several temperatures.

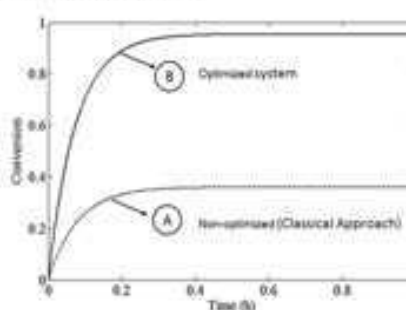


Figure 2. The conversion for the production of propylene glycol.