

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO CONTROLE PROPORCIONAL DA TEMPERATURA DO PROCESSO CONTÍNUO DE NITRAÇÃO DA CELULOSE

Aline Cardoso Anastácio¹, Luiz Carlos de Queiroz²

^{1,2}Escola de Engenharia de Lorena-Universidade de São Paulo/Departamento de Engenharia Química, Estrada Municipal do Campinho, s/nº, C. Postal 116-CEP:12.602-810-Lorena-SP, ¹alineanastacio@gmail.com, ²queiroz@dequi.eel.usp.br

Resumo- Este trabalho tem por finalidade modelar e simular o controle da temperatura do processo contínuo de nitração da celulose. Para a modelagem foram adotadas a cinética química proposta por Barbosa et al. (2005) e as condições de processo apresentadas por Pollozec et al. (1980). Foram feitas considerações de modelagem matemática, adaptando-se um estudo apresentado por Walas (1991). Nas simulações foi utilizado o programa computacional MATLAB & Simulink Release 2009b. Foi obtido da modelagem um sistema de equações diferenciais não-linear, que foi então linearizado. A partir deste geraram-se gráficos de respostas para alguns valores da constante de proporcionalidade do controle proporcional (K_p). Concluiu-se que o controle da temperatura do processo por meio da ação proporcional para o sistema linearizado é satisfatório, e que a concentração molar dos pontos não-nitrados não sofre influência da escolha de K_p .

Palavras-chave: Controle proporcional, nitrocelulose, modelagem matemática

Área do Conhecimento: Engenharias

Introdução

A nitrocelulose foi primeiramente obtida em 1833 a partir de algodão e ácido nítrico e tornou-se a matéria prima principal na fabricação das chamadas pólvoras sem fumaça, que substituíram a pólvora negra em grande parte das suas aplicações (WORDEN, 1911). Também é utilizada nas indústrias de tintas, vernizes e medicamentos.

No processo de fabricação industrial da nitrocelulose existem vários parâmetros de qualidade como teor de nitrogênio, estabilidade e viscosidade, cujos valores variam conforme a aplicação. Especificamente na etapa de nitração da celulose, a temperatura da reação química exerce uma influência considerável na viscosidade e na segurança de operação, e o controle dos pontos não-nitrados fornece uma medida do rendimento da reação, que está intimamente relacionado ao teor de nitrogênio (URBANSKI, 1965).

Este trabalho visa modelar e simular o controle proporcional da temperatura do processo contínuo de nitração da celulose.

Metodologia

A nitrocelulose é obtida pela reação química do ácido nítrico com a celulose conforme é representado a seguir.

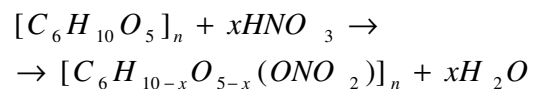


Figura 1- Reação de nitração da celulose (URBANSKI, 1965).

A celulose é um polímero que possui três grupos hidroxila por monômero. As hidroxilas serão chamadas daqui por diante de pontos não-nitrados. Na reação acima “n” indica a quantidade de monômeros e “x” indica a quantidade de grupos NO_2 adicionados a cada monômero da celulose, nas posições das hidroxilas.

O mecanismo para a reação da celulose com o ácido nítrico envolve a formação do íon nitrônio (NO_2^+), que ataca as hidroxilas da celulose, adicionando NO_2 aos monômeros, conforme figura a seguir:

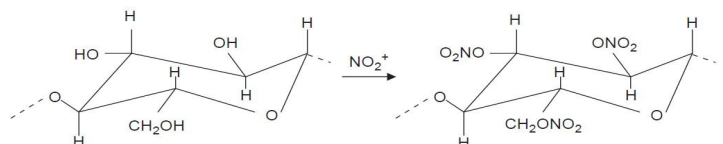


Figura 2- Reação de nitração da celulose (BARBOSA et al., 2005).

Barbosa et al. (2005) propuseram uma equação para a taxa de reação de nitração da celulose como sendo:

$$r(x, z, t) = 3Kz(1-x)f(x, z, t)[c(t)]^\alpha dx dz$$

Onde $r(x,z,t)$ indica a taxa de reação, “K” e “ α ”

são parâmetros cinéticos, “z” é o número de monômeros da molécula de celulose, $c(t)$ é a concentração do íon NO_2^+ , “x” é a fração de posições nitradas da molécula de celulose, $f(x, z, t)$ representa uma molécula de nitrocelulose com “z” monômeros e “x” posições nitradas e “t” é o instante de tempo.

De acordo com o desenvolvimento realizado por Barbosa et al. (2005), o termo $3z(1-x)f(x, z, t)dx dz$ corresponde à concentração molar de pontos não-nitrados numa molécula de celulose ou de nitrocelulose com o passar do tempo. De forma que a proposta dos autores para a equação de velocidade da reação pode ser reescrita da forma

$$r(x, z, t) = K[c(t)]^\alpha J(t),$$

onde $J(t)$ é a concentração molar de pontos não-nitrados num determinado instante t.

Industrialmente a nitrocelulose é fabricada principalmente a partir de uma mistura de ácido sulfúrico, ácido nítrico e água, chamada mistura sulfonítrica, e celulose. Acredita-se que a principal função do ácido sulfúrico no processo reativo está no favorecimento da criação do íon nitrônio (URBANSKI, 1965).

Em operações industriais a proporção mássica entre a celulose e a mistura sulfonítrica gira em torno de 1:45 (URBANSKI, 1965) de maneira que pode-se considerar que a concentração do íon nitrônio varia pouco ao longo do tempo, e então a equação adaptada para a velocidade de reação torna-se:

$$r(x, z, t) = Kc^\alpha J(t),$$

onde “c” é a concentração molar do íon nitrônio, considerada constante.

Neste trabalho foram utilizados os dados de uma mistura sulfonítrica com os teores de 63,5% de H_2SO_4 , 22% de HNO_3 e 14,5% de H_2O , em massa, como utilizado por Barbosa et al. (2005) em seus experimentos, com concentração molar inicial do íon nitrônio de aproximadamente $5398,95 \text{ mol/m}^3$, K igual a

$$8,2 \times 10^{-17} \frac{\text{mol}P(x, z) / \text{m}^3 \text{s}}{(\text{molNO}_2^+ / \text{m}^3)^\alpha \text{mol}_{\text{pontosnitrados}} / \text{m}^3}, \alpha \text{ igual a}$$

1,9, e a massa molar da celulose de $542,4 \pm 23,2 \text{ kg/mol}$.

De acordo com Pollozec et al. (1980) a nitratação contínua da celulose pela mistura sulfonítrica pode se dar em um ou mais reatores agitados, onde são alimentados a celulose e a mistura sulfonítrica simultaneamente conforme diagrama:

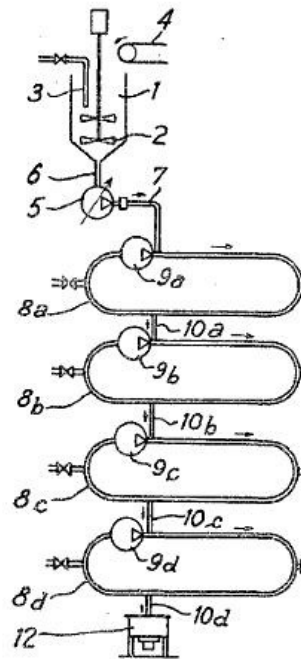


Figura 3- Esquema de reação de nitratação da celulose segundo a patente de Pollozec et al., (1980).

Na figura 3 é mostrado que a alimentação dos reagentes se dá no vaso superior, indicado por “1”, e que a mistura reativa circula por tubulações em ciclo por meio de bombas, a fim de obter uma boa mistura. Essa mistura reacional, após passar por estas tubulações, é retirada do sistema na mesma vazão com que entrou no vaso superior, e é levada para a próxima etapa do processo de fabricação.

Para fins de simplificação e definição de variáveis, o esquema da figura 3 foi simplificado a fim de levar em conta apenas a entrada e a saída dos fluidos reativos, o que está representado na figura a seguir:

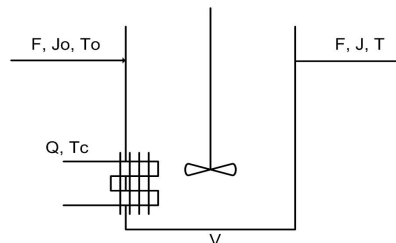


Figura 4- Esquema simplificado de reação de nitratação da celulose.

As variáveis indicadas na figura 4 bem como os valores de processo recomendados por Pollozec et al. (1980) são listados e definidos na tabela a seguir:

Tabela 1- Lista de variáveis e valores correspondentes

Item	Nome	Unidade	Valor
F	Vazão de entrada e saída de mistura reacional	m ³ /s	0,005*
J ₀	Concentração molar de pontos não-nitrados de entrada	mol/ m ³	4,629*
J	Concentração molar de pontos não-nitrados de saída	mol/m ³	2,595*
T	Temperatura de entrada	°C	43
T ₀	Temperatura de saída	°C	43
V	Volume do tanque	m ³	0,15
m	Massa contida no reator	kg	247*
d	Densidade da mistura reacional	kg/ m ³	1647*

*Valores calculados a partir dos dados obtidos das referências.

Fazendo um balanço molar e de energia temos as seguintes expressões, respectivamente,

$$FJ_0 - FJ - Kc^\alpha JV = V \frac{dJ}{dt}$$

$$FdC_p(T_0 - T) + Kc^\alpha J(\Delta H)V - Q = mC_p \frac{dT}{dt}$$

Onde ΔH é a entalpia de reação, C_p é o calor específico mássico do fluido, e "t" é o tempo em segundos.

De acordo com Urbanski (1964) a entalpia de reação de nitratação da nitrocelulose é 7,08 kJ/mol de hidroxila nitrada.

Seja a tubulação, descrita na figura 4, encamisada de forma que circule água de refrigeração por fora da mesma, de modo a controlar a temperatura de reação em 43°C, conforme dados da tabela a seguir.

Tabela 2- Dados do trocador de calor

Item	Nome	Unidade	Valor
Q	Taxa de perda de calor	J/s	2,04.10 ⁵ (T _c -T)**
T _c	Temperatura da água de refrigeração	°C	43

**Calculado de acordo com a troca de calor em geometrias tubulares, utilizando-se o comprimento de 30m de tubo de aço, e 4mm de espessura, e 80mm de diâmetro interno.

Supondo também que o controle da temperatura de reação seja realizado por meio de um controlador automático proporcional, com constante de proporcionalidade K_p (ganho proporcional).

De acordo com a teoria do controle proporcional, a correção implementada é proporcional à diferença entre a temperatura T da mistura reacional e o seu valor no estado estacionário (T_s) (COUGHANOWER-KOPPEL, 1978). Isto significa que a equação do balanço de energia levando em conta a correção fica:

$$FC_p(T_0 - T) + Kc^\alpha J(\Delta H)V - 2,04.10^5(T - T_c)[1 + Kp(T - T_s)] = mC_p \frac{dT}{dt}$$

Reescrevendo o balanço molar e de energia substituindo os valores de processo calculados segundo Pollozec et al. (1980), e os valores das propriedades dos reagentes, tem-se o seguinte sistema de equações diferenciais:

$$3,33.10^{-4} J_0 - 3,33.10^{-4} J - 1,01.10^{-9} J = \frac{dJ}{dt}$$

$$3,33.10^{-4}(T_0 - T) + 2,56.10^{-12} J - 0,442(T - T_c)[1 + Kp(T - T_s)] = \frac{dT}{dt}$$

Pode-se verificar que a equação diferencial referente ao balanço de energia não é linear, e a fim de obter a solução do sistema, esta será linearizada segundo a série de Taylor truncada, em torno dos valores de J e T no estado estacionário.

Representando as variáveis no estado estacionário pelo subscrito "s", tem-se o seguinte sistema linearizado:

$$3,33.10^{-4}(J_0 - J_{0s}) - (3,33.10^{-4} + 1,01.10^{-9})(J - J_s) = \frac{d(J - J_s)}{dt}$$

$3,33 \cdot 10^{-4} (T_0 - T_{0s}) + (-3,33 \cdot 10^{-4} - 0,442 - 0,442 \cdot 2 \cdot K_p T_s)$ equação característica podem ser calculadas pela fórmula de Baskara:

$$(T - T_s) + 2,56 \cdot 10^{-12} (J - J_s) = \frac{d(T - T_s)}{dt}$$

Sejam as variáveis-desvio, representadas pelo subscrito "D", a diferença entre a variável e o seu valor no estado estacionário. As equações do balanço molar e de energia podem ser reescritas da seguinte forma:

$$3,33 \cdot 10^{-4} J_{0D} - (3,33 \cdot 10^{-4} + 1,01 \cdot 10^{-9}) J_D = \frac{dJ_D}{dt}$$

$$3,33 \cdot 10^{-4} T_{0D} + (-3,33 \cdot 10^{-4} - 0,442 - 0,442 \cdot 2 \cdot K_p T_s) T_D + 2,56 \cdot 10^{-12} J_D = \frac{dT_D}{dt}$$

Definindo o estado estacionário como sendo aquele em que todas as variáveis-desvio possuem valores iguais a zero, pode-se deduzir a partir da equação de balanço de energia, que o valor de T_{cs} é muito próximo de T_s , podendo ser considerado igual para fins de simulação.

Considerando as condições de estado estacionário $T_{cs}=43^\circ\text{C}$

$$3,33 \cdot 10^{-4} J_{0D} - (3,33 \cdot 10^{-4} + 1,01 \cdot 10^{-9}) J_D = \frac{dJ_D}{dt}$$

$$3,33 \cdot 10^{-4} T_{0D} + (-3,33 \cdot 10^{-4} - 0,442 - 0,442 \cdot 2 \cdot K_p T_s) T_D + 2,56 \cdot 10^{-12} J_D = \frac{dT_D}{dt}$$

Estabelecendo as condições iniciais de $T_{0D}=3^\circ\text{C}$ e $J_{0D} = 0,5 \text{ mol/m}^3$. Têm-se as equações:

$$1,665 \cdot 10^{-4} - 3,33 \cdot 10^{-4} J_D = \frac{dJ_D}{dt}$$

$$9,99 \cdot 10^{-4} + (-0,44233 - 38,01 K_p) T_D + 2,56 \cdot 10^{-12} J_D = \frac{dT_D}{dt}$$

A partir desse sistema de equações lineares pode-se avaliar como se comportam as respostas conforme o valor escolhido para K_p .

Tomando a equação característica do sistema, tem-se a seguinte expressão, onde λ é o autovalor do sistema.

$$\lambda^2 - (-0,44233 - 38,01 K_p + 3,33 \cdot 10^{-4}) \lambda + (-0,44233 - 38,01 K_p)(3,33 \cdot 10^{-4}) = 0$$

No geral, as raízes da equação característica podem ser reais distintas, reais iguais ou complexas conjugadas, conforme o valor de K_p . A fim de que a solução do sistema seja estável, é necessário que as raízes sejam reais distintas e negativas, ou complexas conjugadas com a parte real negativa, a fim de que a resposta do sistema seja amortecida. Tem-se então que as raízes da

$$\lambda = \frac{(-0,44233 - 38,01 K_p + 3,33 \cdot 10^{-4}) \pm \sqrt{\Delta}}{2.1}$$

Onde,

$$\Delta = (-0,44233 - 38,01 K_p + 3,33 \cdot 10^{-4})^2 - 4 \cdot (-0,44233 - 38,01 K_p)(3,33 \cdot 10^{-4})$$

Para que a condição de raízes complexas seja verificada é necessário que o valor de Δ seja negativo. Porém resolvendo a equação $\Delta = 0$ para K_p verifica-se que $\Delta > 0$ para todo valor de K_p . Isto significa que as raízes da equação característica são reais distintas.

Fazendo então um estudo do comportamento de λ conforme varia K_p foi obtido o seguinte gráfico, onde "autovalor 1" indica o sinal de soma antes da raiz na fórmula de Baskara e "autovalor 2", o de subtração.

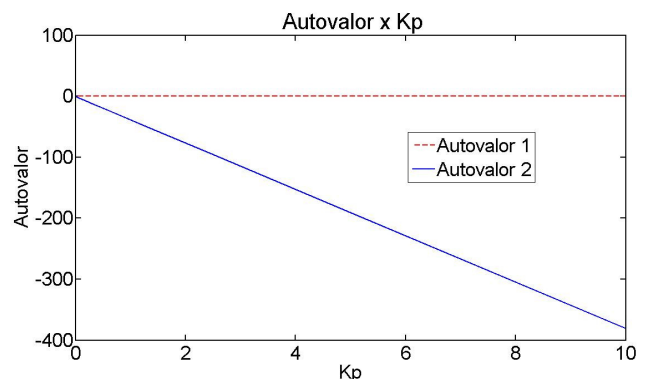


Figura 5- Comportamento dos autovalores do sistema linearizado com a variação de K_p .

O gráfico foi traçado para o intervalo de K_p de 0 a 10, e neste intervalo os autovalores do sistema apresentaram valores ou muito próximos de zero ou negativos. Isto significa na prática que o sistema é estável, porém encontra-se numa condição limite de estabilidade, devido ao fato de o autovalor 1 não ser negativo, mas sim muito próximo de zero (oscilando em torno de $3,33 \cdot 10^{-4}$).

Resultados

Foram realizadas simulações do sistema no programa computacional MATLAB, para alguns valores de K_p e para as condições iniciais estabelecidas na seção anterior. Os resultados das simulações são apresentados nos gráficos a seguir.

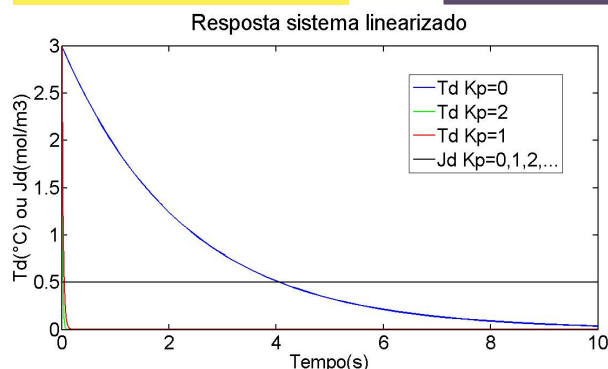


Figura 6- Resposta do sistema linearizado.

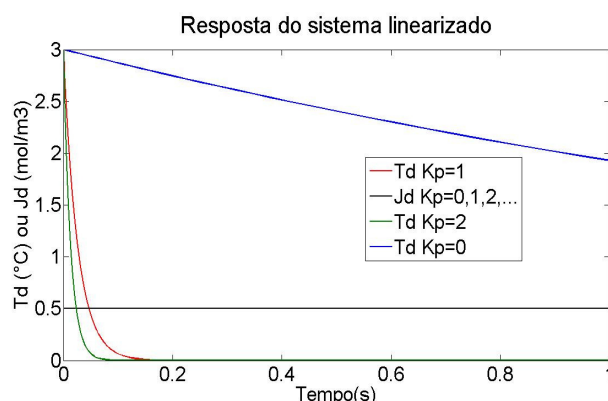


Figura 7- Resposta do sistema linearizado-detalhe das respostas controladas.

Discussão

Analisando os gráficos obtidos na simulação, percebe-se a invariabilidade da curva para J_D independente do K_p utilizado. Isso se deve ao fato de a equação do balanço molar não apresentar nenhum termo dependente de K_p nem de T_D , pois a própria equação de taxa de reação utilizada no trabalho e proposta por Barbosa et al. (2005) não é dependente da temperatura de reação. Tal comportamento é confirmado por Urbanski (1965), que afirma que no intervalo de 0 a 40°C não há influência significativa da temperatura na taxa de reação.

Assim sendo, o controle de temperatura seria na prática útil apenas para assegurar que outros parâmetros de qualidade da nitrocelulose, como viscosidade, sejam alcançados, e também para prevenir que a nitrocelulose entre em decomposição, como ocorre em temperaturas elevadas e em presença de ácidos concentrados (URBANSKI, 1965), e possivelmente entre em combustão no interior do reator.

Ainda observando os gráficos, percebe-se que a resposta do sistema linearizado sob controle proporcional da temperatura (T_D) mostra-se bastante satisfatória, com um tempo de resposta menor que um segundo mesmo para valores de K_p baixos.

Apesar de não fornecer uma resposta oscilatória amortecida, que forneceria um comportamento de nó ou foco estável segundo a teoria de estabilidade de sistemas de equações diferenciais (KREYSZIG, 2005), o sistema linearizado mostrou-se estável para todos os valores de K_p positivos.

Pode-se também observar nos gráficos que a resposta do sistema não controlado ($K_p = 0$) tem um tempo de resposta cerca de 50 vezes maior que o do sistema controlado proposto, considerando-se apenas a curva para T_D , sendo então o controle proporcional eficiente no controle da temperatura em comparação com o sistema em malha aberta (sem controle).

Conclusão

O modelo linearizado para o controle da temperatura do processo de nitratação da celulose é um sistema estável para quaisquer valores de constante do controle proporcional (K_p).

Conclui-se que para o controle da temperatura do processo de nitratação contínua da celulose o modo de controle proporcional mostrou-se bastante satisfatório em comparação com o sistema em malha aberta.

Referências

- BARBOSA, I. et al. Continuous modeling and kinetic parameter estimation for cellulose nitration. *Chemical Engineering Science*, 2005.
- COUGHANOWER, D.R. , KOPPEL, L.B. **Análise e Controle de Processos**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.
- KREYSZIG, E. **Advanced Engineering Mathematics**, John Wiley & Sons Inc., 2005.
- PERRY, R. **Chemistry Handbook**. Rio de Janeiro: MCGraw Hill, 7ª edição, 1934.
- POLLOZEC, F. et al. Continuous process for the nitration of cellulose and apparatus therefor. *Societe Nationale des Poudres et Explosifs (Paris, FR)*, 1980.
- URBANSKI, T. **Chemistry and Technology of Explosives**. Oxford: Pergamon Press Ltd., 1965.
- WALAS, S. **Modeling with Differential Equations in Chemical Engineering**. Butterworth-Heinemann, 1991.
- WORDEN, E. **Nitrocellulose Industry**. London : Constable and company Ltd., 1911.