

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS

Departamento de Engenharia Química

*Este exemplar corresponde à
edição final da Tese defendida
por JUAN DE DIOS SMITH PAREDES
e aprovada pela Comissão Julgadora
em 02/ABRIL/1984*

*João A.F. Pereira
- ORIENTADOR -*

Smth

"MODELAGEM E ESTABILIDADE DE REATORES
CATALÍTICOS DE LEITO FLUIDIZADO."

in final

AUTOR: Juan de Dios, Smith Paredes

013/84

ORIENTADOR: Prof. Dr. João A.F. Pereira

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia de
Campinas - UNICAMP, como parte dos requisitos necessários para a obten-
ção do grau de Mestre em Engenharia Química.

CAMPINAS - SÃO PAULO - BRASIL

- 1984 -

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

P E N S A M E N T O

"Fica permitido que o pão de cada dia,
tenha no homem o sinal de seu Amor,
mas que, sobretudo, tenha sempre o
quente sabor da ternura."

Thiago de Mello

DEDICATÓRIA

Deus conceda-me: Serenidade, Valor e Sabedoria.

Toño e Chabela: por seu amor e compreensão.

Francisco e Juan Gabriel: por meu amor de Rai.

Enrique e Raúl: por seu apoio fraternal.

Amigos e Amigas: por sua amizade.

Compadres e Comadres: por seu apreço.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira, pela sua orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Saúl Gonçalves D'Avila, pelo seu apoio sem fronteiras.

Ao Prof. Dr. Ignacio Maria Dal Fabbro, da Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, pela sua amizade hispano-americana e sua dedicação na correção dos manuscritos.

Aos Professores e Funcionários do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia de Campinas.

À Sra. Renate de Assumpção, pelo seu trabalho de datilografia e sua compreensão.

Aos Desenhistas Edison Pedro de Lima e Luiz Claudio Pasquini, pelo seu esmero.

Aos Funcionários da Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, pelo seu tratamento inequívoco.

Ao Brasil, terra de Ordem e Progresso.

ÍNDICE GERAL

	página
Pensamento	i
Dedicatória	ii
Agradecimentos	iii
Índice Geral	iv
Resumo	x
Abstract	xi
PARTE I. ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA FLUIDIZAÇÃO DOS SÓLIDOS	01
1. Introdução	02
2. Definição e tipos de fluidização	02
3. Relação qualitativa entre a queda da pressão e a velocidade do gás no leito fluidizado	04
4. Aplicações	05
PARTE II. MODELAGEM DE REATORES	07
1. Introdução	08
2. Metodologia	08
3. Seleção	11
4. Comentários	12
PARTE III. REVISÃO DA LITERATURA	15
1. Introdução	16
2. Análise dos modelos de reatores de leito fluidizado	17
3. Modelo geral de duas fases	18
4. Revisão dos modelos	22
5. Comentários gerais	72

PARTE IV. EQUAÇÕES BÁSICAS NO ESTUDO DE UMA REAÇÃO CATALÍTICA SIMPLES $A \rightarrow$ PRODUTO ...	82
1. Introdução	83
2. Modelo Físico	85
3. Equações para a fase diluída	88
4. Equações para o gás intersticial ..	90
5. Equações para um partícula	94
6. Conversão total no reator	95
7. Resumo das equações que descrevem o reator em leito fluidizado	96
7.1. Equações da fase diluída	97
7.2. Equações do gás intersticial .	97
7.3. Equações para as partículas isoladas	98
7.4. Equações para todas as partículas	98
7.5. Equações para toda a fase diluída	99
8. Comentários	99
PARTE V. ASPECTOS FÍSICOS DO LEITO FLUIDIZADO .	102
1. Introdução	103
2. Tamanho médio das partículas	103
3. Velocidade mínima de fluidização ..	104
4. Velocidade das bolhas	105
5. Velocidade do gás intersticial na emulsão	106
6. Condições para as bolhas rápidas ..	106

página

7. Fração ocupada pela fase diluída	108
8. Altura e volume do leito fluidizado .	109
9. Equações do leito em relação à razão (área/volume)	110
10. Coeficientes de transferência de mas- sa	111
10.1. entre a bolha e a emulsão	111
10.2. entre a bolha e sua nuvem	112
10.3. entre a nuvem e a emulsão	113
10.4. entre o gás intersticial e as partículas	113
11. Coeficiente de transferência de calor	114
11.1. entre a bolha e a nuvem	114
11.2. entre o gás intersticial e as partículas	114
11.3. entre o leito fluidizado e as paredes	115
12. Valores dos parâmetros fixos emprega- dos nos cálculos numéricos	115
13. Comentários	117
PARTE VI. ANÁLISE DAS EQUAÇÕES DO REATOR	120
1. Introdução	121
2. Parâmetros de referência	121
3. Grupos adimensionais	123
4. Conversão total	124
5. Equações Adimensionais	125
6. Determinação do estado estável	126
7. Comentários	135

	página
PARTE VII. ANÁLISE DA FUNÇÃO IDADE EM RELAÇÃO À PARTÍCULA	136
1. Introdução	137
2. Determinação dos estados pseudo - estáveis	138
3. Características dos estados pseudo-estáveis	143
3.1. Foco	145
3.2. Nó	146
3.3. Ponto de sela	146
4. Estudo da estabilidade dos nós pela linha tangente à trajetória	149
5. Comentários	151
PARTE VIII. MÉTODOS APROXIMADOS PARA SE OBTER CONCENTRAÇÕES ESTÁVEIS	154
1. Introdução	155
2. Método A	156
2.1. Emprego da equação (VI-26) e (VIII-03)	156
2.2. Condições para se obter estados múltiplos estáveis	158
2.3. Condições suplementares para se obter estados estáveis	162
2.4. Influência dos parâmetros da fase diluída	164
2.5. Influência de outros parâmetros .	168

	página
2.6. Solução estável pelo método aproximado	171
3. Método B	174
4. Tabelas VIII-01 e VIII-02	176
5. Comentários	181
PARTE IX. MÉTODOS NUMÉRICOS	184
1. Introdução	185
2. Parâmetros do leito	185
3. Grupos adimensionais	186
4. Suposições em torno do \bar{C}_p	186
5. Integração das equações da partícula .	187
6. Comentários	191
PARTE X. ANÁLISE DOS RESULTADOS	192
1. Introdução	193
2. Reator não-adiabático	193
2.1. Influência do diâmetro médio das bolhas (Fig. X-01; 02; 03)	194
2.2. Influência entre a fase diluída e o gás intersticial (Fig. X-02 e 03)	194
2.3. Influência da velocidade superficial do gás reagente (Fig. X-04 e 05)	195
2.4. Influência do tempo de residência das partículas (Fig. X-06 e 07) .	196

	página
2.5. Influência do calor da reação (Fig. X-08)	196
3. Reator adiabático	197
3.1. Influência da velocidade superficial do gás reagente quando $(T_p^0)_1 = 1,375$ (Fig. X-09 e 10)	197
3.2. Influência do diâmetro médio das bolhas, quando $(T_p^0)_1 = 1,375$ (Fig. X-11 e 12)	197
3.3. Influência do tempo de residência quando $(T_p^0)_1 = 1,375$ (Fig. X-13 e 14)	198
3.4. Influência do T_p^0 (Fig. 15)	198
3.5. Influência da velocidade superficial do gás reagente, quando $(T_p^0)_2 = 1,325$ (Fig. X-16)	199
3.6. Influência do resfriamento (Fig. X-16)	199
4. Comentários	199
PARTE XI. ANÁLISES E CONCLUSÕES	222
PARTE XII. SUGESTÕES	229
Referências Bibliográficas citadas	233
Referências Bibliográficas consultadas e não citadas	239
Nomenclatura	242

RESUMO

A pesquisa descrita neste trabalho, tem por objetivo a descrição analítica de um reator catalítico contínuo em leito fluidizado, de forma tal que possa ser considerado ideal pela presença da fase densa como uma fase homogênea que contém o gás reatante e as partículas sólidas catalíticas.

Incluiu-se neste estudo, conforme descrito na Parte I, a obtenção do estado estável de uma reação química de primeira ordem, irreversível, do tipo $A \rightarrow \text{Produto}$, não isotérmica, sem desativação. Nas Conclusões Gerais, é apresentada a possibilidade de estender a presente metodologia a reações químicas consecutivas, do tipo $A \rightarrow B \rightarrow \text{Produto}$, como é o caso de reações de oxidação catalítica, onde o produto desejado é o intermediário, por exemplo, B, pois, na prática, estas liberam ou absorvem quantidades de calor mais ou menos apreciáveis, o que torna-se difícil de obter em sistemas isotérmicos.

Desta forma, o presente trabalho justifica a análise do reator em operação não-isotérmica.

ABSTRACT

The work described in the present thesis is an extension of a continuous idealized fluidized bed chemical reactor.

By "idealized" was meant the presence in the reactor of only a homogeneous phase containing both particles and gas perfectly mixed.

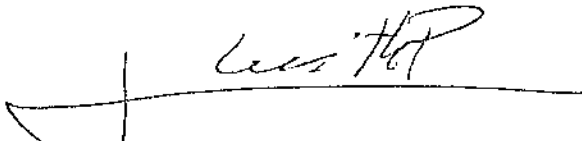
In order to remain in the scope of a M.Sc. thesis, we will only consider the steady state cases and also only catalytic reactions either single with a non-decaying catalyst case, in which the catalyst circulation is primarily.

Still mention two consecutive catalyst reactions with no catalyst decay which occurs often for oxidation performed in this type of reactor, where the intermediate product is desired.

Usually the studies carried out on this type of reactor assume an isothermal system. However, since the industrial reactors grew large and since some chemical reactions release or absorb very large amount of heat, it became more difficult to obtain isothermal systems.

Hence in the present work only non-isothermal reactors will be considered.

Em virtude de minha lingua materna ser o Castellano, e de ter dedicado o maior esforço para a escrita em Português da Tese, algumas palavras ou frases poderão ter influências de Castellano. Assim, solicito a compreensão dos leitores face a eventuais imprecisões na escrita, que escaparam à revisão.


JUAN DE DIOS SMITH PAREDES

E R R A T A

<u>onde se lê</u>	<u>leia-se</u>
pag. X, estado estável	regime permanente
pag. X, reatante	reagente
pag. XII, Castelgado	Castelhana
pag. 3, $N_{f_R} > 1$	$N_{F_R} < 1$
pag. 3, $N_{F_R} < 1$	$N_{F_R} > 1$
pag. 4, reatante	reagente
pag.68, Halta	Hatta
pag.69, Halta	Hatta
pag.72, Halta	Hatta
pag.90, estado estável	regime permanente

pag.98,

$$\frac{\partial T_p}{\partial \tau} + \frac{\partial T_p}{\partial \theta} = \frac{h_p I a_p}{\rho_s \bar{C}_s} + \frac{(-\Delta H) a' k_0''}{\rho_s \bar{C}_s} \left(-\frac{\Delta E}{R_g T_p} \right) C_p$$

pag. 98 , leia-se :

$$\frac{\partial T_p}{\partial \tau} + \frac{\partial T_p}{\partial \theta} = \frac{h_p I a_p}{\rho_s \bar{C}_s} + \frac{(-\Delta H) a' k_0''}{\rho_s \bar{C}_s} \exp\left(-\frac{\Delta E}{R_g T_p}\right) C_p$$

1. INTRODUÇÃO

Embora se conheça há muitos anos, a descrição de leitos fluidizados começa com o aparecimento do trabalho de Darcy em 1856, de Dupuit (1) em 1863. Em contraposição ao caráter teórico dos primeiros trabalhos surgidos na Europa, na América do Norte é apresentado e patenteado o primeiro trabalho prático de Fluidização de Sólidos. Isto se atribui a Charles Robinson em 1879. No entanto, a fluidização de sólidos é um processo relativamente jovem, pois é na Alemanha onde, pela primeira vez, se aplica em escala comercial para a gaseificação de carvão pelo processo Winkler (2, 3), que se tem como o principal precursor das modernas unidades de fluidização. Seu interesse acadêmico surge em 1940 com a adoção de Reatores Catalíticos de Leito Fluidizado na indústria de petróleo, para a decomposição dos hidrocarbonetos pesados e a síntese de combustíveis.

2. DEFINIÇÃO E TIPOS DE FLUIDIZAÇÃO

O princípio de passar um fluido de baixo para cima através do leito de sólidos granulados, cujo tamanho de partículas varie entre limites estreitos, e onde se observa se um movimento relativo entre as partículas, devido a um arranjo geométrico de maneira a oferecer a menor resistência ao fluxo do fluido, é conhecido como a Fluidização de Sólidos, ou simplesmente se diz que o leito de sólidos está fluidizado.

A natureza do fluido introduz uma marcada diferença na forma física da fluidização, pois um incremento da

velocidade do fluido origina um comportamento bem distinto, entre o leito fluidizado por um líquido (fluidização particulada), e a fluidização por um gás, ou fluidização agregativa. No primeiro caso, o leito se expande em forma uniforme. No segundo, o gás começa a borbulhar através dos sólidos em forma semelhante ao escoamento de um gás num líquido. Assim, para um alto valor da velocidade, observar-se-á a formação de duas fases distintas: uma fase contínua, em forma de emulsão, que é conhecida como fase densa. A outra fase, descontínua, conhecida como fase diluída ou fase das bolhas.

Na fluidização agregativa, para os sistemas gás-sólido, as bolhas de gás se elevam, atravessando o leito e se rompem na superfície superior do leito, projetando uma certa quantidade de partículas sólidas, que são arremessadas pelo incremento da velocidade superficial do gás, observando-se as nuvens de partículas até distâncias consideráveis acima da superfície do leito, que tardam em retornar ao leito ou ficam na corrente gasosa de saída.

Nos primeiros estudos sobre a fluidização dos sólidos pelos fluidos, a preocupação foi em distinguir entre os dois tipos de fluidização já mencionados, pelo que surgiu o critério do grupo adimensional do número de Froude ($u_0^2/g.d_p$), sugerido por R.H. Wilhelm e M. Kwnak (4), por volta de 1948. Se este for menor que a unidade ($N_{FR} > 1$), a fluidização é do tipo particulada e no caso de $N_{FR} < 1$, será do tipo agregativo, sendo esta análise o objetivo de nosso trabalho.

3. RELAÇÃO QUALITATIVA ENTRE A QUEDA DA PRESSÃO E A VELOCIDADE SUPERFICIAL DO GÁS NO LEITO FLUIDIZADO.

Quando a velocidade superficial do gás é medida em relação à secção reta do recipiente vazio, e o gradiente de pressão por unidade de comprimento do leito ($\Delta P/L$), surge uma relação funcional: $\log(\Delta P/L)$ versus \log da velocidade superficial do gás, semelhante à representada na Fig.I-01.

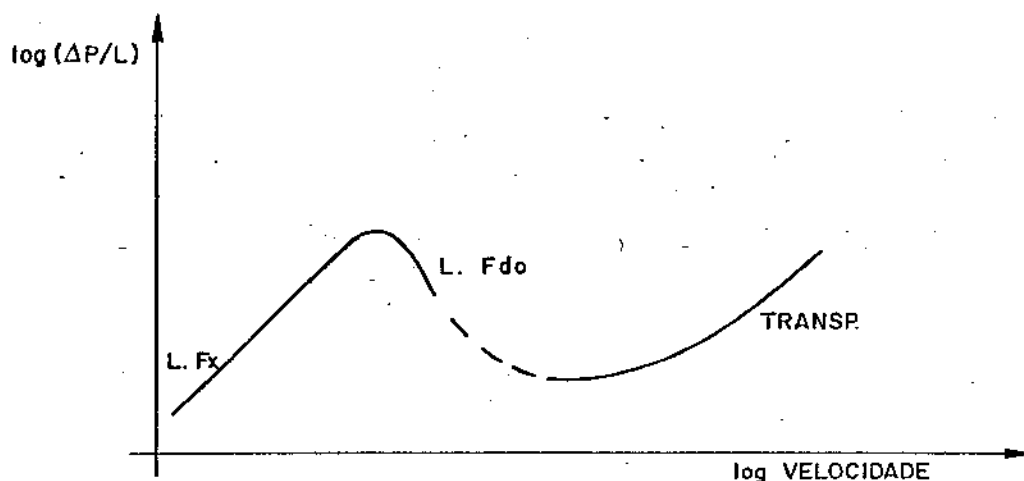


Fig. I- 1

FIG.I-01: Relação $\log(\Delta P/L)$ versus \log velocidade superficial do gás.

- LFx leito fixo
- LFdo leito fluidizado
- TRANSP transporte de sólidos

Nesta figura, se o fluxo for laminar, obtém-se uma linha reta de coeficiente angular igual à unidade, para velocidades baixas. A partir do ponto de mínima fluidização,

o gradiente de pressão começa a diminuir, ocorrendo o aumento da porosidade do leito, devido ao movimento das partículas sólidas que oferecem menor resistência ao fluxo do gás, até que a velocidade superficial do gás seja suficientemente alta para se dar o transporte das partículas sólidas do leito, e começa a aumentar novamente, devido ao valor significativo das forças resistivas nas paredes do recipiente. O padrão que comumente é encontrado nos sistemas gás-sólido fluidizados é a presença das bolhas ascendentes através do leito, a qual é fortemente dependente da vazão mínima do gás, necessária para se obter a fluidização incipiente do leito, e seu crescimento por efeitos de coalescência à medida que ascendem no leito com uma velocidade aproximadamente proporcional à potência de um sexto de seu volume.

A distribuição do gás entre as fases é também um fato importante que dependerá da velocidade de ascensão das bolhas, por exemplo, se for menor que a velocidade do gás na fase contínua, onde a porosidade é levemente maior que no ponto de fluidização incipiente, a bolha se comporta como um vazio ascendente, através do qual o gás tenderá a subir preferencialmente. Se exceder a velocidade na fase contínua, o gás nas bolhas é recirculado continuamente através de uma nuvem que rodeia a bolha, onde o gás entra em contato com uma porção limitada de sólidos no leito, o que é desejável para a conversão do gás reagente no reator catalítico de leito fluidizado.

4. APLICAÇÕES

O uso da técnica dos sólidos fluidizados foi desenvolvida principalmente pela indústria de refino de petróleo

na década de quarenta, e nas indústrias químicas em geral, onde os leitos fluidizados oferecem duas principais vantagens, que são: o alto valor dos coeficientes de transferência de calor, o que facilita o elevado grau de uniformidade na temperatura, e a mistura rápida entre o fluido e os sólidos, o que se aproveita para o desenvolvimento tecnológico das reações catalizadas pelos sólidos. As principais desvantagens dos leitos fluidizados, estão na elevada erosão nas paredes do reator e as linhas de transferência dos sólidos, e o pouco tempo de contato entre os sólidos e o gás.

Além da indústria de refino de petróleo e da indústria química, encontram-se outras aplicações para a fluidização dos sólidos na metalurgia, na farmacêutica, na indústria carvoeira, nas indústrias de cimento, nas indústrias químicas de plásticos, nas operações unitárias de evaporação de soluções salinas, na adsorção com sólidos, nas purificações de gases, na remoção de poeiras e nevoeiros nos gases.

Segue-se uma relação das aplicações técnicas de fluidização dos sólidos:

PROCESSO

FUNÇÃO PRIMÁRIA DOS SÓLIDOS

Craqueamento catalítico	catalizador
Hidroforming	catalizador
Calcinação da pirita	reatante
Adsorção de gases	adsorvente
Evaporação de soluções	meio de transporte de calor
Halogenação de hidrocarbonetos	catalizador
Secagem de cereais	reatante
Produção de aminas aromáticas	catalizador

PARTE II.

MODELAGEM DE REATORES

1. INTRODUÇÃO

Na representação dos sistemas naturais, onde há necessidade de sua apresentação, seja esta de forma física e matemática, com a finalidade de sua descrição e melhor utilização, encontra-se a realização das reações catalíticas. Logo, não é uma exceção dentro deste contexto, isolar os sistemas gás-sólidos, pois existe um mecanismo físico-químico que representará sua transformação, ao menos na parte teórica descritiva. No caso das reações heterogêneas, onde a formulação de um mecanismo apropriado não existe em forma conveniente de seu mecanismo.

Para contornar esta dificuldade, escolhe-se algumas das propriedades médias do sistema, ou são sugeridas algumas hipóteses que serão comprovadas pelas relações quantitativas que são propostas. Chegaremos, então, à formulação de modelos matemáticos na descrição do sistema, a fim de aproximarmos-nos de seu comportamento.

2. METODOLOGIA

Não existe, até a presente data, uma metodologia que seja completamente rigorosa, pois a Arte se confunde com a Ciência a tal ponto de se indicar que é preferível cometer erros nos estágios experimentais, para logo serem corrigidos nos estágio seguinte. Retrocedendo ao passado e encarando os fatos que lá se encontram, chegaremos a Wenzel (1977), que representa em forma quantitativa a taxa cinética.

Passaram-se uns noventa anos para outro fator ter ocorrido: a formulação teórica da lei da ação das massas que foi atribuída a Guldberg e Waage (1867), no caso das reações homogêneas. Dez anos mais tarde, Van't Hoff faz a formulação da lei da ação das massas as reações heterogêneas.

Ao próprio Van't Hoff deve-se a introdução do conceito da constante da velocidade da reação, o que foi sugerido por volta de 1884 e, cinco anos mais tarde, Arrhenius introduz a influência da temperatura pela sua correlação com a constante da velocidade da reação.

O primeiro a usar o conceito de catalizador foi Van Narum (1796), ficando assim marcada na história a palavra catalizador e as reações catalíticas, sendo seu conceito reformulado em 1902 por Ostwald, da seguinte forma: "qualquer substância que altera a velocidade da reação, sem intervir no produto final, é uma substância denominada catalizador.

Chegamos ao ano de 1923, com Lewis e Ries, onde se introduz a cinética das reações na descrição dos reatores. A partir desta data, o que se pode apreciar é uma diversificação de idéias, ou escolas, a fim de ditar regras que se prestem à descrição dos reatores. A Escola Americana foi iniciada por O.A. Hougen em 1947; Corigan e Hills (5) em 1956; Frantz (6) em 1962; Thomas e Thomas (7) em 1967; Kiterrell (8) em 1970; Silenko (9) em 1971; Layben (10) em 1974; Wen é Fon (11) em 1975; Perry e Chilton (12) em 1975; Denn (13) em 1975; Carberry (14) em 1976; Lapidus e Amundson (15) em 1977; Fromente Bischoff (16) em 1979; Holland e Antony (17) em 1979; Levenspiel (18) em 1980; outros contemporâneos como

Van Kondghem (19); Thoens (20); Butt (21); e o mais recente, Van Deemter (22) em 1982.

Desta longa e interminável lista de autores, pode-se concluir que a metodologia na modelagem de reatores segue duas correntes:

- A. Sequência de reatores experimentais, desde uma escala de laboratório, até chegar a um tamanho industrial. A reunião de dados é carente de qualquer fundamento teórico.
- B. Hoje em dia, o procedimento que se está adotando é a reunião de dados experimentais, que, junto com as equações que descrevem os processos de transferência de massa, de energia e da quantidade de movimento e da cinética da reação; se juntam na otimização do reator a uma escala desejada.

As figuras reúnem em forma simplificada as novas tendências.

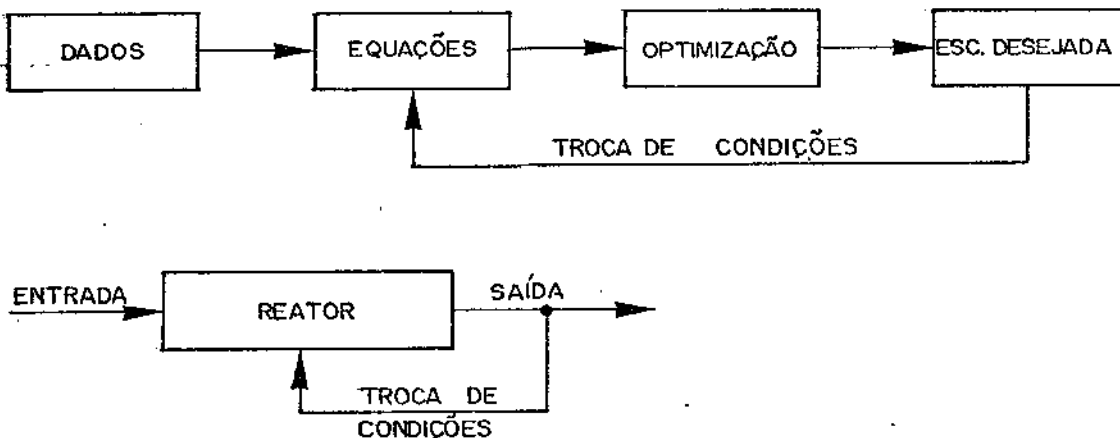


FIG. I

3. SELEÇÃO

As aplicações industriais dos reatores em leito fluidizado, principalmente o craqueamento catalítico, junto com a combustão de carvão e xisto, têm contribuído fortemente na compreensão das leis que governam as transformações das reações heterogêneas. Assim, o problema final e mais importante, consiste na escolha criteriosa do reator para determinado processo e, conseqüentemente, no cálculo do tamanho do reator, dimensionando-o e estabelecendo-se as condições de operação para se obter o melhor produto e a melhor conversão para as condições cinéticas e termodinâmicas estabelecidas. São, em última instância, os critérios que são estabelecidos pela catálise heterogênea que convergem para a formulação dos modelos matemáticos que traduzem o melhor rendimento.

Evidentemente, devido à complexidade da descrição dos fenômenos que ocorrem durante o processo, a seleção de um reator é uma tarefa que vem evoluindo desde 1936. Assim, a publicação feita neste sentido deve-se a Damhöler, e sua sugestão encontra-se resumida em três pontos:

Ponto 1: o tempo de reação deverá ser a mesma;

Ponto 2: a temperatura de reação deverá ser a mesma;

Ponto 3: a quantidade de calor perdido deverá ser mantida em igual nível. Este não é um critério químico, mas é um fator significativo na reação química.

Além dos critérios de Damhöler e das vantagens e desvantagens apresentadas pelos reatores em leito fluidizado,

tiram-se as seguintes regras de seleção:

- a) a taxa de reação deverá ser alta, a fim de que o tempo de contato gás-sólido seja curto;
- b) quanto à seletividade, nas reações simultâneas e sucessivas, o controle rígido da temperatura é um fator importante;
- c) a razão geométrica: altura/diâmetro;
- d) a qualidade da fluidização;
- e) a distribuição do gás e o tamanho das bolhas;
- f) o tamanho e a distribuição das partículas do catalizador;
- g) arraste das partículas fora do leito;
- h) dispositivos para melhorar o contato gás-sólidos;
- i) fatores cinéticos:
 - taxa da reação
 - queda da pressão
 - coeficiente de transporte

4. COMENTÁRIOS

Os fatores químicos que dizem respeito ao tempo e à temperatura, são os mais fáceis de se manter na seleção dos reatores contínuos, no sentido da similitude. Quanto aos fatores de ordem física, são em algumas circunstâncias fáceis de serem correspondidos, por exemplo, no caso de sistemas de gás-sólido fluidizados, a qualidade da fluidização

depende fortemente das características físicas das partículas, como seu tamanho e sua forma. A velocidade superficial do gás é outro parâmetro importante que influi nas características físicas dos leitos fluidizados. Assim, a situação em uma escala maior pode ser simulada para que ambos não sejam maiores obstáculos.

O tamanho, forma e distribuição das partículas no leito fluidizado é, de fato, uma preocupação primária e amplamente estudada. Maiores detalhes podem ser obtidos nos trabalhos de Geldart, desde 1968 na Revista Chemical Industrial, vol. 13, p. 41.

Na descrição feita na parte I, fez-se menção à distribuição do gás no leito fluidizado, o que vem a ser outro fator crítico na seleção do reator, pois quando as partículas sólidas tendem a se agrupar, a temperatura no leito fluidizado poderá atingir o ponto de fusão das partículas, fato que deve ser evitado.

A razão geométrica da altura ao diâmetro do reator é uma regra difícil de se manter, cheia de muita polêmica e de muita controvérsia. Dos valores assinalados para a razão geométrica da altura do reator a seu diâmetro, que datam de 1942, pelo surgimento da primeira unidade de craqueamento catalítico, May (23), baseado em dados experimentais com reatores de até cinco pés de diâmetro, indicou que a mistura do gás e dos sólidos aumenta quando a razão geométrica H_R/D_R diminui, o que dá a entender que esta relação é baixa e não concorda com as regras. Estes comentários indicam que os conhecimentos sobre os mecanismos das reações heterogêneas em leito fluidizado se transforma em Ciência e não em uma Arte,

cedendo mais espaço às soluções analíticas, como é, até agora, o que diz respeito às reações heterogêneas simples.

PARTE III.

REVISÃO DA LITERATURA

1. INTRODUÇÃO

Inegavelmente o processo de fluidização dos sólidos adquire dimensões bem amplas, fascinantes e controvertidas. Porém, dentro da Ciência e da Engenharia, seu primeiro objetivo está dado, isto é, sua compreensão. A satisfação de nossa própria curiosidade ao traduzir ordenadamente as experiências e as teorias divulgadas na literatura especializada, o que justifica futuramente a inclusão dentro deste trabalho esta Parte III, que diz respeito à Revisão da Literatura. Esta poderosa ferramenta reduz em tempo e dinheiro a complexidade dos fenômenos que ocorrem dentro do processo da fluidização catalítica, se tomadas certas atitudes convergentes a decisões mais racionais.

Como ponto desta convergência, encontra-se o que se conhece como Modelagem Matemática, cujo principal objetivo é uma estimativa a priori da conversão da reação no reator, e a influência dos parâmetros fundamentais do leito fluidizado. Se fizermos um retrocesso a um passado não muito distante, ao que foi feito na área das Reações Catalíticas e desde um ponto de vista da Engenharia de Reações, encontraremos os pronunciamentos clássicos de C.N. Hinshelwood (1940), os de O. Hougen e K.M. Watson (1947), os de O. Hougen (24) em 1951, onde se nota que é a superfície do catalizador a suposição básica para a taxa de conversão, mas é feita uma restrição: torná-la energeticamente homogênea, o que é conveniente mas não justificável, como foi demonstrado por Boudart em 1972, por Carrá e Formi em 1974, ficando esclarecida a introdução da taxa de reação na equação que representa o acoplamento final entre o transporte de massa e os sistemas

reativos, mas, infelizmente, o critério simplista enquanto uma solução analítica da referida equação, falha para reações heterogêneas de ordem cinética diferente da primeira ordem.

2. ANÁLISE DOS MODELOS DE REATORES DE LEITO FLUIDIZADOS

A transferência de conhecimentos, da engenharia das reações catalíticas, para os reatores em leito fluidizado, dá-se com o aparecimento da Teoria das Duas Fases, de Davidson e Harrison (25) em 1963, assim como as comprovações feitas por Rowe e Partridge (26) em 1965.

Vale a pena citar outras revisões que se destacam e que foram publicadas na literatura. Trata-se das seguintes revisões: J.R. Grace em 1971; Calderbank-Toor (27) em 1971; Rowe (28) em 1972; Pyle (29) em 1972; as procedentes do Symposium de Toulouse em 1973, que foram incluídas como referência bibliográfica (30) e as mais recentes de Chavariier e Grace (31) em 1975, as de Potter (32) em 1978.

Pode-se deduzir que os reatores em leito fluidizados são classificados em três categorias:

- A. os que são baseados no comportamento dinâmico do gás em torno de uma bolha isolada, tendo como parâmetro único o seu diâmetro equivalente;
- B. o leito fluidizado é subdividido em vários compartimentos e o crescimento das bolhas segue uma trajetória vertical;
- C. obedece a uma descrição contínua das bolhas.

O esforço iniciado por Wilhelm e Kwank; por Leva e colab.; por Lewis e colab.; por Toomey e Johnstone (33), que em 1952 fizeram uso do primeiro modelo de reator em duas fases para obter a conversão total da reação de decomposição catalítica dos óxidos nitrosos, até chegar ao modelo de dispersão axial para os sólidos na fase densa, o que foi publicado em 1959 por May.

3. MÉTODO GERAL DE DUAS FASES

Os antecessores desta proposição remontam à década de 50, com Toomey e Johnstone (35) e Shen e Johnstone (34), ao descrever o reator em leito fluidizado, pelas propriedades das duas fases: uma fase de bolhas e outra fase densa ou da emulsão. A introdução das duas fases na descrição do leito fluidizado, obedece principalmente ao tratamento clássico do comportamento da mistura, encontrando-se os dois casos limites quando se tem reações homogêneas: o reator com fluxo empistonado (PFR) e o reator completamente misturado, conhecido como CSTR, onde a conversão está determinada pela razão da concentração do reagente na saída e a concentração na entrada do reator, representadas pelas seguintes expressões:

no caso PFR:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k\bar{t}} \quad \dots \text{ (III-01)}$$

no caso CSTR:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1+k\bar{t}} \quad \dots \text{ (III-02)}$$

As soluções de conversão total, $e^{-k\bar{z}}$ ou $(1/1+k\bar{z})$, indicam para um determinado par (\bar{z}, k) , que a conversão no caso PFR é maior. Outras considerações prévias, a descrição dos modelos de reatores em leito fluidizados, devem-se tomar, antes de se fazer a comparação com o modelo simples de duas fases, que se encontra representado na Fig. III-01, como por exemplo, a representação da constante da velocidade da reação, em relação ao aspecto físico do catalizador, isto é, o catalizador pode ser poroso ou liso.

A análise indica que a expressão da taxa de reação para uma reação catalizada por um sólido, corresponde a uma cinética de primeira ordem, esta representada pela relação:

$$\frac{1}{V_R} \cdot \frac{dN_A}{dt} = k_s C_A \quad \dots \quad (\text{III-03})$$

Nesta expressão, o volume (V_R) é o fator físico mais importante, pois determinará o espaço onde a reação se desenvolverá na presença do catalizador numa quantidade convenientemente escolhida; a expressão k terá que ser modificada segundo a natureza física do catalizador, pelas seguintes expressões:

a) para catalizador poroso:

$$k_p = (1-\epsilon) k_s \quad \dots \quad (\text{III-04})$$

b) para catalizador não poroso:

$$k_{np} = \epsilon k_s \quad \dots \quad (\text{III-05})$$

FIG.III-01: Representação gráfica do modelo unidimensional de um reator em leito fluidizado de duas fases.

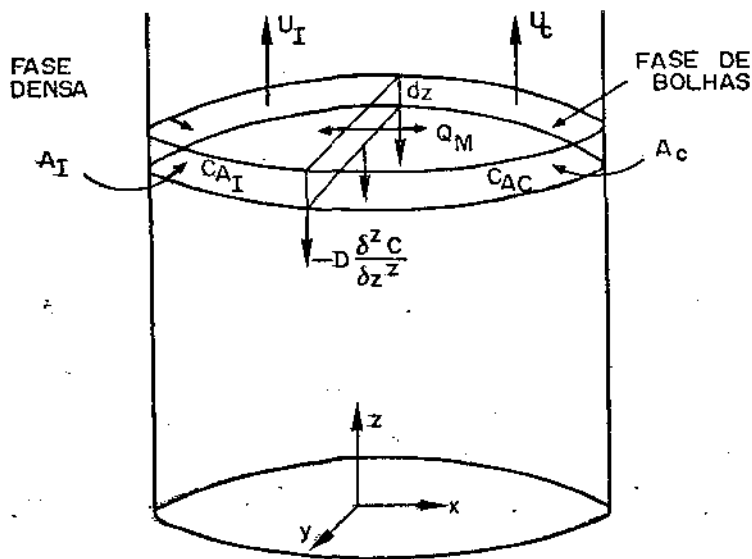


Fig.III- 01

NOMENCLATURA USADA

- A área da secção transversal ocupada pela fase
- C_A concentração do reagente A
- D coeficiente de difusão
- Q_M coeficiente de transferência de massa
- k coeficiente da constante de velocidade da reação de primeira ordem
- U velocidade do gás reagente nas fases
- (x, y, z) sistema de referência
- t tempo

SUBSCRITOS

- C gás na nuvem
- I gás na emulsão (gás intersticial)

A equação geral do balanço de massa em relação ao reagente A, para uma reação irreversível de primeira ordem, é dada pela equação III-06:

Acumulação - Difusão reversa + fluxo convectivo + transferência de massa na interfase + taxa de reação = 0 (III-06)

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} - D \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + U \frac{\partial C_A}{\partial z} + Q_M C_A + k C_A = 0 \quad (III-06a)$$

A equação (III-06a) aplicada a cada fase, dá as seguintes equações:

a) na fase de bolhas rodeadas pela nuvem:

$$\frac{\partial C_{AC}}{\partial t} - D_c \frac{\partial^2 C_{AC}}{\partial z^2} + U_c \frac{\partial C_{AC}}{\partial z} + Q_M (C_{AC} - C_{AI}) + k_c C_k = 0 \quad \dots (III-07)$$

b) no gás intersticial na fase densa:

$$\frac{\partial C_{AI}}{\partial t} - D_I \frac{\partial^2 C_{AI}}{\partial z^2} + U_I \frac{\partial C_{AI}}{\partial z} + Q_M (C_{AI} - C_{AC}) + k_I C_{AI} = 0 \quad \dots (III-08)$$

As simplificações mais comumente encontradas na literatura dos modelos de reatores em leito fluidizado são:

- a) condições isotérmicas;
- b) reações de primeira ordem;
- c) estado permanente ou estado estável;
- d) a difusão do reagente na fase das bolhas não é significativa em relação ao termo devido à convecção e à resistência na interfase, isto é, a difusão reversão não é

levada em conta ($D_C = 0$).

4. REVISÃO DOS MODELOS

A seguir passa-se a uma revisão dos modelos de reatores catalíticos em leito fluidizado, publicados na literatura especializada, desde 1955 até 1981, cuja incorporação atende a certas expectativas, tais como a incorporação de novas interpretações dos mecanismos da fluidização dos sólidos por gases, solução matemática do sistema de equações que descrevem o modelo proposto e de ordenamento cronológico. Segue-se a lista abaixo:

- a) Modelo de C.Y. Shen e H.F. Johnstone (34), 1955;
- b) Modelo de W.G. May (23), 1959;
- c) Modelo de J.C. Orcutt e colab. (35), 1962;
- d) Modelo de J.F. Davidson e D. Harrison (25), 1963;
- e) Modelo de B.A. Partridge e P.N. Rowe (36), 1966;
- f) Modelo de Van Deemter (37), 1967;
- g) Modelo de Kunii e Levenspiel (38), 1968/1969;
- h) Modelo de K. Kato e C.Y. Wen (39), 1969;
- i) Modelo de C. Fryer e O.E. Potter (10), 1972 e 1976;
- j) Modelo de T. Chiba e C. H. Kobayashi (30), 1973;
- k) Modelo de J. Pereira e colab. (40), 1980/1981;
- l) Modelo de J.W. Werther (41, 42, 43), 1978/1980/1981.

a) Modelo de C.Y. Shen e H.F. Johnstone, "Gas-Solid contact in fluidized beds", 1955.

Este modelo está baseado no comportamento dinâmico das bolhas, segundo Toomey e Johnstone (1952). As equações

que descrevem a conversão da reação no reator, são atribuídas a procedimentos de transferência de massa no contato gás-sólido, e calculadas por balanços de massa obtidos das medidas cinéticas num leito fluidizado do tipo experimental e comparadas com as obtidas num leito fixo. A interpretação dada por estes autores da circulação do gás reagente entre as duas fases é baseada nos reatores CSTR para a fase densa e PFR para a fase das bolhas, livres de partículas sólidas. O modelo apresentado é decorrente da aplicação clássica do balanço diferencial de massa, quando uma reação simples se produz em uma porção elementar de volume, sem considerar a mistura das fases. O resultado que foi apresentado por Shen e Johnstone (1955) se traduz por um par de equações diferenciais ordinárias lineares de primeira ordem, aplicados a uma fase separadamente:

$$\frac{dC_d}{d\theta} = -k_d(C_d - C_c) \dots \quad (\text{III-09})$$

$$\frac{dC_c}{d\theta} = -k_c C_c - \frac{\theta_d V_d}{\theta_c V_c} \frac{dC_d}{d\theta} \dots \quad (\text{III-10})$$

A solução geral do sistema (III-09 e 10) é:

$$C_d = A_1 e^{R_1 Z/L} + B_1 e^{R_2 Z/L} \dots \quad (\text{III-11})$$

$$C_c = A_2 e^{R_1 Z/L} + B_2 e^{R_2 Z/L} \dots \quad (\text{III-12})$$

onde:

$$R_1 = \frac{1}{2} \left[-b + \sqrt{b^2 - 4c} \right] \dots \quad (\text{III-13})$$

$$R_2 = \frac{1}{2} \left[-b - \sqrt{b^2 - 4c} \right] \dots \quad (\text{III-14})$$

e:

$$b = k_d \theta_d \left(\frac{V}{V_c} \right) + k_c \theta_c \dots \quad (\text{III-15})$$

$$c = k_c k_d \theta_d \theta_c \dots \quad (\text{III-16})$$

COMENTÁRIOS

O Cálculo das Constantes de integração das equações (III-11 e 12) são obtidas das relações:

$$\frac{dC_d}{dZ} = -\frac{\theta_d k_d}{L} (C_d - C_c) \dots \quad (\text{III-17})$$

$$\frac{dC_c}{dZ} = \frac{V_d}{V_c} \frac{\theta_d}{L} k_d (C_d - C_c) - \frac{\theta_c k_c C_c}{L} \dots \quad (\text{III-18})$$

e das condições de contorno, impostas em Damköhler em 1938:

$$\text{CC1: em } Z = 0, C_d = C_c = C_1 \dots \quad (\text{III-19})$$

$$\text{CC2: em } Z = L, \frac{dC_c}{dZ} = -\frac{k_c C_1 \theta_c}{L} \dots \quad (\text{III-20})$$

A conversão final da reação é dada pela relação existente entre a concentração na saída do reator e a concentração na entrada do reator, (C_2/C_1):

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{V_c}{V} \left(\frac{C_c}{C_1} \right) + \frac{V_d}{V} \left(\frac{C_1}{C_d} \right) \dots \quad (\text{III-21})$$

A solução em estado estável é considerada para o reator de fluxo contínuo do tipo CSTR, interpretada pelo seguinte balanço de massa:

$$Q_c \frac{dC_c}{d\theta} = 0 = V(C_1 - C_2) - Q_c k_c C_c \dots \quad (\text{III-22})$$

e obtidas as seguintes quantidades no reator:

$$C_c = \frac{V}{k_c V_c \theta_c} (C_1 - C_2) \dots \quad (\text{III-23})$$

$$k'_d = \frac{1}{\theta_d} \ln \left(\frac{C_{d2} - C_c}{C_{d1} - C_c} \right) \dots \quad (\text{III-24})$$

$$C_{d2} = \frac{1}{V_z} (V C_2 - V_c C_c) \dots \quad (\text{III-25})$$

$$\theta_d = \frac{A(L_f - L_{mf})}{(V - V_c)} \dots \quad (\text{III-26})$$

NOMENCLATURA DO MODELO SHEL E JOHNSTONE

C	concentração
L	altura do leito
k_c	taxa constante de uma reação de primeira ordem
k_d	coeficiente de transferência de massa
k'_d	coeficiente de transferência de massa, no modelo contínuo
Q	volume do leito
Q_c	volume da fase contínua ($=V_c \theta_c$)
V	vazão volumétrica do gás reagente
Z	coordenada (axial)
θ	tempo

SUBSCRITOS

- 1 condições de entrada
- 2 condições de saída
- c fase contínua
- d fase descontínua
- f condições de fluidização
- mf condições de mínima fluidização

b) Modelo de W.G. May, 1959.

Este modelo é considerado como o mais bem sucedido dentro os modelos simples que já foram publicados na literatura especializada. Dentre seus atributos, encontram-se a dispersão axial e os projetos para o desenho de reatores em leito fluidizado de tamanho industrial, como foi usado por De Vire e Van Swaaij em 1972 no reator de cloração da Shell, para a modificação do processo Deacon de oxidação do HCl. Dois anos mais tarde, o modelo foi modificado por Van Deemter (1961), ao introduzir um novo critério na mistura gás-sólidos, o que é descrito em detalhes no modelo (f) de Van deemter (1961/1967).

O modelo de May, baseado em observações experimentais, introduz dois conceitos fundamentais na descrição do fluxo de gás no reator, que são:

a) o gás entra em contato com uma parte dos sólidos contidos no leito;

b) o grau da mistura entre o gás e os sólidos na fase emulsionada é medido pelo coeficiente de dispersão;

A descrição matemática do modelo de May é realizada pela solução simultânea das seguintes equações diferenciais parciais, resultantes do balanço de massa aplicado ao elemento diferencial do volume em cada fase: a de bolhas e a emulsão, com as seguintes restrições: a reação somente se dá na fase da emulsão e as bolhas de gás estão livres de partículas sólidas. Com estas restrições, as equações resultantes do modelo de May são:

$$V_b \frac{\partial C_b}{\partial t} + W_b \frac{\partial C_b}{\partial Z} = W_s (C_e - C_b) \dots \quad (\text{III-27})$$

$$V_e \frac{\partial C_e}{\partial t} - \frac{DV_e}{L^2} \frac{\partial^2 C_e}{\partial Z^2} + W_e \frac{\partial C_e}{\partial Z} = W_s (C_b - C_e) \dots (\text{III-28})$$

$$(W_b + W_e) C_2 = W_b C_{b2} + W_e C_{e2} \dots \quad (\text{III-29})$$

As condições de contorno são as usadas por Danckwerts em 1953; Wehner e Wilhelm em 1957; que são referidas por três CC: ... (III-30)

para $t > 0$, $C = 1$

para $t < 0$, em $Z = 0$, $C_b = 0$

$$Z = 0, W_e C_e = \frac{DV_e}{L^2} \frac{\partial C_e}{\partial Z}$$

$$Z = 1, \frac{\partial C_e}{\partial Z} = 0$$

COMENTÁRIOS

Estudos preliminares do contato gás-sólidos fluidizados foram realizados por Gilliland e colab. (1953); Glass (1956); Shen e Johnstone (1955).

A concepção geral do fluxo do gás no reator, pode ser interpretada de duas formas: uma parte do gás forma as bolhas que contêm uma quantidade pequena dos sólidos fluidizados, e a outra se mistura com os sólidos, formando uma emulsão. A representação gráfica deste mecanismo é a seguinte:

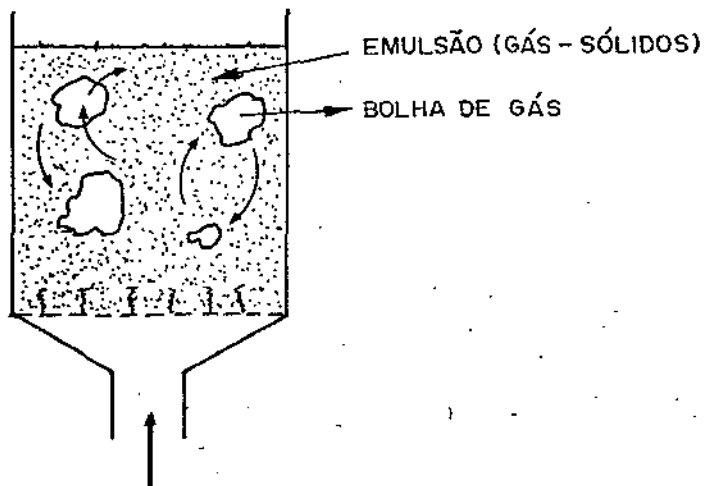


Fig. III - 02

FIG. III-02: Circulação do gás no reator - (i) em bolhas
(ii) em mistura

A transferência de massa do gás reagente se considera exclusivamente entre as bolhas e circunvizinhanças, que é a emulsão. O mecanismo desta transferência é considerado em duas formas: devido ao fluxo causado por uma diferença de pressão na bolha, e outra pelo seu crescimento. Este tipo de transferência é chamada de "crossflow". A solução numérica do conjunto de equações (III-27-30), é realizado pela introdução dos valores numéricos obtidos de três medidas experimentais:

- a) medida da taxa volumétrica do gás reagente, e

os volumes ocupados pelas duas fases;

b) medida do coeficiente de difusão;

c) medida do coeficiente de transferência de massa.

A representação gráfica do modelo de May é dada pela Fig. III-03:

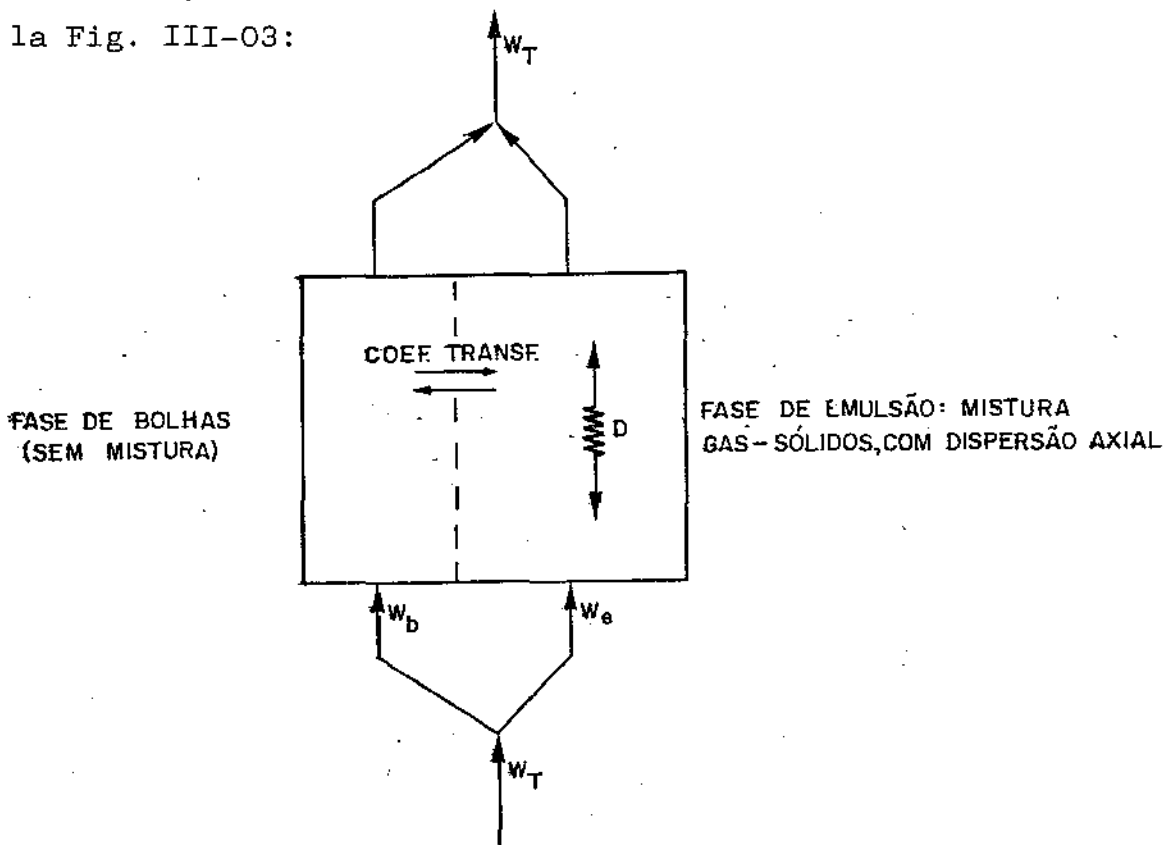


Fig. III-03

FIG. III-03: Modelo de May - (i) dispersão axial;

(ii) transferência de massa

A solução analítica do sistema de equações pode ser obtida, na forma como foi resolvida por Anzelins em 1926 e Hougen e Marshall, em 1947. A solução apresentada por May (1959) para os dois casos limites do comportamento do reator em leito fluidizado do tipo PFR e CSTR, conduz aos seguintes comentários finais:

a) a conversão no caso PFR é maior que a esperada;

b) a conversão $(1 - e^{-W_1/W_b})$ não é comprovada experimentalmente, pois o catalizador não entra 100% em contato com o gás reagente, e deve-se considerar que uma parte do catalizador se encontra nas bolhas.

A nomenclatura usada por May é:

C	concentração
D	coeficiente de dispersão
k	constante de velocidade de uma reação de primeira ordem
L	comprimento do leito
t	tempo
V	volume do gás; V_b e V_e , das bolhas e da emulsão, respectivamente
W	vazão volumétrica do gás; W_b , W_e , W_s , representam as vazões volumétricas do gás na fase das bolhas, na emulsão e do fluxo cruzado, respectivamente
Z	coordenada axial.

SUBSCRITOS

1	na entrada do leito
2	na saída do leito
b	bolha
e	emulsão
s	fluxo cruzado

c) Modelo de J.C. Orcutt e colab., "Reaction Time Distribution in Fluidized Catalytic Reaction", 1962.

Este é um modelo teórico-prático, que descreve a conversão da reação de decomposição catalítica do ozônio pelo óxido de ferro em leito fluidizado. A caracterização do leito fluidizado está baseada na existência de duas fases para a descrição da circulação do gás e dos sólidos. A medida estatística do tempo, fornece o tempo de contato entre o gás e os sólidos, técnicas que foram incorporadas a reações heterogêneas no cálculo do tempo de residência, por Gilliland e colab (1949/1953); Fryee e colab. (1958); Romano (1960); De Maria e Longfield (37), 1962. Este modelo tem em comum com os outros modelos de leito fluidizado, o transporte do gás reagente pelo gradiente de concentração, como foi indicado por Lewis e colab.; Mathis e Watson; May; todos eles em 1959, assim como as medidas efetuadas por Davidson entre 1959 e 1961; onde é relacionado com o mecanismo de subida das bolhas de gás num líquido sem viscosidade.

O modelo de Orcutt e colab., apresenta os seguintes fatores, que descrevem o mecanismo padrão de bolhas no leito fluidizado:

a) uma bolha sobe com uma velocidade igual a $0,711 (gDe)^{1/2}$; segundo a teoria de Davies e Taylor (38);

b) O diâmetro equivalente da bolha é igual a $(6V/\pi)^{2/3}$;

c) quando a fluidização dos sólidos pelo gás é estável, correspondente a um valor u ; e o valor para se obter uma fluidização incipiente é u_f , a diferença $(u-u_f)$ por

unidade de área, é considerada como a quantidade de gás que fornece a fase das bolhas;

d) a velocidade absoluta das bolhas, u_b , foi medida por Griffith e Wallis (1960), correspondendo à seguinte expressão:

$$u_b = (u - u_f) + 0,711(gDe)^{1/2}$$

e) o leito fluidizado pode ser considerado como um reator tipo CSTR ou do tipo PFR;

f) além das incorporações dos itens a, b, c, d, e, é introduzida a técnica da medida do tempo de residência no reator de leito fluidizado, pela relação entre a fração do reagente não convertido e o tempo de reação.

De acordo com o item (e), o reator em leito fluidizado, para uma reação simples, pode ser descrito de duas formas: um modelo que descreverá a conversão da reação quando o reator segue um comportamento CSTR e a outra forma, quando o reator segue um comportamento PFR.

CASO A: Reator em leito fluidizado tipo CSTR

Neste modelo, a fase densa é considerada como uma mistura gás-sólido, perfeita, onde a quantidade do gás necessária para se obter as condições de mínima fluidização dos sólidos, se encontra em forma de bolhas, que são distribuídas uniformemente em todo o leito, em uma quantidade n por unidade de volume.

O balanço de massa aplicado a uma bolha é:

$$nVu_b = u - u_f$$

$$n = \frac{u - u_f}{u_b V} \dots \quad (\text{III-31})$$

$$q(C_1 - C_b) = V \frac{dC_b}{dt} = u_b V \frac{dC_b}{dy} \dots \quad (\text{III-32})$$

a integração (III-32):

$$C_b = C_1 + (C_o - C_1) e^{-qy/u_b V} \dots \quad (\text{III-33})$$

O balanço de massa na fase densa, é baseado na seguinte equação: o reagente em forma de bolha que entra a fase densa, mais o reagente que entra pelo fundo do reator, é igual ao reagente que abandona a fase densa em forma de bolhas, mais reagente que sai pelo topo do leito, mais o reagente consumido. Isto é representado pela seguinte expressão:

$$nq \int_0^h \left[C_1 + (C_o - C_1) e^{-qy/u_b V} \right] dy + u_f C_o = nqhC_1 + u_f C_1 + kch(1-nv) C_1 \dots \quad (\text{III-34})$$

Outras considerações são: a concentração da mistura de gás na saída do reator é dada pela expressão:

$$a) C_i = \left(1 - \frac{u_f}{u}\right) C_{b1} + \frac{u_f}{u} C_1 \dots \quad (\text{III-35})$$

b) a expansão do leito, representada pela diferença de altura ($h-h_f$), é devida às bolhas, ou seja:

$$nVh = h-h_f$$

$$nV = 1 - \frac{h_f}{h} = \frac{u-u_f}{u_b} \dots \quad (\text{III-36})$$

A combinação das equações (III-34), (III-35) e (III-36), fornece a fração ϕ do reagente, não convertido no reator:

$$\phi = \beta e^{-uk} + \frac{1-\beta e^{-nk}}{K} \dots \quad (\text{III-37})$$

$$\dots \frac{1-\beta e^{-nk}}{1-\beta e^{-nk}+1}$$

onde:

$$\beta = 1 - \left(\frac{u_f}{u}\right)$$

$$nk = \frac{q h}{u_b V}$$

$$K = \frac{k_c h_f}{u} = \frac{k_r P W}{F}$$

CASO B: Reator em leito fluidizado tipo PFR

A fase densa é considerada como um reator com fluxo PF, o que o balanço de massa no reator, considerando uma reação simples, é da forma de uma equação diferencial de segunda ordem, cuja solução fornece a fração do reagente não convertido, na seguinte expressão obtida por Orcutt e colab:

$$\phi = \frac{1}{m_2 - m_1} m_2 e^{-m_1} \left(1 - \frac{m_1 u_f}{n_k u} \right) - m_1 e^{-m_2} \left(1 - \frac{m_2 u_f}{n_k u} \right) \dots \quad (\text{III-38})$$

onde:

$$m^2 - m (n_k + K)/(1 - \beta) + Kn_k/(1 - \beta) = 0 \quad \dots \quad (\text{III-39})$$

COMENTÁRIOS

1. Apresentam-se quatro casos limites, para conversão da reação, no reator em leito fluidizado, nos casos A e B, que são obtidos quando:

(i) $K \rightarrow 0$

(ii) $K \rightarrow \infty$

(iii) $n_k \rightarrow \infty$

a) $\lim_{K \rightarrow 0} \phi = 1$

$K \rightarrow 0$

b) $\lim_{K \rightarrow 0} \frac{d}{dK} = -1$

$K \rightarrow 0$

c) $\lim_{K \rightarrow \infty} \phi = \beta e^{-n_k}$

$K \rightarrow \infty$

d) $\lim_{n_k \rightarrow \infty} \phi = \frac{D}{1+K}$

$n_k \rightarrow \infty$

As representações (c) e (d) são os casos limites ideais para os reatores PFR e CSTR; da transferência de

massa do gás reagente, entre a fase de bolhas e a fase densa pela predição asintótica da função $\phi(K)$ versus K no reator de leito fluidizado, como foi verificado experimentalmente por Orcutt e colab. em 1962; pela obtenção das figuras $\phi(K)$ versus K , para diferentes valores da velocidade superficial do gás e para diferentes diâmetros de reatores. As formas típicas encontradas, são resumidas na Fig. III-04:

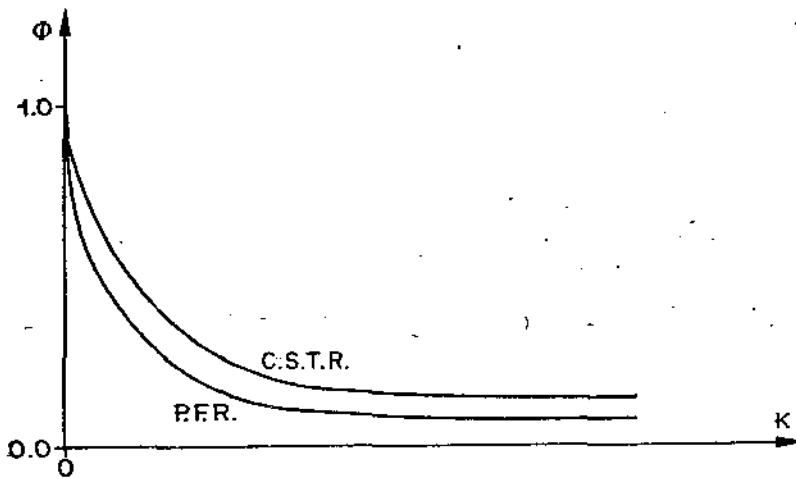


Fig. III- 04

FIG.III-04: Função $\phi(K)$ versus K .

- parâmetros fixos: a) diâmetro do leito
- b) velocidade superficial

2. A teoria desenvolvida por Davidson entre 1959 e 1961, serve para calcular a transferência de massa entre a bolha e seu meio, representada pela fase densa, e é fornecida pela relação $(q\hat{h}/u_p V)$, conhecida como o número de unidades de transferência, n_k .

A expressão do n_k obtida pelo modelo de Orcutt e

colab., corresponde à equação:

$$n_k = \frac{qh}{u_b v} = \frac{6h_f}{0,711De(gDe)^{1/2}} \left(K_g + \frac{3}{4} u_f \right) \dots \quad (\text{III-40})$$

3. A teoria de Baird e Davidson, para o cálculo do K_g , está baseada na difusão através de uma semi-esfera de gás, num líquido ideal, para a porção ABC, desprezando a porção inferior ADC, da Fig. III-05:

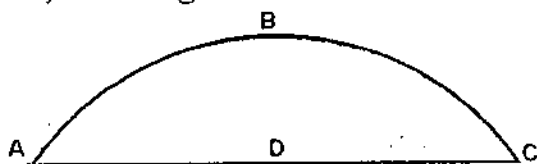


Fig. III - 05

FIG. III-05: Bolha semi-esférica.

A expressão do K_g dada por Baird e Davidson, serve para determinar o valor do diâmetro equivalente da bolha, ao substituir o valor do coeficiente de difusão nessa expressão, ao medir experimentalmente: D , n_k , h_f e u_f .

$$K_g = 0,975De^{-1/4} D^{1/2} g^{1/4} \dots \quad (\text{III-41})$$

4. A medida do diâmetro equivalente da bolha no leito fluidizado, pode ser comparada com o valor obtido no ponto 3., ao medir a expansão do leito, fornecido pela expressão:

$$0,711(gDe)^{1/2} = \left(\frac{u-u_f}{h-h_f} \right) h_f \dots \quad (\text{III-42})$$

5. Das equações que representam a fração não convertida do gás reagente no reator de leito fluidizado, comparado com os valores experimentais, transformam o modelo de Orcutt e colab. em um modelo de reator em leito fluidizado de um parâmetro, n_k , que é obtido pelo caso limite (C). Este valor limite da conversão ϕ , é representado pela fração de gás que atravessa o leito em forma de bolhas:

$$f_b = \beta e^{-n_k} \quad \dots \quad (\text{III-43})$$

6. Dos valores apresentados pelo modelo de Orcutt e colab., na descrição simples de um reator em leito fluidizado, são deduzidas quatro condições importantes para os futuros modelos matemáticos de reatores:

(i) da quantidade total de gás reagente, uma porção é necessária para provocar a fluidização estável dos sólidos presentes. A outra porção irá formar a fase das bolhas;

(ii) a subida das bolhas através do leito fluidizado, é análoga à fludização particulada de um gás e um líquido ideal;

(iii) a conversão da reação pode ser calculada ao considerar as propriedades mecânicas das bolhas;

(iv) pode-se considerar a fase densa como uma mistura perfeita ou como uma fase sem mistura, isto é, como um gás empistonado.

A nomenclatura usada por Orcutt e colab. é:

C	concentração
De	diâmetro equivalente de uma bolha
F	vazão molar
f_b	fração do gás em forma de bolhas
g	constante de aceleração da gravidade
h	altura do leito fluidizado
h_f	altura do leito fluidizado nas condições de mínima fluidização
k_c, k_t	constantes da velocidade de uma reação simples, em relação ao volume e em relação à massa do catalizador, respectivamente
n_k	número de unidades de transferência de massa
P	pressão
q	vazão volumétrica do gás na fase das bolhas
t	tempo
u	velocidade superficial do gás
V	volume ocupado pelas bolhas

d) Modelo de J.F. Davidson e D. Harrison, 1963

Este modelo, que aparece descrito no livro-texto dos próprios autores, faz parte das referências bibliográficas, e foi catalogado na literatura especializada como pioneiro na descrição teórica do comportamento do leito fluidizado para os sistemas reativos gás-sólido, baseado, fundamentalmente no mecanismo de bolhas. Este modelo é conhecido como modelo de duas fases, e os fatores principais podem-se resumir em quatro pontos:

(i) as bolhas se apresentam em tamanhos uniformes;

(ii) não há reação química no interior da bolha;

(iii) a transferência do gás reagente entre a bolha e seu meio, faz-se pela combinação simultânea de dois mecanismos diferentes. Um deles é devido ao fluxo convectivo e outro é devido à difusão molecular;

(iv) a circulação do gás na fase densa pode ser considerada como um fluxo empistonado, ou como uma mistura perfeita. Este item força uma análise análoga ao caso do modelo de Orcutt e colab., onde, precisamente, Davidson é um desses colaboradores.

CASO A: Modelo de reator em leito fluidizado do tipo CSTR

Considerando a fase densa como uma mistura perfeita entre o gás e os sólidos fluidizados, onde a fração total do reagente convertido é dada pela expressão:

$$C = \frac{C_A}{C_{A0}} = \beta e^{-x} + \frac{(1 + \beta e^{-x})^2}{k' + 1 - \beta e^{-x}} \dots \quad (\text{III-44})$$

onde:

$$\beta = \left(1 - \frac{u_0}{u}\right) \dots \quad (\text{III-45})$$

$$k' = \frac{kH_0}{u} \dots \quad (\text{III-46})$$

$$X = \frac{Q_m H}{u V A} \dots \quad (\text{III-47})$$

$$Q_m = 4,5 \left(\frac{u_0}{De}\right) + 5,85 \left(\frac{D_G^{1/2} g^{1/4}}{De^{5/4}}\right) \dots \quad (\text{III-48})$$

CASO B: Modelo de reator em leito fluidizado do tipo PFR

Considerando a fase densa como um fluxo empistonado, a conversão total deste modelo pode ser calculado pela expressão:

$$C' = \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{m_1 - m_2} \left[m_1 e^{-m_2 H} (1 - \alpha m_2) - m_2 e^{-m_1 H} (1 - \alpha m_1) \right] \dots \quad (\text{III-49})$$

onde:

$$\alpha = \frac{HU}{uX} \dots \quad (\text{III-50})$$

$$-2H(1-\beta)m = (X+k')^{-1} \left[(X+k')^2 - 4k'X(1-\beta) \right]^{1/2} \dots \quad (\text{III-51})$$

COMENTÁRIOS

Na equação (III-44) faz-se k' tender ao infinito ($k' \rightarrow \infty$), logo a conversão C' tende ao valor βe^{-X} , o que nos diz que seu valor está limitado neste valor, o que é devido ao fluxo derivativo do gás reagente nas bolhas. Na mesma equação fez-se tender ao infinito a quantidade X , isto é, $X \rightarrow \infty$. O valor da conversão estará então limitado no valor $(1/1+k')$, o que representa o comportamento característico dos reatores CSTR.

O mérito da teoria das duas fases está baseada na hipótese do comportamento da bolha de gás num líquido ideal, o que fornece uma descrição simples da fluidização agregativa, e as propriedades de cada fase e o fluxo cruzado entre

ambas pode-se determinar experimentalmente, como por exemplo:

- a) pelo RTD do gás;
- b) pelo grau de mistura dos sólidos;
- c) pelos estudos dos sistemas reativos, cuja cinética é bem conhecida.

Finalmente, na opinião de muitos autores, os modelos de reatores em leito fluidizados baseados na teoria das duas fases, a conversão da reação está bem representada, isto é, não é uma teoria exata, mas é uma ferramenta semiquantitativa na estimativa do comportamento do leito, como reator industrial.

A seguintes nomenclatura foi usada por Davidson e Harrison:

C	concentração
De	diâmetro equivalente da bolha
DG	coeficiente de difusão
H	altura do leito
Q_m	coeficiente de transferência de massa
u	velocidade superficial do gás
V	volume da bolha

c) Modelo de B.A. Partridge e P.N. Rowe "Analysis of Gas Flow in a bubbling fluidized bed when cloud formation occurs", 1966.

Este modelo fornece uma melhor explicação sobre o

mecanismo do movimento das duas fases, devido à técnica empregada por Rowe, na medida do movimento das bolhas. A conversão da reação é também calculada com base na teoria das duas fases, levando em conta o borbulhamento e a formação da nuvem.

A formulação matemática do modelo de reator em leito fluidizado, é baseada na hipótese de que a fase densa se comporta como um fluxo empistonado (PF). A outra fase, a fase das bolhas-nuvens, é considerada como uma mistura perfeita, como resultado dos primeiros trabalhos de Rowe.

O modelo de Partridge e Rowe está relacionado ao modelo proposto pelo item c da pg.17, Fig. III-01 da pg. 20 e pela equação geral (III-6a) da pg. 21, nas seguintes equações:

$$U_I \frac{dC_{AI}}{dZ} + Q \frac{A}{EA_I} (C_{AI} - C_{AC}) + k_I C_{AI} = 0 \quad \dots \quad (III-52)$$

$$U_c = \frac{dC_c}{dZ} + Q_E (C_{AC} - C_{AI}) + k_c C_{AC} = 0 \quad \dots \quad (III-53)$$

No caso de uma reação catalítica de primeira ordem de partículas sólidas de catalizador não poroso, teremos um sistema de equações diferenciais de segunda ordem, linear, em C_{AI} ou em C_{AC} , a expressão em relação a C_{AC} é:

$$\frac{d^2 C_{AC}}{dZ^2} + j \frac{dC_{AC}}{dZ} + KC_{AC} = 0 \quad \dots \quad (III-54)$$

onde:

$$J = \frac{Q_E + k_C}{U_C} + \frac{Q_E A_C}{A_I U_I} + \frac{k_I}{U_I} \dots \quad (\text{III-55})$$

$$K = \frac{k_C Q_E A_C}{U_C U_I A_I} + \frac{k_I}{U_C U_I} (Q_C + k_C) \dots \quad (\text{III-56})$$

$$S^2 + js + K = 0 \dots \quad (\text{III-57})$$

A solução geral é da forma:

$$C_{AC} = y_1 \exp(s_1 z) + y_2 \exp(s_2 z) \dots \quad (\text{III-58})$$

COMENTÁRIOS

A equação (III-57) é auxiliar da equação (III-58). As constantes de integração y_1 e y_2 na equação (III-58), representam valores específicos do sistema, quando são conhecidos os valores iniciais e de contorno.

A complexidade matemática que poderá surgir na obtenção das concentrações C_{AI} ou C_{AC} , a fim de se obter a conversão no reator, é resumida em dois parâmetros: o coeficiente de transferência de massa, Q_C ; e a razão de velocidade, representada por d .

A forma em que Partridge e owe encontraram para correlacionar estes dois parâmetros foi: o valor refere-se às medidas do diâmetro da bolha, d_b , em relação à posição ocupada no leito; em relação ao Q_E , está relacionado ao escoamento do gás desde a superfície externa da bolha e a nuvem na fase densa. Este escoamento é considerado análogo a

uma bolha de gás num líquido ideal. A representação deste mecanismo é dada pelo número de Sherwood (1924), cuja expressão é:

$$N_{Shc} = 2 + 0,695 N_{Sc}^{1/3} N_{Re}^{1/2} \dots \quad (III-59)$$

onde:

$$N_{Sc} = \text{número de Schmidt} = \frac{\mu}{\rho D_g}$$

$$N_{Re} = \text{número de Reynold} = \frac{\rho V_r d_c}{\mu}$$

Logo, o coeficiente total de transferência de massa, Q_E , é relacionado como uma taxa com base na unidade de volume ocupado pela nuvem:

$$Q_E = \frac{3,9 \epsilon D_G N_{Shc}}{(V_c)^{2/3}} \dots \quad (III-60)$$

A seguinte nomenclatura foi usada por Partridge e Rowe:

- A área da secção transversal
- C concentração
- D_G coeficiente de difusão
- U velocidade superficial do gás
- V volume

Grupos adimensionais

N_{Re} número de Reynold

N_{Shc} número de Sherwood

N_{Sc} número de Schmidt

Letras Gregas

α parâmetro = $\frac{\epsilon_{mf} U_B}{U_{mf}}$

ϵ fração de vazios na fase densa

ρ densidade do gás

μ viscosidade dinâmica do gás

f) Modelo de Van Deemeter (1961/1967)

Este modelo, apresentado na literatura especializada, representa o modelo de May (1959), modificado. A modificação proposta por Van Deemeter em relação à circulação de gás entre as fases, o que consiste em: as bolhas junto com as partículas sólidas que a rodeiam, são arrastadas pelas bolhas, e formam uma fase só, que escoam no sentido do fluxo. A outra parte do gás e dos sólidos formam uma fase que escoam em sentido contrário à primeira.

As equações que descrevem a circulação das fases, junto com uma reação química de primeira ordem, são:

$$f_v \frac{dC_{Ad}}{dZ} + Q_m (C_{Ad} - C_{Au}) + f_s k_d C_{Ad} = 0 \quad \dots \quad (III-61)$$

$$FV \frac{dC_{Au}}{dZ} + Q_m (C_{Au} - C_{Ad}) + F_s k_u C_{Au} = 0 \quad \dots \quad (III-62)$$

A solução analítica do sistema de equações (III-61 e 62) em relação a C_{Au} , é dada pela seguinte distribuição:

$$C_{Au} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{(\lambda_2 + n_r + N_R) e^{-\lambda_2/2} - (\lambda_1 + n_r + N_R) e^{-\lambda_1/2}} \quad (\text{III-63})$$

onde λ_1 e λ_2 são as raízes da equação característica representada pela expressão:

$$\lambda^2 - \left[\frac{n + (1 + \beta)n_r - \beta N_R}{\beta(1 + \beta)} \right] \lambda - \left[\frac{nn_r + NN_R - N_R N_R}{\beta(1 + \beta)} \right] = 0 \quad \dots (\text{III-64})$$

onde:

$$\beta = - \frac{fv}{u} \quad \text{taxa relativa ao fluxo de gás na fase densa}$$

$$n = \frac{Q_m L}{u} \quad \text{número de unidades de transferência de massa.}$$

$$n_R = \frac{f k_d L}{u} \quad \text{número de unidades de reação}$$

$$N_R = \frac{F k u L}{S} \quad \text{número de unidades de reação.}$$

COMENTÁRIOS

Novamente se enfrenta um procedimento matemático a fim de calcular a conversão da reação. O modelo prevê o cálculo de dois parâmetros: n e β , na conversão total da reação que são similares aos parâmetros α e Q_E no modelo de Partidge e Rowe. Os valores de n e β podem ser obtidos pela técnica introduzida por De Groot em 1967 na medida do RTD do gás.

O parâmetro X do modelo de Davidson e Harrison é análogo ao n de Van Deemeter e ao Q_E/γ do modelo de Part-ridge e Rowe.

A nomenclatura usada no modelo de Van Deemeter é a seguinte:

C concentração
 f, F fração em volume do gás das duas fases
 L altura do leito
 n número de unidades de transferência
 n_R, N_R número de unidades de reação
 v, V velocidade superficial das fases
 u velocidade superficial

SUBSCRITOS

d fluxo para baixo
 u fluxo para cima
 s sólidos

g) Modelo de D. Kunii e O. Levenspiel, "Bubbling Bed Model", 1968/1969.

Este modelo de reator em leito fluidizado foi apresentado na literatura especializada entre os anos de 1968 e 1969, e apresenta uma explicação mais teórica dos pontos em comum aos modelos de May, Van Deemeter e Davidson e Harrison. As características fundamentais deste modelo coincidem com os reatores fluidizados industriais, que estão

baseados em três hipóteses básicas, que são:

a) o reagente na fase gasosa é transportado através do reator na forma de bolhas;

b) as bolhas são formadas em tamanhos uniformes; seu escoamento é do tipo empistonado em ambas as fases;

c) a transferência de massa do gás reagente entre as fases é representada pela superposição de dois mecanismos diferentes: pelo fluxo convectivo e pela difusão molecular. A equação geral deste mecanismo simultâneo é dada pela expressão:

$$\frac{1}{K_{bc}} = \frac{1}{(K_{be})_b} + \frac{1}{(K_{ce})_b} \quad \dots \quad (\text{III-65})$$

onde:

$$(K_{be})_b = 4,5 \left(\frac{U_{mf}}{d_b} \right) + 5,85 \left(\frac{D^{1/2} g^{1/4}}{d_b^{5/4}} \right) \quad \dots \quad (\text{III-66})$$

$$(K_{ce})_b = 6,78 \left(\frac{\epsilon_{mf}^{DU}}{d_b} \right)^{1/2} \quad \dots \quad (\text{III-67})$$

A conversão calculada pelo modelo de Kunii e Levenspiel, é dada pela expressão:

$$\frac{C_A}{C_{Ao}} = e^{-k_f} \quad \dots \quad (\text{III-68})$$

onde:

$$K_f = \frac{\left(\frac{1}{1 - \epsilon_{mf}}\right) \left(\frac{U_o}{U_b}\right) k_m \bar{z}_m}{\left(\frac{k}{K_{bc}}\right) + \frac{1}{\gamma_c + \frac{1}{\left(\frac{k}{K_{bc}} + \frac{1}{\delta_e}\right)}}} \quad \dots \quad (\text{III-69})$$

COMENTÁRIOS

As equações (III-66 e 67) são obtidas pela teoria das duas fases de Davidson e Harrison e pela teoria da penetração de Higbie (1935), respectivamente. A forma geométrica da bolha, considerada na teoria de Higbie, foi a bolha

semi-esférica de gás num líquido ideal.

O fator mais importante no modelo de Kunii e Levenspiel é sua proposta, pois é considerado como a mais adequada para projetos de reatores em escala comercial, o que está bem caracterizado pela introdução do valor U_{cr} , que foi obtido no trabalho de Stephens e colab. no ano de 1967.

Em relação ao conceito U_{cr} , Stephens e colab. se referem aos valores da velocidade superficial usada nos reatores em leito fluidizado de tamanho comercial, que vem a ser diferente do valor usado nos reatores de porte experimental. Assim, para valores altos da velocidade superficial do gás, os sólidos na fase densa apresentam uma velocidade maior ao gás que percola nessa fase, e o resultado é uma inversão do escoamento do gás nessa fase. O critério dessa reversão é o seguinte:

$$\frac{U_{cr}}{U_{mf}} \geq \left[1 + \frac{1}{\epsilon_{mf}fw} \right] 1 - \epsilon_B(1+fw) \dots \quad (\text{III-70})$$

No intervalo apontado por Kunii e Levenspiel do valor fw entre 0,2 a 0,4, a relação fica:

$$\frac{U_c}{U_{mf}} \geq 6 - 11$$

Desta forma, encontra-se uma explicação, para prevenir o gás de mistura da fase densa, pois tal critério prevalece na maioria dos leitos fortemente borbulhantes, como são

conhecidos na literatura, os reatores industriais que empregam leitos fluidizados.

A nomenclatura usada no modelo de Kunii e Levenspiel, é a seguinte:

- C concentração
- D coeficiente de difusão
- d_B diâmetro da bolha
- U velocidade superficial do gás
- γ vazão dos volumes em relação à bolha
- k_m, Z_m fatores de correção em relação ao leito fixo.

h) Modelo de K. Kato e C.Y. Wen "Bubble Assemblage Model", 1969.

Kato e Wen introduziram a variação do tamanho das bolhas, trabalho que foi publicado na literatura especializada por Koyayashi e colab. em 1965 e por Cooke e colab. em 1968, ao representar a variação do diâmetro da bolha com a altura do leito, medida a partir do distribuidor. O nome do modelo de Kato e Wen é devido à subdivisão do leito em "n" compartimentos em séries, onde a altura do compartimento cor responde ao diâmetro da bolha.

As suposições básicas encontradas em cada compartimento são:

- a) não há percolação do gás na fase densa;

b) a fase das bolhas é considerada formada pela própria bolha e por sua envoltura, que é a nuvem;

c) a espessura da nuvem é calculada pela teoria de Davidson (1961);

d) o reagente encontra-se perfeitamente misturado em cada fase, assim como em cada compartimento;

e) não existe mistura de gás nos compartimentos;

f) o coeficiente de transferência de massa é fornecido pela expressão de Kobayashi e colab. (1967):

$$F_o = 11/D_B \quad \dots \quad (\text{III-71})$$

g) o valor do diâmetro da bolha em relação a uma placa perfurada, é dada pela correlação de Kobayashi e colab. (1965):

$$D_B = D_{Bo} + 1,4 \sqrt{\rho_p} d_p \left(\frac{U}{U_{mf}} \right) h \quad \dots \quad (\text{III-72})$$

A conversão, calculada pelo modelo de Kato e Wen, é representada pela seguinte expressão:

$$C_{Bu} = \frac{C_{Bn-1} UA}{F_{ou} V_{Bu} + kV_{cu} + AU - \frac{(F_{ou} V_{Bu})^2}{kV_{Eu} + F_{ou} V_{Bu}}} \quad \dots \quad (\text{III-73})$$

$$C_{Bu} = \frac{C_{Bu} F_{ou} V_{Bu}}{hV_{Eu} + F_{ou} V_{Bu}} \quad \dots \quad (\text{III-74})$$

COMENTÁRIOS

Observa-se a introdução da variação do diâmetro das bolhas assim como a espessura da nuvem, que foi medida por Davidson (1961), assinalando ao sistema bolha-nuvens uma configuração esférica correspondendo a uma relação de raízes cuja expressão é:

$$\left(\frac{R_c}{R_b}\right)^3 = \frac{u_b + 2u_{mf}/\epsilon_{mf}}{u_b - u_{mf}/\epsilon_{mf}} ; \text{ para } u_b \gg (u_{mf}/\epsilon_{mf}) \quad \dots \quad (\text{III-75})$$

A seguinte nomenclatura foi usada por Kato e Wen:

A	área
C	concentração
d_p	diâmetro das partículas
D_b	diâmetro efetivo da bolha
D_{Bo}	diâmetro inicial da bolha
h	altura a partir do distribuidor
F	coeficiente de transferência de massa
U	velocidade

i) Modelo de C. Fryer e O.E. Potter "Counter current back-missing Model", 1972/1976.

Este modelo está fundamentado nas mesmas bases do modelo apresentado por Kunii e Levenspiel, mas inclui a influência da nuvem-esteira (cloud-wake) no mecanismo da transferência de massa, desde a superfície da bolha até a fase densa, introduzindo três fases para a descrição física do

leito fluidizado. As referidas fases são: as bolhas, a nuvem-esteira e a fase densa. As equações que descrevem o modelo de Fryer e Potter, quando se processa uma reação de primeira ordem, em condições isotérmicas, é o resultado da aplicação de um balanço diferencial de massa, em relação ao gás reagente num elemento de altura dh , ao reator, dividido em três fases.

Assim, as equações resultantes integram o seguinte sistema:

$$-\frac{dC_b}{dh} = \frac{k_{bc}(C_b - C_c)\epsilon_b}{U_{GB}} \dots \quad (\text{III-76})$$

$$-\frac{dC_c}{dh} = \frac{k_{cp}(C_c - C_p)\epsilon_b + k_{BC}(C_c - C_b) + kC_c fw\epsilon_G}{U_{GC}} \dots \quad (\text{III-77})$$

$$-\frac{dC_p}{dh} = \frac{k_{cp}(C_p - C_c)\epsilon_b + KC_p [1 - \epsilon_b(1+fw)]}{U_{Gp}} \quad (\text{III-78})$$

COMENTÁRIOS

A solução analítica do sistema (III-76, 77 e 78) é obtida ao considerar um tamanho uniforme de bolhas, e o conhecimento das condições de contorno, e os seguintes parâmetros: U , U_{mf} , U_A , D_e , D_G , ϵ_b , fw , H e h . Destas variáveis, a velocidade de subida da bolha é calculada pela teoria das duas fases de Davidson e Harrison, bem como ϵ_B .

Como o mecanismo de transferência de massa depende fortemente do diâmetro das bolhas, e no modelo está incluída a variação deste diâmetro, sugere-se o emprego de uma correlação que represente esta variação.

Uma revisão consciente nas características da fluidização agregativa, e sobre as condições para se obter uma fluidização homogênea, por intermédio $d_c(\rho_p/\rho_g)$, $U_{mf} \leq 1$, que fixam a condição de mínima fluidização dos sólidos presentes no leito. Com isto, evita-se atingir o ponto de "slugging", e passa-se ao comportamento desejado em reatores de leito fluidizado que se encontrem dentro dos limites desejados, isto é, o PFR e o CSTR. Desta maneira é possível considerar o grau de mistura das fases e a transferência de massa do gás reagente. Desta forma, o modelo de Kunii e Levenspiel e o de Fryer e Potter, recai na classificação CBM (Counter-current backmissing model), o que o fator dominante no comportamento do reator está intimamente ligado à circulação do gás e dos sólidos, num intervalo de velocidades que dependerá da interpretação de cada proponente, por exemplo, as observações de Stephens, Sinclair e do próprio Potter (1967), sugere o critério:

$$\frac{U_{cr}}{U_{mf}} = 1 + \frac{1}{C_{mf} fw} \quad \dots \quad (III-79)$$

Um ano mais tarde, em 1968, Woolard e Potter empregam o critério representado pela equação (III-79) e indicam as condições da formação da esteira que se observa em leitos borbulhantes, o que está representada pela correlação:

$$W = 654 \rho_g (U - U_{mf}) \exp(-168,5d) \dots \quad (\text{III-80})$$

Para completar o critério representado pelas equações (III-79 e 80), Woollard e Potter (1968), sugerem o uso:

$$fw = 0,476 \exp(-168,5d) \dots \quad (\text{III-81})$$

em lugar dos valores empíricos.

Além destas três correlações, introduzidas por Fryer e Potter ao modelo original de Kunii e Levenspiel, é incorporado o mecanismo de transferência dos sólidos desde a esteira que acompanha as bolhas e a fase densa, pela introdução do coeficiente K_o , graças aos estudos realizados nesse sentido por Kunii, Yoshida, Levenspiel em 1968, e por Potter em 1971.

A distribuição do gás entre as fases é, por exemplo, uma simples aplicação da teoria das duas fases, onde o fluxo de gás que forma a fase das folhas, é devido ao valor $(U - U_{mf})$, e a quantidade de gás que percola na fase densa, é devida ao valor U_{mf} . Desta maneira, conclui-se que:

$$U = U_{GB} + U_{GC} + U_{GP}$$

O critério de Fryer e Potter difere da teoria das duas fases, enquanto a quantidade de gás que forma a fase das bolhas, pois o valor de U_{GP} será negativo, o que é uma contradição evidente. Logo, o critério usado no modelo de Fryer e Potter está representado pela equação:

$$\frac{U_{cr}}{U_{mf}} = 1 + \left(\frac{1}{\epsilon_{mf} fw} \right) \left[1 - \epsilon_b (1 + fw) \right] \dots \quad (\text{III-82})$$

As condições de contorno impostas no modelo CBM são:

a) $U > U_{cr}$

b) a esteira de gás é formada pela mistura de gás proveniente do fundo do reator, com o gás que descende e está contido na fase densa. Desta maneira, as concentrações serão:

$$C_{Bo} = C_o$$

$$C_{po} = C_p \Big|_{z=0}$$

O balanço de massa indica que no fundo do leito o resultado é:

$$U C_{Co} = U_{GB} C_o + U_{GC} C_o + U_{GP} C_p \quad \dots \quad (III-83)$$

ou:

$$C_{Co} = \frac{(U - U_{GB}) C_o - U_{GP} C_p}{U_{GC}} \quad \dots \quad (III-83a)$$

U_{GP} negativo, se $U > U_c$.

O balanço de massa no topo do leito, indica $C_{ph} = C_{ch}$, se as bolhas e a nuvem-esteira, juntas, formam o fluxo descendente, o que representa a seguinte conclusão:

$$U_{CH} = U_{GB} C_{bH} + (U - U_{GB}) C_{CH} \quad \dots \quad (III-84)$$

ou:

$$C_H = \frac{U_{GB} C_{bH} + (U - U_{GB}) C_{CH}}{U} \dots \quad (\text{III-84a})$$

Finalmente, o modelo considera uma distribuição média igual a:

$$C_m = \epsilon_b C_b + \epsilon_b fw C_c + [1 - \epsilon_b (1 + fw)] C_p \dots \quad (\text{III-85})$$

A seguinte nomenclatura foi usada por Fryer e Potter:

C	- concentração
f	razão de volumes
H	altura do leito
K	coeficiente de transferência de massa
k	taxa de reação
u	velocidade
U_{cr}	velocidade crítica

j) Modelo de T. Chiba e H. Kobayashi, "Bubble Flow Model", 1973.

Este modelo foi apresentado em sua época como o mais útil na modelagem de reatores em leito fluidizado. Introduz na descrição do modelo os resultados obtidos por Davidson (1961), como é a nuvem que acompanha a bolha, o mecanismo de transferência de massa, como foi descrito pela

teoria das Duas Fases (1963), assim como as explicações quantitativas de Rowe, Partridge e Lyall (1969), sobre o mecanismo de transferência de massa entre a nuvem e a fase densa. Outras contribuições podem ser notadas no modelo de Chiba e Kobayashi, como a coalescência das bolhas, como foi descrita por Stephens e colab. (1967); Muchi e colab. (1968); Toei e colab. (1968).

A diferença de outros modelos onde o coeficiente de transferência de massa é introduzido no modelo sem outra explicação, Chiba e Kobayashi mostram no seu modelo o procedimento de seu cálculo. As considerações propostas neste modelo, são as seguintes:

a) a variação do diâmetro da bolha é correlacionada com a altura no leito, com o tipo de distribuidor e com o diâmetro inicial da bolha:

$$D_{bc} = D_{bo} + \left[1 + 1,245 \left(\frac{h - h_{bo}}{D_{bo}} \right) \right]^{2/7} \dots \quad (\text{III-86})$$

b) a concentração do gás reagente na bolha -é uniformemente distribuída;

c) o escoamento do gás na fase emulsionada é considerado como um fluxo empistonado;

d) as propriedades que descrevem as condições mecânicas das bolhas, tais como seu volume, sua velocidade de subida, sua frequência, são consideradas invariáveis;

e) a forma geométrica da bolha-nuvem é considerada esférica.

A descrição matemática do modelo de reator em leito fluidizado apresentado por Chiba e Kobayashi, é semelhante ao apresentado por Rowe e Partridge (1966). Assim, o resultado do balanço de massa, considerando as suposições básicas a, b, c, e, e, são:

$$u_B \frac{dC_B}{dh} + K_c (C_B - C_E) = 0 \quad \dots \quad (\text{III-87})$$

$$u_{mf} \frac{dC_E}{dh} + K_c (C_E - C_B) \frac{\delta_c}{1 - \delta_c} \quad \dots \quad (\text{III-88})$$

Eliminando C_E entre as equações III-87 e 88, teremos:

$$\frac{d^2 C_B}{dh^2} + K_c \left(\frac{1}{u_B} + \frac{1}{u_{mf}} \frac{\delta_c}{1 - \delta_c} \right) \frac{dC_B}{dh} = 0 \quad \dots \quad (\text{III-89})$$

As condições de contorno são:

$$C_B = C_{B0}, \quad C_E = C_{E0}, \quad \text{quando } h = 0$$

$$C_B = C_E = \delta_c C_{B0}, \quad \text{quando } h = \infty$$

A solução C_B/C_{B0} fornece a conversão da reação que está representada pela seguinte expressão:

$$\frac{C_B}{C_{B0}} = \delta_c + (1 - v_c) \exp \left[-K_c \left(\frac{1}{u_B} + \frac{1}{u_{mf}} \frac{\delta_c}{1 - \delta_c} \right) h \right] \quad (\text{III-90})$$

COMENTÁRIOS

Foi usada a teoria de Murray (1965) e a comprovação feita por Rowe e Partridge no cálculo da espessura da nuvem.

Na medida do coeficiente de transferência de massa foi usado o método de Szekely (1962), bem como a teoria de Davidson e Harrison, Kunii e Levenspiel.

A seguinte nomenclatura foi usada por Chiba e Kobayashi:

C	- concentração
D_B	diâmetro da bolha
f_B	freqüência das bolhas
h	altura
K	coeficiente de transferência de massa
δ_c	fração, em volume ocupado pela nuvem.

k) Modelo de J. Pereira e colab. "A Revised Model for Predicting the Performance of Fluidized Catalytic Reactor", (1980/1981).

Este modelo encontra-se fundamentado na teoria das Duas Fases, ao considerar a sua existência e dando uma interpretação em quanto a circulação do gás entre as duas fases: a fase densa, se considera como uma mistura, e o gás na fase das bolhas como um fluxo empistonado.

Este modelo considera a variação de tamanhos das bolhas, fato que foi introduzido no modelo publicado por Toor e Calderbank entre 1968 e 1969.

Encontram-se duas suposições básicas neste modelo:

a) a existência de duas fases no reator de leito fluidizado, e seu comportamento análogo ao CSTR e ao PFR;

b) as propriedades mecânicas das bolhas e sua influência no processo de transferência de massa foi tirado da teoria de Davies e Taylor (1952) e da Teoria da Penetração de Highie (1935), respectivamente.

As equações que integram o modelo proposto por Pereira e colab. são:

(i) crescimento das bolhas pelo mecanismo de coalescência:

$$-2V_b \frac{dn}{dh} = Q_c N dh \quad \dots \quad (\text{III-91})$$

$$n = Nu_a = \frac{6(u - u_{mf})}{\pi D_e^3} \quad \dots \quad (\text{III-92})$$

$$Q_c = -2V_b \frac{1}{N} \frac{dn}{dh} = -6V_b u_a \frac{1}{D_e} \frac{dD_e}{dh} \quad \dots \quad (\text{III-93})$$

(ii) balanço de massa, em condições isotérmicas, tomando em conta a suposição básica (a) e (b):

$$-\frac{dy}{dh} = \frac{Ky}{u_b} (y - x) \quad \dots \quad (\text{III-94})$$

$$x + \int_0^L \frac{Ky}{u_e} (x - y) dh + \frac{k_m \rho_b^L x}{u_E} = 1 \quad \dots \quad (\text{III-95})$$

$$\text{C.I.: } h = 0, y = 1$$

$$\text{C.C.: } h = L \quad g|_{h=L} = y|_{h=L} \frac{u_b}{u} + x \frac{E}{u} \quad \dots \quad (\text{III-96})$$

COMENTÁRIOS

O diâmetro equivalente da bolha, D_e , foi introduzido neste modelo, da correlação de Werther (1978), o que corresponde à expressão:

$$D_e = a_1 (1 + a_2 h)^{a_3} \quad \dots \quad (\text{III-97})$$

onde a_1 , a_2 e a_3 , são constantes.

A velocidade de coalescência é representada pela relação $dE = Q_c N dh$, e corresponde a uma relação integral para todo o leito, na seguinte expressão:

$$R = \frac{E}{u - u_{mf}} = 6a \ln(1 + a_2 h) \quad \dots \quad (\text{III-98})$$

expressão dada por Pereira e colab. ao fenômeno de coalescência, devido ao fluxo convectivo. Outro termo responsável pelo mecanismo de transferência de massa é tirado da teoria de Higbie (1935), o que corresponde à expressão:

$$Q_d = 2 \sqrt{\frac{D_A u_a}{\pi D_e}} \eta D_e^2 \epsilon_{mf} \dots \quad (\text{III-99})$$

A expressão K_y representa a taxa de transferência de massa referente à unidade de volume do reator:

$$K_y = \frac{(Q_c + Q_d)}{V_b} \frac{u_B}{u_a} \dots \quad (\text{III-100})$$

A solução numérica das equações do modelo (III-94-95 e 96), junto com (III-100) é obtida pelo método de Runge-Kulta e Mersom e sua comprovação é feita pela equação (III-95), segundo o procedimento introduzido por Broyden (1968).

As soluções numéricas mostram as distribuições de concentração (x_1, y) versus h , de uma forma padrão, conforme representado pela Fig. III-06:

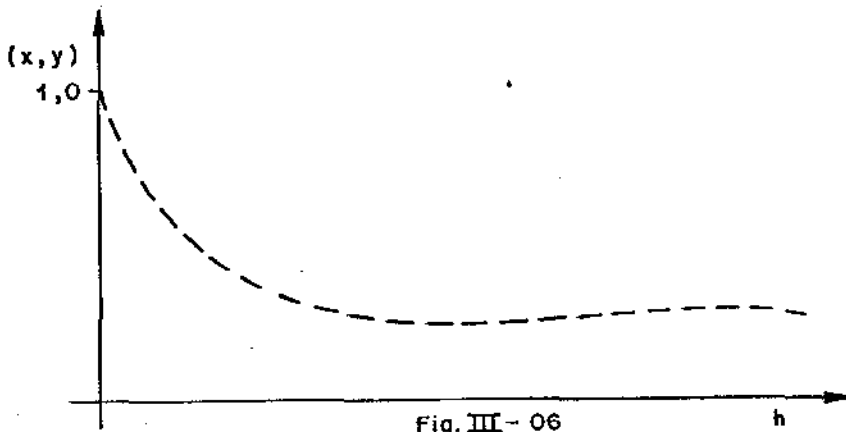


FIG. III-06: (x, y) versus h .

Quando $y \rightarrow x$, a conversão no reator é análoga à conversão no CSTR:

$$g|_{h=L} = \frac{1}{1 + \frac{k_m \rho_B L}{u_E x}} = \frac{1}{1 + \text{NTU}} \dots \quad (\text{III-101})$$

A seguinte nomenclatura foi usada por Pereira e colab.:

$g _{h=L}$, x , y	concentração adimensional
h	altura
D_A	coeficiente de difusão
D_e	diâmetro da bolha
k_m	taxa constante de reação de primeira ordem
Q	vazão volumétrica
u	velocidade
NTU	número de unidades de transferência

1) Modelo de J. Werther, "Mathematical Modeling of Fluidized Bed Reactors", 1980/1981.

Este modelo está baseado na teoria das duas fases proposta no modelo de May (1959), onde a fase das bolhas é contornada pela emulsão. Além destas considerações, Werther propõe o mecanismo descrito pela teoria do filme, que foi desenvolvida originalmente por Noyese e colab. (14) em 1904, a fim de explicar quantitativamente a transferência de massa do gás reagente no caso de reações catalíticas para os sistemas gás/sólidos. Outra sugestão proposta por Werther é a descrição do comportamento hidrodinâmico do leito fluidizado, que foi publicado por Rech em 1974, a fim de escolher as condições dinâmicas que deverão prevalecer no reator. Trata-se de usar o Diagrama de Rech, que foi proposto na tese do próprio autor em 1961, à semelhança dos diagramas dos sistemas fluidos de uma fase. O Diagrama de Rech para os sistemas fluidizados, consiste na obtenção do inverso do

fator de atrito, por uma limitação do Re_p , Ar e M , a diferentes valores do t .

A proposta de Werther é, no fundo, duas em vez de uma, ou seja, um modelo de reator catalítico para reações gás-sólidos fluidizados de cinética lenta, e outro para as reações classificadas como rápidas.

Neste trabalho se apresenta a proposição de Werther, classificada como única, onde as propriedades hidrodinâmicas do meio fluidizado que é o gás são consideradas em uma faixa de baixa velocidade, além de considerar as bolhas formadas, livres de partículas sólidas de catalizador, e com uma condição de operação que justifique a hipótese anterior, isto é, para $(u - u_{mf}) > u_{mf}$.

A transferência da massa do gás reatante é descrita pela Teoria do Filme, de Noyese e colab. (1904), como foi usada por Kramers e Westerterp (1963), Astarita (1967), Danckwerts (1970), J.J. Carberry (1976), entre outros.

As suposições básicas encontradas no modelo único de J. Werther, são:

a) $(u - u_{mf}) > u_{mf}$

b) o escoamento da fase de bolhas é considerado como um fluxo empistonado;

c) a dispersão axial do gás na fase densa não é importante;

d) as variáveis que influem no processo de transferência de massa são consideradas como resultados médios;

e) o filme é formado pela emulsão, cuja espessura é determinada pela razão do coeficiente de difusão (D) e pelo coeficiente de transferência convectivo (d), onde se encontra uma distribuição uniforme de concentração (C_{dK}), o que é explicado pela Fig. III-07.

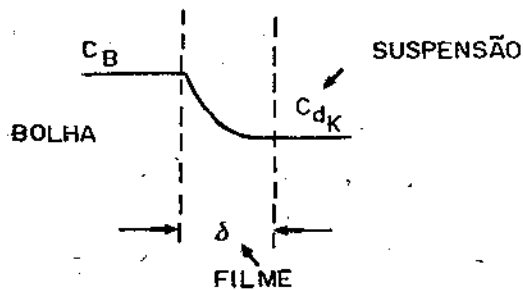


Fig. III- 07

FIG.III-07: Teoria do Filme

Em condições isotérmicas no caso de uma reação simples e irreversível, o resultado do balanço de massa aplicado a cada fase, no modelo representado graficamente pela Fig. III-08, é:

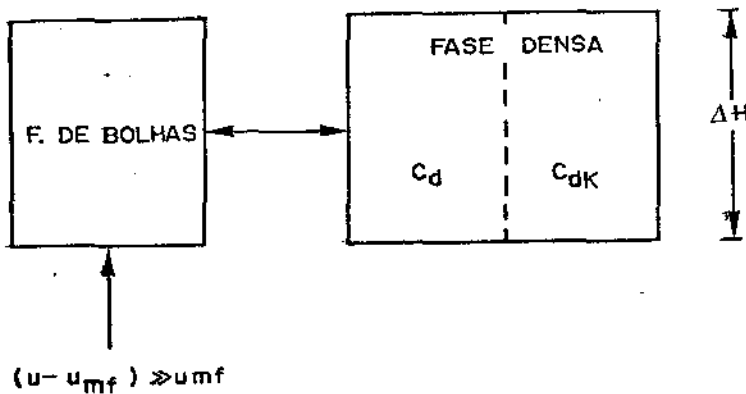


Fig.II- 08

$$-(u-u_{mf})A_t dh \frac{dC_B}{dh} + DdA \left[\frac{\partial C_d}{\partial y} \right]_{y=0} = 0 \dots \quad (\text{III-102})$$

$$DdA \frac{\partial^2 C_d}{\partial y^2} - kdAC_d = 0 \dots \quad (\text{III-103})$$

$$-DdA \left[\frac{\partial C_d}{\partial y} \right]_{y=\delta} - kA_t dh \left[(1-\epsilon_B) - a\delta \right] C_{dk} = 0 \dots \quad (\text{III-104})$$

C.C.

$$h = 0, \quad C_B = C_o \dots \quad (\text{III-105})$$

$$y = 0, \quad C_d = C_B$$

$$y = \delta, \quad C_d = C_{dk}$$

A conversão da reação é dada pela solução integral do sistema de equações (III-102 a 105), descrito pelos números adimensionais Ha , N e ϕ , na seguinte expressão:

$$X_A = 1 - \exp \left\{ - \frac{(\phi^{-1} - 1)Ha + \tanh Ha}{(\phi^{-1} - 1)Ha \tanh Ha + 1} Ha N_\alpha \right\} \dots \quad (\text{III-106})$$

onde:

$$Ha = \frac{\sqrt{kD}}{\alpha} = \text{número de Hatta}$$

$$N_\alpha = \frac{\alpha aH}{(u-u_{mf})} = \text{número de unidades de transferência de massa}$$

$$\phi = \frac{a\delta}{(1-\epsilon_B)} = \text{volume ocupado pelo filme ao volume total da fase densa}$$

COMENTÁRIOS

O número de Hatta representa uma razão entre a quantidade de reagente que reage no filme e a quantidade máxima que é transportada por difusão, estabelecendo a distribuição de concentração no filme, como foi proposto na Fig. III-07. Quando $Ha \gg 1$, a contribuição da reação no filme, em relação à quantidade convertida na fase densa pode ser desprezada, o que faz pensar que a distribuição de concentrações é linear, transformando a expressão da conversão total no reator, na seguinte expressão:

$$X_A = 1 - \exp \left[-(N_R^{-1} + N_A^{-1})^{-1} \right] \dots \quad (\text{III-107})$$

onde:

$$N_R = \frac{k(1-\epsilon_B)H}{(u-u_{mf})} = \text{número de unidades de reação}$$

No caso de o número de Hatta se apresentar com valores maiores, o que nos diz respeito a reações rápidas, pelo valor da constante da reação k , nos informa que a quantidade de gás reagente que entra no filme é convertido rapidamente. Assim, o coeficiente de transferência de massa na interfase é proporcional ao gradiente de concentração e que aumenta com o aumento no Ha .

A equação que representa a conversão (III-107), já foi usada por Van Swaaij e Zuiderweg em 1972, 1973, e por outros, que para fins práticos se despreza a dispersão axial na fase densa, e foi obtida pelo uso da expressão análoga a

III-07, na seguinte forma:

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(-\frac{N_A N_R}{N_A + N_R}\right) \quad \dots \quad (\text{III-108})$$

No modelo único de J. Werther, onde a conversão é calculada ao considerar $Ha \ll 1$, encontra-se nas simplificações introduzidas no modelo de Van Deemter (1961), que também foram usados por Van Swaaij e Zuiderweg, de Vries (1972) e outros.

A definição do número de unidades de reação introduzido por Van Deemter (1961), $N_R = KH/u$, é obtido na medida cinética de k em leito fixo, da seguinte maneira:

$$fv \frac{\partial c}{\partial x} + \rho_B k_c = 0 \quad \dots \quad (\text{III-109})$$

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(-\frac{\rho_B^{KL}}{fv}\right) = \exp\left(-\frac{KL}{Q}\right) \quad \dots \quad (\text{III-110})$$

A solução de Van Deemter (1961) é dada pela equação (III-110), no caso do reator em leito fluidizado, onde a reação considerada por Van Deemter na fase densa e a constante de reação são proporcionais à concentração.

Outras inovações introduzidas no modelo de Werther são:

- a) a coalescência das bolhas;

b) o diâmetro máximo estável da bolha, cuja dependência com a pressão é a altura, foi obtido por Carvalho e Harrison em 1975;

c) a influência da distribuição de tamanhos das partículas sólidas, como foi correlacionada no trabalho de Matsen em 1973;

d) a correlação do N_{α} de Werther em 1978:

$$N_{\alpha} = \frac{H}{H_{\alpha}} = \frac{H}{x} \frac{1}{\psi(d_t)F(H, h^*)} \dots \quad (\text{III-111})$$

onde:

$x = 0,055$ para catalizadores porosos

$$\psi(d_t) = \begin{cases} 0,64 \dots \dots \dots d_t \leq 0,1 \text{ m} \\ 1,60 d_t^{0,4} \dots \dots \dots 0,1 d_t \leq 1 \text{ m} \\ 1,60 \dots \dots \dots d_t \geq 1 \text{ m} \end{cases}$$

$$F(H, h^*) = \begin{cases} \frac{H}{0,18 [1 - (1 + 6,84H)^{-0,8}]} , & H \leq h^* \\ \frac{H}{0,18 [1 - (1 + 6,84h^*)^{-0,8} + (1,684h^*)^{-1,8} (H - h^*)]} & \dots H > h^* \end{cases}$$

A seguinte nomenclatura foi usada por Werther:

A_R	número de Arquimedes
A	área da secção transversal do reator
C	concentração
D	coeficiente de difusão
d_p	diâmetro da partícula sólida
H	altura do leito expandido
Ha	número de Halta
K, k	constante da reação de primeira ordem
N_d	número de unidades de transferência
N_R	número de unidades de reação
u	velocidade superficial do gás

5. COMENTÁRIOS GERAIS

Sem dúvida alguma, os reatores para as reações heterogêneas, ocupam um lugar proeminente na Indústria Química. Sua descrição segue uma série de escolas que diferem muito pouco quanto à aplicação da teoria das duas fases. Por exemplo, na análise dos modelos publicados até 1975, Chavouier e Grace (44), mencionam a discrepância existente nos valores das áreas ocupadas pelas fases e a área total da coluna usada nas medidas efetuadas, encontrando-se um valor inferior para a última.

A fim de aumentar a faixa de aplicabilidade dos modelos baseados na Teoria das Duas Fases, pode-se chegar a um critério semelhante ao de Stephens e colab. (45), modificado por Tomita e Adachi (1973), e outros analistas.

Ao fazer um balanço da massa do gás que flui através do reator, baseado na seguinte equação:

fluxo total de gás = fluxo de gás nas bolhas + fluxo de gás na nuvem-esteira + fluxo de gás na emulsão, que é traduzida na seguinte informação quantitativa:

$$U = u_b \epsilon_B + \epsilon_B f_c \epsilon_{mf} u_B + \epsilon_b f_w \epsilon_{mf} u_B + (1 - \epsilon_B - f_c - \epsilon_B - f_w \epsilon_B) \epsilon_{mf} u_e \dots \quad (\text{III-112})$$

onde:

$$u_e = \frac{u_{mf}}{\epsilon_{mf}} - u_s \dots \quad (\text{III-113})$$

$$u_s = \frac{\epsilon_B f_w u_B}{1 - \epsilon_B - f_w \epsilon_B} \dots \quad (\text{III-114})$$

onde u_e representa a velocidade com que as bolhas arrastam as partículas sólidas. u_s é a velocidade dos sólidos descendentes na emulsão, expressão descrita por Kunii e Levenspiel. A solução numérica das equações (III-112-114), foi obtida por Tomita e Adachi (1973), com base na descrição da circulação do gás e dos sólidos no modelo publicado por Murray (1965), na referência (45) neste trabalho, ao colocar o ângulo θ , igual a $\pi/2$; a sugestão de Chiba e Kobayashi (1969), a fim de justificar a formação da nuvem que acompanha a ascensão das bolhas. A equação de Tomita e Adachi, fornece o produto $u_B \epsilon_B$ na seguinte expressão:

$$u_B \epsilon_B = \frac{U - U_{mf} \left[1 - \epsilon_B (1 + f_c + fw) \right]}{1 + \frac{\epsilon_{mf} f_c (1 - \epsilon_B)}{(1 - \epsilon_B - \epsilon_B fw)}} \dots \quad (\text{III-115})$$

Assim, pode-se concluir que a nuvem está representada pelas seguintes variáveis no leito:

$$f_c = \frac{(1 - \epsilon_B - fw \epsilon_B) U_{mf}}{(1 - \epsilon_B) \epsilon_{mf} u_B - (1 - \epsilon_B - fw \epsilon_B) U_{mf}} \dots \quad (\text{III-116})$$

O método empregado por Tomita e Adachi em 1973, é análogo ao usado por Zenz e Othemer (46). Em seu lugar, o seguinte método algébrico é o mais recomendável: colocam-se as equações na forma de (III-117 e 118), respectivamente, e se combinam entre si, ao eliminar o termo $(1 - \epsilon_B - fw \epsilon_B)$ entre elas:

$$\begin{aligned} u_B \epsilon_B (1 - \epsilon_B - fw \epsilon_B) + f_c \epsilon_B \left[u_B (1 - \epsilon_B) \epsilon_{mf} - U_{mf} (1 - \epsilon_B - fw \epsilon_B) \right] = \\ = \left[U - (1 - \epsilon_B - fw \epsilon_B) U_{mf} \right] (1 - \epsilon_B - fw \epsilon_B) \dots \quad (\text{III-117}) \end{aligned}$$

$$f_c \left[(1 - \epsilon_B - fw \epsilon_B) + \epsilon_B (1 - \epsilon_B - fw \epsilon_B) \frac{U_{mf}}{u_B} \right] = (1 - \epsilon_B - fw \epsilon_B) \frac{U_{mf}}{u_B} \dots \quad (\text{III-118})$$

$$u_B = \frac{1}{\epsilon_B} \left[U - (1 - fw \epsilon_B) U_{mf} \right] \dots \quad (\text{III-119})$$

Considerando os modelos CCBM, as bolhas crescem por coalescência à medida que elas sobem, e arrastam consigo as partículas sólidas de catalizador, onde a área ocupada

pela nuvem e pela esteira, é dada pela relação:

$$A_I = A_B + A_C + A_W = A_t A_B (1 + f_c + fw) \dots (III-120)$$

Do conceito de Stephens e colab. (1967), em relação a um valor crítico da velocidade superficial do gás, onde $U > U_{cr}^*$ para que $A_I > A_t$, o que se está propondo é uma forma para calcular U_{cr}^* , e eliminar a discrepância das áreas reveladas nos trabalhos já mencionados, onde persiste tal incompatibilidade física ($A_I > A_t$). A seguir tira-se o valor da equação (III-119), usando a equação de Davidson e Harrison (1963), que representa o valor de u_B , para que sejam substituídos simultaneamente em (III-116) e daí na equação (III-120); obtendo-se um critério mais representativo nas condições de circulação do gás entre as fases:

$$\epsilon_B = \frac{U - U_{mf}}{(u_B - fwU_{mf})} \dots (III-121)$$

$$u_B = (U - U_{mf}) + U_{B\infty} \text{ (equação de D.H.) (III-122)}$$

$$f_c = \frac{U_{mf}(U_{B\infty} - U_{fw})}{u_B \epsilon_{mf}(U_{B\infty} - U_{mf}fw) - U_{mf}(U_{B\infty} - U_{fw})} \dots (III-123)$$

$$A_I = A_t \frac{U - U_{mf}}{(u_B - U_{mf}fw)} \cdot \frac{U_B \epsilon_{mf}(U_{B\infty} - U_{mf}fw)(1+fw) - U_{mf}fw(U_{B\infty} - U_{fw})}{u_B \epsilon_{mf}(U_{B\infty} - U_{mf}fw) - U_{mf}(U_{B\infty} - U_{fw})} \dots (III-124)$$

Nesta equação, quando $U \geq U_{cr}^*$; $A_I \geq A_t$, obtém-se a

seguinte desigualdade:

$$(U - U_{mf}) \left[U_B \epsilon_{mf} (U_{B\infty} - U_{mf} fw) (1 + fw) - U_{mf} fw (U_{B\infty} - U_{mf}) \right] \geq$$

$$\geq (U_B - U_{mf} fw) \left[U_B \epsilon_{mf} (U_{B\infty} - U_{mf} fw) - U_{mf} (U_{B\infty} - U_{mf}) \right] \quad (III-125)$$

Quando persiste a igualdade $U = U_{cr}^*$, obtém-se uma equação quadrática em U , que fornecerá dois resultados de U_{cr}^* :

$$(U_{B\infty} - U_{mf} fw) (U_{B\infty} - U_{mf} fw) (U - U_{mf} + U_{B\infty}) \epsilon_{mf} = U_{mf} (U_{B\infty} - U_{mf}) \times$$

$$\times U (1 - fw) - U_{mf} + U_{B\infty} \quad \dots \quad (III-126)$$

Os valores são:

$$(U_{cr}^*)_1 = \frac{U_{B\infty}}{fw} \quad \dots \quad (III-127)$$

$$(U_{cr}^*)_2 = \frac{(U_{B\infty} - U_{mf}) \left[U_{mf} - (U_{B\infty} - U_{mf} fw) \epsilon_{mf} \right]}{\epsilon_{mf} (U_{B\infty} - U_{mf} fw) - U_{mf} (1 - fw)} \quad \dots \quad (III-127a)$$

Efetuada-se a substituição de $(U_{cr}^*)_2$, fornecido pela equação (III-127a) na equação (III-121), obtém-se:

$$U_B = \frac{U_{mf} - \epsilon_{mf} U_{B\infty}}{fw (1 - \epsilon_{mf}) U_{mf}} \quad \dots \quad (III-128)$$

Quando prevalece a igualdade $U = U_{cr}^*$, a condição de Murray (1965), estabelece $\frac{U_{B\infty} \epsilon_{mf}}{U_{mf}} > 1$ para a

formação da nuvem, sendo que ϵ_B na equação (III-128) representará um valor negativo, o que é fisicamente incompatível, logo o valor que prevalece é fornecido pela equação III-127, ou seja, $(U_{cr}^*)_1$.

Quando as nuvens não são observáveis, a expressão (III-128) toma a seguinte forma:

$$(U_{cr}^*)|_{fc=0} = \frac{U_{B\infty} - U_{mf}}{fw} \dots \quad (III-129)$$

que se obtém da equação (III-116), ao anular fc . Concluindo, "quando o valor U_{cr}^* for maior ao relacionado pelo critério de Stephen e colab., a formação das nuvens não pode ser ignorada.

Lembrando a teoria de Murray(47), que prediz, com muito acerto, a formação das nuvens nos leitos borbulhantes, como o meio que rodeia as bolhas, quando estas atravessam o leito, é dada pela seguinte relação:

$$fc = \frac{1}{\alpha - 1}, \text{ onde } \alpha = \frac{U_{B\infty} \epsilon_{mf}}{U_{mf}}$$

chega-se facilmente à expressão de U_{cr}^* para valores de $\alpha > 1$, expressão representada pela relação:

$$U_{cr}^* = U_{mf} \left(1 + \frac{1}{\epsilon_{mf} fc} \right)$$

Nos modelos onde o tamanho das bolhas é considerado constante, o valor crítico é representado pela fórmula

de Murray:

$$U_{cr}^* = U_{mf} \left(1 + \frac{\alpha - 1}{\epsilon_{mf}} \right)$$

eliminando-se, assim, a escolha do valor da velocidade superficial do gás em uma forma empírica, com o fim de fazer os sólidos fisicamente divididos a fluir em forma análoga aos líquidos. Para o intervalo $0 < \epsilon_B < 1$, o critério de D.B. Bukur (1977), representado por:

$$U_{cr}^* = U_{mf} \left(1 + \frac{\alpha(\alpha - 1)}{\epsilon_{mf}} \right)$$

permite uma maior faixa de aplicação do modelo de Partridge e Rowe, que usa o critério de Murray.

Para reforçar nossa afirmação, basta comparar os critérios de Murray e Bukur, para a razão $\frac{U_{cr}^*}{U_{mf}}$.

TABELA III-01: Influência de nos valores da velocidade crítica para uma fluidização uniforme.

$$\left[\frac{U_{cr}^*}{U_{mf}} \right]_1 = \left[1 + \frac{\alpha - 1}{\epsilon_{mf}} \right] \quad \dots \text{ critério 1}$$

$$\left[\frac{U_{cr}^*}{U_{mf}} \right]_2 = \left[1 + \frac{\alpha(\alpha - 1)}{\epsilon_{mf}} \right] \quad \dots \text{ critério 2}$$

<u>α</u>	<u>critério 1</u>	<u>critério 2</u>
2	3	5
3	5	13
5	9	41
7	13	85

A natureza matemática dos valores da equação III-126, levaram possivelmente a Kunii e Levenspiel (1968/1969) a Fryer e Potter (1972), à eliminação nos seus modelos da resistência ao mecanismo de transferência de massa da nuvem, subtraindo, definitivamente, a incompatibilidade de ordem física de que a área ocupada pela fases seja maior do que a área total do leito, no simples fato de não levar em conta a formação das mesmas.

Apesar de o processo de fluidização dos sólidos ter obtido um sucesso inegável em numerosas indústrias químicas, a modelagem e otimização das condições nos reatores de leito fluidizado, apresentam dificuldades devido à sua natureza complexa do sistema gás-sólido, principalmente as considerações que dizem respeito à transferência de massa entre as fases e da dispersão axial na fase densa.

Embora muitos modelos possuam informações contraditórias e que não foram incluídas neste trabalho, a escolha de um dos modelos já mencionados pode significar uma preferência pessoal, o que não está ao alcance deste trabalho, pois, em geral, estes modelos se encontram entre os casos limites, além de não introduzirem o termo de dispersão radial como uma medida simplificativa da resolução das equações resultantes do balanço de massa.

A tendência de estudos mais amplos no influência da distribuição de tamanhos de partículas sugerida em uma forma qualitativa por Molerus (1967), prevista por outros, como já foi dito, a fim de usar as qualidades da fluidização

homogênea, pois nestas circunstâncias se espera o aparecimento de baixos valores das resistências oferecidas à transferência de massa do gás reagente e os sólidos presentes.

A tendência moderna no cálculo das áreas interfaciais e das frações em volume ocupadas pelas fases, pela integração através do leito e pela introdução de valores médios, por exemplo, a introdução de números de unidades de transferência, de unidades reativas, não providencia meios universais para modelagem de reatores a uma escala maior, mas sim como medidas de comparação com outros resultados.

Podemos concluir que na modelagem de reatores em leito fluidizado existe um número não muito grande de fatores essenciais, não obstante existir um número muito grande de procedimentos matemáticos na obtenção e descrição do fenômeno.

Entre os fatores essenciais, encontram-se os seguintes:

a) circulação de gás entre as fases, onde prevalecem os dois casos limites: CSTR e PFR;

b) descrição das propriedades das fases. A teoria das Duas Fases, descrita no modelo de Davidson e Harrison, contudo suas restrições são as mais generalizadas, junto com a tendência de introduzir o processo de crescimento das bolhas pelo método de coalescência;

c) os coeficientes de transferência entre as fases. Duas são as tendências generalizadas: a primeira, amplamente usada, é o uso da teoria da penetração de Higbie (1935), e a outra é o uso da teoria do Filme de Nouyem (1904), recentemente em evidência por J. Werther, onde emprega o mecanismo de absorção do sistema gás-líquido do reagente na fase das bolhas, seguido de um mecanismo pseudo homogêneo de catálise na fase densa e sua descrição é feita por três números adimensionais: o número de Hatta, o número de unidades de reação e a fração ocupada pelo Filme.

Esta aproximação introduzida por Werther, interpretada com uma relativa eficiência, as anomalias encontradas no caso de reações rápidas que não foram descritas pelo uso da teoria da Penetração. As reações tratadas no modelo de J. Werther são:

(i) decomposição catalítica dos óxidos nitrosos
Shen e Johnstone, 1955;

(ii) hidrogenação catalítica do etileno, Lewis e colab., 1959;

(iii) oxidação catalítica da amônia a baixa temperatura, Kassimilla e Johnstone, 1961;

(iv) hidrogenação catalítica do etileno, com excesso de hidrogenação, Heidel e colab, 1965.

PARTE IV

EQUAÇÕES BÁSICAS NO ESTUDO DE UMA REAÇÃO CATALÍTICA SIMPLES

A → PRODUTO

1. INTRODUÇÃO

Reatores catalíticos em leito fluidizado têm tido uma ampla utilização nas últimas seis décadas. Hoje em dia, eles são utilizados em uma faixa mais extensa de reações catalíticas de interesse industrial.

A descrição destes reatores teve início na década de 50 e hoje conta-se com novos conceitos, além dos já mencionados no cálculo da conversão da reação, como já foi apontado na Parte III. Uma extensa lista bibliográfica está anexada a este trabalho, desde os primeiros livros que colaboraram com a formação de nossa bagagem sobre a fluidização, sendo mencionados nas referências bibliográficas.

No passado, Westerp (1962); Nakashio (1963); Luss e Amundson, El Nashaie e Yates (48), em 1973, e outros mencionados na lista bibliográfica, realizaram estudos da estabilidade do leito fluidizado em relação ao reagente, ao procedimento matemático de linearização do sistema de equações que descrevem o reator.

A investigação bibliográfica prova que os modelos de reatores em leito fluidizado, em condições isotérmicas, a participação das partículas sólidas do catalizador, não é um fator importante, pois se ignora a capacidade calorífica dos mesmos, e usam uma das principais vantagens dos sólidos com o gás e em consequência, uma rápida uniformização da temperatura. No caso das reações de interesse industrial, onde seu grau de exotermicidade é necessário, a fim de regenerar

o catalizador e de extrair uma quantidade de calor que permita o exato controle da temperatura, quando o produto da reação assim o exigir.

Este novo fato, como é a capacidade calorífica das partículas, não pode ser ignorado, e deverá ser incluído nas equações do balanço de energia do reator. Nosso objetivo, portanto, é apresentar um procedimento no estudo da estabilidade associada a um modelo de reator para reações catalíticas em leito fluidizado, onde o reagente entra pelo fundo do reator e provoca a fluidização das partículas sólidas que são introduzidas e removidas em forma contínua do reator em condições não isotérmicas.

2. MODELO FÍSICO

A representação gráfica do modelo do reator catalítico em leito fluidizado é feita pela Fig. IV-01:

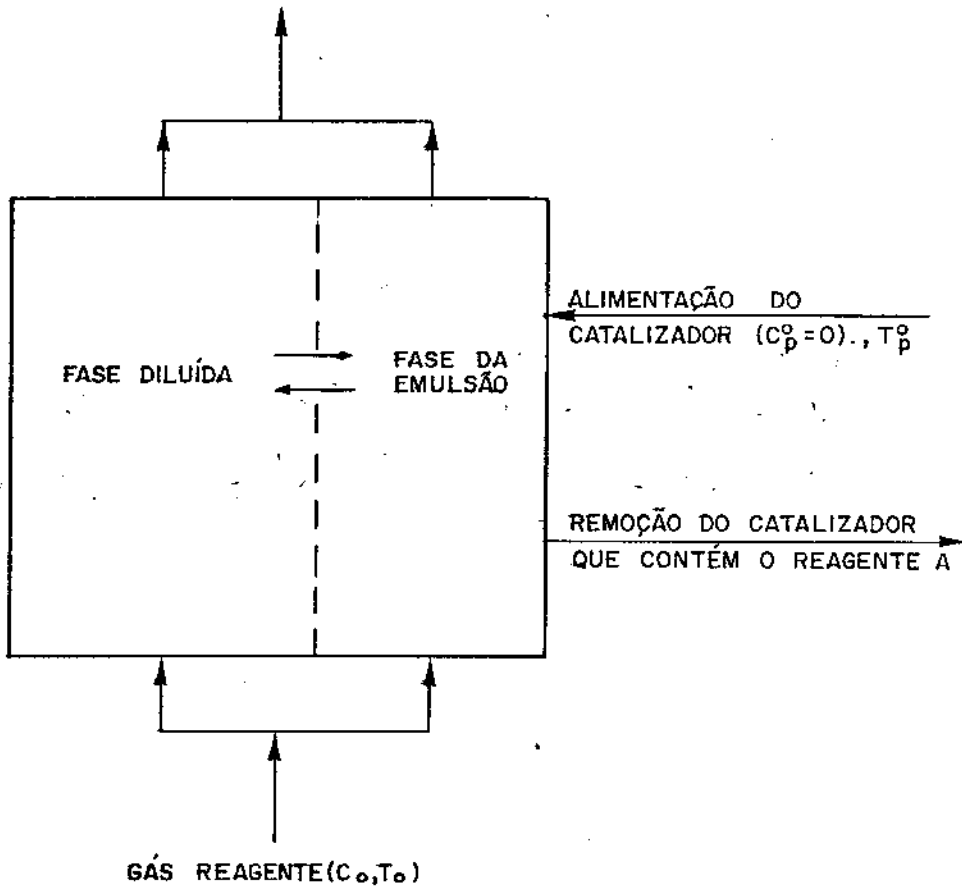


Fig. IV-01

FIV IV-01: Modelo Físico do Reator Catalítico e contínuo em Leito Fluidizado de Duas Fases.

As duas fases são:

a) a fase diluída, onde há uma reduzida quantidade de partículas sólidas;

b) a fase de emulsão, que constitui a principal fase do leito fluidizado e contém uma elevada quantidade de partículas sólidas.

A fase diluída é formada por duas sub-fases: as bolhas, que são cavidades ocas, livres de partículas sólidas, e a nuvem, que é o meio que rodeia a bolha onde circulam os sólidos que se encontram nesta fase. Sua representação gráfica é feita pela Fig. IV-02:

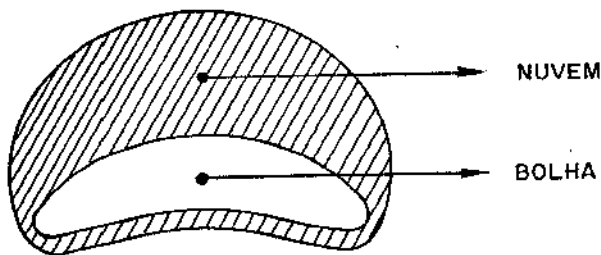


Fig. IV- 02

FIG. IV-02: Fase Diluída.

A fase da emulsão é formada pelas partículas sólidas, redeadas pelo gás, onde os espaços vazios entre as partículas sólidas é considerado como constante. Sua representação física é demonstrada na Fig. IV-03:

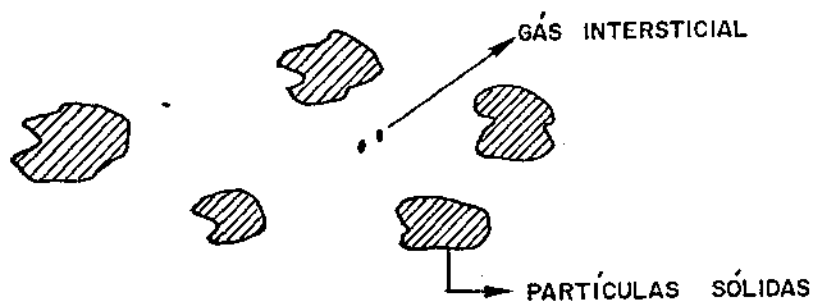


Fig. IV-03

FIG. IV-03: Fase da Emulsão

3. EQUAÇÕES PARA A FASE DILUÍDA

Considerando um elemento diferencial de volume, onde se encontra confinada a fase diluída, segundo a Fig. IV-04:

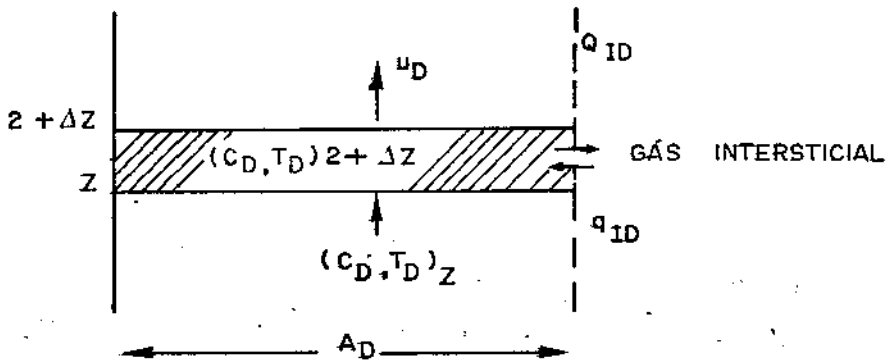


Fig. IV - 04

FIG. IV-04: Elemento diferencial de volume para a Fase Diluída.

o balanço de massa no elemento de volume ocupado pela fase diluída, é portanto:

$$A_D \Delta Z \frac{\partial C_D}{\partial t} = A_D u_D (C_{DZ} - C_{DZ+\Delta Z}) + \frac{Q_{ID}}{L_f} \Delta Z (C_I - C_{DZ}) \quad (IV-01)$$

ao se dividir pelo elemento de volume $A_D \Delta Z$; e tomando o limite $\Delta Z \rightarrow 0$, teremos:

$$\frac{\partial C_D}{\partial t} = -u_D \frac{\partial C_D}{\partial z} + \frac{k_{ID} S_D}{A_D L_f} (C_I - C_D) \quad \dots \quad (IV-02)$$

tem-se ainda:

$$V_D = A_D L_f$$

$$\frac{S_b}{V_b} = a_D$$

faremos as devidas substituições e obteremos, finalmente:

$$\frac{\partial C_D}{\partial t} + u_D \frac{\partial C_D}{\partial Z} = k_{ID} A_D (C_I - C_D) \dots \quad (\text{IV-03})$$

com a C.I. de:

$$C_D \Big|_{Z=0} = C_o \dots \quad (\text{IV-03a})$$

Num balanço de energia térmica, no mesmo elemento de volume, e aplicando o mesmo procedimento, obteremos:

$$\frac{\partial T_D}{\partial t} + u_D \frac{\partial T_D}{\partial Z} = \frac{h_{ID} A_D}{\rho_g \hat{c}_g} (T_I - T_D) \dots \quad (\text{IV-04})$$

com C.I. de:

$$T_D \Big|_{Z=0} = T_o \dots \quad (\text{IV-04a})$$

4. EQUAÇÕES PARA O GÁS INTERSTICIAL

As variáveis que definem o estado do gás intersticial, depende de τ no seu estado transitório, sendo constante no estado estável, além de suas fases adjacentes, que são a fase diluída e das partículas sólidas do catalizador. Esta influência é representada por seus valores médios $\hat{C}_D(\tau)$ e $\tilde{T}_D(\tau)$, como segue:

$$\hat{C}_D(\tau) = \frac{1}{L_f} \int_0^{L_f} C_D(Z, \tau) dZ \quad \dots \quad (\text{IV-05})$$

$$\tilde{T}_D(\tau) = \frac{1}{L_f} \int_0^{L_f} T_D(Z, \tau) dZ \quad \dots \quad (\text{IV-06})$$

Na outra fase, a das partículas sólidas de catalizador, o número $P(\theta, \tau)$, representa a idade entre θ e $(\theta + d\theta)$, para um tempo entre τ e $(\tau + d\tau)$. A concentração $C_p(\theta, \tau)$ se sentir e está definida pelo seu valor médio \bar{C}_p , relação dada por Hatfield (56) na seguinte expressão:

$$\bar{C}_p = \int_0^{\infty} C_p(\theta, \tau) P(\theta, \tau) d\theta \quad \dots \quad (\text{IV-07})$$

Analogamente, teremos para o valor \tilde{T}_p :

$$\tilde{T}_p = \int_0^{\infty} T_p(\theta, \tau) P(\theta, \tau) d\theta \quad \dots \quad (\text{IV-08})$$

Os valores médios que definem o estado estável para as partículas, \bar{C}_p e \bar{T}_p ; na idade θ , indica que cada partícula tem a mesma probabilidade de ser removida do reator, o que está definido pela função probabilística \mathcal{P} , dada pela expressão:

$$\mathcal{P}(\theta) = \frac{1}{\theta_p} e^{-\theta/\theta_p} \quad \dots \quad (\text{IV-09})$$

A Fig. IV-05, representa o elemento de volume, onde se confirmará a fase do gás intersticial.

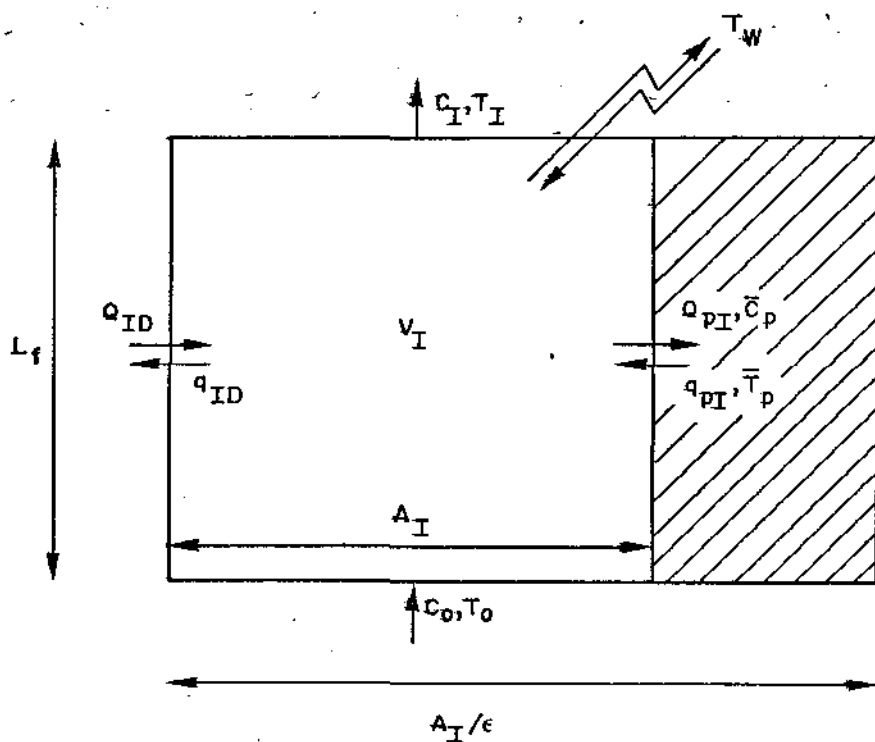


FIG. IV-05: Elemento de volume ocupado pelo Gás Intersticial.

Os coeficientes de transferência de massa (Q_{pI}) e de calor (q_{pI}), são calculados com base na superfície externa de cada partícula, pela relações:

$$Q_{pI} = k_{pI} S_{pext} \quad \dots \quad (IV-10)$$

$$q_{pI} = h_{pI} S_{pext} \quad \dots \quad (IV-11)$$

A Fig. IV-06 serve para definir o meio que rodeia a partícula, sua superfície externa e seu volume V_p .

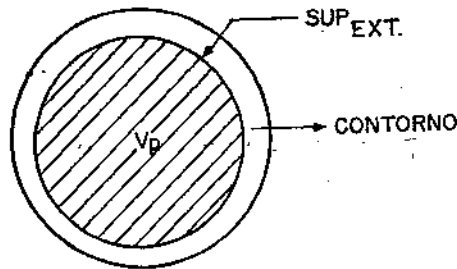


Fig. IV-06

a_p representa a relação entre a superfície externa da partícula e seu volume:

$$a_p = \frac{S_{pext}}{V_p} = \frac{\sum S_{pext}}{\sum V_p} \quad \dots \quad (IV-12)$$

considerando que todas as partículas sejam de igual forma, tem-se:

$$a_p = \frac{S_{pext}}{V_p} \quad \dots \quad (IV-12a)$$

O balanço de massa em relação a toda a fase do gás intersticial é:

$$V_I \frac{dC_I}{dt} = A_{II} u_I (C_o - C_I) + Q_{ID} (\bar{C}_D - C_I) + Q_{pI} (\bar{C}_p + C_I) \quad (IV-13)$$

Como $V_I = A_I L_f \dots$, ao se dividir pelo volume ocupado pela fase do gás intersticial, teremos:

$$\frac{dC_I}{d\bar{z}} = \frac{u_I}{L_f} (C_o - C_I) + \frac{k_{ID} S_D}{V_I} (\bar{C}_D - C_I) + \frac{k_{pI} S_{pext}}{V_I} (\bar{C}_p - C_I) \dots \quad (IV-13a)$$

Mas, o volume total ocupado pelas partículas sólidas do catalizador, e o volume total do gás intersticial estão relacionados entre si, pela porosidade ϵ :

$$\frac{V_p}{1-\epsilon} = \frac{V_I}{\epsilon} = V_{mf} \dots \quad (IV-14)$$

Considerando que este volume permanece constante, teremos:

$$\frac{S_{pext}}{V_I} = \frac{S_{pext}}{V_p \left(\frac{\epsilon}{1-\epsilon}\right)} = a_p \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) \dots \quad (IV-15)$$

Nestas condições, o balanço de massa e de calor ficam representados pelas equações IV-16 e 17, da seguinte maneira:

$$\frac{dC_I}{d\bar{z}} = \frac{u_I}{L_f} (C_o - C_I) + \frac{k_{ID} S_D}{V_I} (\bar{C}_D - C_I) + k_{pI} a_p \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) (\bar{C}_p - C_I) \dots (IV-16)$$

$$\frac{dT_I}{d\bar{z}} = \frac{u_I}{L_f} (T_o - T_I) + \frac{h_{ID} S_D}{\rho_g \hat{C}_g V_I} (\bar{T}_D - T_I) + \frac{h_{pI} a_p}{\rho_g \hat{C}_g} \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) (\bar{T}_p - T_I) \dots (IV-17)$$

5. EQUAÇÕES PARA UMA PARTÍCULA

O balanço de massa e de calor em relação à idade de uma partícula, entre θ e $(\theta + \Delta\theta)$, é representado como segue:

$$V_p \Delta\theta \frac{\partial c_p}{\partial \theta} = V_p (C_{p\theta} - C_{p\theta + \Delta\theta}) + \frac{Q_{pI}}{n} \Delta\theta (C_I - C_p) - r_A V_p \Delta\theta \quad (\text{IV-18})$$

Nesta equação, faremos a divisão por $V_p \Delta\theta$, e tomaremos o limite quando $\Delta\theta$ tende para zero, o que dará:

$$\frac{\partial c_p}{\partial \theta} = - \frac{\partial c_p}{\partial \theta} + \frac{Q_{pI}}{V_p} (C_I - C_p) - r_A \quad \dots \quad (\text{IV-19})$$

considerando que uma reação catalítica de primeira ordem, $A \rightarrow \text{Produto}$ tenha lugar na superfície dos sítios ativos. Representando sua taxa de reação na unidade de volume como:

$$r_A = a'_p k'' C_p$$

onde:

$$a'_p = \frac{S_{ptot}}{V_p} = \frac{\sum S_{ptot}}{\sum V_p}$$

C_p é a concentração do reagente na partícula;

k'' é a constante de velocidade de Arrhenius que é dada pela expressão:

6. CONVERSÃO TOTAL NO REATOR

Fazendo um balanço dos fluxos molares em relação a Fig. IV-01, vem 5.1. fluxo molares que saem:

$$N_D = C_D(L_f)u_D A_D = C_D(L_f)\frac{u_D V_D}{L_f} \quad \dots \quad (\text{IV-22})$$

$$N_I = C_I \frac{u_I V_I}{L_f} \quad \dots \quad (\text{IV-23})$$

$$N_P = C_P(\theta_P)\frac{V_P}{\theta_P} \quad \dots \quad (\text{IV-24})$$

5.2. fluxo molar que entra

$$N_f = C_o A_{tot} u_o \quad \dots \quad (\text{IV-25})$$

onde:

$$A_{tot} = A_D + A_I/\epsilon$$

5.3. a conversão é dada pela expressão resultante do balanço dos fluxos molares:

$$\dot{x} = 1 - \frac{C_D(L_f)\frac{u_D V_D}{L_f} + C_I \frac{u_I V_I}{L_f} + C_P(\theta_P)\frac{V_P}{\theta_P}}{C_o A_{tot} u_o} \quad \dots \quad (\text{IV-26})$$

7. RESUMO DAS EQUAÇÕES QUE DESCREVEM O REATOR EM LEITO FLUIDIZADO

As equações que resultam do modelo descrito na Fig. IV-01, para uma reação catalítica de primeira ordem que tenha lugar nos sítios ativos e com um fator de atividade de um, o que justifica que o tamanho das partículas do catalizador são pequenas e de que a concentração do reagente e sua temperatura são uniformemente distribuídas.

Outras considerações feitas na presente análise são:

(i) as variáveis que definem o estado das partículas C_p e T_p , são dependentes do tempo em que elas permanecem no reator, isto é, da função idade θ , e do tempo \bar{t} de sua transição;

(ii) o comportamento do gás na fase densa é considerado como uma mistura perfeita. Suas variáveis que definem seu comportamento, C_I e T_I , dependem exclusivamente do tempo \bar{t} no estado instável;

(iii) a fase diluída é considerada em fluxo empítonado, ao considerar que as bolhas seguem uma trajetória linear. As variáveis que definem o estudo do gás na fase diluída, C_D e T_D , dependem da altura Z e do tempo \bar{t} ;

(iv) o fluxo cruzado é considerado exclusivamente entre a fase diluída e o gás intersticial;

(v) as partículas sólidas são consideradas rodeadas pelo gás intersticial e não há partículas na fase diluída.

7.1. Equações da fase diluída

$$\frac{\partial c_o}{\partial \bar{z}} + u_D \frac{\partial c_D}{\partial \bar{z}} = k_{ID} a_D (c_I - c_D); \quad c_D \Big|_{z=0} = c_o$$

$$\frac{\partial T_D}{\partial \bar{z}} + u_D \frac{\partial T_D}{\partial \bar{z}} = \frac{h_{ID} a_D}{\rho_g \hat{c}_g} (T_I - T_D); \quad T_D \Big|_{z=0} = T_o$$

7.2. Equações do gás intersticial

$$\frac{dc_I}{d\bar{z}} = \frac{u_I}{L_f} (c_o - c_I) + \frac{k_{ID} S_D}{V_I} (\tilde{c}_D - c_I) + k_{pI} a_p \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) (\bar{c}_p - c_I)$$

$$\frac{dT_I}{d\bar{z}} = \frac{u_I}{L_f} (T_o - T_I) + \frac{h_{ID} S_D}{\rho_g \hat{c}_g V_I} (\hat{T}_D - T_I) + \frac{h_{pI} a_p}{\rho_g \hat{c}_g} \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) (\bar{T}_p - T_I) +$$

$$+ \frac{h_w S_{ext}}{\rho_g \hat{c}_g V_I} (T_w - T_I)$$

7.3. Equações para as partículas isoladas

$$\frac{\partial c_p}{\partial \bar{z}} + \frac{\partial c_p}{\partial \theta} = k_{pI} a_p (C_I - C_p) - a_p' k'' \exp\left(-\frac{\Delta E}{R T_p}\right) C_p;$$

$$c_p \Big|_{\theta=0} = c_p^0$$

$$\frac{\partial T_p}{\partial \bar{z}} + \frac{\partial T_p}{\partial \theta} = \frac{h_{pI} a_p}{\rho_s \hat{c}_s} + \frac{(-\Delta H) a_p' k''}{\rho_s \hat{c}_s} \exp\left(-\frac{\Delta E}{R T_p}\right) C_p;$$

$$T_p \Big|_{\theta=0} = T_p^0$$

7.4. Equações para todas as partículas

$$\bar{c}_p(\bar{z}) = \int_0^{\infty} \mathcal{P}(\theta, \bar{z}) c_p(\theta, \bar{z}) d\theta$$

$$\bar{T}_p(\bar{z}) = \int_0^{\infty} \mathcal{P}(\theta, \bar{z}) T_p(\theta, \bar{z}) d\theta$$

7.5. Equações para toda a fase diluída

$$\bar{c}_D = \frac{1}{L_f} \int_0^{L_f} c_D(z) dz$$

$$\bar{T}_p = \frac{1}{L_f} \int_0^{L_f} T_p(z) dz$$

8. COMENTÁRIOS

A descrição da influência do termo " r_A " de uma reação química, não é matéria deste trabalho, mas desde o ponto de vista dos sistemas reativos heterogêneos, sua participação na descrição das trocas que ocorrem nas taxas de transferência na quantidade de movimento de massa e de energia, o que pode ser descrito por uma única equação, isto é, pelo Teorema geral do transporte, não está bem caracterizado pois não transportará por si mesma as referidas taxas ou as forças diretoras que caracterizam cada termo dentro do teorema geral do transporte.

De um modo geral, o fator de efetividade foi introduzido por Jüthner em 1909, é aplicado sucessivamente por Damköhler (1937); Zeldovich (1939). Thiele (1939), hoje generalizado como modelo de Thiele. Este fator traduz a influência entre os gradientes das quantidades a serem transportadas e a taxa de reação. Nos sistemas catalíticos gás-sólidos ele é interpretado como uma atividade catalítica

residual, sendo definida como a razão entre a taxa real da reação e a taxa da reação ao nível dos sítios ativos, de tal maneira que sua escolha de ser igual à unidade, traduz o fato de que não é considerada a influência da desativação e seletividade do catalizador.

Outro comentário que deverá ser feito, é a participação das partículas do catalizador na conversão da reação, na estabilidade da reação, o que foi introduzido por Luss e Amundson (47), em 1968, na descrição de um modelo de reator em leito fluidizado, operando em lotes, modelo que foi estendido ao processo contínuo por Hatfield e Amundson (50) em 1971, sem a participação da fase diluída.

A verificação experimental da residência e distribuição das partículas de catalizador no leito fluidizado foi dada por Yagi e Kunii (51) em 1961. A função $f(\theta)$, foi constatada ao considerar que a temperatura e a concentração do reagente em cada partícula dependerá da idade θ^* , que representa a sua permanência no reator. A função $f(\theta)$ é calculada pela expressão:

$$f(\theta) = \frac{1}{\theta_p^*} e^{-\theta^*/\theta_p^*},$$

que representa o caso em que as partículas sólidas se encontram perfeitamente misturadas na fase densa.

O termo que descreve a transferência de massa entre o gás intersticial e as partículas sólidas, foi originalmente introduzido por Kasteri e Amundson em 1950.

A influência de θ_p^* na conversão da reação, foi estudada por Bukur e colab. no ano de 1974, o que está demonstrado nos resultados apresentados na função conversão versus θ_p^* . No caso de um reator em leito fluidizado não adiabático, uma diminuição da permanência da partícula, traz um incremento da conversão no caso adiabático, e para elevados valores de θ_p^* , sua diminuição pode provocar uma extinção da reação. Outra influência das partículas também foi estudada por Bukur e colab. (1974), a tal ponto de encontrar uma influência negativa da temperatura com que se introduzem as partículas do catalizador, T_p^0 , pequenas variações em seu valor faz com que o reator passe de um estado estável a outro.

PARTE V

ASPECTOS FÍSICOS DO LEITO FLUIDIZADO

1. INTRODUÇÃO

Nesta parte serão comentados os parâmetros que intervêm nas equações de conservação da massa e da energia, baseado no modelo de Kunii e Levenspiel (3) e de outras fontes que serão apropriadamente citadas.

2. TAMANHO MÉDIO DAS PARTÍCULAS

Em vista de estarmos somente considerando reações catalíticas, as partículas serão o catalizador da reação. Nas aplicações práticas em leito fluidizado, atuando como reator, os tamanhos das partículas que formam o leito são considerados pequenos. O que faremos será uma citação das recomendações de vários autores especializados, e faremos a nossa escolha.

Othemer (ed), ref. 46, indica $d_p=60$ microns para o craqueamento de hidrocarbonetos.

Zenz e Othemer, ref. 52, indica $10 < d_p \text{ microns} < 150$ para a oxidação catalítica do naftaleno.

J.E. Eliis e colab., ref. 53, indica $d_p=220 \sim 340$ microns para a oxidação de butenos.

D. Geldart, ref. 54, indica ≤ 300 microns para a maior parte das sínteses orgânicas em leitos fluidizados comerciais.

D. Geldart, ref. 30, p. 263, indica a classificação A e B.

Neste trabalho se indica $d_p = 100\mu$ (microns).

3. VELOCIDADE MÍNIMA DE FLUIDIZAÇÃO

A velocidade superficial do gás, no que é baseada na coluna vazia, é maior que a velocidade necessária para provocar as condições mínimas de fluidização dos sólidos no leito. Seu valor é representado como u_{mf} , é obtido do modelo de Kunii e Levenspiel (3), ao considerar que as partículas de catalizador usadas na prática são pequenas.

$$u_{mf} = \frac{\phi^2 d_p^2}{150} \left(\frac{\rho_s - \rho_g}{\mu_g} \right) g \left(\frac{\epsilon_{mf}^3}{1 - \epsilon_{mf}} \right) \dots \quad (V-01)$$

Os valores dos parâmetros que figuram na equação V-01, são tirados do trabalho de Luss e Amundson (49), que correspondem aos seguintes valores numéricos:

$$d_p = 10^{-4} \text{ m}$$

$$\phi_s = 1$$

$$\rho_s = 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_g = 1,6 \text{ kg/m}^3$$

$$\epsilon_{mf} = 0,7$$

$$\mu_g = 2 \times 10^{-5} \text{ pl (do ar a } 350^\circ\text{K)}$$

$$g = 9,81 \text{ m/s}^2$$

Fazendo os cálculos, obteremos pela relação V-01:

$$u_{mf} = 0,03 \text{ m/s}$$

4. VELOCIDADE DAS BOLHAS

A correlação usada neste trabalho foi tirada da referência (3) de Kunii e Levenspiel, considerando a seguinte igualdade: $u_D = u_B$.

$$u_B = (u_o - u_{mf}) + u_{br} \quad \dots \quad (V-02)$$

onde:

$$u_{br} = 0,711(gd_B)^{1/2} \dots \quad (V-03)$$

pela relação VI-02.

$$u_B = u_D = (u_o - u_{mf}) + 2,22 d_B^{1/2} \dots \quad (V-04)$$

com todos os parâmetros em unidades S.I.

5. VELOCIDADE DO GÁS INTERSTICIAL NA EMULSÃO

Considerando que a fração de vazios na emulsão permanece constante e igual, a fração de vazios nas condições de mínima fluidização, isto é, $\epsilon = \epsilon_{mf}$, e mantendo o critério $u_o \geq u_{mf}$, o que é certo se todo o gás em excesso manter as condições de mínima fluidização, e a quantidade $(u_o - u_{mf})$ passa a formar as bolhas.

$$u_I = \frac{u_{mf}}{\epsilon_{mf}} \dots \quad (V-05)$$

6. CONDIÇÕES PARA AS BOLHAS RÁPIDAS

De acordo com Kunii e Levenspiel (3), a formação das bolhas rápidas se observa na maioria dos leitos fluidizados de tamanho industrial, com uma característica: a espessura da nuvem é muito fina, ou que sua resistência à

transferência de massa pode ser ignorada. Nestas condições, "bolhas rápidas sem nuvem", a velocidade da fase diluída é a mesma que a das bolhas no leito, isto é, a condição $u_D = u_B$ como foi ressaltado no ponto 5 desta Parte V, segundo o raciocínio de Kunii e Levenspiel, e de outros, o gás circula através das bolhas, mas a maior parte deste fluxo permanece dentro da bolha, como pode ser verificado graficamente na Fig. V-01.

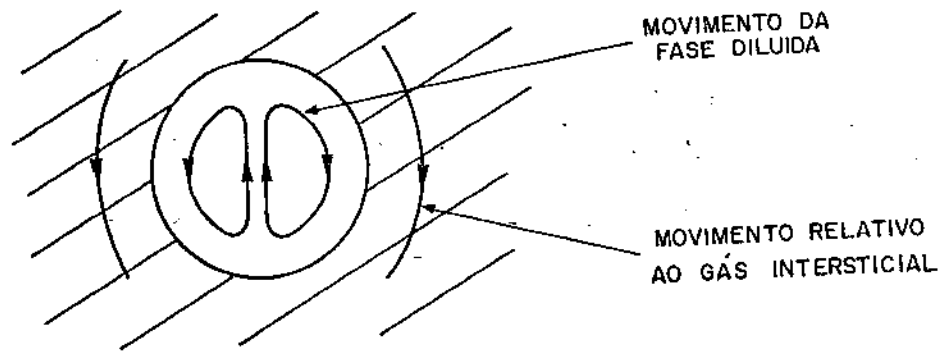


FIG. V-01: Bolhas em ascensão.

$$\frac{R_B^3}{R_C^3} = \frac{u_{br} - u_I}{u_{br} + 2u_I} \quad \dots \quad (V-06)$$

seja: $R_C \leq R_B + 0,1 d_B$ ou seu equivalente

$R_C \leq 1,2 R_B$, obteremos:

$$\frac{R_B^3}{R_C^3} \geq 0,578 \quad \dots \quad (V-07)$$

ou:

$$\frac{u_{br} - u_I}{u_{br} + 2u_I} \geq 0,578$$

ainda:

$$\frac{u_{br}}{u_I} \geq 5 \quad \dots \quad (V-08)$$

ou:

$$0,711(gd_B)^{1/2} \geq 5 \frac{u_{mf}}{\epsilon_{mf}} \quad \dots \quad (V-09)$$

Neste trabalho, consideraremos u_o e d_B variáveis. A variação no diâmetro das bolhas que serão estudadas é:

$$d_B = (0,5; 3; 10; 25 \text{ cm}) ,$$

como foi publicado na referência (42) por Luss e Amundson, na coluna de $\emptyset = 1,20 \text{ m}$.

7. FRAÇÃO OCUPADA PELA FASE DILUÍDA

Definindo como δ esta fração, obteremos a seguinte expressão:

$$u_o = (1 - \delta)u_{mf} + \delta u_D \quad \dots \quad (V-10)$$

$$\delta = \frac{u_o - u_{mf}}{u_D - u_{mf}} \quad \dots \quad (V-11)$$

B. ALTURA E VOLUME DO LEITO FLUIDIZADO

Considerando o volume da emulsão como sendo constante, e o volume da fase diluída com a propriedade de se poder expandir quando u_o e d_B variarem, teremos uma expansão do leito na seguinte forma gráfica, de acordo com a Fig. V-02, a e b; na condição $u_o > u_{mf}$.

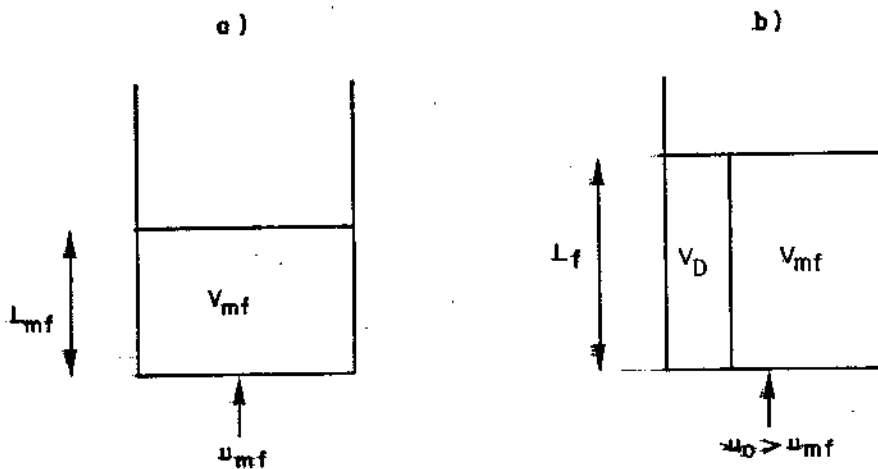


Fig. V- 02

$$\delta = \frac{V_D}{V_{tot}} = \frac{(L_f - L_{mf}) A_{tot}}{L_f A_{tot}} \quad \dots \quad (V-12)$$

$$\delta = 1 - \frac{L_{mf}}{L_f} \quad \dots \quad (V-13)$$

$$L_f = \frac{L_{mf}}{1-\delta} \quad \dots \quad (V-14)$$

$$V_D = L_{mf} A_{tot} \left(\frac{1}{1-\delta} - 1 \right) \quad \dots \quad (V-15)$$

$$V_D = V_{mf} \left(\frac{\delta}{1-\delta} \right) \quad \dots \quad (V-16)$$

$$V_I = \epsilon_{mf} V_{mf} \quad \dots \quad (V-17)$$

9. EQUAÇÕES DO LEITO EM RELAÇÃO À RAZÃO ÁREA/VOLUME

Não se trata de escrever novamente as equações da conservação da massa e da energia, que descrevem quantitativamente o leito fluidizado. Trata-se de definir a relação da área/volume que foi usada na Parte IV.

Na fase diluída teremos:

$$a_D = \frac{S_D}{V_D} = \frac{\sum_{\text{bolhas}} S_D}{\sum_{\text{bolhas}} V_D}$$

onde se considera que todas as bolhas são esféricas, para as quais:

$$a_D = \frac{S_D}{V_D} = \frac{6}{d_B}$$

No caso das partículas, considera-se que elas sejam esféricas, pois retoma $\phi = 1$. Assim, teremos:

$$a_p = \frac{6}{d_p} \quad \dots \quad (V-18)$$

10. COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

O trabalho desenvolvido por Kunii e Levenspiel (3) junto com os de Richardson e Szekely (55), são considerados em linha geral como apropriados na descrição destes coeficientes.

10.1. O coeficiente de transferência de massa entre a bolha e a emulsão, é dado pela correlação de Kunii e Levenspiel, nesta forma correspondente:

$$\frac{1}{(K_{be})_b} = \frac{1}{(K_{bc})_b} + \frac{1}{(K_{ce})_b} \quad \dots \quad (V-19)$$

Ao lado esquerdo da equação V-19, também se conhece como coeficiente global de transferência de massa, em vista de sua analogia com o coeficiente global de transferência de calor. Nossa definição é:

$$k_{ID} = \frac{(K_{be})_b}{a_D} \quad \dots \quad (V-20)$$

10.2. Entre a bolha e sua nuvem:

$$(K_{bc})_b = 4,5 \left(\frac{u_{mf}}{d_B} \right) + 5,85 \left(\frac{D^{1/2} g^{1/4}}{d_B^{5/4}} \right) \quad \dots \quad (V-21)$$

O cálculo do coeficiente de difusão (D) do reagente A em relação a um gás inerte (x), foi correlacionado por Richardson e Szekely, ao modificar a fórmula de Maxwell. Seu cálculo foi indicado por Lurs e Amundson (61):

$$D = \frac{0,0043 T^{1,5} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_x}}}{p(V_A^{1/3} + V_x^{1/3})^2} \quad \dots \quad (V-22)$$

O gás inerte é $M_x = 29 \text{ g/gmol}$ As condições são:

$$T = T^0 = 350^{\circ}\text{K}$$

$$p = 1 \text{ atm}$$

$$M_A = 40 \text{ g/gmol}$$

$$V_A = V_x = 22,4 \text{ dm}^3/\text{gmol}$$

Pela relação (V-22):

$$D = 0,216 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Neste trabalho se considera:

$$D = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

com o que teremos:

$$(K_{bc})_b = 4,5 \left(\frac{u_{mf}}{d_B} \right) + 10,4 \frac{D^{1/2}}{d_B^{5/4}} \quad \dots \quad (V-23)$$

10.3. Entre a nuvem e a emulsão:

$$(K_{ce})_b = 6,78 \left(\frac{\epsilon_m Du_D}{d_B^3} \right)^{1/2} \quad \dots \quad (V-24)$$

10.4. Entre o gás intersticial e as partículas:

A correlação de Richardson e Szekely é a usada neste trabalho, nas seguintes condições:

para:

$$N_{Rep} = \frac{d_p u_o \rho_g}{\mu_g} < 15, \quad \dots \quad N_{Shp} = 0,374 N_{Rep}^{1,18} \quad \dots \quad (V-25)$$

logo teremos que tanto Kunii e Levenspiel, assim como Richardson e Szekely, sugerem que não seja usado u_o e recomendam para o coeficiente de transferência entre o gás e as partículas em relação a a_p , a expressão:

$$k_{pI} = \frac{N_{Shp}^D}{d_p} \dots \quad (V-26)$$

11. COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Novamente tomou-se por base o trabalho de Kunii e Levenspiel (3), Richardson e Ayers (56) e os assinalados na referência (3), como são os de Wen e Leva na descrição do coeficiente de calor transmitido pelas paredes do reator.

11.1. Entre a bolha e a nuvem:

$$(H_{bc})_b = 4,5 \left(\frac{u_{mf} \rho_g \hat{C}_g}{d_B} \right) + 5,85 \frac{(\lambda_g \rho_g \hat{C}_g)^{1/2} g^{1/4}}{d_B^{5/4}} \dots \quad (V-27)$$

Considerando $(H_{bc})_b / a_D = h_{ID}$, e tomando λ_g como sendo:

$$\lambda_g = 3 \times 10^{-2} \text{ joules/m s } ^\circ K$$

teremos a seguinte expressão, em unidades S.I.:

$$h_{ID} = \frac{1}{a_D} \left(4,5 \frac{u_{mf} \rho_g \hat{C}_g}{d_B} + 10,4 \frac{(\lambda_g \rho_g \hat{C}_g)^{1/2}}{d_B^{5/4}} \right) \dots \quad (V-28)$$

11.2. Entre o gás intersticial e as partículas:

$$N_{nup} = 0,3 N_{Rep}^{1,3} \dots \quad (V-29)$$

$$h_{pI} = \frac{N_{nup} \lambda_g}{d_p} \quad \dots \quad (V-30)$$

11.3. Entre o leito fluidizado e as paredes:

$$N_{nuw} = 0,16 N_{pr}^{0,4} N_{Rep}^{0,76} \left(\frac{\rho_s \hat{c}_s}{\rho_g \hat{c}_g} \right)^{0,4} \left(\frac{1}{N_R} \right)^{0,2} \left(\eta \frac{L_{mf}}{L_f} \right)^{0,36} \quad \dots \quad (V-31)$$

$$h_w = \frac{N_{nuw} \lambda_g}{d_p} \quad \dots \quad (V-32)$$

12. VALORES DOS PARÂMETROS FIXOS EMPREGADOS NOS CÁLCULOS NUMÉRICOS

Estes valores foram obtidos do trabalho de Luss e Amundson (49), e convertidos ao sistema de unidades S.I. São eles:

$$L_{mf} = 3 \text{ m}$$

$$\phi = 1,20 \text{ m}$$

$$A_{tot} = \frac{\pi}{4} \phi^2 = 1,13 \text{ m}^2$$

$$S_{ex} = \pi \phi L_{mf} = 11,3 \text{ m}^2$$

$$\rho_g = 1,6 \text{ kg/m}^3$$

$$\hat{c}_g = 1,05 \times 10^3 \text{ j/kg} \cdot ^\circ\text{K}$$

$$D = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\mu_g = 2,1 \times 10^{-5} \text{ kg/m} \cdot \text{s}$$

$$\lambda_g = 3 \times 10^{-2} \text{ j/m} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{K}$$

$$\rho_s = 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$d_p = 10^{-4} \text{ m}$$

$$\epsilon_{mf} = 0,7$$

$$(-\Delta H) = 1,8 \times 10^8 \text{ j/kgmol}$$

$$k''_o = a'_p k''_o = 0,32 \exp(28,4) \dots 1/\text{s}$$

$$\Delta E/R_g = 14.000^\circ\text{K}$$

$$C_o = 3,5 \times 10^{-3} \text{ kgmol/m}^3$$

$$T_o = 350^\circ\text{K}$$

$$u_{mf} = 0,03 \text{ m/s}$$

$$C_p^o = 0$$

13. COMENTÁRIOS

Em primeiro lugar estabeleceu-se um contato mais íntimo com o modelo de Kunii e Levenspiel, na descrição física do leito fluidizado. Em segundo lugar, estabeleceu-se, sugestivamente, o tamanho médio das partículas (d_p), como um fator decisivo na boa qualidade das condições de fluidização.

A partir desta segunda consideração, a teoria das duas fases, através de suas considerações e suas modificações, são todas elas justificáveis, com exceção da sugestão de Kunii e Levenspiel na recomendação da correlação de Richardson e Szekely para o cálculo do coeficiente de transferência de massa entre o gás intersticial e as partículas, pois nas condições criadas neste trabalho, o $N_{Rep} \approx 4$, o que conduz a um valor para $N_{Shp} < 2$. O valor do número de Sherwood menor a 2, é comum nos reatores em leito fluidizado, o que é substituído por uma série de trabalhos experimentais, como informado na referência (3).

A relação (V-09), fornece o valor $d_B \geq 1$ cm. Neste trabalho, o diâmetro da bolha pode variar até valores menores deste limite, ou que as condições para não levar em consideração a formação da nuvem, não são preenchidas em sua totalidade. O diâmetro da bolha foi indicado para variar entre os limites já assinalados, sendo que o limite máximo é o diâmetro da coluna, o que foi tirado do trabalho de Luss e Amundson (49), como $\phi = 1,20$ m, porém, este caso não será tratado neste trabalho.

A formação de bolhas gigantes, conhecidas na literatura como "sluggs", não favorece a conversão química. Por isto, considera-se que o leito fluidizado esteja formado por bolhas uniformes, o que se obtém na prática pela instalação de dispositivos que mantenham as bolhas dentro dos limites previstos.

A justificação feita com relação a manter a igualdade $u_D = u_B$, é possível no caso de bolhas rápidas sem nuvem, o que é equivalente a considerar o escoamento da fase diluída semelhante ao fluxo empistonado. Outra condição para manter as bolhas rápidas, foi tirada do modelo de Kunii e Levenspiel, ou seja, a condição $u_o \geq 2u_{mf}$.

No lugar da condição prescrita por Kunii e Levenspiel de manter um fluxo cruzado no leito fluidizado, neste trabalho a condição $u_o/u_{mf} \leq 6-11$, é substituída pelos seguintes valores:

u_o (m/s)	u_o (m/s)	0,005	0,15	0,30	0,50
	u_o/u_{mf}	1,66	5	10	16,66

Somente os casos extremos não satisfazem as condições observadas nas relações impostas por Kunii e Levenspiel (1968/1969):

$$u_o \geq 2u_{mf}$$

$$\frac{u_o}{u_{mf}} \leq 6-11$$

Na relação (V-11), quando ocorre $u_0 = u_{mf}$, $\delta = 0$, o que indica que não há fase diluída, o reator se comporta identicamente a um C.S.T.R.

PARTE VI

ANÁLISE DAS EQUAÇÕES DO REATOR

1. INTRODUÇÃO

Foi visto na Parte IV que o reator em leito fluidizado como instrumento de processo de uma reação simples, é descrito por um sistema de seis equações diferenciais de primeira ordem, das quais quatro são equações diferenciais parciais. Neste trabalho, limitamo-nos às análises do estado estável, pelo qual nosso sistema se reduz a quatro equações diferenciais ordinárias de primeira ordem, e duas equações algébricas. Para facilitar nossa tarefa, o mencionado sistema que reproduzirá o estado estável é analisado pela introdução dos parâmetros de referência a uma medida, isto é, pelos parâmetros adimensionais pela associação de variáveis e a formação de grupos adimensionais, até chegar às equações adimensionais que governam o estado estável nas condições que foram fixadas com a finalidade de integrar a participação das partículas e obter uma solução para todos os parâmetros que descrevem o sistema, introduz-se o método empregado por Hatfield (56) em 1970, que não é outra coisa que um procedimento matemático para resolver integrais

2. PARÂMETROS DE REFERÊNCIA

Os parâmetros que não servem de referência são: altura do leito fluidizado; o tempo médio de residência do gás no leito fluidizado; a concentração inicial do gás

reagente; a temperatura inicial do gás reagente; e o fator de frequência de Arrhenius, que é referente à unidade de volume.

2.1. Altura de referência:

$$Z = Z * L_f$$

2.2. Tempo médio de residência do gás no leito fluidizado:

$$t_{ref} = \frac{\text{volume do reator}}{\text{vazão total do gás}} = \frac{V_{tot}}{A_{tot} u_o} = \frac{L_f}{u_o}$$

2.3. Concentração inicial do gás reagente:

$$G^o = G^o * C$$

2.4. Temperatura inicial do gás reagente:

$$T_j = T_j * T_o$$

2.5. Fator de frequência de Arrhenius referente à unidade de volume:

$$k_o''' = k_o'' a_p'$$

3. GRUPOS ADIMENSIONAIS

$$A = \frac{u_D^t \text{ref}}{L_f}$$

$$B = \frac{u_I^t \text{ref}}{L_f}$$

$$K_{ID} = k_{ID} a_D^t \text{ref}$$

$$H_{ID} = \frac{h_{ID} a_D^t \text{ref}}{\rho_g \hat{C}_g}$$

$$K_{pI} = k_{pI} a_P^t \text{ref}$$

$$H_{pI} = \frac{h_{pI} a_P^t \text{ref}}{\rho_s \hat{C}_s}$$

$$H_w = \frac{h_{w \text{ ex } \text{ref}}^S}{\rho_g \hat{C}_g V_I}$$

$$F_o = \frac{|\Delta H| C_o k_o^{\text{int}} \text{ref}}{\rho_s \hat{C}_s T_o}$$

$$M = \ln F_o$$

$$N = \frac{\Delta E}{R_g T_o}$$

$$\alpha = \frac{S_D}{a_D V_I} = \frac{V_D}{V_I}$$

$$\mu = \left(\frac{1 - \hat{\epsilon}}{\epsilon} \right)$$

$$\rho = \frac{\rho_s \hat{C}_s}{\rho_g \hat{C}_g}$$

$$\beta = \frac{\rho_s \hat{C}_s T_o}{|\Delta H| C_o}$$

$\epsilon_R = + 1$... reação exotérmica

$\epsilon_R = - 1$... reação endotérmica

4. CONVERSÃO TOTAL

A expressão obtida na Parte IV para calcular a conversão da reação, é reescrita em função dos parâmetros de referência, logo omitiremos a denominação super estrela, a fim de introduzir os grupos adimensionais A e B, que têm como resultado final a seguinte expressão:

$$X = 1 - \frac{C_D(1)AV_d + C_I BV_I + C_p(\theta_p) \frac{V_p}{\theta_p}}{A_{tot} u_o t_{ref}}$$

5. EQUAÇÕES ADIMENSIONAIS

As equações obtidas na Parte IV são transformadas pela introdução dos parâmetros de referência e pelos grupos adimensionais nas seguintes expressões equivalentes:

$$\frac{\partial C_D}{\partial \xi} + A \frac{\partial C_D}{\partial Z} = K_{ID}(C_I - C_D); C_D \Big|_{Z=0} = 1 \dots \text{(VI-01)}$$

$$\frac{\partial T_D}{\partial \xi} + A \frac{\partial T_D}{\partial Z} = H_{ID}(T_I - T_D); T_D \Big|_{Z=0} = 1 \dots \text{(VI-02)}$$

$$\frac{dC_I}{d\xi} = B(1 - C_I) + \alpha K_{ID}(\bar{C}_D - C_I) + \mu K_{PI}(\bar{C}_P - C_I) \dots \text{(VI-03)}$$

$$\frac{dT_P}{d\xi} = B(1 - T_I) + \alpha H_{ID}(\bar{T}_D - T_I) + \rho \mu H_{PI}(\bar{T}_P - T_I) + H_W(T_W - T_I) \dots \text{(VI-04)}$$

$$\frac{\partial C_P}{\partial \xi} + \frac{\partial C_P}{\partial \theta} = K_{PI}(C_I - C_P) - \beta F_o C_P \exp\left(-\frac{N}{T_P}\right); C_P \Big|_{\theta=0} = C_P^o \dots \text{(VI-05)}$$

$$\frac{\partial T_P}{\partial \xi} + \frac{\partial T_P}{\partial \theta} = H_{PI}(T_I - T_P) + \epsilon_R F_o C_P \exp\left(-\frac{N}{T_P}\right);$$

$$T_P \Big|_{\theta=0} = T_P^o \dots \text{(VI-06)}$$

$$\bar{C}_p = \int_0^{\infty} \mathcal{P}(\theta, \bar{z}) C_p(\theta, \bar{z}) d\theta$$

$$\bar{T}_p = \int_0^{\infty} \mathcal{P}(\theta, \bar{z}) T_p(\theta, \bar{z}) d\theta$$

$$\tilde{C}_D = \int_0^{\infty} C_D(z, \bar{z}) dz$$

$$\hat{T}_p = \int_0^{\infty} T_D(z, \bar{z}) dz$$

6. DETERMINAÇÃO DO ESTADO ESTÁVEL

Ao anular o termo da derivada em relação ao tempo de partida, teremos encontrado a formulação das equações do reator em relação aos parâmetros que descrevem seu comportamento. São elas:

$$\frac{dC_D}{dz} = K_{ID} (C_I - C_D); C_D(0) = 1 \quad \dots \quad (\text{VI-07})$$

$$\frac{dT_D}{dz} = \frac{H_{ID}}{A} (T_I - T_D); T_D(0) = 1 \quad \dots \quad (\text{VI-08})$$

$$0 = B(1 - C_I) + \mu K_{ID} (\tilde{C}_D - C_I) + \mu K_{pI} (\bar{C}_p - C_I) \quad \dots \quad (\text{VI-09})$$

$$0 = B(1-T_I) + \alpha H_{ID}(\bar{T}_D - T_I) + \rho \mu H_{pI}(\bar{T}_p - T_I) + H_W(T_W - T_I) \quad \dots \quad (VI-10)$$

$$\frac{dC_p}{d\theta} = K_{pI}(C_I - C_p) - \beta C_p \exp\left(M - \frac{N}{T_p}\right), \quad C_p(0) = C_p^0 \quad \dots \quad (VI-11)$$

$$\frac{dT_p}{d\theta} = H_{pI}(T_I - T_p) + \epsilon_R C_p \exp\left(M - \frac{N}{T_p}\right), \quad T_p(0) = T_p^0 \quad \dots \quad (VI-12)$$

onde:

$$\bar{C}_p = \frac{1}{\theta_p} \int_0^{\infty} C_p^{-\theta/\theta_p} C_p(\theta) d\theta$$

$$\bar{T}_p = \frac{1}{\theta_p} \int_0^{\infty} e^{-\theta/\theta_p} T_p(\theta) d\theta$$

6.1. Integração das equações da fase diluída

Visto que a concentração do gás intersticial não é função da posição I, podemos integrar a equação (VI-07) e obteremos os seguintes resultados:

$$\frac{dC_D}{dz} = \frac{K_{ID}}{A} C_D + \frac{K_{ID}}{A} C_I \quad \dots \quad (VI-07)$$

$$C_D(z) = m \exp\left(-\frac{K_{ID}}{A} z\right) + C_I$$

para a condição inicial $Z = 0$

$$C_D(0) = 1 \implies m + C_I = 1$$

logo:

$$C_D(Z) = (1-C_I) \exp\left(-\frac{K_{ID}}{A} Z\right) + C_I \quad \dots \quad (VI-13)$$

Aplicando o operador médio em Z , obteremos da equação anterior:

$$\bar{C}_D = (1-C_I) \int_0^1 \exp\left(-\frac{K_{ID}}{A} Z\right) dZ + C_I;$$

Integrando:

$$\bar{C}_D = -\frac{A}{K_{ID}} (1-C_I) \exp\left|-\frac{K_{ID}}{A} Z\right|_0^1 + C_I$$

Efetuada a operação indicada, obteremos:

$$\bar{C}_D = \frac{A}{K_{ID}} (1-C_I) \left[1 - \exp\left(-\frac{K_{ID}}{A}\right)\right] + C_I \quad \dots \quad (VI-14)$$

De forma análoga, faz-se com a equação (VI-08), isto é, substituindo nas equações (VI-13) e (VI-14) C_D por T_D , C_I por T_I e K_{ID} por H_{ID} . Desta forma, obteremos o seguinte par de equações:

$$T_D(Z) = (1-T_I) \exp\left(-\frac{H_{ID}}{A} Z\right) + T_I \quad \dots \quad (VI-15)$$

$$\tilde{T}_D = \frac{A}{H_{ID}} (1-T_I) \left[1 - \exp\left(-\frac{H_{ID}}{A}\right) \right] + T_I \dots \quad (\text{VI-16})$$

Introduzindo dois novos grupos adimensionais, tais como:

$$P = A \left[1 - \exp\left(-\frac{K_{ID}}{A}\right) \right]$$

$$Q = A \left[1 - \exp\left(-\frac{H_{ID}}{A}\right) \right]$$

a fim de se obter as expressões de \hat{C}_D e \tilde{T}_D de uma forma mais simples:

$$\hat{C}_D = \frac{P}{K_{ID}} (1-C_I) + C_I \dots \quad (\text{VI-17})$$

$$\tilde{T}_D = \frac{Q}{H_{ID}} (1-T_I) + T_I \dots \quad (\text{VI-18})$$

6.2. Equações para definir as variações da fase do gás intersticial

Pela substituição simultânea das equações (VI-17) em (VI-09), e de (VI-18) em (VI-10), teremos o seguinte par de expressões:

$$0 = B(1-C_I) + \alpha P(1-C_I) + \mu K_{pI} (\bar{C}_p - C_I)$$

$$0 = B(1-T_I) + \alpha Q(1-T_I) + \rho \mu H_{pI} (\bar{T}_p - T_I) + H_w (T_w - T_I)$$

Destas expressões obteremos, sem nenhuma dificuldade as equações que definem as variações da gase do gás intersticial. São elas:

$$C_I = \frac{\mu K_{pI} \bar{C}_p + \alpha P + B}{\mu K_{pI} + \alpha P + B} \quad \dots \quad (VI-19)$$

$$T_I = \frac{\rho \mu H_{pI} \bar{T}_p + \alpha Q + B + H_w T_w}{\rho \mu H_{pI} + \alpha Q + B + H_w} \quad \dots \quad (VI-20)$$

6.3. Transformações das equações da partícula

Aplicando o operador médio sobre a equação (VI-11), obteremos:

$$\frac{1}{\theta_p} \int_0^{\infty} \frac{dC_D}{d\theta} e^{-\theta/\theta_p} d\theta = K_{pI} (C_I - \bar{C}_p) - \beta \left[\frac{1}{\theta_p} \int_0^{\infty} C_p(\theta) \exp\left(M - \frac{N}{T_p} - \frac{\theta}{\theta_p}\right) d\theta \right],$$

definindo os seguintes termos:

$$I = \frac{1}{\theta_p} \int_0^{\infty} \frac{dC_p}{d\theta} e^{-\theta/\theta_p} d\theta$$

$$J = \frac{1}{\theta_p} \int_0^{\infty} C_p(\theta) \exp\left(M - \frac{N}{T_p} - \frac{\theta}{\theta_p}\right) d\theta$$

Integrando por partes a expressão I, teremos:

$$I = \frac{1}{\theta_p} \left[\left| e^{-\theta/\theta_p} c_p \right|_0^\infty + \frac{1}{\theta_p} \int_0^\infty c_p e^{-\theta/\theta_p} d\theta \right]$$

$$= \frac{1}{\theta_p} \left[(0 - c_p^0) + \bar{c}_p \right]$$

logo:

$$\frac{1}{\theta_p} (\bar{c}_p - c_p^0) = K_{pI} (C_I - \bar{c}_p) - \beta_j \quad \dots \quad (VI-21)$$

Analogamente procederemos com a equação (VI-12), e obteremos a equação (VI-22):

$$\frac{1}{\theta_p} (\bar{T}_p - T_p^0) = H_{pI} (T_I - \bar{T}_p) + \epsilon_{rj} \quad \dots \quad (VI-22)$$

Ao multiplicar a equação (VI-21) por $\left(\frac{\epsilon_R}{\beta}\right)$, e somando à equação (VI-22), obteremos:

$$\frac{\epsilon_R}{\beta \theta_p} (\bar{c}_p - c_p^0) + \frac{1}{\theta_p} (\bar{T}_p - T_p^0) = \epsilon_R \frac{K_{pI}}{\beta} (C_I - \bar{c}_p) + H_{pI} (T_I - \bar{T}_p)$$

... (VI-23)

Substituindo o par $(C_I$ e $T_I)$ por seus respectivos valores, dados pelas equações (VI-19) e (VI-20), obteremos:

$$C_I - \bar{c}_p = \frac{\mu K_{pI} \bar{c}_p + \alpha P + B}{\mu K_{pI} + \alpha P + B} - \bar{c}_p$$

ou:

$$C_I - \bar{C}_p = \frac{(\alpha P + B)(1 - \bar{C}_p)}{\mu K_{pI} + \alpha P + B} - \bar{T}_p$$

$$T_I - \bar{T}_p = \frac{\rho \mu H_{pI} \bar{T}_p + \alpha Q + B + H_w T_w}{\rho \mu H_{pI} + \alpha Q + B + H_w}$$

ou:

$$T_I - \bar{T}_p = \left(\frac{\alpha Q + B + H_w T_w}{\rho \mu H_{pI} + \alpha Q + B H_w} \right) - \left(\frac{\alpha Q + B H_w}{\rho \mu H_{pI} + \alpha Q + B + H_w} \right) \bar{T}_p$$

Definindo três novos grupos:

$$R = \frac{K_{pI}(\alpha P + B)}{\mu K_{pI} + \alpha P + B}$$

$$S = \frac{H_{pI}(\alpha Q + B + H_w)}{\rho \mu H_{pI} + \alpha Q + B + H_w}$$

$$S_{tw} = \frac{H_{pI}(\alpha Q + B + H_w T_w)}{\rho \mu H_{pI} + \alpha Q + B + H_w}$$

teremos:

$$C_I - \bar{C}_p = \frac{R}{K_{pI}} (1 - \bar{C}_p) \quad \dots \quad (VI-24)$$

$$T_I - \bar{T}_p = \frac{S_{tw} - S \bar{T}_p}{H_{pI}} \quad \dots \quad (VI-25)$$

Substituindo as equações (VI-24) e (VI-25) em (VI-23), obteremos:

$$\frac{\epsilon_R}{\beta \theta_p} (\bar{C}_p - C_p^o) + \frac{1}{\theta_p} (\bar{T}_p - T_p^o) = \epsilon_R \frac{R}{\beta} (1 - \bar{C}_p) + S_{tw} - S \bar{T}_p$$

Fazendo um reagrupamento e, tendo em vista que:

$$\epsilon_R = \frac{1}{\epsilon_R}$$

teremos:

$$(\bar{C}_p - C_p^o) + \epsilon_R (\bar{T}_p - T_p^o) = R \theta_p (1 - \bar{C}_p) + \epsilon_R \beta \theta_p (S_{tw} - S \bar{T}_p)$$

$$\bar{C}_p (1 + R \theta_p) + \epsilon_R \beta \bar{T}_p (1 + S \theta_p) = \theta_p (R + \epsilon_R \beta S_{tw}) - C_p^o + \epsilon_R \beta T_p^o$$

... (VI-26)

Finalmente, obteremos uma forma mais útil da equação (VI-26):

$$\bar{T}_p = \frac{-(1 + R \theta_p) \bar{C}_p + \theta_p (R + \epsilon_R \beta S_{tw}) + C_p^o + \epsilon_R \beta T_p^o}{\epsilon_R \beta (1 + S \theta_p)} \quad \dots \quad (VI-27)$$

A fim de integrar a equação relativa à partícula e obter a solução para todos os parâmetros do sistema, usa-se neste trabalho, o procedimento indicado por W.B. Hatfield (56), que consiste em, primeiramente, assumir o valor da concentração média \bar{C}_p . No valor \bar{C}_{pass} , logo é calculada a

temperatura média \bar{T}_p pela equação (VI-27). A seguir, os valores das concentrações C_I e da temperatura T_I pelas equações (VI-19 e VI-20). Desta forma, podemos integrar a equação da partícula, que é uma equação diferencial não linear, cuja solução é obtida por cálculo numérico em função de um só parâmetro: a concentração média do gás reagente na partícula, \bar{C}_{pass} .

Tal procedimento conduz às distribuições da função $C_p(\theta)$ e $T_p(\theta)$, sendo que a primeira terá que ser integrada novamente pela fórmula:

$$\bar{C}_p = \frac{1}{\theta_p} \int_0^{\infty} e^{-\theta/\theta_p} C_p(\theta) d\theta$$

Isto é feito pelo método numérico quadrático, e o valor da concentração média \bar{C}_p é obtido e, em seguida, comparado com o valor \bar{C}_{pass} . O procedimento é repetido até se obter uma solução estável: $\bar{C}_{pass} = \bar{C}_p$.

Com o valor \bar{C}_p poderemos calcular os valores das concentrações e da temperatura (C_I, T_I) e as funções $C_d(Z)$ e $T_D(Z)$ pela equações (VI-13) e VI-15), bem como a conversão total no reator.

7. COMENTÁRIOS

Nesta sexta parte, a análise das equações do reator, o comportamento do gás intersticial é semelhante ao comportamento de uma mistura reagente homogênea, onde a concentração e a temperatura (C_I e T_I) do gás intersticial não depende da posição (Z). Daí se conclui que as equações podem ser integradas nas condições iniciais de temperatura e de concentração.

O procedimento matemático desenvolvido por Hatfield (57) e por Hatfield e Amundson (50) na solução das equações que descrevem o estado estável, nos reatores catalíticos em leito fluidizado, permitem estudar as influências do diâmetro das bolhas, da velocidade superficial do gás, do conteúdo de calor da reação, da temperatura da partícula T_p^0 . Por exemplo, no trabalho apresentado por Hatfield e Amundson (52), conclui-se que um aumento do diâmetro equivalente das bolhas a partir de 25 cm. a conversão total no reator diminui, o que justifica o fato de manter dispositivos internos no reator para manter o diâmetro das bolhas dentro de uma faixa ótima de variação.

PARTE VII

ANÁLISE DA FUNÇÃO IDADE EM RELAÇÃO À PARTÍCULA

1. INTRODUÇÃO

Nesta Parte VII serão analisadas as variações da concentração do reagente na partícula C_p e sua temperatura T_p pela função idade, e a determinação dos estados estáveis e suas características, pois, de fato, estabeleceu-se que a concentração e a temperatura no interior do catalizador são diferentes daquelas na sua superfície. Estes gradientes normalmente existem, pois os componentes da reação e o calor da reação devem ser transferidos através e fora do catalizador pelo processo da difusão. Deve-se a Orcutt e colab. (35), a introdução da função idade na modelagem de reatores catalíticos em leito fluidizados, mas sua definição e aplicação deve-se a Zwietering (1959).

No estudo de Zwietering, encontram-se informações valiosas sobre as trocas sofridas na concentração, na temperatura, no grau de mistura da emulsão e de outras interpretações que Zwietering confere à função idade. Já Amundson e colab. , na década de 50 relataram que a natureza dos sistemas reagentes se aproximam de seus estados estáveis de concentração e de temperatura, por meio de uma função que ele define o tempo de permanência das partículas sólidas do catalizador. Vinte anos depois apareceram os primeiros critérios da análise da função idade na obtenção dos estados estáveis.

2. DETERMINAÇÃO DOS ESTADOS PSEUDO-ESTÁVEIS

Os estados pseudo-estáveis, em relação à partícula, são definidos pelas equações (VII-01) e (VII-02):

$$\frac{dC_p}{d\theta} = K_{pI}(C_I - C_p) - \beta C_p \exp\left(M - \frac{N}{T_p}\right) \quad \dots \quad (\text{VII-01})$$

$$\frac{dT_p}{d\theta} = H_{pI}(T_I - T_p) + \epsilon_R C_p \exp\left(M - \frac{N}{T_p}\right) \quad \dots \quad (\text{VI-02})$$

Os valores dos estados pseudo-estáveis correspondem a (C_{ps}, T_{ps}) , que são as soluções simultâneas das relações:

$$\left[\frac{dC_p}{d\theta} \right]_{C_{ps}, T_{ps}} = 0; \quad \left[\frac{dT_p}{d\theta} \right]_{C_{ps}, T_{ps}} = 0$$

e obteremos:

$$K_{pI}(C_I - C_{ps}) - \beta C_{ps} \exp\left(M - \frac{N}{T_{ps}}\right) = 0 \quad \dots \quad (\text{VII-03})$$

$$H_{pI}(T_I - T_{ps}) + \epsilon_R C_{ps} \exp\left(M - \frac{N}{T_{ps}}\right) = 0 \quad \dots \quad (\text{VII-04})$$

Ao multiplicarmos a equação (VII-04) por (β/ϵ_R) e adicionarmos à equação (VII-03), chegaremos a uma relação linear entre C_{ps} e T_{ps} , o que está indicado na equação (VII-5), que pode ser combinada com a equação (VII-03) e assim ser obtida a concentração e a temperatura (C_{ps} , T_{ps}) no estado pseudo-estável:

$$K_{pI}(C_I - C_{ps}) + \frac{\beta}{\epsilon_R} H_{pI}(T_I - T_{ps}) = 0 \quad \dots \quad (VII-05)$$

$$K_{pI}(C_I - C_{ps}) - \beta C_{ps} \exp(M - \frac{N}{T_{ps}}) = 0 \quad \dots \quad (VII-03)$$

A solução gráfica do sistema de equações (VII-05) e (VII-03), é representado pela intersecção das curvas λ e σ , que são dadas pelas expressões (VII-06) e (VII-07), nas Fig. VII-01 e VII-02, nos casos em que $\epsilon_R = +1$ e $\epsilon_R = -1$.

$$C_{ps} = C_I + \frac{\beta H_{pI}}{\epsilon_R K_{pI}}(T_I - T_{ps}) \quad \dots \quad (VII-06)$$

$$C_{ps} = \frac{C_I}{1 + \frac{\beta}{K_{pI}} \exp(M - \frac{N}{T_{ps}})} \quad \dots \quad (VII-07)$$

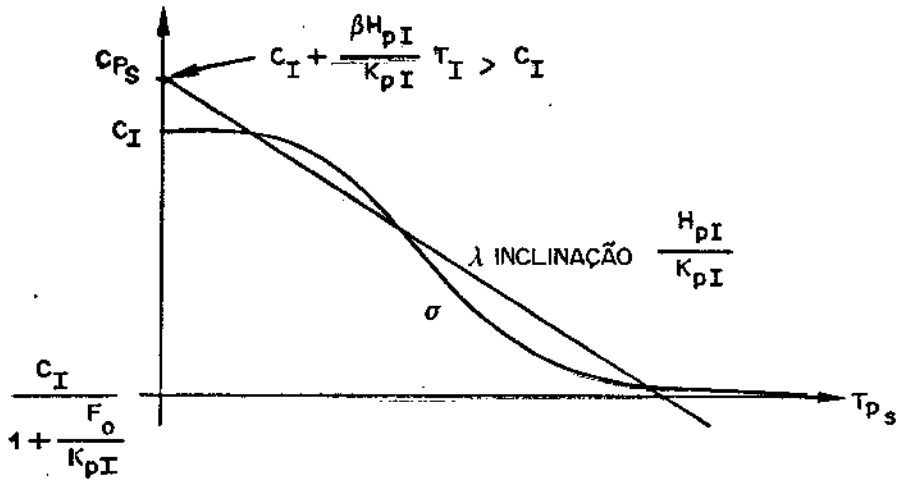


FIG. VII-01: Intersecção da linha λ dada pela equação (VII-06), com a curva σ dada pela equação (VII-07). Caso em que $\epsilon_R = +1$.

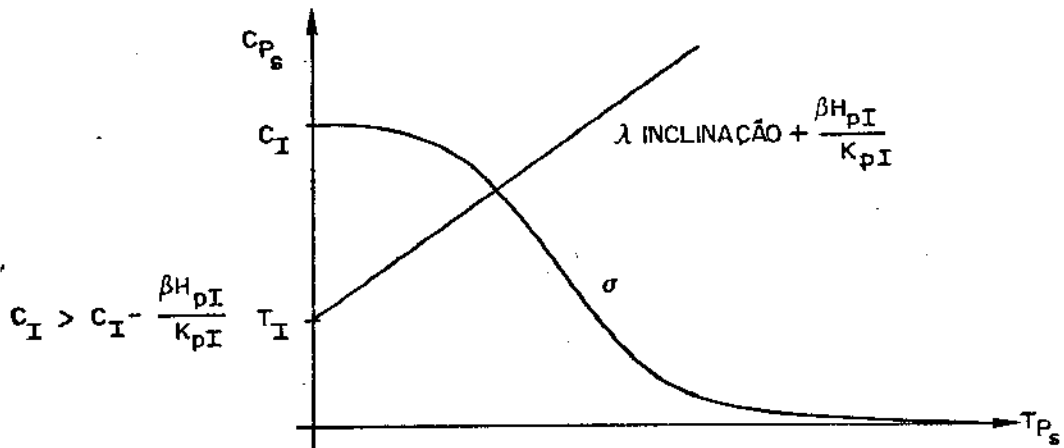


FIG. VII-02: Intersecção da linha λ dada pela equação (VII-06), com a curva σ dada pela equação (VII-07). Caso em que $\epsilon_R = -1$.

Conseqüentemente, o sistema de equações (VII-05) e (VII-03), pode ter uma ou três soluções em (C_{ps}, T_{ps}) , mais ou menos terá uma solução em que $0 < C_{ps} < C_I < 1$. O sistema sempre terá uma solução do tipo (Fig. VII-02) para uma reação do tipo endotérmico.

As soluções dependem dos parâmetros C_I e T_I , que já foram apresentados pelas equações (VI-19, 20 e 27), que seguem as seguintes dependências lineares:

$$C_I = C_I(\bar{C}_{pass}) \quad \dots \quad (VI-19)$$

$$T_I = T_I(\bar{T}_p) \quad \dots \quad (VI-20)$$

$$\bar{T}_p = \bar{T}_p(\bar{C}_{pass}, C_p^o, T_p^o) \quad \dots \quad (VI-27)$$

de tal maneira que os parâmetros $(C_I$ e $T_I)$ são relacionados pela função:

$$(C_I, T_I) = f(\bar{C}_{pass}, C_p^o, T_p^o)$$

Logo, os valores dos estados pseudo-estáveis são obtidos pela relação funcional:

$$(C_{ps}, T_{ps}) = f(\bar{C}_{pass}, C_p^o, T_p^o)$$

No cálculo numérico, o procedimento é o seguinte: para um valor \bar{C}_{pass} e as condições iniciais do par (C_p^o, T_p^o) , os valores de C_I e T_I são calculados pelo sistema de equações (VII-03 e 05), que podem ser reduzidas a uma única equação "transcendental", pela eliminação do valor T_{ps} :

$$T_{ps} = T_I + \frac{\epsilon_R K_{pI}}{\beta H_{pI}} (C_I - C_{ps})$$

e substituindo na equação (VII-07), com o valor $\epsilon_R = \frac{1}{\epsilon_R}$, logo obteremos:

$$C_{ps} = \frac{C_I}{1 + \frac{\beta}{K_{pI}} \exp \left[M - \frac{N}{T_I + \frac{K_{pI}}{\epsilon_R \beta H_{pI}} (C_I - C_{ps})} \right]} \quad \dots \quad (VII-08)$$

A equação (VII-08) é do tipo transcendental em C_{ps} e pode ser resolvida pelo método de Newton-Raphson, onde a função a ser anulada é:

$$f(C_{ps}) = \frac{C_I}{\mu(C_{ps})} - C_{ps}$$

onde:

$$\mu(C_{ps}) = 1 + \frac{\beta}{K_{pI}} v(C_{ps})$$

$$v(C_{ps}) = \exp \left[M + \frac{\epsilon_R \beta^{NH} K_{pI}}{K_{pI} C_{ps} - (\epsilon_R \beta^{NH} K_{pI} T_I + K_{pI} C_I)} \right]$$

e,

$$f'(C_{ps}) = \frac{\epsilon_R \beta^{2NH} K_{pI} C_I v}{\left[K_{pI} C_{ps} - (\epsilon_R \beta^{NH} K_{pI} T_I + K_{pI} C_I) \right]^2 \mu^2} - 1$$

A solução gráfica da equação (VII-08) pode ter uma ou três soluções. No caso de ter três soluções, uma é obtida

pelo valor do C_{ps} , que é o ponto de partida do método de Newton-Raphson.

Por esta razão, poderemos obter a solução do C_{ps} , tal que $C_{ps} \neq C_p(\infty)$. Por exemplo, o valor pelo qual $C_p(\theta)$ não varia, porém θ tende ao infinito. Mas, na maioria dos casos, $C_p(\infty)$ é muito próximo de C_I e, conseqüentemente, a \bar{C}_{pass} . Logo, o método numérico de Newton-Raphson pode ser iniciado com o valor $C_{ps} = \bar{C}_{pass}$, e o método pode ser estendido a todos os valores de \bar{C}_{pass} no intervalo $0 \leq \bar{C}_{pass} \leq 1$.

3. CARACTERÍSTICAS DO ESTADO PSEUDO-ESTÁVEL

A expansão em série de Taylor até o primeiro termo nas equações (VII-01 e 02), fornece como resultado as seguintes expressões:

$$\frac{dC_p}{d\theta} = a_{11}(C_p - C_{ps}) + a_{12}(T_p - T_{ps}) \quad \dots \quad (\text{VII-09})$$

$$\frac{dT_p}{d\theta} = a_{21}(C_p - C_{ps}) + a_{22}(T_p - T_{ps}) \quad \dots \quad (\text{VII-10})$$

onde:

$$a_{11} = - \left[K_{pI} + \beta \exp\left(M - \frac{N}{T_{ps}}\right) \right]$$

$$a_{21} = \epsilon_R \exp \left(M - \frac{N}{T_{ps}} \right)$$

$$a_{22} = -H_{pI} + \epsilon_R C_{ps} \frac{N}{T_{ps}^2} \exp \left(M - \frac{N}{T_{ps}} \right)$$

A representação do sistema (VII-09 e 10) é dada em sua forma matricial:

$$\begin{bmatrix} C_p \\ T_p \end{bmatrix} = \bar{A} \begin{bmatrix} C_p \\ T_p \end{bmatrix} - \bar{A} \begin{bmatrix} C_{ps} \\ T_{ps} \end{bmatrix}$$

onde:

$$\bar{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix}$$

Os valores próprios λ_1 e λ_2 , correspondem às raízes da equação (VII-11):

$$\lambda^2 - (a_{11} + a_{22})\lambda + (a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) = 0 \dots \text{(VII-11)}$$

O discriminante dessa equação é:

$$\Delta = (a_{11} + a_{22})^2 - 4(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21})$$

ou:

$$\Delta = (a_{22} - a_{11})^2 + 4a_{12}a_{21}$$

Substituindo os valores dos a_{ij} , teremos:

$$\Delta = \left[K_{pI} - H_{pI} + \left(\beta + \epsilon_R C_{ps} \frac{N}{T_{ps}^2} \right) \exp \left(M - \frac{N}{T_{ps}} \right) \right]^2 -$$

$$- 4 \epsilon_R \beta C_{ps} \frac{N}{T_{ps}^2} \left[\exp \left(M - \frac{N}{T_{ps}} \right) \right]^2 \quad \dots \quad (\text{VII-12})$$

3.1. Foco

No caso de uma reação endotérmica onde $\epsilon_R = -1$, o valor de λ é maior do que zero. Então, os valores próprios de λ_1 e λ_2 são reais. Neste caso, o estado pseudo-estável não pode ser um foco. No caso de uma reação exotérmica, onde $\epsilon_R = +1$, teremos o discriminante na seguinte forma:

$$\Delta = (K_{pI} - H_{pI})^2 + 2(K_{pI} - H_{pI}) \left(\beta + C_{ps} \frac{N}{T_{ps}^2} \right) \exp \left(M - \frac{N}{T_{ps}} \right)$$

$$+ \left[\left(\beta + C_{ps} \frac{N}{T_{ps}^2} \right)^2 - 4 \beta C_{ps} \frac{N}{T_{ps}^2} \right] \left[\exp \left(M - \frac{N}{T_{ps}} \right) \right]^2$$

ou:

$$\Delta = (K_{pI} - H_{pI})^2 + 2(K_{pI} - H_{pI}) \left(\beta + C_{ps} \frac{N}{T_{ps}^2} \right) \exp \left(M - \frac{N}{T_{ps}} \right)$$

$$+ \left(\beta - C_{ps} \frac{N}{T_{ps}^2} \right)^2 \left[\exp \left(M - \frac{N}{T_{ps}} \right) \right]^2$$

Por razões físicas, $K_{pI} \gg H_{pI}$, logo teremos $\Delta > 0$ e, pelos valores próprios, onde λ_1 e λ_2 serão reais, o pseudo-estado não pode ser um foco.

3.2. Nó

$$\lambda_1 \lambda_2 > 0$$

quando $\lambda_1 < 0$ e $\lambda_2 > 0$; o nó é estável.

quando $\lambda_1 > 0$ e $\lambda_2 > 0$; o nó é instável.

Para distinguir entre o nó estável e o nó instável teremos que calcular a expressão $\lambda_1 + \lambda_2 = a_{11} + a_{22}$.

3.3. Ponto de sela

$$\lambda_1 \lambda_2 < 0$$

$$\lambda_1 \lambda_2 = a_{11} a_{22} - a_{12} a_{21}$$

Substituindo os elementos a_{ij} para obter $\lambda_1 \lambda_2$:

$$\lambda_1 \lambda_2 = \left[K_{pI} + \beta \exp \left(M - \frac{N}{T_{ps}} \right) \right] \left[H_{pI} - \epsilon_R C_{ps} \frac{N}{T_{ps}^2} \exp \left(M - \frac{N}{T_{ps}} \right) \right] + \epsilon_R \beta C_{ps} \frac{N}{T_{ps}^2} \left[\exp \left(M - \frac{N}{T_{ps}} \right) \right]^2$$

Reagrupando convenientemente:

$$\lambda_1 \lambda_2 = K_{pI} H_{pI} + (\rho H_{pI} - \epsilon_R K_{pI} C_{ps} \frac{N}{T_{ps}^2}) \exp(M - \frac{N}{T_{ps}}) \dots \text{(VII-13)}$$

No caso de uma reação endotérmica $\epsilon_R = -1$, teremos na equação (VII-13) que $\lambda_1 \lambda_2 > 0$, o que indica que há um só pseudo-estado estável, que é sempre um nó. Porém, no caso de uma reação exotérmica $\epsilon_R = +1$, teremos que o produto dos valores próprios podem ser positivos ($\lambda_1 \lambda_2 > 0$), ou negativos ($\lambda_1 \lambda_2 < 0$). Logo, os pseudo-estados estáveis podem ser o nó ou ponto de sela.

A estabilidade dos nós é estudada pela relação:

$$\lambda_1 + \lambda_2 = a_{11} + a_{22}$$

Pela substituição dos valores dos elementos a_{ij} teremos:

$$\lambda_1 \lambda_2 = - (K_{pI} + H_{pI}) + (\beta - \epsilon_R C_{ps} \frac{N}{T_{ps}^2}) \exp(M - \frac{N}{T_{ps}}). \text{(VII-14)}$$

Para uma reação endotérmica $\epsilon_R = -1$ e pela equação (VII-14), teremos $\lambda_1 \lambda_2 < 0$ e a condição $\lambda_1 \lambda_2 < 0$, do que se conclui que o único nó é sempre estável. No caso de ter uma reação exotérmica $\epsilon_R = +1$, considera-se a existência de um nó. Logo, $\lambda_1 \lambda_2 > 0$. Assim, pela equação (VIII-13), teremos:

$$K_{pI} H_{pI} + \left(\beta H_{pI} - K_{pI} C_{ps} \frac{N}{T_{ps}^2} \right) \exp \left(M - \frac{N}{T_{ps}} \right) > 0$$

Ao dividir por H_{pI} :

$$K_{pI} + \beta \exp \left(M - \frac{N}{T_{ps}} \right) > \frac{K_{pI}}{H_{pI}} C_{ps} \frac{N}{T_{ps}^2} \exp \left(M - \frac{N}{T_{ps}} \right),$$

esta desigualdade continua sendo verdadeira se o lado esquerdo for substituído por uma quantidade maior, e o lado direito por uma quantidade bem menor, por exemplo:

$$H_{pI} > 0, \quad \frac{K_{pI}}{H_{pI}} \gg 1$$

Teremos então:

$$K_{pI} + H_{pI} + \beta \exp \left(M - \frac{N}{T_{ps}} \right) > C_{ps} \frac{N}{T_{ps}^2} \exp \left(M - \frac{N}{T_{ps}} \right)$$

ou:

$$(K_{pI} + H_{pI}) + \left(\beta - C_{ps} \frac{N}{T_{ps}^2} \right) \exp \left(M - \frac{N}{T_{ps}} \right) > 0$$

Comparando com a equação (VII-14), para $\epsilon_R = +1$, obteremos: $\lambda_1 + \lambda_2 < 0$. Logo, quando se tem um nó, ele é estável.

4. ESTUDO DA ESTABILIDADE DOS NÓS PELA LINHA

TANGENTE A

TRAJETÓRIA

A linearização do sistema de equações (VII-09 e 10), pode ser integrada. A solução é de Amundson (98):

$$\begin{bmatrix} C_p - C_{ps} \\ T_p - T_{ps} \end{bmatrix} = m_1 \bar{X}(\lambda_1) e^{\lambda_1 \theta} + m_2 \bar{X}(\lambda_2) e^{\lambda_2 \theta}$$

onde m_1 e m_2 são constantes arbitrárias, e os $\bar{X}(\lambda_1)$ são os vetores próprios que correspondem aos valores próprios λ_1 .

Este sistema pode ser escrito em duas equações, na seguinte forma:

$$(T_p - T_{ps}) + k_1 (C_p - C_{ps}) = n_1 e^{\lambda_1 \theta} \quad \dots \quad (\text{VII-15})$$

$$(T_p - T_{ps}) + k_2 (C_p - C_{ps}) = n_2 e^{\lambda_2 \theta} \quad \dots \quad (\text{VII-16})$$

*Se fizermos com que os λ_1 sejam diferentes um do outro, $\lambda_1 \neq \lambda_2$, teremos nós estáveis, pois:

$$\lambda_1 < \lambda_2 < 0$$

Assim, quando $\theta \rightarrow \infty$, o lado direito da equação (VII-15) tenderá rapidamente ao valor zero, em relação à equação (VII-16) e muito próximo ao nó na trajetória do plano

da fase, representada por (C_p, T_p) e será tangente à linha:

$$(T_p - T_{ps}) + k_1(C_p - C_{ps}) = 0$$

A inclinação desta linha no plano (\bar{T}'_p, \bar{C}'_p) foi obtida por Davies e James em 1966, cuja expressão é:

$$S = -\frac{1}{k_1} = \frac{a_{22}}{a_{22} - \lambda}$$

Da equação (VII-11), o menor valor correspondente ao valor próprio é:

$$\lambda_1 = \frac{(a_{11} + a_{22}) - \sqrt{\Delta}}{2}$$

Logo a inclinação é:

$$S = \frac{2a_{12}}{a_{22} - a_{12} + \sqrt{\Delta}}$$

Substituindo os valores dos a_{ij} na expressão acima assinalada, teremos:

$$S = \frac{-2\beta C_{ps} \frac{N}{T_{ps}^2} \exp\left(M - \frac{N}{T_{ps}}\right)}{(K_{pI} - H_{pI}) + \left(\beta + \epsilon_R C_{ps} \frac{N}{T_{ps}^2}\right) \exp\left(M - \frac{N}{T_{ps}}\right) + \sqrt{\Delta}}$$

No caso de uma reação exotérmica $\epsilon_R = +1$, teremos $K_{pI} \gg H_{pI}$, e o denominador da expressão que representa a inclinação da tangente à trajetória é sempre positiva. Conseqüentemente, o valor da inclinação é negativo.

5. COMENTÁRIOS

As trajetórias da função idade podem ter as formas apresentadas pelas Figs. VII-03 e VII-04.

Para $T_p^0 < T_{ps}$, teremos um máximo, com a distribuição $C_p(\theta)$ correspondente às Fig. VII-04 c e d, ou na distribuição $T_p(\theta)$ como na Fig. VII-03b.

Além disto, têm-se demonstrado que a natureza dos estados pseudo-estáveis são do tipo de nós estáveis ou pontos de sela. Quando a reação é endotérmica, teremos nós estáveis como única solução. No caso de uma reação exotérmica os nós estáveis evoluíram com inclinação negativa no plano da função idade (\dot{C}_p, T_p) .

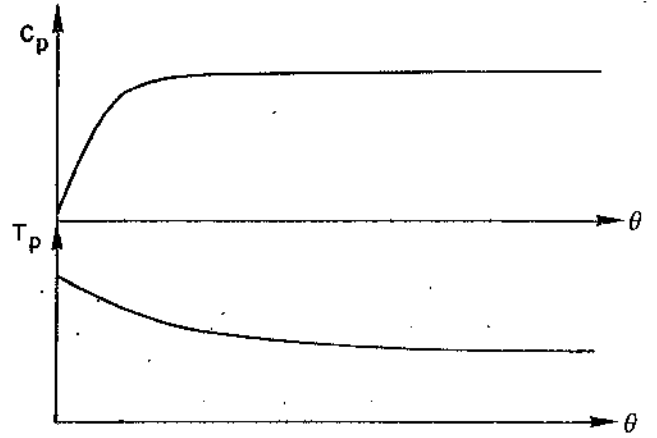
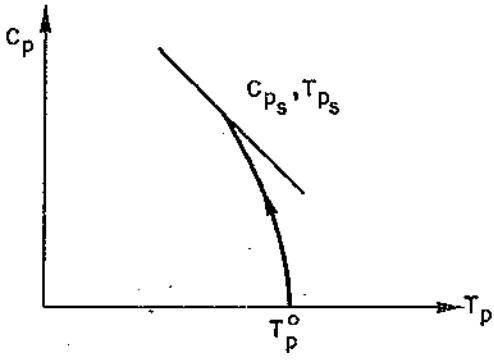


Fig. VII- 03a

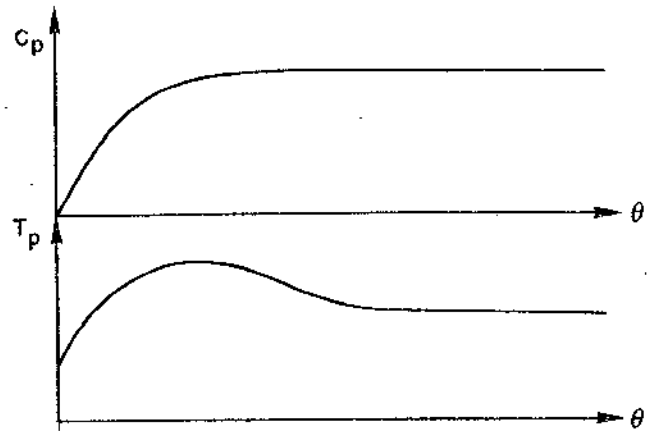
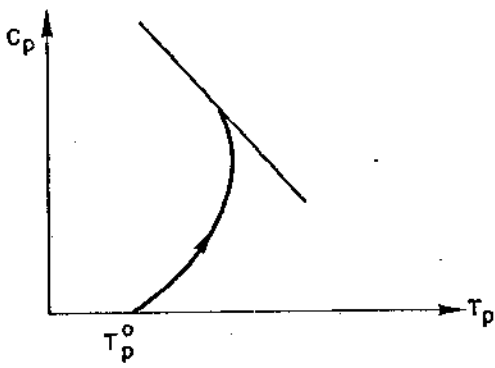


Fig. VII- 03b

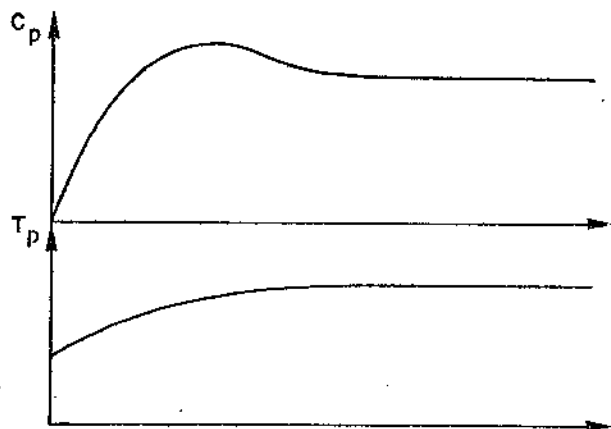
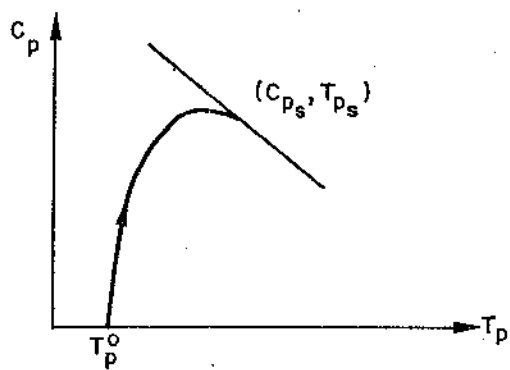


Fig. VII - 04c

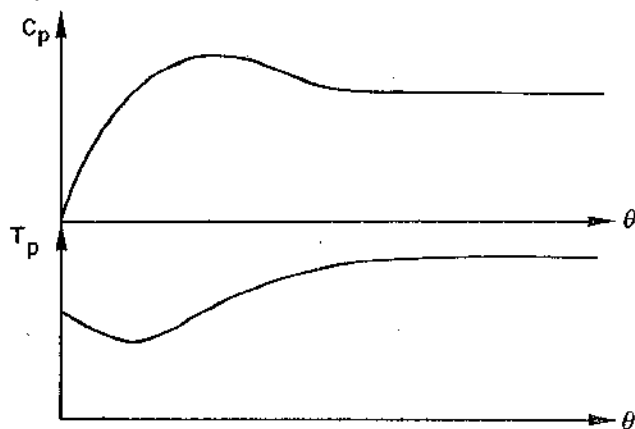
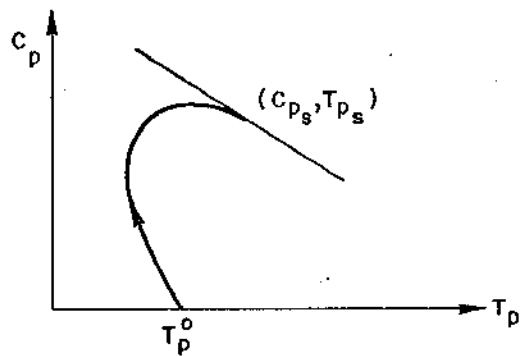


Fig. VII - 04d

PARTE VIII

MÉTODOS APROXIMADOS PARA SE OBTER CONCENTRAÇÕES ESTÁVEIS

1. INTRODUÇÃO

Devido à importância das reações exotérmicas, considera-se nesta oitava parte, este tipo de reação que neste trabalho representa-se por $\epsilon_R = +1$.

Na presente análise, as seguintes condições serão consideradas:

$$\bar{C}_p = C_{ps} = C_p^\infty \quad \dots \quad (\text{VIII-01})$$

$$\bar{T}_p = T_{ps} = T_p^\infty \quad \dots \quad (\text{VIII-02})$$

Conseqüentemente, se substituirmos C_{ps} e T_{ps} no sistema (VII-04 e 05) por \bar{C}_p e \bar{T}_p , obtém-se o seguinte par de equações:

$$K_{pI}(C_I - \bar{C}_p) - \beta \bar{C}_p \exp\left(M - \frac{N}{\bar{T}_p}\right) = 0 \quad \dots \quad (\text{VIII-03})$$

$$H_{pI}(T_I - \bar{T}_p) + \bar{C}_p \exp\left(M - \frac{N}{\bar{T}_p}\right) = 0 \quad \dots \quad (\text{VIII-04})$$

No entanto, a relação exata entre a concentração média \bar{C}_p e a temperatura média \bar{T}_p foi obtida através da equação VI-26:

$$\bar{C}_p(1 + R\theta_p) + \beta \bar{T}_p(1 + S\theta_p) = \theta_p(R + \beta S_{tw}) + C_p^o + \beta T_p^o$$

em vista de que, teremos um sistema de três equações para duas incógnitas. Porém, a equação (VI-26) é uma relação exata para o cálculo da concentração média do reagente quando atinge seu valor estável, \bar{C}_p , o qual usaremos para combiná-lo com qualquer dos outros dois, pois se empregarmos (VIII-03) ou (VIII-04), estaremos resolvendo o caso em que a operação do reator é em lote, o que não é uma boa aproximação.

2. MÉTODO A

2.1. Emprego das equações (VI-26) e (VIII-05)

A equação (VIII-03) pode ser escrita de uma forma mais conveniente, se a equação (VI-24) for empregada, a fim de ser obtido:

$$R(1 - \bar{C}_p) - \beta \bar{C}_p \exp\left(M - \frac{N}{\bar{T}_p}\right) = 0$$

donde se obtém:

$$\bar{C}_p = \frac{1}{1 + \frac{\beta}{R} \exp\left(M - \frac{N}{\bar{T}_p}\right)} \quad \dots \quad (\text{VIII-05})$$

Pela equação (VI-26) temos:

$$\bar{C}_p = \frac{-\beta(1 + S\theta_p)\bar{T}_p + \theta_p(R + \beta S_{tw}) + C_p^0 + \beta T_p^0}{1 + R\theta_p} \quad (\text{VIII-06})$$

A solução do sistema de duas equações e duas incógnitas: \bar{C}_p e \bar{T}_p , é semelhante ao resolvido na sétima parte para C_{ps} e T_{ps} . Logo a solução pode ser representada graficamente pela intersecção da curva Σ que é dada pela equação (VIII-05) e a linha Λ , que é dada pela equação (VIII-06).

A Fig. VIII-01 ilustra esta solução gráfica:

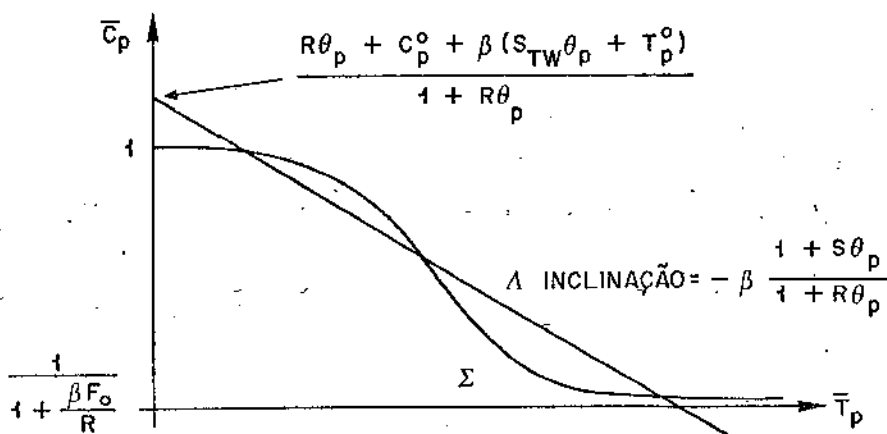


FIG. VIII-01: Solução gráfica das equações (VIII-05) e VIII-06).

Em geral $\beta(S_{tw}\theta_p + T_p^o) \gg 1$. Conseqüentemente, $\beta \gg 1$. Ainda que se tenha $C_p^o = 0$, teremos:

$$\frac{R\theta_p + C_p^o + \beta(S_{tw}\theta_p + T_p^o)}{1 + R\theta_p} > 1$$

Neste caso, teremos ao menos uma solução para \bar{C}_p , tal que $0 < \bar{C}_p < 1$, e três soluções entre 0 e 1, mas também há condições em que o método aproximado não tem solução.

Logo, para estes casos, a solução aproximada não é válida.

2.2. Condições de obtenção de Estados Múltiplos Estáveis

No ponto de inflexão da Curva Σ na Fig. (VIII-01), a inclinação deve ser menor que a da linha Λ e estará representada pela expressão:

$$\frac{d\bar{C}_p}{d\bar{T}_p} = \frac{-\frac{\beta}{R} \frac{N}{\bar{T}_p^2} \exp \left(M - \frac{N}{\bar{T}_p} \right)}{\left[1 + \frac{\beta}{R} \exp \left(M - \frac{N}{\bar{T}_p} \right) \right]^2}$$

O valor \bar{T}_p no ponto de inflexão da curva é representado por $\bar{T}_{p\text{inf}}$, que é obtido pela derivada da expressão $(d\bar{C}_p/d\bar{T}_p)$, e fazendo seu numerador igual a zero:

$$\left[2 \frac{\beta}{R} \frac{N}{\bar{T}_{p\text{inf}}^3} \exp \left(M - \frac{N}{\bar{T}_{p\text{inf}}} \right) - \frac{\beta}{R} \frac{N^2}{\bar{T}_{p\text{inf}}^4} \exp \left(M - \frac{N}{\bar{T}_{p\text{inf}}} \right) \right]$$

$$\left[1 + \frac{\beta}{R} \exp \left(M - \frac{N}{\bar{T}_{p\text{inf}}} \right) \right]^2 + 2 \frac{\beta}{R} \frac{N}{\bar{T}_{p\text{inf}}^2} \exp \left(M - \frac{N}{\bar{T}_{p\text{inf}}} \right)$$

$$\left[1 + \frac{\beta}{R} \exp \left(M - \frac{N}{\bar{T}_{p\text{inf}}} \right) \right] \frac{\beta}{R} \frac{N}{\bar{T}_{p\text{inf}}^2} \exp \left(M - \frac{N}{\bar{T}_{p\text{inf}}} \right) = 0$$

A solução desta equação dá:

$$\bar{T}_{\text{pinf}} = \frac{N}{2} \frac{1 - \frac{\beta}{R} \exp \left(M - \frac{N}{\bar{T}_{\text{pinf}}} \right)}{1 + \frac{\beta}{R} \exp \left(M - \frac{N}{\bar{T}_{\text{pinf}}} \right)} \dots \quad (\text{VIII-07})$$

Esta equação transcendental em \bar{T}_{pinf} , pode ser colocada em uma forma mais útil, definindo o grupo W como:

$$W = \ln \frac{\beta}{R}$$

$$\bar{T}_{\text{pinf}} = \frac{N}{2} \frac{1 - \exp \left(M + W - \frac{N}{\bar{T}_{\text{pinf}}} \right)}{1 + \exp \left(M + W - \frac{N}{\bar{T}_{\text{pinf}}} \right)}$$

de aqui:

$$\bar{T}_{\text{pinf}} = \frac{N}{2} \tanh \frac{1}{2} \left(\frac{N}{\bar{T}_{\text{pinf}}} - W - M \right) \dots \quad (\text{VIII-08})$$

A solução gráfica desta equação é dada pela Fig. VIII-02, que representa a intersecção das curvas:

$$(C_1) = \frac{2}{N} \bar{T}_{\text{pinf}}$$

$$(C_2) = \tanh \frac{1}{2} \left(\frac{N}{\bar{T}_{\text{pinf}}} - W - M \right)$$

onde há sempre uma, e somente uma, solução, tal que:

$$\bar{T}_{\text{pinf}} > 0$$

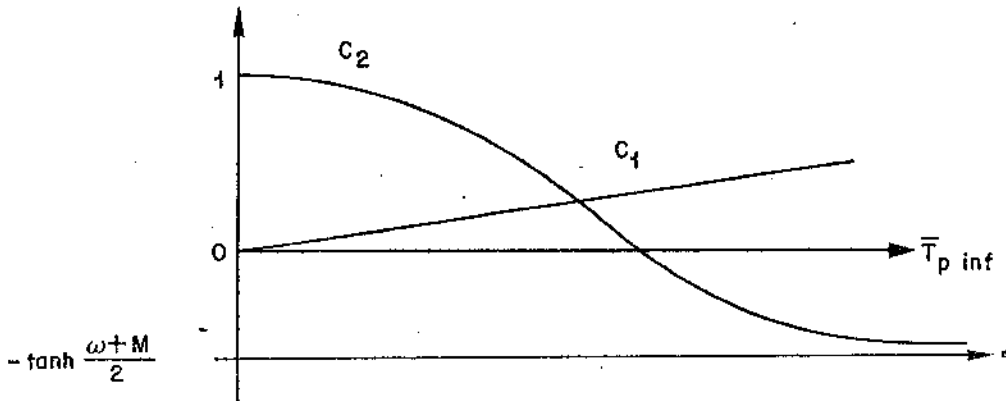


FIG VIII-02: Solução gráfica da equação transcendental (VIII-08).

A solução numérica pode ser obtida pelo método de Newton-Raphson, onde a função $f(\bar{T}_{p \text{ inf}})$ e sua derivada são, respectivamente:

$$f(\bar{T}_{p \text{ inf}}) = \frac{N}{2} \tanh \frac{1}{2} \left(\frac{N}{\bar{T}_{p \text{ inf}}} - W - M \right) - \bar{T}_{p \text{ inf}}$$

$$f'(\bar{T}_{p \text{ inf}}) = - \left[\frac{N}{2\bar{T}_{p \text{ inf}}^2 \text{Cosh} \frac{1}{2} \left(\frac{N}{\bar{T}_{p \text{ inf}}} - W - M \right)} \right] - 1$$

No ponto de inflexão teremos:

$$\frac{\beta}{R} \exp \left(M - \frac{N}{\bar{T}_{p \text{ inf}}} \right) = \frac{1 - \frac{2\bar{T}_{p \text{ inf}}}{N}}{1 + \frac{2\bar{T}_{p \text{ inf}}}{N}}$$

A inclinação no ponto de inflexão é:

$$\left(\frac{d\bar{C}_p}{d\bar{T}_p}\right)_{\text{inf}} = \frac{-\frac{N}{\bar{T}_{\text{pinf}}^2} \left[\frac{1 - \frac{2\bar{T}_{\text{pinf}}}{N}}{1 + \frac{2\bar{T}_{\text{pinf}}}{N}} \right]}{\left[1 + \frac{1 - \frac{2\bar{T}_{\text{pinf}}}{N}}{1 + \frac{2\bar{T}_{\text{pinf}}}{N}} \right]^2}$$

Esta expressão é reduzida a:

$$\left(\frac{d\bar{C}_p}{d\bar{T}_p}\right)_{\bar{T}_{\text{pinf}}} = \frac{1}{N} \left(1 - \frac{N^2}{4\bar{T}_{\text{pinf}}}\right) \approx -\frac{N}{4\bar{T}_{\text{pinf}}^2} \quad (\text{VIII-09})$$

A condição necessária para se obter estados múltiplos estáveis por este método aproximado, é a seguinte:

$$\frac{1}{N} \left(1 - \frac{N^2}{4\bar{T}_{\text{pinf}}}\right) < -\beta \frac{1 + S\theta_p}{1 + R\theta_p} \quad \dots \quad (\text{VIII-10})$$

2.3. Condições suplementares para se obter estados estáveis

A condição dada pela desigualdade (VIII-10), mais a ordenada na origem da linha Λ , representa um valor ótimo.

$$\Lambda_0 = \frac{R\theta_p + C_p^0 + \beta(S_{tw}\theta_p + T_p^0)}{1 + R\theta_p}$$

Dado um par de valores para o reator (u_0, d_B), a desigualdade (VIII-10) é satisfeita e para um dado valor da temperatura das paredes, onde S_{tw} pode ser obtido, por exemplo, seja $tw = 1$, logo $S_{tw} = S$, então todos os parâmetros que definem Λ_0 são conhecidos, exceto o valor inicial que define as condições das partículas, daí escolhermos para todos os casos $C_p^0 = 0$.

Conseqüentemente, teremos escolhido T_p^0 , de tal forma a obter três estados estáveis, a ponto de satisfazer a condição representada pela desigualdade (VIII-10). Este valor é obtido fazendo com que a linha Λ intercepte a curva Σ no ponto de inflexão, de maneira que a inclinação da linha Λ é também fixada pela sua equação, e satisfazendo a seguinte relação:

$$\bar{C}_p - \bar{C}_{p\text{inf}} = - \frac{\beta(1 + S\theta_p)}{1 + R\theta_p} (\bar{T} - \bar{T}_{p\text{inf}})$$

O valor de \bar{C}_{pinf} é obtido pelas equações (VIII-05) e (VIII-07):

$$\bar{C}_{pinf} = \frac{1}{2} + \frac{\bar{T}_{pinf}}{N}$$

A ordenada na origem terá, então, a seguinte forma:

$$\Lambda_o = \frac{\beta \bar{T}_{pinf} (1 + S\theta_p) + (1 + R\theta_p) \left(\frac{1}{2} + \frac{\bar{T}_{pinf}}{N} \right)}{1 + R\theta_p}$$

Comparando as expressões em Λ_o , têm-se o valor ótimo para a temperatura das partículas na alimentação T_{pcrit}^o .

$$\beta \bar{T}_{pinf} (1 + S\theta_p) + (1 + R\theta_p) \left(\frac{1}{2} + \frac{\bar{T}_{pinf}}{N} \right) = \theta_p (R + \beta S_{tw}) +$$

$$+ C_p^o + \beta T_{pcrit}^o$$

para:

$$C_p^o = 0, Tw = 1,$$

obtem-se T_{pcrit}^o :

$$\bar{T}_{pcrit} = \bar{T}_{pinf} \left[(1 + S\theta_p) + \frac{1 + R\theta_p}{\beta N} \right] + \frac{1}{2\beta} (1 - R\theta_p) - S\theta_p$$

2.4. Influência dos parâmetros da fase diluída

Os parâmetros variáveis da fase diluída são a velocidade superficial do gás, u_o , e o diâmetro equivalente da bolha, d_B , que intervêm nos grupos \underline{R} e \underline{S} .

Considera-se \underline{R} e \underline{S} variáveis; β , M , N e θ como constantes, e tomando a equação (VIII-08) pela relação funcional:

$$\bar{T}_{\text{pinf}} = \bar{T}'_{\text{pinf}} (R)$$

Considera-se também as bolhas, para bolhas não muito grandes, por exemplo, $d_B < 10$ cm, chegar-se-á à conclusão que o diâmetro da bolha não influi em R .

Pela definição de R :

$$R = \frac{K_{pI}(\alpha P + B)}{\mu K_{pI} + \alpha P + B}$$

teremos que:

$$\mu K_{pI} \gg \alpha P + B,$$

então:

$$R = \frac{K_{pI}(\alpha P + B)}{\mu K_{pI}} = \frac{\alpha P + B}{\mu}$$

Pela definição de P:

$$P = A \left[1 - \exp \left(- \frac{K_{ID}}{A} \right) \right]$$

e para:

$$d_B < 10 \text{ cm}, \quad \frac{K_{ID}}{A} \gg 1$$

logo:

$$\exp \left(- \frac{K_{ID}}{A} \right) \approx 0 \quad \text{e } P \approx A.$$

Em vista desta análise, e para bolhas pequenas, o coeficiente de transferência de massa entre a bolha e o gás intersticial, não influi no cálculo dos estados estacionários para a distribuição da concentração \bar{C}_p .

Teremos então, que:

$$R = \frac{\alpha A + B}{\mu}$$

Ao substituirmos os grupos A e B pelas suas expressões, teremos:

$$R = \frac{t_{ref}}{\mu L_f} (\alpha u_D + u_I)$$

Pela definição de α (pelas equações (V-12 e 13):

$$\alpha = \frac{V_D}{V_I} = \frac{V_{mf} \left(\frac{\delta}{1-\delta} \right)}{V_{mf} \epsilon}$$

logo:

$$\alpha = \frac{\delta}{\epsilon(1-\delta)}$$

Teremos pela equação (V-05):

$$R = \frac{t_{ref}}{\mu L_f} \left[\frac{\delta u_D}{\epsilon(1-\delta)} + \frac{u_{mf}}{\epsilon} \right]$$

Finalmente, teremos pela equação (V-10) e pelas definições de δ e μ :

$$R = \frac{u_o t_{ref}}{(1-\epsilon)L_{mf}} \quad \dots \quad (\text{VIII-12})$$

A equação (VIII-12) nos informa que R não depende de d_B , mas é diretamente proporcional a u_o .

Conseqüentemente, teremos que variar u_o para pequenas bolhas, a fim de trocar a inclinação da curva \leq no ponto de inflexão que está representado pela equação (VIII-09), e que satisfaça a relação (VIII-10).

Quando se variar u_o entre limites fisicamente praticáveis, por exemplo:

$$0,05 \leq u_o \leq 0,30 \text{ cm/s}$$

Até elevadas velocidades, por exemplo, 50 cm/s, as variações de R afetam suavemente o valor $\bar{T}_{p\text{inf}}$, logo a inclinação da curva Σ no ponto de inflexão.

Para se obter os três estados estáveis, ter-se-á que aumentar o lado direito da expressão (VIII-10), isto é, diminuir, em valor absoluto, a inclinação da linha:

$$|SA| = \beta \frac{1 + S\theta_p}{1 + R\theta_p} \quad \dots \quad (\text{VIII-13})$$

Como $|SA|$ depende do parâmetro S, que é definido pela expressão:

$$S = \frac{H_{pI}(\alpha Q + B + H_w)}{\rho\mu H_{pI} + \alpha Q + B + H_w}$$

teremos:

$$\rho\mu H_{pI} \gg \alpha Q + B + H_w$$

então:

$$S \approx \frac{H_{pI}(\alpha Q + B + H_w)}{\rho\mu H_{pI}} = \frac{\alpha Q + B + H_w}{\rho\mu}$$

Comparando as seguintes quantidades em suas ordens de grandeza, teremos:

$$P \sim Q$$

$$H_w \sim 10$$

$$\rho \sim 500$$

logo:

$$R \gg S$$

Porém, a variação de S em u_0 e d_B não é tão simples como a de R. Para comprovar se a desigualdade (VIII-10) é ou não satisfeita, se apresentam os seguintes cálculos. Nestes cálculos, os parâmetros diferentes a u_0 e d_B , são tomados da quinta parte, que serão dados no fim.

2.5. Influência de outros parâmetros

Em primeiro lugar, surge a questão do tamanho das bolhas. Especificamente, já foi tratada a influência das bolhas de tamanhos iguais ou menores a 10 cm, mas a relação (VIII-12) não é válida para bolhas "grandes". Neste trabalho, porém, esta questão não é considerada.

Entre outros parâmetros, considerar-se-ão como mais importantes, os seguintes:

- a) tempo de residência de partículas grandes;
- b) operação adiabática;

c) reação fortemente exotérmica.

a) no caso do tempo de residência da partícula θ_p , este terá uma grande influência na inclinação da linha Λ , pelo seu valor absoluto, dado na equação (VIII-13) desta equação teremos:

$$\text{quando } \theta_p \rightarrow 0; \quad |\Lambda| \rightarrow \beta$$

$$\text{quando } \theta_p \rightarrow \infty, \quad |\Lambda| \rightarrow \beta \frac{S}{R} \ll \beta$$

Conclusão:

$$S \ll R$$

Logo um incremento em θ_p , é favorável a satisfazer (VIII-10), o que conduz à obtenção de três estados estáveis.

b) neste caso, $H_w = 0$, e o grupo S decrescerá em um valor considerável. Conseqüentemente, o valor absoluto de $|\Lambda|$, é uma condição favorável à relação (VIII-10).

Teremos que:

$$S_{\text{adia}} = \frac{2Q + B}{\rho\mu}$$

e para bolhas não muito grandes:

$$Q = A \left[1 - \exp \left(- \frac{H_{ID}}{A} \right) \right] \approx A$$

Mas,

$$\frac{H_{ID}}{A} \gg 1$$

logo:

$$S_{adia} \approx \frac{A + B}{\rho \mu}$$

Comparando com a expressão obtida para R, conclui-se que:

$$\frac{R}{S_{adia}} = \rho \dots \quad (\text{VIII-14})$$

o que representa o caso de ter bolhas pequenas, e também de que R e S não dependem do diâmetro equivalente da bolha. Por outro lado, se o valor de u_o não for muito alto, teremos $Re_p \gg 1$, e pela equação (VIII-11), teremos o valor de T_{pcrit}^o , representado pela equação (VIII-15):

$$T_{pcrit}^o = \bar{T}_{pinf} + \frac{Re_p}{\rho} \left[\left(1 + \frac{\rho}{\beta N}\right) \bar{T}_{pinf} - \left(1 + \frac{\rho}{2\beta}\right) \right] \dots \quad (\text{VIII-15})$$

Nesta equação, o segundo termo é pequeno. Logo pode-se concluir que:

$$T_{pcrit}^o \approx \bar{T}_{pinf}$$

Os resultados numéricos da Tabela (VIII-02), que serão comentados no final desta Parte, demonstrarão a conclusão, se empregamos a relação exata (VIII-11).

c) no caso de uma reação fortemente exotérmica $|S\Lambda|$ é diretamente proporcional a β . Por esta razão, $|\Delta H|^{-1}$ aumenta em seu valor absoluto $|\Delta H|$, e teremos um efeito favorável na relação (VIII-10).

2.6. Solução estável pelo método A

Este método é usado na determinação da concentração média do reagente \bar{C}_p , para os casos:

a) reator em operação não adiabática, que representa nosso caso de referência;

b) reator em operação adiabática.

Os valores numéricos em ambos os casos estão resumidos nas Tabelas VIII-01 e VIII-02, apresentadas no final desta parte. Os resultados são apresentados em forma esquematizada pelas Fig. VIII-03 e VIII-04, respectivamente.

parâmetros operacionais

$$\theta_p = 20 \text{ s}$$

$$u_o = 0,15 \text{ m/s}$$

$$d_B = 0,03 \text{ m}$$

$$T_p^o = 2$$

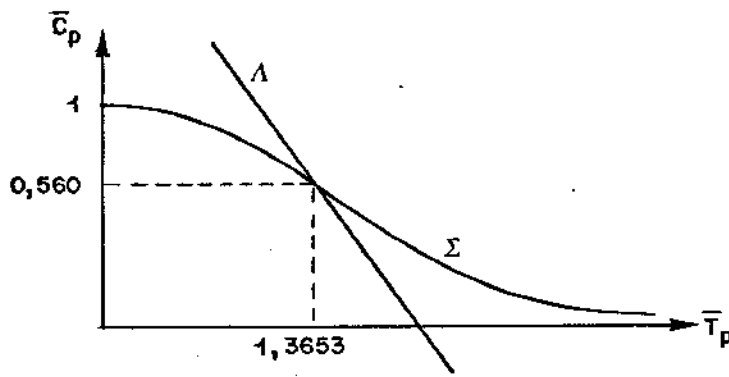


FIG. VIII-03: Reator em operação não-adiabática

parâmetros operacionais

$$\theta_p = 20 \text{ s}$$

$$u_o = 0,30 \text{ m/s}$$

$$d_B = 0,03 \text{ m}$$

$$T_p^o = 1,375$$

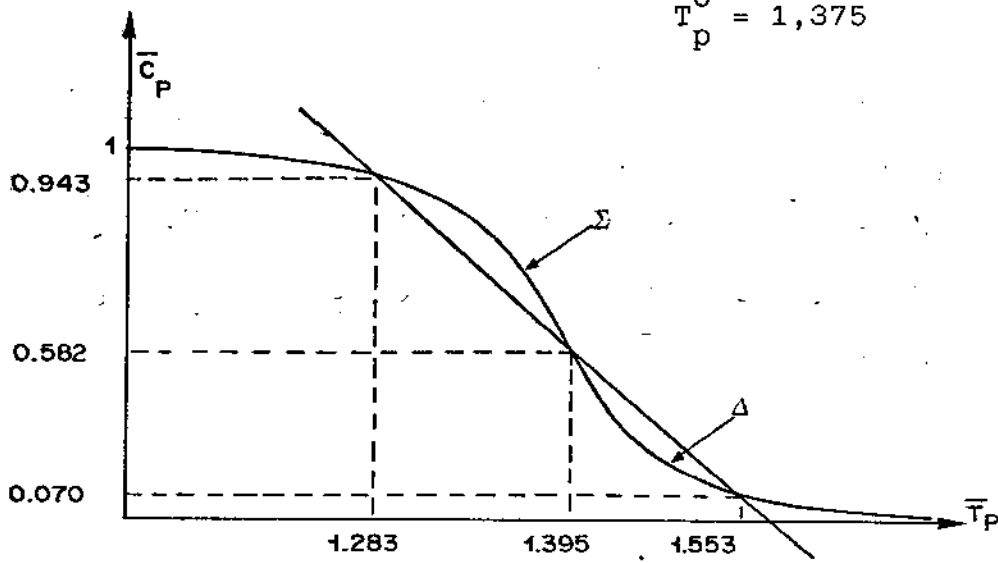


FIG. VIII-04: Reator em operação adiabática

3. MÉTODO B

Com a equação (VII-04) e (VI-25), obteremos a equação (VIII-16):

$$S_{tw} - S\bar{T}_p + \bar{C}_p \exp\left(M - \frac{N}{\bar{T}_p}\right) = 0$$

logo:

$$\bar{C}_p = \frac{S\bar{T}_p - S_{tw}}{\exp\left(M - \frac{N}{\bar{T}_p}\right)} \quad \dots \quad (\text{VIII-16})$$

escolhendo $tw = 1$, teremos $S_{tw} = S$. Logo teremos que:

$$\bar{C}_p = \frac{S(\bar{T}_p - 1)}{\exp\left(M - \frac{N}{\bar{T}_p}\right)} \quad \dots \quad (\text{VIII-17})$$

As equações (VIII-17) e (VI-26) constituem um sistema de duas incógnitas que são \bar{C}_p e \bar{T}_p .

A solução gráfica demonstra que a intersecção da linha Λ com a curva Σ' , que são representadas pelas equações (VIII-06) e (VII-17), respectivamente, como se mostra na Fig. VIII-05.

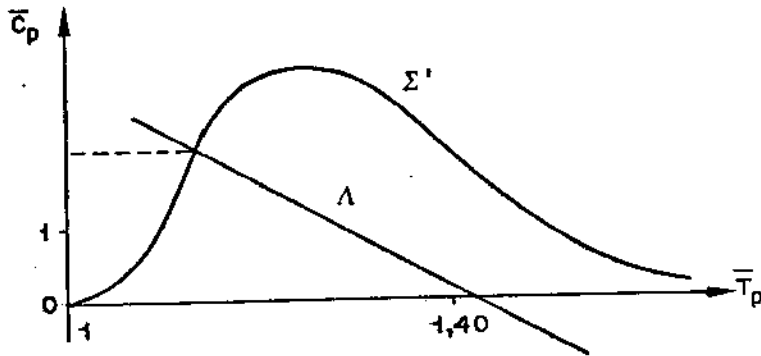


Fig. VIII - 05

Assim, conclui-se que este método fornece uma solução fisicamente absurda, pois $\bar{C}_p > 1$, isto é, pela aproximação que se fez, pelo uso da segunda equação da partícula, ou seja:

$$\frac{dT_p}{d\theta} \approx 0, \text{ no intervalo } 0 \leq \theta < \infty$$

4. TABELAS VIII-01 E VIII-02

4.1. TABELA VIII-01

Valores calculados no caso de uma operação não adiabática pelo método A de: R, S, \bar{T}_{pinf} , inclinação da curva no ponto de inflexão, inclinação da linha quando $\theta = 20$, $\theta \rightarrow \infty$, T_{pcrit}^o .

Os cálculos foram feitos tendo em conta os dois parâmetros que determinam as condições dinâmicas da fase diluída, nas seguintes condições:

- a) $d_B = 3$ cm ... fixo
 $u_o = \dots\dots\dots$ variável: 0,03; 0,05; 0,15; 0,30;
0,50 m/s

- b) $u_o = 0,30$ m/s ... fixo
 $d_B = \dots\dots\dots$ variável: 0,005; 0,03; 0,10;
0,25 m

4.2. TABELA VIII-02

Repetem-se as mesmas condições (a) e (b), as mesmas quantidades, mas no caso de operação adiabática.

TABELA VIII-01: CASO NÃO ADIABÁTICO

a) u_o é variável; $d_B = 3$ cm

u_o (m/s)	R	S	\bar{T}_{pinf}	Inclinação da curva no pº de inflexão	Inclinação da linha tangente quando $\theta = 20$	Inclinação da linha tangente quando $\theta \rightarrow \infty$	T_{pcrit}^o
0,03	0,999957	0,057744	1,29904	-5,90088	-47,88820	-26,94840	1,62555
fase diluída							
0,05	1,666660	0,069020	1,32086	-5,70672	-32,35630	-19,32640	1,73157
0,15	4,999840	0,099584	1,37035	-5,30021	-13,82330	-9,29478	2,00931
0,30	9,999720	0,124145	1,40352	-5,05149	-8,08658	-5,79361	2,20732
0,50	16,666200	0,146586	1,42900	-4,87203	-5,48809	-4,10452	2,35625

TABELA VIII-01: CASO NÃO ADIABÁTICO

b) $u_o = 0,03$ m/s; d_B é variável

d_B (m)	R	S	\bar{T} T_{pinf}	Inclinação da curva no pº de inflexão	Inclinação da linha tangente quando $\theta = 20$	Inclinação da linha tangente quando $\theta \rightarrow \infty$	T^o T_{pcrit}
0,005	9,99972	0,104720	1,40352	-5,05149	-7,18453	-4,88706	2,05055
0,030	9,99972	0,124145	1,40352	-5,051149	-8,08658	-5,79361	2,02732
0,100	9,24501	0,133068	1,39968	-5,07934	-9,19116	-6,71699	2,28029
0,250	4,41737	0,135674	1,36459	-5,34528	-19,39570	-14,33310	2,26683

TABELA VIII-02: CASO ADIABÁTICO

a) u_o é variável; $d_B = 3$ cm

u_o (m/s)	R	S	$\bar{T}_{p\text{inf}}$	Inclinação da curva no pº de inflexão	Inclinação da linha tangente quando $\theta = 20$	Inclinação da linha tangente quando $\theta \rightarrow \infty$	T_o pcrit
0,03	0,999957	0,001999	1,29904	-5,90089	-23,11200	-0,9333357	1,29211
fase diluída							
0,05	1,666600	0,003330	1,32086	-5,70672	-14,49890	-0,9333470	1,31004
0,15	0,999840	0,009990	1,37035	-5,30040	-5,54468	-0,9333170	1,34576
0,30	9,999720	0,019998	1,40352	-5,05149	-3,25043	-0,9332860	1,36682
0,50	16,666200	0,033329	1,42900	-4,87203	-2,32631	-0,9332540	1,38451

TABELA VIII-02: CASO ADIABÁTICO

b) $u_o = 0,30$ (m/s); d_B é variável

d_B (m)	R	S	$\bar{T}_{p\text{inf}}$	Inclinação da curva no pº de inflexão	Inclinação da linha tangente quando $\theta = 20$	Inclinação da linha tangente quando $\theta \rightarrow \infty$	$T_{p\text{crit}}^o$
0,005	9,99972	0,019998	1,40352	-5,05149	-3,25043	-0,933286	1,36682
0,030	9,99972	0,015998	1,40352	-5,05149	-3,25043	-0,933286	1,36682
0,100	9,24501	0,019996	1,39968	-5,07934	-3,51426	-1,00938	1,37643
0,250	4,41737	0,017840	1,36459	-5,34528	-7,08667	-1,88471	1,40762

5. COMENTÁRIOS

Na análise da estabilidade e a multiplicidade dos estados estáveis, não é o modelo que determina a sua existência ou não, isto é, não é um ponto crítico no sentido de ficarmos presos sem saber o que fazer. Melhor dizendo, é o elemento humano o essencial fator no estabelecimento das condições para encontrar as condições que permitam calcular os pontos de estados estáveis, na sua disposição de reduzir as equações diferenciais a simples relações algébricas de uma variável, o que também representa, em matéria, os esforços desprendidos por um reduzido número de investigadores, que se iniciou com Van Heerden (1953); com Luss e Amundson (49) em 1968, no caso específico de reatores catalíticos em leito fluidizado.

As mais recentes publicações sobre a linearização das equações diferenciais que descrevem o reator CSTR, datam de 1970 e 1980, onde se obtém uma relação linear entre a concentração e a temperatura, partindo de uma primícia: a taxa da reação é do tipo geral, isto é, serve para qualquer ordem.

Na resolução numérica do sistema de equações no método A, para se obter as condições de multiplicidade dos estados estáveis, o método de Newton e Raphson pode conduzir à obtenção de raízes negativas. Tal situação deve ser evitada.

A influência da fase diluída é dada pelos valores de u_0 e d_B , junto com os outros parâmetros e grupos já

definidos. A aproximação do valor de R foi considerado em relação às bolhas pequenas, pois no caso em que $d_B \geq 10$ cm, o critério falha.

Nas Tabelas VIII-01 e VIII-02, os parâmetros diferentes de u_o e d_B foram tomados da parte V. Destes resultados, quando não se tem três estados estáveis, a condição (VIII-10) não é satisfeita. Teremos maior oportunidade de satisfazê-la, se incrementarmos u_o e diminuirmos d_B , simultaneamente, o que é fisicamente difícil.

No caso em que $\theta \rightarrow \infty$, que é o caso em que o reator é do tipo de batelada, inclui-se nas Tabelas VIII-01 e VIII-02, só para fins de comparação. Destes resultados, onde inclui o caso do reator não adiabático em grupos, para os parâmetros do reator que foram tomados da quinta parte, é difícil obter-se três estados estáveis, exceto no casos extremos:

$$\begin{array}{ll} u_o = 30 \text{ cm/s}; & d_B = 0,5 \text{ cm} \\ u_o = 50 \text{ cm/s}; & d_B = 3,0 \text{ cm} \end{array}$$

Na Tabela VIII-02, comprova-se que $T_{pcrit}^o \approx \bar{T}_{pinf}$, se empregarmos a relação VIII-11. Nesta Tabela pode-se também apreciar a condição da inclinação da tangente: VIII-10 é satisfeita para os valores altos da velocidade superficial do gás, e para pequenas bolhas, por exemplo:

$$\begin{array}{ll} u_o \geq & 30 \text{ cm/s} \\ d_B \leq & 10 \text{ cm} \end{array}$$

e no caso ($\theta \rightarrow \infty$) a condição é satisfeita.

No método A foi usada a seguinte aproximação:

$$\frac{dC_p}{d\theta} \approx 0; \quad 0 \leq \theta < \infty$$

que é melhor que o método B. Esta aproximação pode ser comprovada ao comparada com métodos mais rigorosos, pois se demonstra que $C_p(\theta)$ se aproxima a C_{ps} mais depressa do que $T_p(\theta)$; e que esta continua variando, donde se conclui que na maior parte do intervalo de θ , teremos que:

$$\frac{dC_p}{d\theta} \approx 0 \quad e \quad \frac{dT_p}{d\theta} \neq 0$$

PARTE IX

MÉTODOS NUMÉRICOS

1. INTRODUÇÃO

O que foi descrito na Parte VI, inclui a necessidade de integrar as equações do reator por métodos numéricos. Neste trabalho serão apresentados resultados obtidos de outros, a fim de comparar com os métodos aproximados da Parte VIII.

Como já foi mencionado, o procedimento de Hatfield, na integração numérica, é reduzido a um parâmetro \bar{C}_{pass} , que conduz às distribuições $C_p(\theta)$ e $T_p(\theta)$, e às soluções estáveis. Com as soluções estáveis, poderemos obter os valores exatos da concentração e da temperatura do gás na fase intersticial e as funções da variação da temperatura e da fase densa, isto é $T_D(Z)$ e $C_D(Z)$.

2. PARÂMETROS DO LEITO

Admitindo que quatro parâmetros poderão variar na solução numérica do sistema de equações que descreve o estado transitório das partículas, e o H da reação em alguns casos especiais. São eles os seguintes:

- 1) θ_p ... tempo médio de residência das partículas;
- 2) u_o ... velocidade superficial do gás no reator;

3) d_B ... diâmetro médio das partículas;

4) T_p^0 ... temperatura com que se introduzem as partículas sólidas do catalizador.

Os outros parâmetros e correlações são apresentados na Parte V.

3. GRUPOS ADIMENSIONAIS

São calculados pelas expressões dadas na Parte V.

São eles: A; B; K_{ID} ; H_{ID} ; K_{pI} ; H_{pI} ; H_w ; F_o ; M; N; α ; μ ; ρ ; β ; P; Q; R; S; S_{tw} .

4. SUPOSIÇÕES EM TORNO DO \bar{C}_p

O valor do \bar{C}_p é assumido e denotado pelo símbolo \bar{C}_{pass} . Com este valor, são calculados os parâmetros C_I e T_I , e a equação da partícula transformar-se-á em um sistema não linear de equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{dC_p}{d\theta} = f(C_p, T_p)$$

$$\frac{dT_p}{d\theta} = g(C_p, T_p)$$

5. INTEGRAÇÃO DAS EQUAÇÕES DA PARTÍCULA

Os primeiros testes se fazem com as variáveis de referência, por exemplo, com os seguintes valores:

$$\theta_p = 600 \text{ s}$$

$$u_o = 0,15 \text{ m/s}$$

$$d_B = 0,03 \text{ m}$$

$$\bar{C}_{\text{pass}} = 0,5$$

No emprego do método de Hamming, recomenda-se a modificação introduzida por Ralston, para se obter um melhor tamanho de iterações ($H = 1 \times 10^{-6}$), e assim o método de Runge e Kutta dará melhores valores iniciais.

A fim de poupar tempo de computador, é preciso saber quando se pode parar o processo de integração, o que se faz pelo seguinte procedimento:

Para cada valor do \bar{C}_{pass} , são calculados os valores do pseudo estado estável: C_{ps} e T_{ps} , e no caso de três estados pseudo-estáveis, ter-se-á o valor do C_{ps} próximo do \bar{C}_{pass} . Logo definiremos $\theta = b$, tal que $|C_p(\theta) - C_{ps}| < 10^{-7}$, e faremos a seguinte aproximação: para $\theta < b$; $C_p(\theta) = C_p$, pois no método de Hamming tem-se $\theta \geq b$; $C_p(\theta) = C_{ps}$. Então, quando $\theta = b$, o processo se detém.

A interpretação gráfica deste procedimento é dada pela Fig. IX-01:

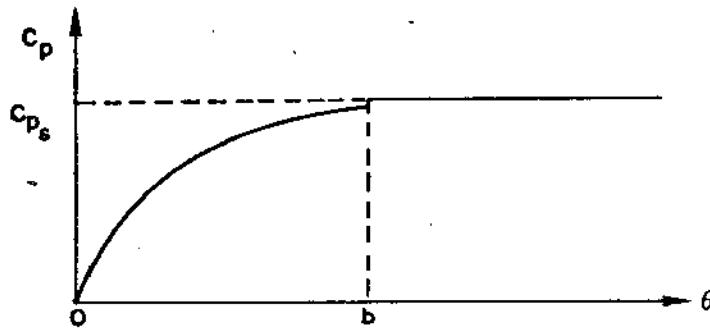


Fig. IX-01

- FIG. IX-01: Interpretação gráfica para deter o processo de integração numérica.

Quando existe um máximo na distribuição das concentrações, dado pela função $C_p(\theta)$, como no caso da Fig. IX-02.

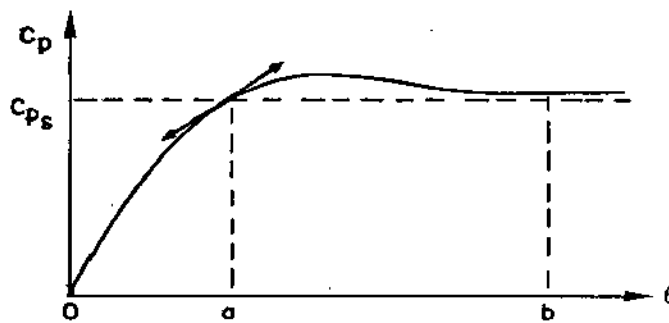


Fig. IX-02

A integração deverá ser parada no ponto $\theta = a$, e, impondo o critério da inclinação da linha tangente, como sendo a parte final do processo final de integração, isto é:

$$\left| \left(\frac{dC}{d} \right)_b \right| = \left| \left[f(C_p, T_p) \right]_b \right| < 10^{-3}$$

A distribuição obtida, é novamente integrada pela expressão:

$$\bar{C}_p = \frac{1}{\theta_p} \int_0^{\infty} C_p(\theta) e^{-\theta/\theta_p} d\theta \quad \dots \quad (IX-01)$$

- A expressão (IX-01) pode ser integrada por partes:

$$\bar{C}_p = \frac{1}{\theta_p} \int_0^b C_p(\theta) e^{-\theta/\theta_p} d\theta + \frac{1}{\theta_p} \int_b^{\infty} C_{ps} e^{-\theta/\theta_p} d\theta \quad (IX-02)$$

ou:

$$\bar{C}_p = I_1 + I_2 \quad \dots \quad (IX-03)$$

onde:

$$I_1 = \int_0^b C_p(\theta) e^{-\theta/\theta_p} d\theta \quad \dots \quad (IX-03a)$$

$$I_2 = \int_0^{\infty} C_{ps} e^{-\theta/\theta_p} d\theta \quad \dots \quad (IX-3b)$$

A interpretação geométrica é:

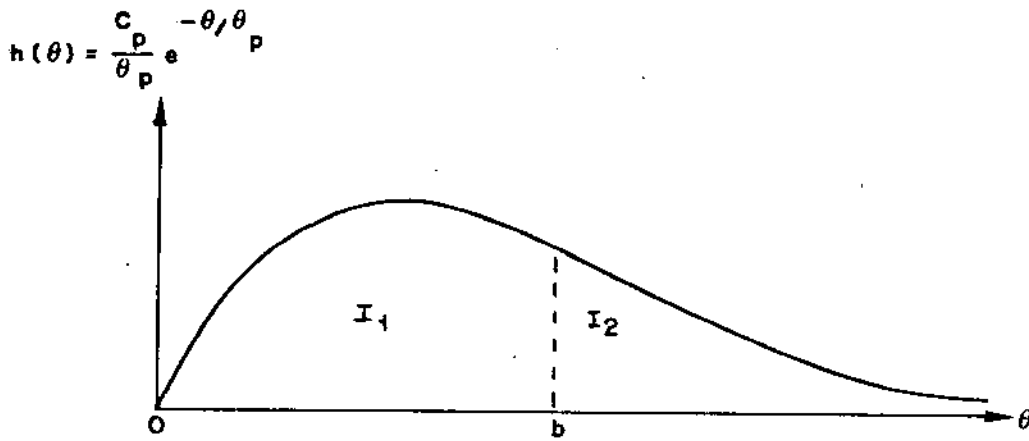


Fig. IX-03

FIG. IX-03: $\bar{C}_p = I_1 + I_2$

A integral I_1 pode ser calculada pela regra de Simpson, onde os pontos são fornecidos pelo método de Hamming:

$$\bar{C}_p = \frac{H}{3}(h_0 + 4h_1 + 2h_2 + \dots + 2h_{n-2} + 4h_{n-1} + h_n) \quad \dots \quad (\text{IX-04})$$

Esta regra é comprovada pela regra do trapézio:

$$\bar{C}_p = \frac{H}{2}(h_0 + 2h_1 + \dots + 2h_{n-1} + h_n) \quad \dots \quad (\text{IX-05})$$

A integral I_2 é calculada como se segue:

$$I_2 = \frac{C_{ps}}{\theta_p} \int_b^{\infty} e^{-\theta/\theta_p} = C_{ps} \left| e^{-\theta/\theta_p} \right|_b^{\infty} = C_{ps} e^{-b/\theta_p} \quad \dots \quad (\text{IX-06})$$

6. COMENTÁRIOS

Os métodos de Hamming e de Hermite já foram introduzidos por outros na solução do sistema de equações em relação à partícula. Ambos métodos são do tipo Predição-Correção; ambos precisam de pontos de partida, mas o procedimento de Witmann (59) indica o uso do método de Runge e Kuta com passo pequeno, de $H = 1 \times 10^{-6}$, como ponto de partida pelo mencionado método.

A fim de se obter soluções estáveis, é conveniente incrementar o valor da velocidade superficial do gás, o que provocará um incremento no coeficiente K_{pI} . Estas soluções estáveis no valor \bar{C}_p , estão ligadas à diminuição do passo H.

Os valores escolhidos para o \bar{C}_{pass} , são em geral seis:

0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 10.

Para cada valor do \bar{C}_{pass} , calcula-se \bar{C}_p , que é bastante próximo ao \bar{C}_{pass} . Os resultados obtidos foram colocados em gráficos.

$\bar{C}_p - \bar{C}_{pass} = f(\bar{C}_{pass})$ e os "zeros" desta função, são as soluções estáveis que serão analisadas na Parte X.

PARTE X

ANÁLISE DOS RESULTADOS

1. INTRODUÇÃO

Para os casos contemplados neste trabalho, como são: reator em operação não adiabática e adiabática, e para um grupo de condições onde serão especificados cinco parâmetros, como p , u_o , d_B , T_p^o e o resfriamento, serão interpretados por meio de gráficos de $(\bar{C}_p - \bar{C}_{pass})$ versus \bar{C}_{pass} ; as influências do diâmetro médio das bolhas; dos coeficientes de transferência de massa e de calor, entre a fase diluída e a emulsão; a influência da velocidade superficial do gás reagente; a influência do tempo de residência das partículas; do calor da reação; da temperatura de alimentação das partículas do catalizador, e do resfriamento do reator adiabático. Estas influências são em relação a uma reação irreversível de primeira ordem, que sem sido amplamente estudada em reatores de leito fluidizado, desde a década de 60. Nos comentários finais, são apresentadas as comparações entre os resultados obtidos pelo método aproximado e pelo método numérico da referência bibliográfica (59).

2. REATOR NÃO ADIABÁTICO

Para os casos apresentados, o valor tomado é $T_p^o = 2$, que representa o valor do $T_{p\text{crit}}^o$, que foi encontrado pelo método aproximado de referência.

2.1 Influência do diâmetro médio das bolhas

(Fig. X-01; 02; 03)

Quando o diâmetro médio das bolhas é incrementado, o \bar{C}_p também sofre um incremento, até um valor correspondente a $d_B = 10$ cm, para logo decrescer, mas a conversão decresce com o incremento do diâmetro médio das bolhas.

A variação do \bar{C}_p pode ser explicado pelo fato do incremento do diâmetro das bolhas, já que os coeficientes de transferência entre a fase diluída e a fase do gás intersticial deçrescem. Logo teremos concentrações mais baixas nas partículas, onde o reagente é consumido, e no gás intersticial do que na fase diluída, pois é a maior quantidade que circula na reator como gás reagente, o que resultará em uma baixa conversão, como se demonstra na Fig. X-03.

2.2. Influência dos coeficientes de transferência entre a fase diluída e o gás intersticial.

(Fig. X-02 e 03)

Em alguns modelos de reatores catalíticos de leito fluidizado, a resistência entre a fase diluída e a emulsão é ignorada. Logo, deveremos anular os coeficientes K_{ID} e H_{ID} , de forma arbitrária, se desejarmos fazer comparações entre os modelos e seus resultados. Mas, a fase diluída se faz presente na maioria dos reatores catalíticos de leito fluidizado para $u_o = 5u_{mf}$, e as bolhas apresentam um valor finito e variável para seu diâmetro médio.

Da Fig. X-02 teremos um valor mais baixo do que o da Fig. X-01, para \bar{C}_p . no caso em que K_{ID} e H_{ID} forem nulos, o diâmetro médio das bolhas não tem influência sobre eles, e quando seu valor for incrementado, o valor \bar{C}_p no estado estável também é incrementado.

A influência dos coeficientes de transferência é sentida pelo coeficiente "B", e dos coeficientes na fase diluída, como são A; K_{ID} ; H_{ID} ; P e Q, que se opõem na obtenção do valor máximo do \bar{C}_p .

A Fig. X-03 representa uma situação não realista, pois foi ignorada a influência dos coeficientes K_{ID} e H_{ID} para tamanhos de bolhas dentro dos limites reais, na maioria dos reatores catalíticos de leito fluidizado.

2.3. Influência da velocidade superficial do gás reagente

(Fig. X-04 e 05)

Este tipo de comportamento já foi obtido experimentalmente por Lewis e colab., e por Kramers e Westreterp. Trata-se da influência da velocidade superficial do gás reagente desde seu valor u_{mf} até um valor empregado na maioria dos reatores catalíticos de leito fluidizado, por exemplo, 30 cm/s, onde a conversão é seriamente afetada.

2.4. Influência do tempo de residência das partículas

(Fig. X-06 e 07)

Nos estudos realizados por Kunii e Levenspiel (3); Othmer (46); Zenz (52), indicam que o tempo de residência das partículas decresce em forma uniforme para valores baixos, por exemplo, 300 s. A influência do tempo de residência das partículas é comparada com os valores indicados nas Figs. X-06 e 07, o que é explicado através do incremento da taxa de reação, em relação à conversão do reagente A, e do arrasto para fora do reator da porção do reagente A sem converter pelas partículas sólidas do catalizador, como foi salientado na expressão IV-26 da Parte IV.

2.5. Influência do calor de reação

(Fig. X-08)

O dado utilizado na parte V representa um valor geral para o calor da reação exotérmica, mas em alguns casos, este valor é inferior ao valor de reação, em aproximadamente, 10 vezes, por exemplo, na oxidação do naftaleno, como foi medido por Kramers e Westerterp.

Nestes casos, a circulação do catalizador é usada como um agente de resfriamento. No caso apresentado na Fig. X-08, para $|\Delta H|$ entre 5 a 10 vezes, isto é, do valor $|\Delta H| = 1,8 \times 10^9 \text{ Jkgmol}^{-1}$ e com $T_p^0 = 1$, onde se obtém três estados estáveis: um com um valor muito baixo para o \bar{C}_p , mas com uma conversão muito alta. Quando o $|\Delta H|$ é cinco vezes o valor

normal, obtêm-se um estado estável.

3. REATOR ADIABÁTICO

Foram escolhidos dois valores do T_p^0 , muito próximos ao valor T_{pcrit}^0 , que foi obtido pelo método aproximado da parte

3.1. Influência da velocidade superficial do gás reagente para o caso de $(T_{p-1}^0) = 1,375$ (Fig. X-09 e 10)

Quando u_o é incrementado desde u_{mf} até 50 cms^{-1} , temos um estado estável para o \bar{C}_p na zona de elevada conversão, que decresce quando u_o se encontra em um valor ligeiramente superior a 15 cms^{-1} , e quando u_o for superior a 30 cms^{-1} , obteremos os outros dois valores estáveis, mas a baixa conversão.

3.2. Influência do diâmetro médio das bolhas para $(T_{p-1}^0) = 1,375$ (Fig. X-11 e 12)

O diâmetro médio das bolhas cresce no intervalo de 0,5 até 3 cm. Daí para frente, não se observa mudanças. São observados três estados estáveis, como no caso do reator não-

-adiabático. Quando o tamanho das bolhas ultrapassa os 25 cm, os estados estáveis médio e vaixo, deixam de existir.

3.3. Influência do tempo de residência para $(T_p^0)_{p-1} = 1,375$

(Fig. X-13 e 14)

Para uma circulação rápida, por exemplo, 120 s, o máximo valor do θ_p decresce para 400 sm e encontram-se três estados estáveis. Quando se tem baixa conversão, no caso do maior valor estável para \bar{C}_p , este aumenta uniformemente com a diminuição do θ_p .

3.4. Influência do T_p^0

(Fig. X-15)

Quando o decréscimo do T_p^0 é suave, entre 1,375 a 1,325, encontrando-se nas proximidades do $T_{p\text{crit}}^0$, o reator sai fora de controle, isto é, quando as partículas são introduzidas no reator com um $T_p^0 = 1,375$, o reator se encontra em seu estado estável mais baixo, porém, a uma lata conversão, e a diminuição do valor do T_p^0 , faz com que o reator passe a um estado estável mais alto, porém a baixa conversão.

3.5. Influência da velocidade superficial do gás reagente,

quando $(T_p^0)_2 = 1,325$

(Fig. X-16)

Quando u_0 é incrementado de 5 cms^{-1} até 30 cms^{-1} , en-
contra-se um valor estável para \bar{C}_p .

Quando se atinge o valor de 50 cms^{-1} , são observa-
dos dois estados estáveis, mas quando seu valor continua au-
mentando progressivamente, obtém-se o valor mais alto para o
 \bar{C}_p , mas a baixa conversão, ou seja, é o caso contrário quando
se tem $T_p^0 = 1,375$.

3.6. Influência do resfriamento

(Fig. X-17)

Ao se manter todos os parâmetros fixos, exceto H_w ,
o reator em regime adiabático apresenta três estados está-
veis para o \bar{C}_p , isto é: baixo, intermediário e alto. Quando
se resfria o reator, encontra-se um só estado estável para o
 \bar{C}_p ($\bar{C}_p \approx 1$).

4. COMENTÁRIOS

Os resultados obtidos pela integração numérica das
equações em relação às partículas, são apresentadas em duas

tabelas: X-01 e X-02. A interpretação dos resultados foram analisados nas páginas anteriores e nas Fig. X-01 a X-17.

Na influência dos coeficientes de transferência de massa (K_{ID}) e de calor (H_{ID}), entre a fase diluída e o gás intersticial, que foram representados pelas Fig. X-02 e 03 verificou-se na literatura que, apesar de constar com a fase diluída, os mecanismos que descrevem a transferência de massa e de calor, não são levados em consideração nas equações que descrevem seu comportamento.

Em outra forma: há uma minoria de modelos de leito fluidizado em que se ignora o mecanismo de transferência de massa e de calor entre a fase diluída e a fase densa (emulsão), o que equivale, em nosso trabalho, a anular, de forma arbitrária, os coeficientes adimensionais K_{ID} e H_{ID} , respectivamente. No nosso caso, porém, ele existe desde que u_0 seja igual a $5 u_{mf}$ ($u_0 = 5 u_{mf}$).

Como a concentração do gás reagente numa fase diluída é uma função da altura do leito, $C_D(Z) = 1, \forall Z$; a conversão total será menor que aquela conversão se a transferência for incluída. Isto é devido ao fato de que o diâmetro médio das bolhas foi incrementado, e se observa que deveremos obter o mesmo estado estável para \bar{C}_p e a conversão total será a mesma, quando se produz a transferência. Logo, ter-se-á uma diminuição nas quantidades transferidas, como é observado na Fig. X-02.e 03.

No caso em que K_{ID} e H_{ID} foram cancelados, o valor do \bar{C}_p do estado estável aumenta. Isto pode ser explicado

pelo fato de, durante o incremento no diâmetro médio das bolhas, o volume ocupado pela fase diluída diminui, como está representado nas equações (V-11) e (V-15), para um valor fixo da velocidade superficial do gás reagente. Por exemplo, ter-se-á maior quantidade de bolhas grandes, porém em menor proporção (aqui é quantidade), e a reação transversal da área ocupada pela fase diluída é diminuída e da emulsão é incrementada. Em vista da velocidade do gás intersticial ser considerada constante, $u_I = u_{mf}$, ter-se-á maior fluxo de gás até a emulsão, onde o diâmetro médio de bolhas aumenta e, portanto, leva a uma maior concentração \bar{C}_p . Isto é representado pelo coeficiente B.

Os resultados obtidos pelo método aproximado podem ser comparados com os obtidos por procedimentos numéricos. Sua apresentação é feita para ambos os casos: de um reator não-adiabático e de um reator adiabático, denominando-se método rigoroso ao método numérico.

a) reator não-adiabático, com $T_p^0 = 2$.

método rigoroso	$\bar{C}_p = 0,440$
método aproximado	$\bar{C}_p = 0,560$

Neste caso, o método aproximado não é preciso.

b) reator adiabático com $T_p^0 = 1,375$

$$p = 600 \text{ s}; u_o = 30 \text{ cm/s}; d_B = 3 \text{ cm}$$

		\bar{C}_p	
método rigoroso	0,070	0,595	0,935
método aproximado	0,070	0,582	0,943

Neste caso, o método aproximado é mais preciso. Isto vem do fato de usar uma melhor aproximação, onde se toma a temperatura média do gás reagente na partícula (\bar{T}_p), igual à temperatura do gás reagente no estado estável (T_{ps}).

$$(\bar{T}_p) \cong (T_{ps})$$

A aproximação feita no caso (b), prova que é melhor do que aquela usada no caso (a), qual seja, $T_p^0 = 2 > T_{ps}$.

A função idade não é, necessariamente, contínua, e sua verificação escapa ao alcance deste trabalho. Além do mais, têm-se variações simultâneas de $|\Delta H|$ e de ΔE , aumentando o grau de liberdade do sistema, tornando-se mais complexa a sua análise. No entanto, cabe-nos assinalar que as discontinuidades da função idade são:

- a) para $T_p^0 > 2$;
- b) $u_o \leq 5$ cm/s;
- c) $\theta_p \leq 30$ s
- d) para reações altamente exotérmicas, por exemplo, para $|\Delta H| > 3|\Delta H|$ inicial.

As soluções contínuas para o problema da função idade, e para prever ao menos três soluções estáveis, são aquelas onde a inclinação da tangente da curva θ (Fig.VII-02) no ponto de inflexão seja pequeno, isto é, mais negativo que a da linha Λ .

TABELA X-01: RESULTADOS DA INTEGRAÇÃO NUMÉRICA - CASO DE REFERÊNCIA: REATOR NÃO-ADIABÁTICO

$$\theta_p = 600 \text{ s}$$

$$u_o = 15 \text{ cm/s}$$

$$d_B = 3 \text{ cm}$$

$$T_p^o = 2$$

\bar{C}_{pass}	C_{ps}	T_{ps}	b	J_1	\bar{C}_p	$(\bar{C}_p - C_{pass}) 10^5$
0,0	0,000031719	1,40569360	0,004120	0,000000006	0,000031719	3,1719
0,2	0,200016803	1,39124481	0,030600	0,000303739	0,200014750	1,4750
0,4	0,400006353	1,37678944	0,032620	0,000647643	0,400002118	0,2118
0,6	0,599998716	1,3623993	0,033360	0,000993384	0,599992137	-0,7863
0,8	0,799992749	1,34786797	0,033550	0,001331732	0,799983619	-1,6381
1,0	0,999987683	1,33340468	0,033440	0,001658633	0,999975734	-2,4266

TABELA X-02: RESULTADOS DA INTEGRAÇÃO NUMÉRICA – CASO DO REATOR ADIABÁTICO

$$\theta_p = 600 \text{ s}$$

$$u_o = 30 \text{ cm/s}$$

$$d_B = 3 \text{ cm}$$

$$T_p^o = 1,375$$

\bar{C}_{pass}	C_{ps}	T_{ps}	b	I_1	\bar{C}_p	$(\bar{C}_p - C_{pass})10^5$
0,0	0,000027986	1,57395652	0,000028	0,000000000	0,000027986	2,7986
0,2	0,199984487	1,51248052	0,012076	0,000120691	0,199984464	-1,5536
0,4	0,399992103	1,45093528	0,010408	0,000208048	0,39992049	-0,7951
0,6	0,600000276	1,38938928	0,006164	0,000184808	0,600000192	0,0192
0,8	0,800001764	1,32785233	0,006602	0,000263925	0,800001652	0,1652
1,0	0,999998890	1,26632130	0,006102	0,000304913	0,999998750	-0,1250

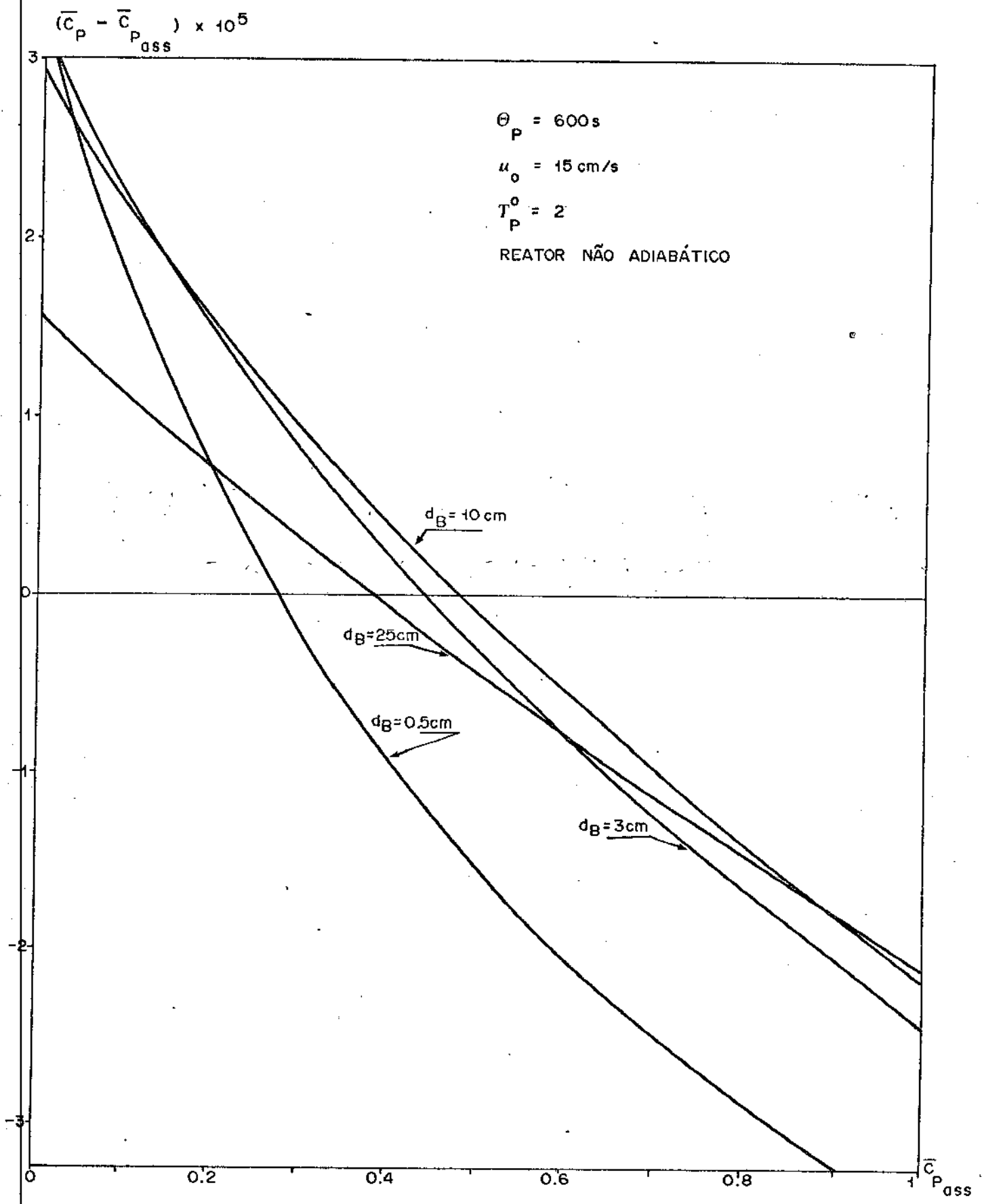


Fig. X - 01: INFLUÊNCIA DO "dB"

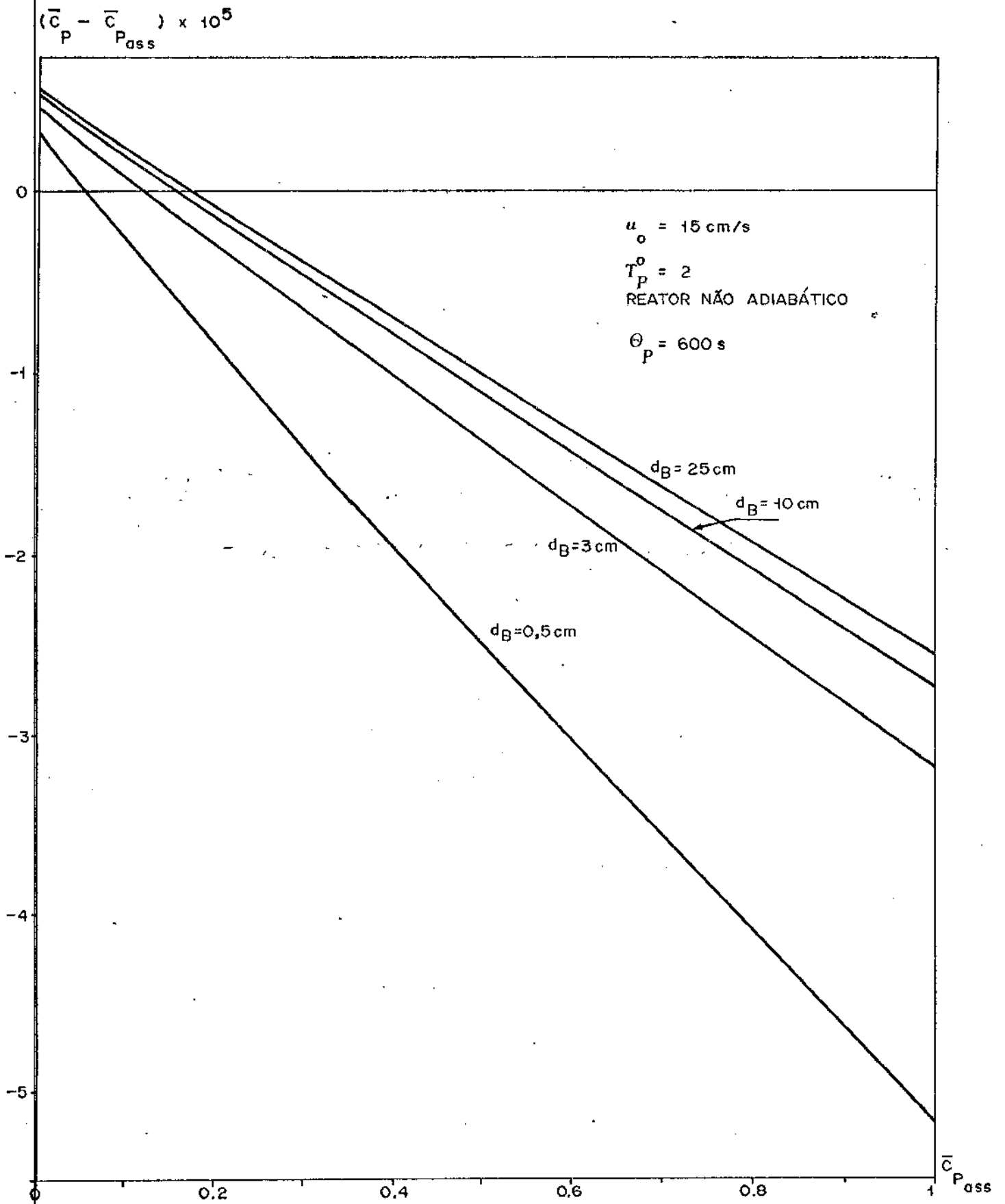
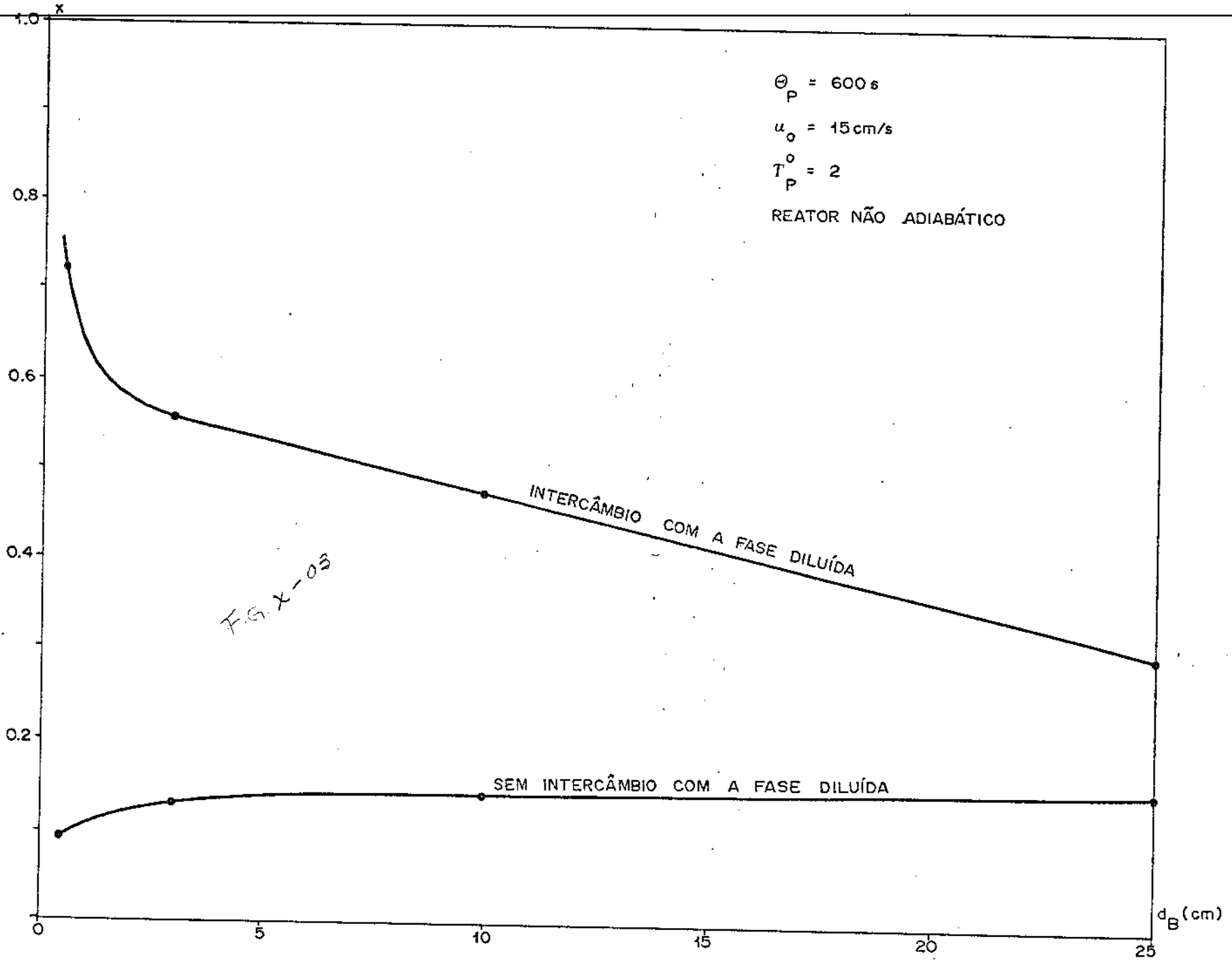


Fig. X-02 : INFLUÊNCIA DO "dB" SEM INTERCÂMBIO COM A FASE DILUÍDA

Fig. X-03: CONVERSÃO TOTAL



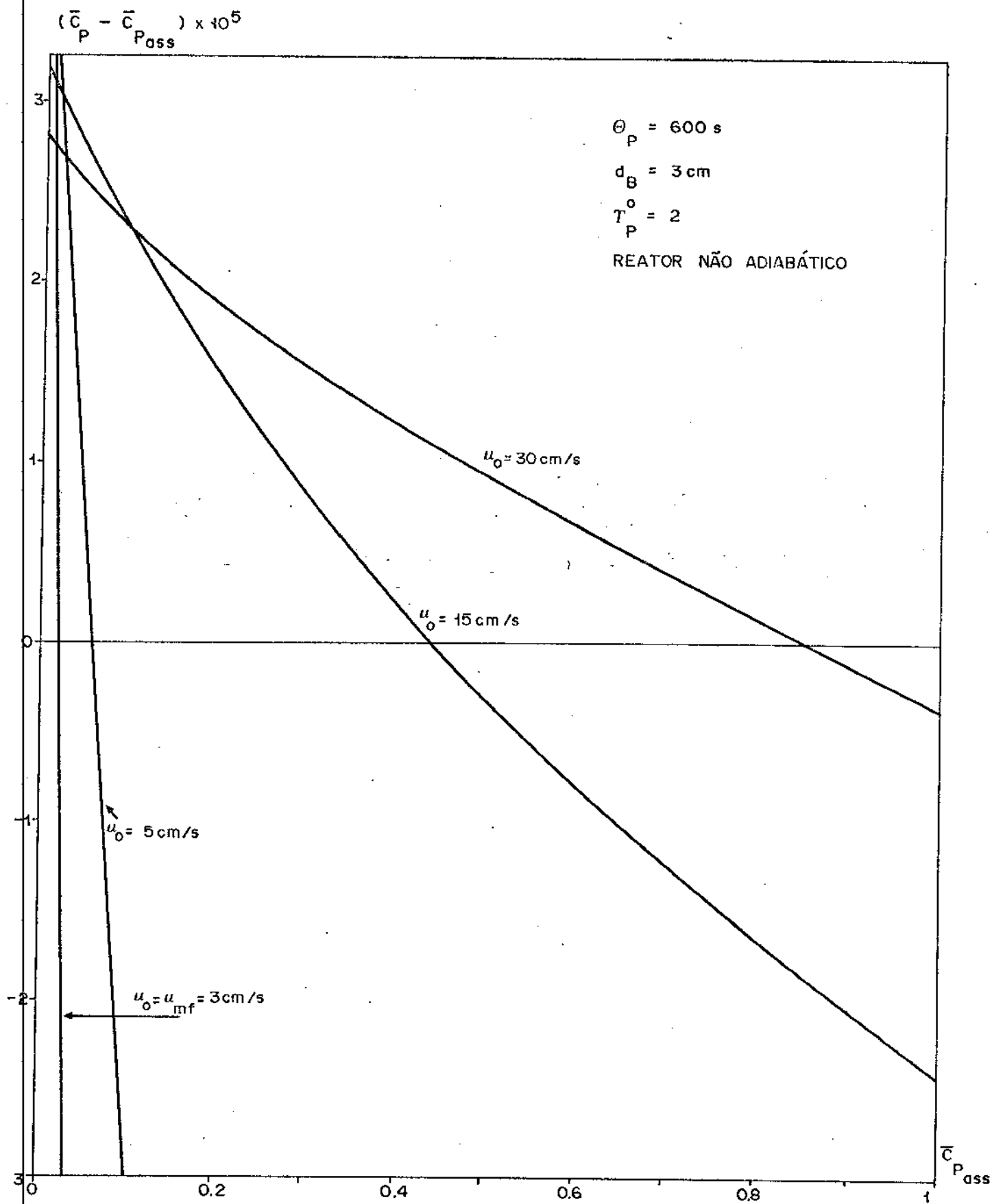


Fig. X-04: INFLUENCIA DO "u₀"

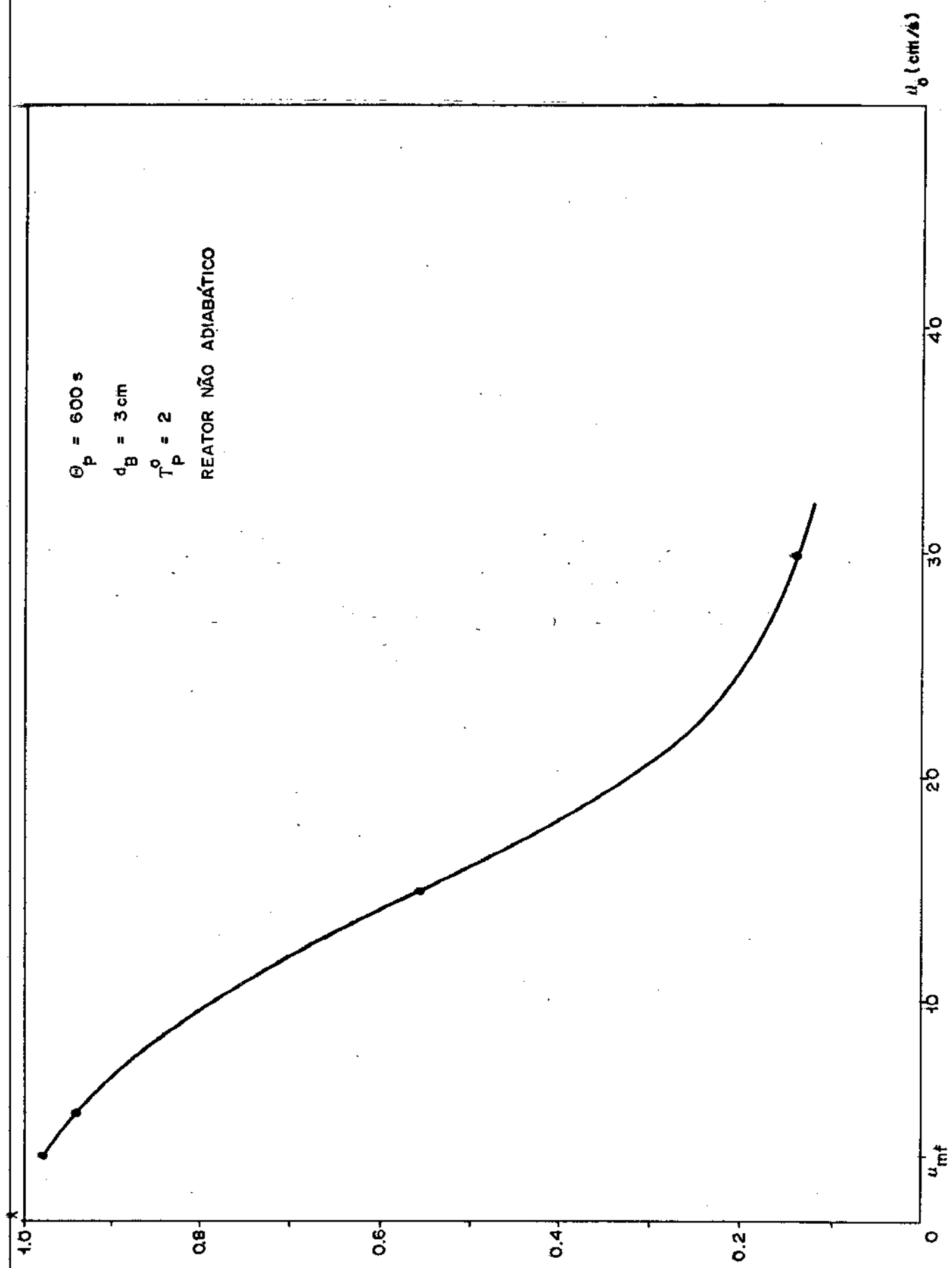


Fig.X-05: CONVERSÃO TOTAL

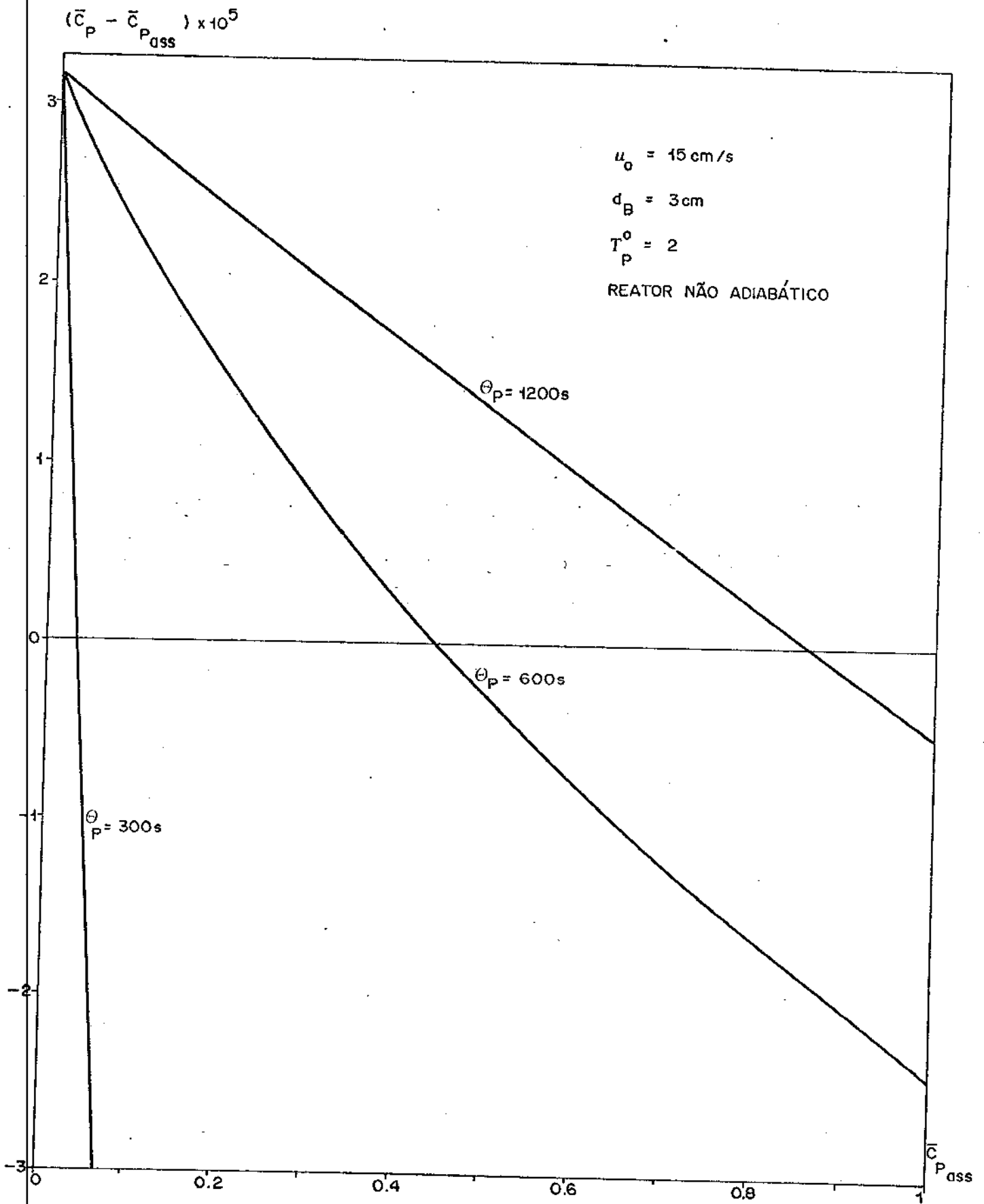


Fig. X-06 : INFLUÊNCIA DO " θ_P "

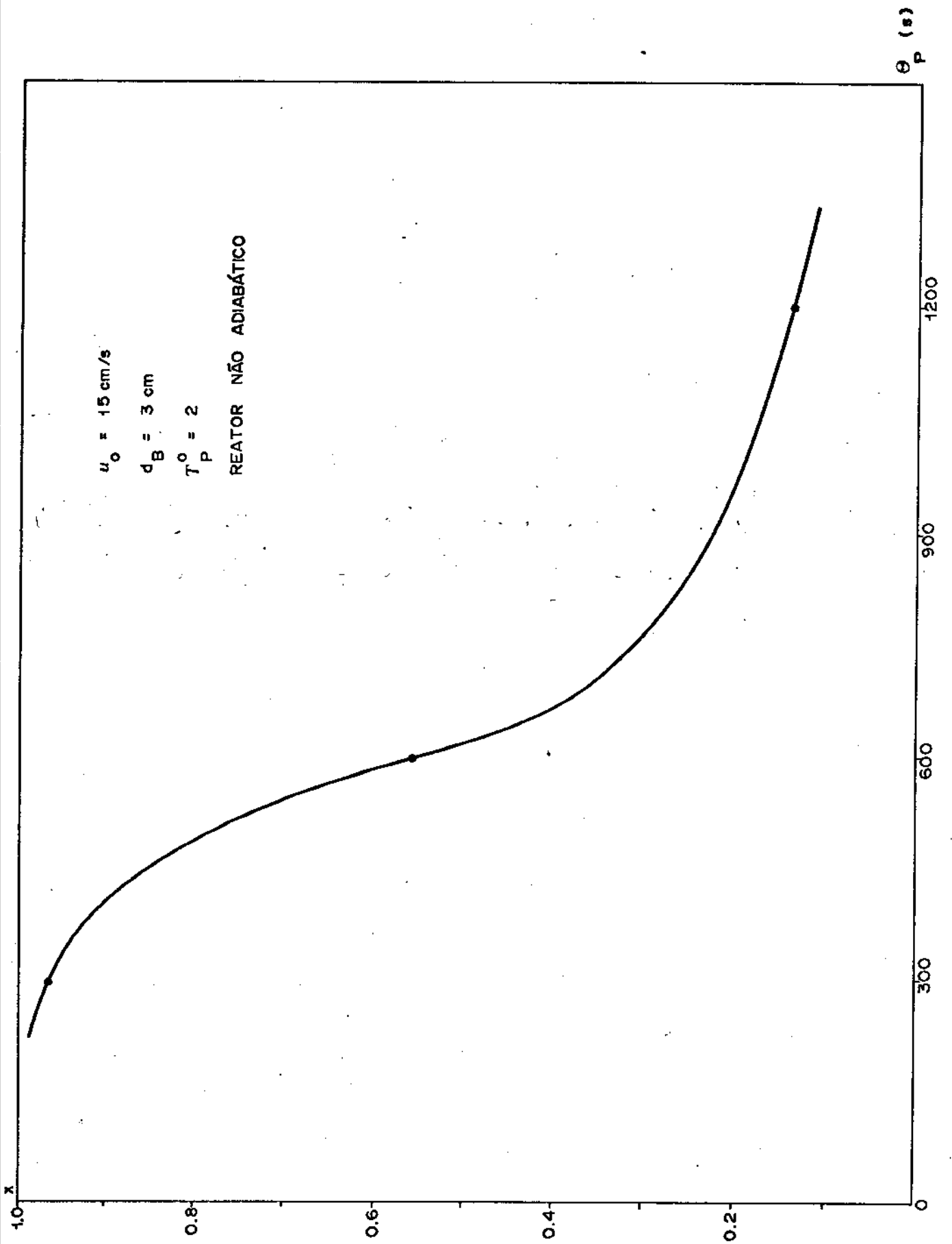


Fig. X-07: CONVERSÃO TOTAL

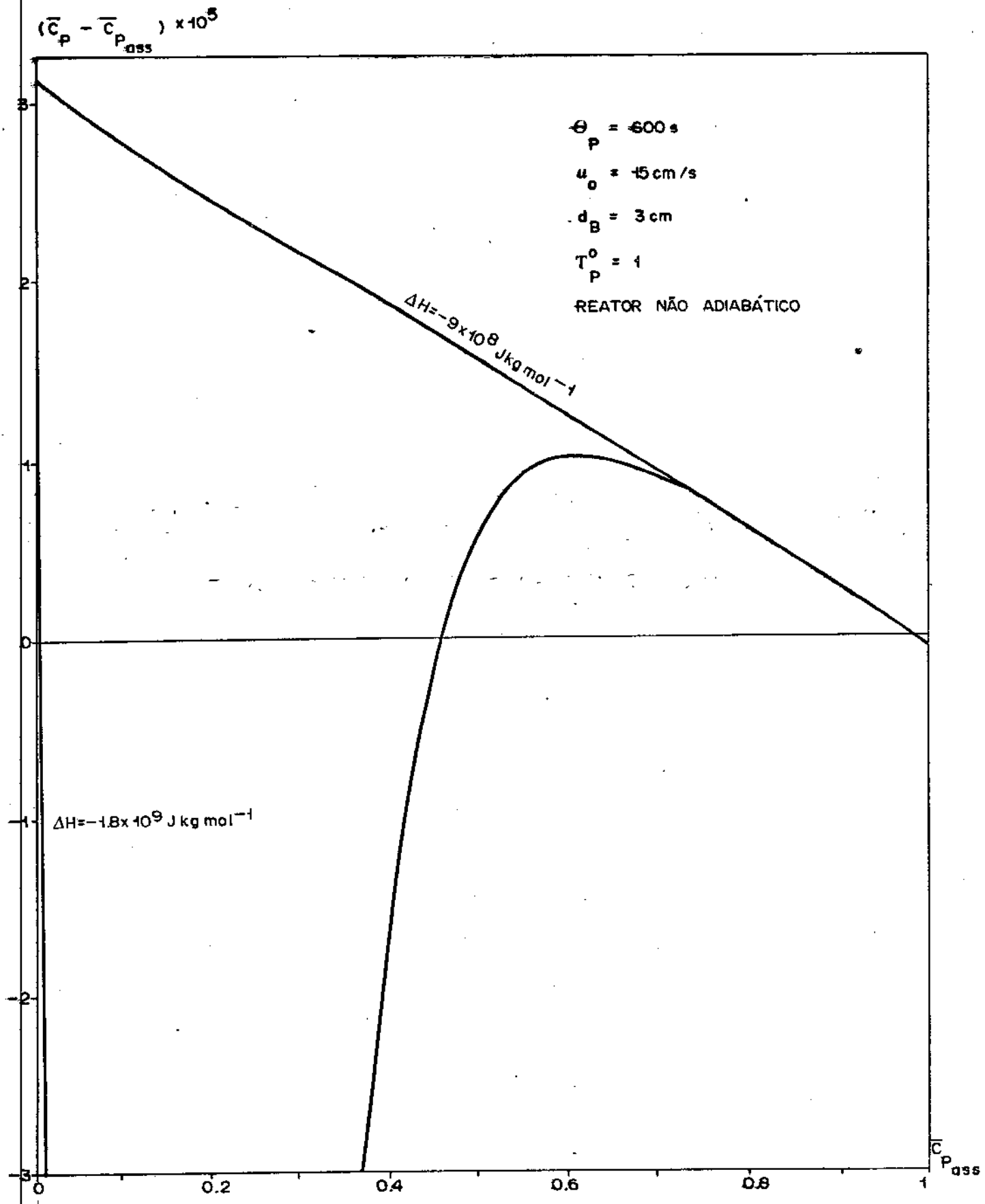


Fig.X-08: INFLUÊNCIA DO "ΔH"

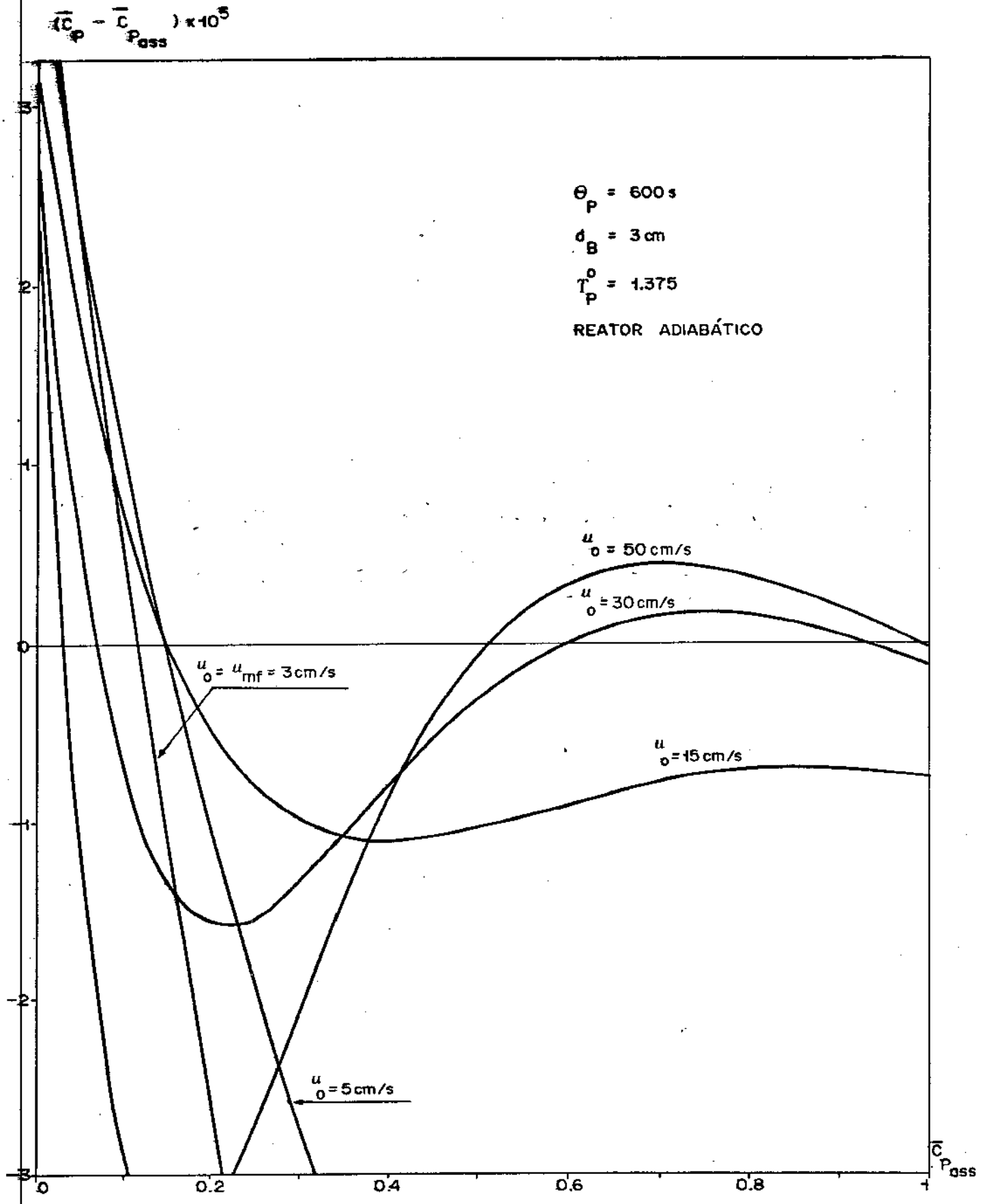


Fig.X-09: INFLUÊNCIA DO "u₀"

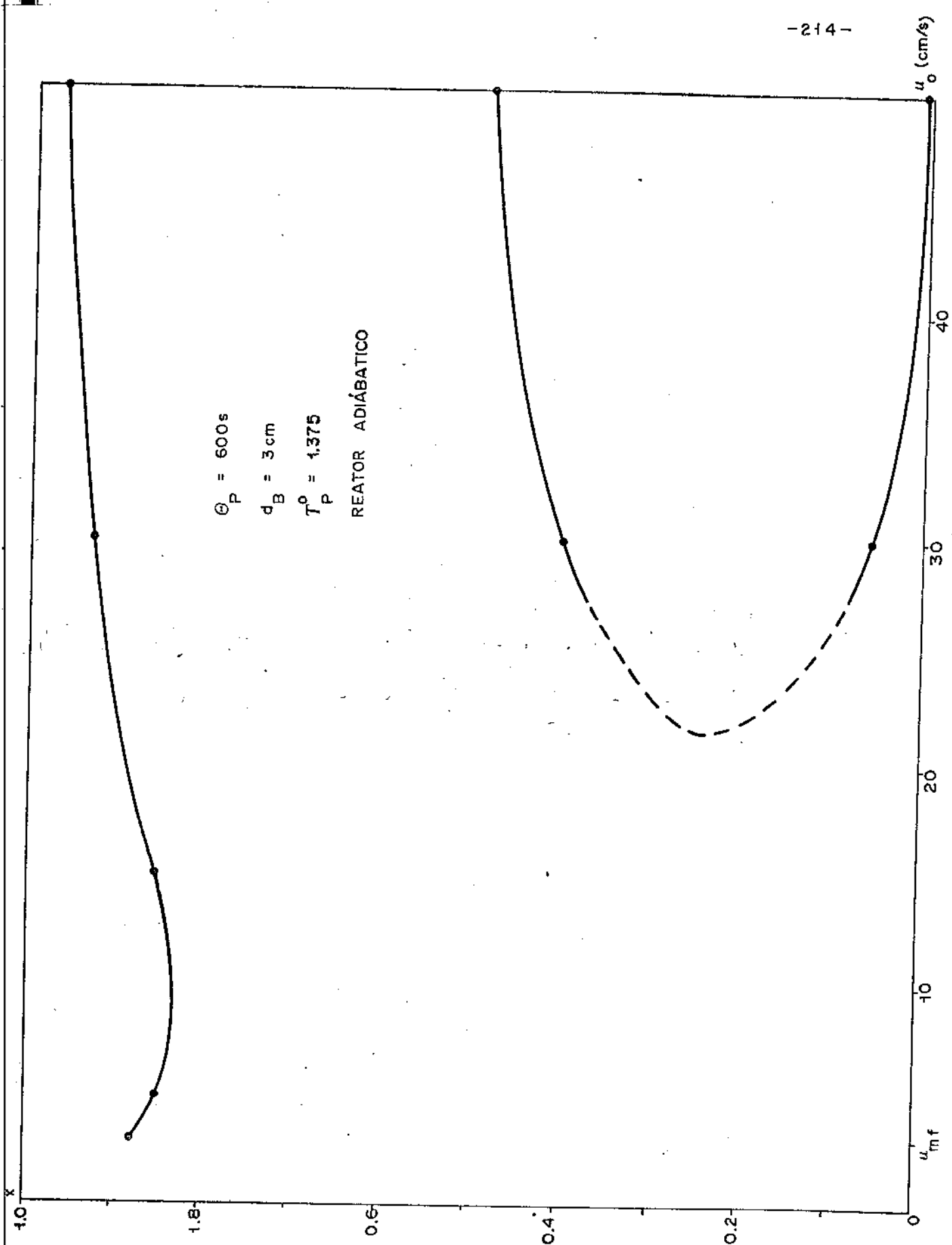


Fig.X-10 : CONVERSÃO TOTAL

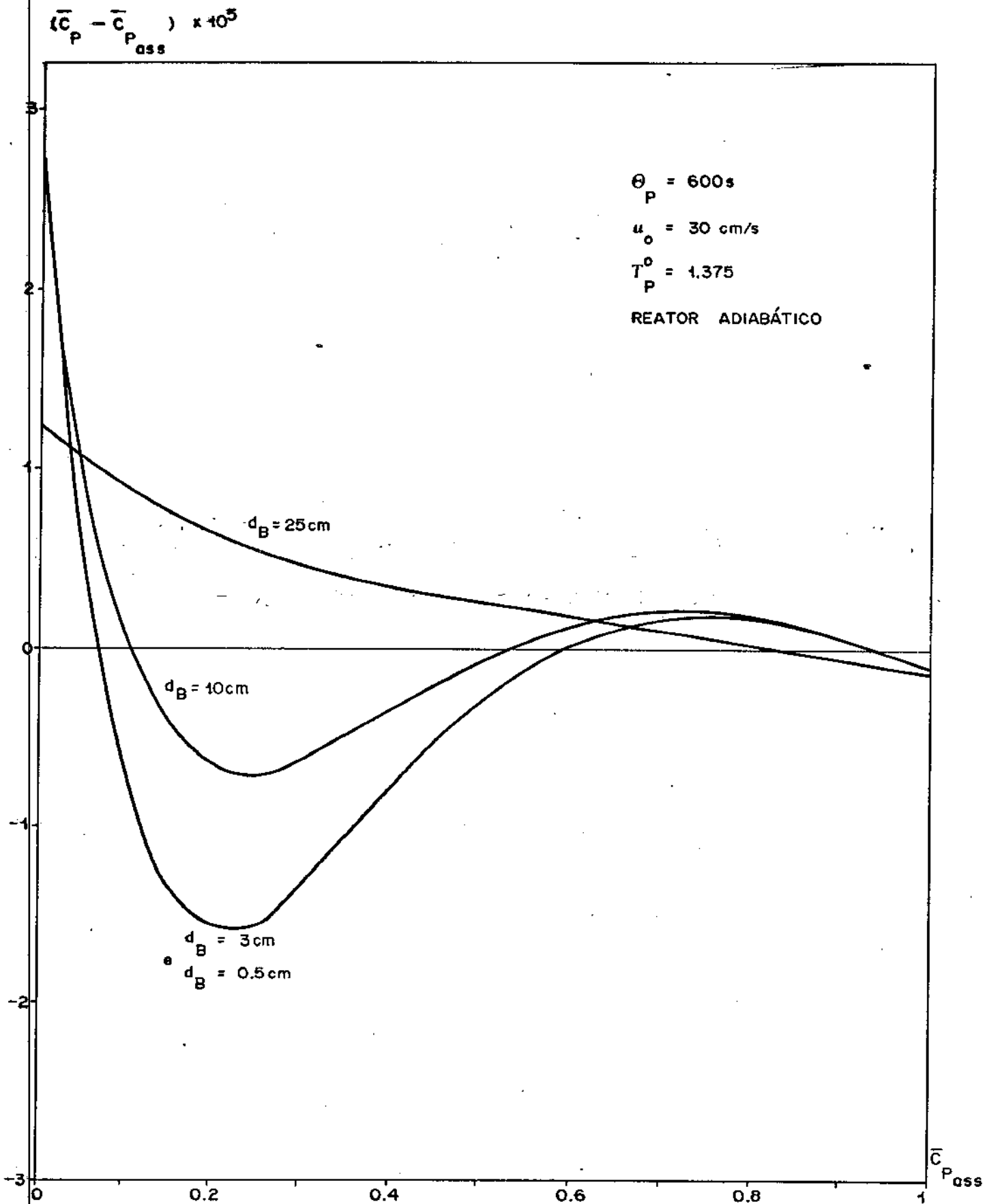


Fig.X-14: INFLUÊNCIA DO "dB"

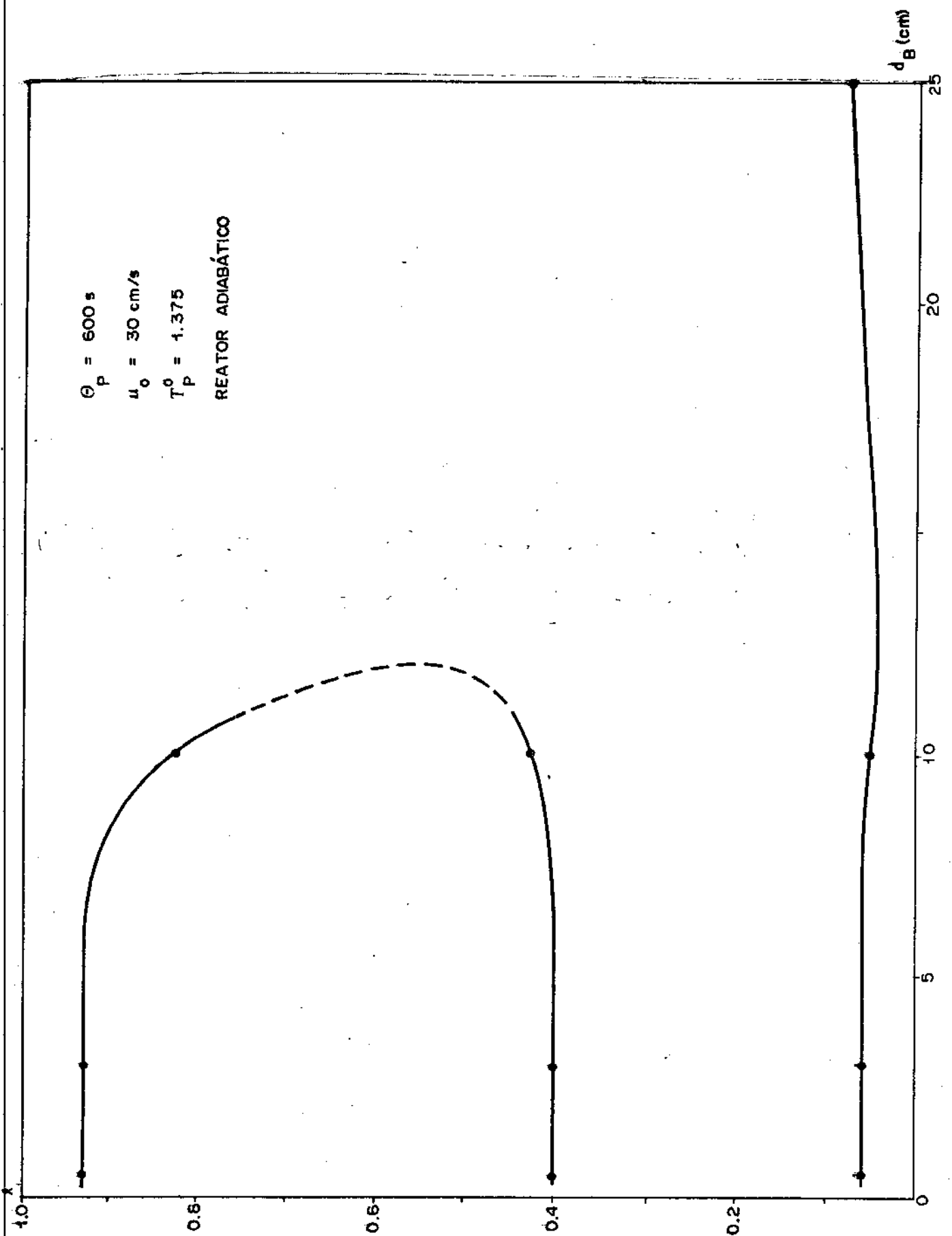


Fig. X-12 : CONVERSÃO TOTAL

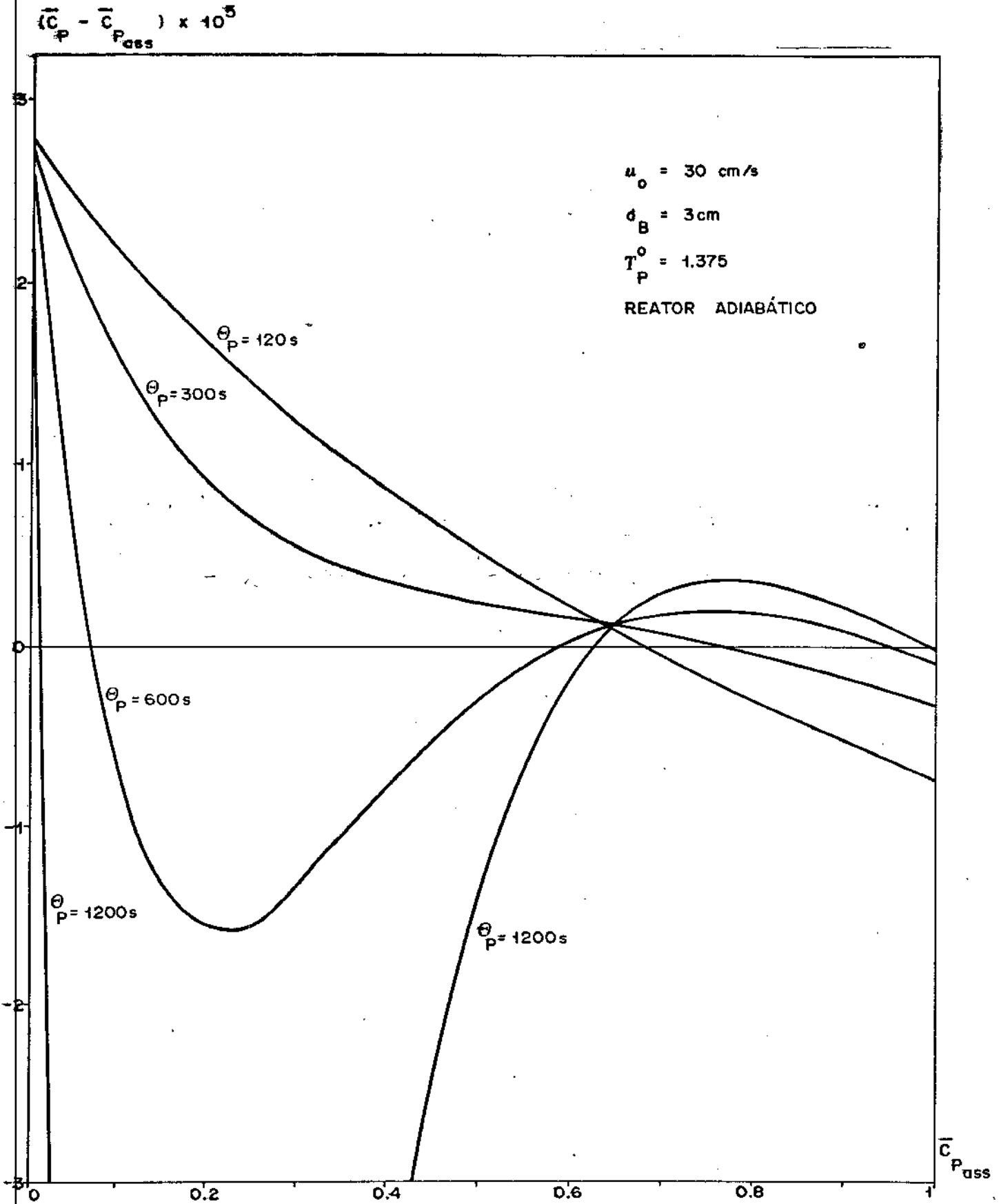


Fig. X-13 : INFLUÊNCIA DO " θ_P "

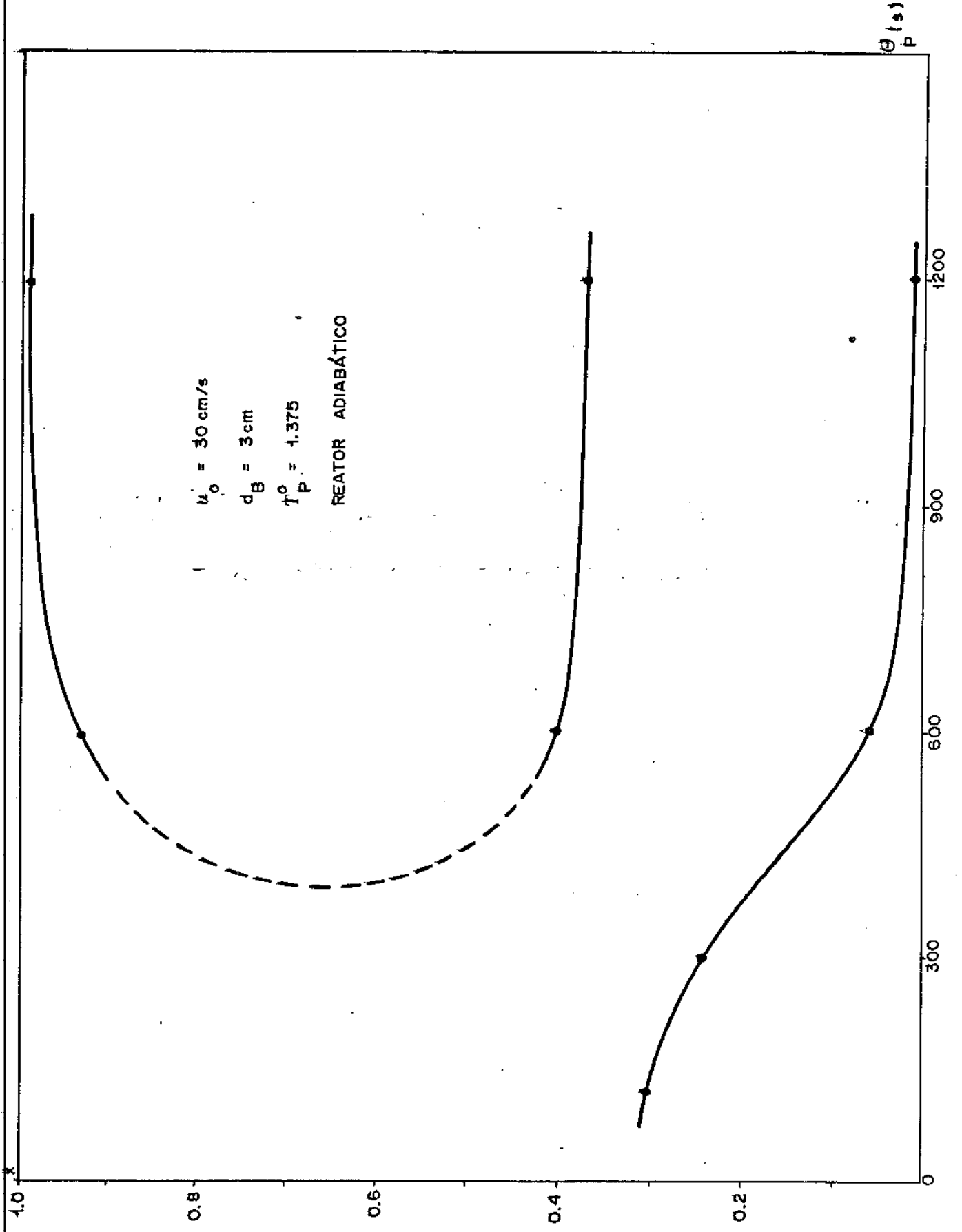


Fig. X-14 : CONVERSÃO TOTAL

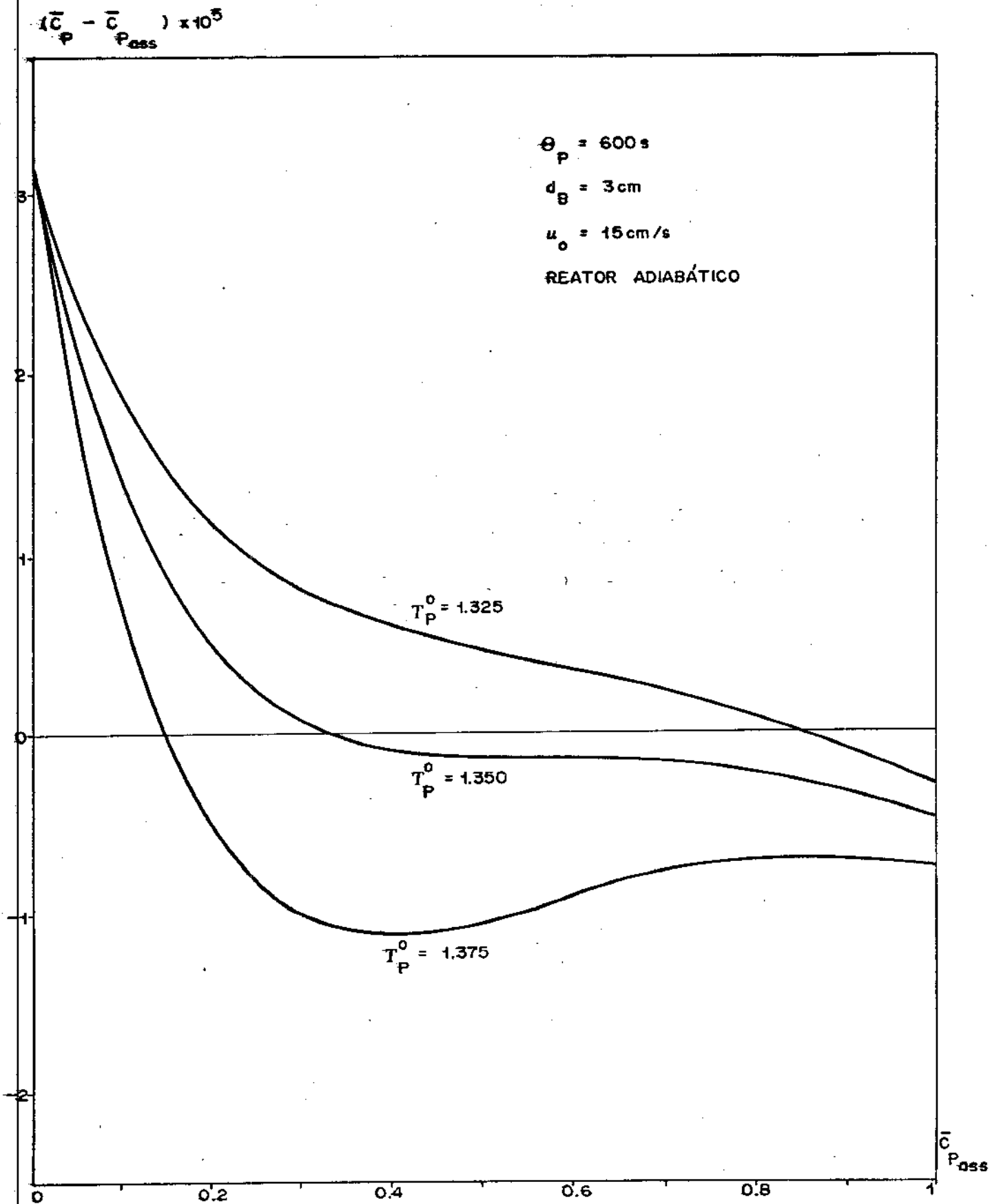


Fig. X-15 : INFLUÊNCIA DO " T_P^0 "

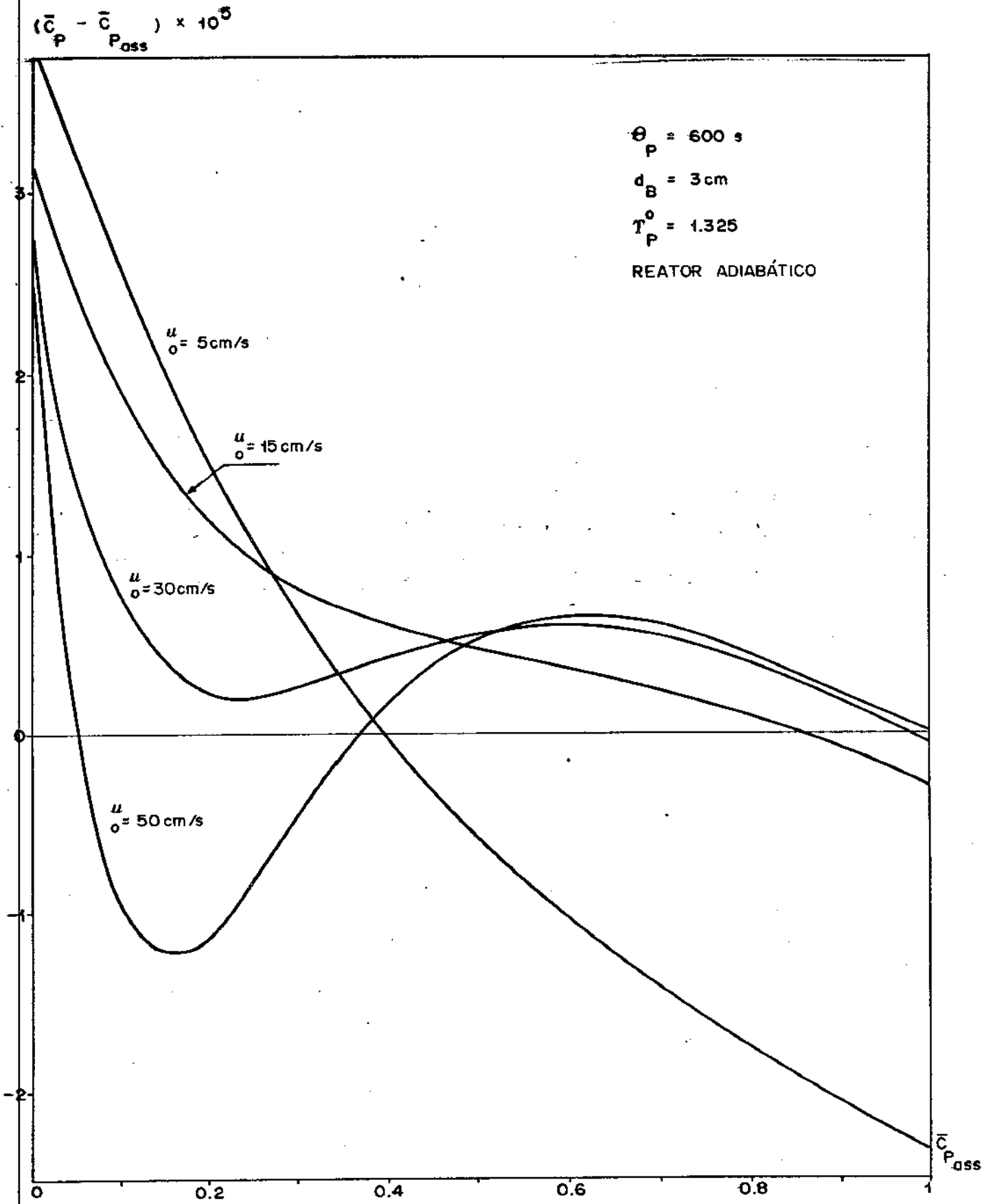


Fig. X-16 : INFLUÊNCIA DO "u₀"

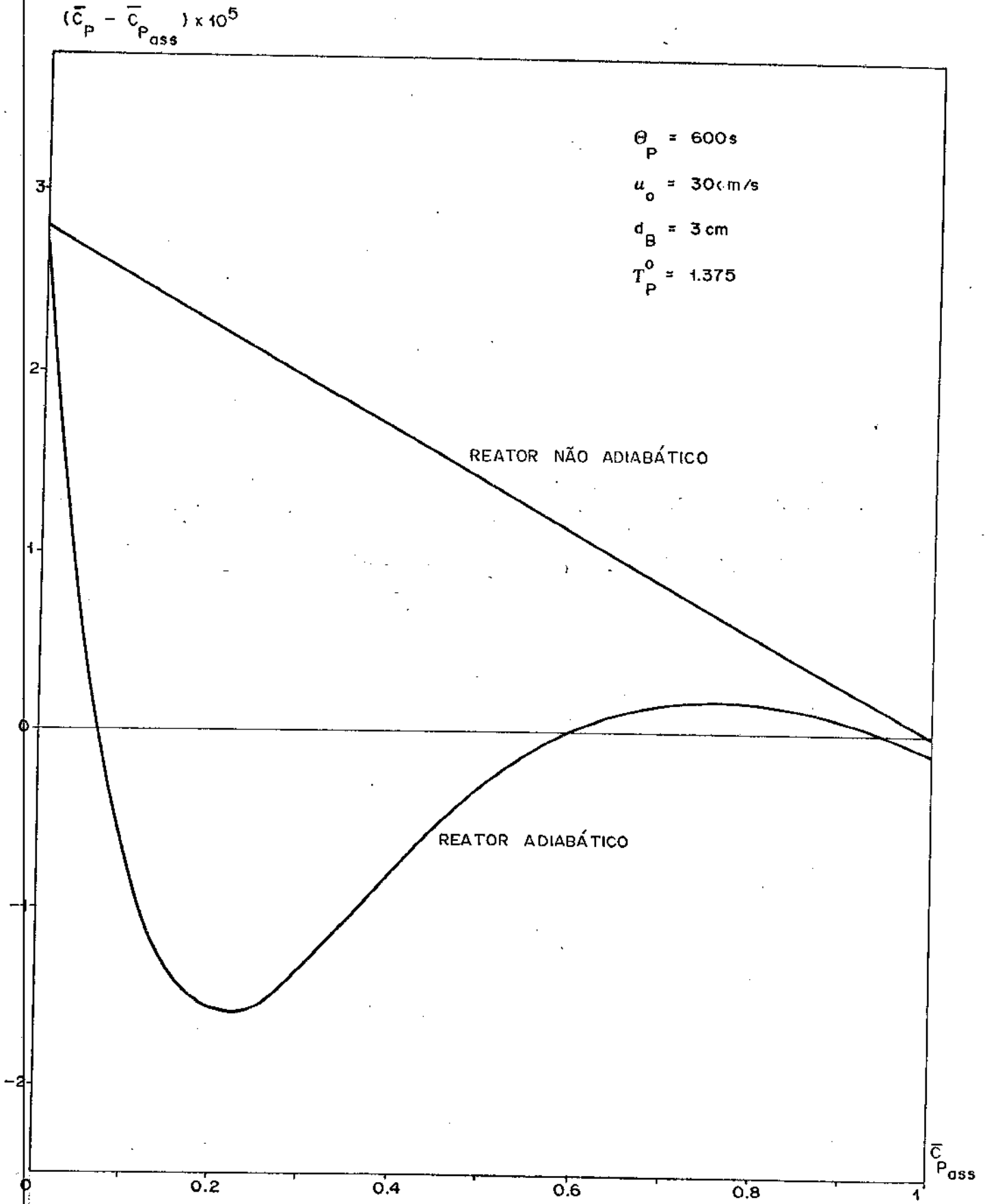


Fig.X-17: INFLUÊNCIA DO RESFRIAMENTO

PARTE XI

ANÁLISES E CONCLUSÕES

Sendo o objetivo da presente tese, o estudo de Reatores Catalíticos em Leito Fluidizado, iniciamos o trabalho pela análise dos diversos modelos indicados na literatura. Estes modelos foram descritos, comentados, comparados entre si e contra um modelo unidimensional. Verifica-se que existem algumas diferenças básicas, assim como algumas semelhanças.

As diferenças básicas serão apresentadas da seguinte forma:

a) circulação e distribuição do gás reagente entre as diferentes fases. Isto é um escoamento do gás reagente na forma de um fluxo empistonado (PFR) ou escoamento homogêneo, ou na forma de uma mistura perfeita (CSTR);

b) grau de mistura entre o gás reagente e as partículas sólidas;

c) tamanho e distribuição das bolhas do gás reagente;

d) teoria da penetração de Higbie (1935), ou sua versão modificada por Danckwerts em 1951, na descrição dos coeficientes individuais de transferência de massa nas interfaces. A teoria mais recente é a teoria do filme, anunciada por Noyes (1904) e modificada por Kramers e Westertep em 1963, para a descrição dos coeficientes de transferência de massa.

e) na descrição dos coeficientes de transferência de calor, não existe até a presente data, uma teoria para a qual se possa descrever essa transferência duma maneira generalizada como no caso (d).

As semelhanças apresentadas pelos modelos descritos na literatura são:

a) a fase densa ou da emulsão, possui a mesma quantidade de espaços vazios; como no caso da fluidização incipiente. A porosidade permanece constante na fase densa;

b) as bolhas se comportam como em líquidos ideais em ebulição.

Sem dúvida que dentre os modelos que descrevem as propriedades mecânicas e aparência física dos leitos borbulhantes, é o modelo de Kunii e Levenspiel (03). Este modelo, foi apresentado em 1968, e continua as idéias de: May (1959); Van Deemter (1961 e 1967) e Davidson e Harrison (1963). O modelo de Kunii e Levenspiel (03) se apresenta com uma descrição mais realista do leito fluidizado, pelo que este modelo foi utilizado na descrição matemática do reator catalítico, conjuntamente com outras correlações, como a correlação de Richardson e Szekely (55), que descreve a transferência de massa entre o gás intersticial e as partículas; a correlação de Richardson e Ayres (56), para a descrição da transferência de calor entre o gás intersticial e as partículas; a correlação de Wen e Leva (1959) para a descrição da transferência de calor entre o leito fluidizado e as paredes do reator.

A maior parte dos modelos propostos na literatura são isotérmicos. Com isto, elimina-se uma equação por fase relativa ao balanço térmico. Conseqüentemente, não satisfazem

as expectativas reais de aplicação do reator catalítico de leito fluidizado, como se discutiu neste trabalho de tese.

A necessidade de regenerar o catalizador, seja pela sua desagregação mecânica ou térmica, que, neste caso, a aplicabilidade deste tipo de reator encontra-se nas reações de alta exotermicidade, formam dois fatores que obrigam ao seu estudo. Neste trabalho, colocou-se numa forma analítica, pela introdução da função idade. Este importante fato foi introduzido na modelagem de reatores catalíticos de leito fluidizado por Yagi e Kunii (1961) e por Orcutt e colab. (35), a fim de representar o grau de mistura das partículas sólidas e sua influência na conversão da reação. Além desta primeira aplicação neste tipo de reatores, da função idade das partículas no reator, foram atribuídas outras aplicações cujos pioneiros foram: van Heerden (1951) e Bilous e Amundson (1955), sendo a idéia básica a seguinte: a temperatura e a concentração do gás reagente em cada partícula, são dependentes do tempo de permanência da partícula no reator, o que corresponde a função idade.

Estas idéias foram desenvolvidas a partir dos estudos dos sistemas homogêneos, sendo estendidos aos sistemas com reação heterogênea e estabelecendo paralelismo, como por exemplo, a estabilidade entre estes sistemas. Pode-se encarar pela não dependência linear entre a taxa constante da reação e a temperatura, ou com a concentração. Logo, a existência de perturbações devido à concentração ou na temperatura, também deverão ocorrer nos reatores catalíticos de leito fluidizado, onde se processa uma reação irreversível de alta

exotermicidade, e sua solução deverá encontrar-se pela resolução simultânea das equações resultantes dos balanços de massa e calor. Verifica-se que nos reatores não isotérmicos, existem também estados múltiplos estáveis e que há necessidade prática de sua determinação e estudar suas influências. Foi adotado o método de estabilidade assintótica, desenvolvido por Luss e Amundson (1968), no presente trabalho, mediante o conceito da estabilidade das trajetórias no plano da reação, obtendo-se as distribuições $C_p(\theta_p)$ e $T_p(\theta_p)$, pelo método analítico descrito no texto.

Em virtude dos resultados obtidos por este procedimento, serão resumidos como conclusões finais, na seguinte forma:

a) comprova-se a existência de estados múltiplos estáveis, para o reator em operação adiabática, na existência de uma reação e de alta exotermicidade;

b) os valores obtidos para a concentração média do reagente no reator, é satisfatória quando o reator se modela para uma operação exotérmica. No caso de um reator adiabático, a correspondência dos resultados obtidos entre o método analítico e o método numérico é satisfatória, devido ao fato de ter-se considerado a seguinte aproximação:

$$\bar{T}_p \approx \bar{T}_{ps}$$

c) no caso de um reator isotérmico, o incremento no diâmetro médio das bolhas, traz uma diminuição na conversão

da reação, de maneira que se obtém uma vantagem no controle do tamanho das bolhas. No caso adiabático, há três estados estáveis, e um incremento no diâmetro médio das bolhas pode causar a extinção da reação;

d) a influência da velocidade superficial do gás, no caso de um reator isotérmico, é negativa, pois seu incremento traz uma diminuição da conversão. Este fato foi publicado na literatura por Lewis e colab. (1959). Quando o reator é adiabático, há três estados estáveis;

e) a influência da temperatura com que se introduz o catalizador foi estudada por Luss e Amundson (1968), para reatores em batelada. No presente trabalho, verifica-se que a influência desta temperatura no reator adiabático com um determinado intervalo pode fazer com que haja transição repentina de um estado estável a outro;

f) o tempo médio de residência das partículas influencia no reator da seguinte maneira: quando o reator é isotérmico, uma diminuição no seu valor ocasiona um aumento na conversão. No caso adiabático, existem três estados estáveis, sendo que uma diminuição no seu valor abaixo do tempo de referência, traz uma possível extinção da reação;

g) as considerações futuras, que aqui foram introduzidas a fim de simplificar a resolução das equações em relação às partículas, são de que as distribuições das concentrações e da temperatura na fase do gás intersticial, sejam lineares, o que está de acordo na hipótese assumida de as partículas se encontrarem uniforme e completamente misturadas, e

justifica a aproximação feita no caso do reator adiabático: a temperatura das partículas na fase do gás intersticial é aproximadamente igual à sua temperatura média.

PARTE XII

SUGESTÕES

Em relação à parte anterior, Análise e Conclusões, observa-se que na descrição do leito fluidizado nos sistemas gás-sólidos, as bolhas na injeção do gás reagente, e as partículas sólidas, são os responsáveis diretos na conversão da reação, e que se tem intensificado os estudos da participação das partículas na conversão.

Surge, assim, uma primeira sugestão, qual seja, de que se intensifiquem os estudos nestes três fatores. Concretamente, neste sentido, o presente trabalho apresenta quatro sugestões para se melhorar a descrição mecânica do leito fluidizado. São elas:

a) uma análise mais complexa em relação às interações entre o fluxo difusivo e o fluxo cruzado;

b) uma melhor descrição da circulação do gás reagente na região da nuvem, sem recorrer à hipótese clássica de que o gás reagente na emulsão encontra-se perfeitamente misturado;

c) comprovar, no caso das reações rápidas, se a aproximação $(\frac{\epsilon_{mf}}{1 + \epsilon_{mf}}) = 1$, é procedente;

d) considerar os efeitos das interações entre as bolhas, ou seja, proceder uma descrição do fenômeno de coalescência das bolhas. Por exemplo, propor um modelo da coalescência das bolhas como o modelo de Pereira e colab., descrito na Parte III.

Outra sugestão é a introdução da desativação do catalizador, quer seja por envenenamento, ou por fatores mecânicos, como por exemplo, o atrito. A pesquisa destes fatores deve ser incrementada, conforme os estudos efetuados por Tigrel e Pyle em 1970, em reatores similares ao apresentado no presente trabalho.

Com relação ao tipo de reação, isto é, com relação às reações reversíveis simples, como $A \rightleftharpoons B$, pode ser estudado neste tipo de reator, bem como a aplicação do método aproximado no plano da função idade. No caso das reações irreversíveis consecutivas, como $A \rightarrow B \rightarrow C$, onde as taxas serão representadas como:

$$r_1^A = C_p^A \exp \left(M_1 - \frac{N_1}{T_p} \right)$$

$$r_2^B = C_p^B \exp \left(M_2 - \frac{N_2}{T_p} \right)$$

e utilizando o mesmo modelos, porém, com um incremento no número de equações para descrever o comportamento da espécie B nas fases do reator.

A transformação das equações no modelo apresentado neste trabalho, para uma circulação PFR, a fim de verificar se os dois modelos de circulação do gás entre as fases dariam resultados semelhantes, e para qual faixa na variação do diâmetro das bolhas e da velocidade superficial do gás se encontram, para que os dois modelos reproduzam conversões similares.

O modelo apresentado pelas equações da Parte IV, pode ser discretizado através de um modelo matemático de elementos finitos, Pode-se discretizar as coordenadas (T, C, Z) chegando-se a uma solução final discretizada por um sistema de equações algébricas conforme a referência (60) da bibliografia citada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS CITADAS

1. A.E.J. DUPUIT, Etudes Theoretiques et Pratiques sur le Movement des Eaux, Paris (1863).
2. M. SITTING, Chemical Engineering (1953).
3. D. KUNII e LEVENSPIEL, "Fluidization Engineering", John Wiley (1969).
4. R.H. WILHEM e M. KWAUK, Chem. Eng. Prog., 44(1948).
5. T.E. CORRIGAN e W.C. MILLS, Chem. Eng. (1956).
6. J.F. FRANTZ, Chem. Eng. (1962).
7. J. THOMAS e W. THOMAS, "Introduction to Principles of Heterogenous Catalysis", Academic Press (1967).
8. J.R. KITERELL, "Advance in Chemical Engineering" vol.8, Academic Press (1970).
9. M.G. SILINKO, British Chemical Engineering, May, vol.6, nº 4/5 (1971).
10. W.L. LUYBER, "Process Modelling Simulation and Control for Chemical Engineering", Mac Graw-Hill (1974).
11. C.Y. WEN e L.T. FAN, "Models for Flow Systems and Chemical Reactors", Marcel Dekker (1975).

12. PERRY e CHILTON (ed), "Chemical Engineering Handbook" Mac Graw-Hill, 5ª edição.
13. M.M. DENN, "Stability of Reaction and Transport Process" Prentice Hall (1975).
14. J.J. CARBERY, "Chemical and Catalytic Reaction Engineering" Mac Graw-Hill (1976).
15. L.LAPIDUS e N.R. AMUNDSON (ed), "Chemical Reactor Theory, a Review", Prentice Hall (1977).
16. G.F. FROMENT e K.B. Bischoff, "Chemical Reactor Analysis and Design" John Wiley (1979).
17. Ch. HOLLAND e R.G. ANTONY, "Fundamentals of Chemical Reaction Engineering", Prentice Hall (1979).
18. D. LEVENSPIEL, "Chemical Reaction Engineering", Nice (1980).
19. H. VAN KANDEGHEM, "Chemical Reaction Engineering", Nice (1980).
20. D. THOENS, "Chemical Engineering", Nice (1980).
21. J.B. BUTT, "Reaction Kinetic and Reactor Design" Prentice Hall (1980).
22. J.J. VAN DEEMTER, Chem. Eng. Sci. vol 37 nº5 (1982).

23. W.G. MAY, Chem. Eng. Progr. 55, 49-56(1959).
24. O.A. HOUGEN, Chem. Eng. Progr., Monograph series, n° 1, vol. 47(1951).
25. J.F. DAVIDSON e D. HARRISON, "Fluidized Solids" Cambridge Univ. Press (1963).
26. P.N. ROWE e B.A. PARTRIDGE, Trans. Inst. Chem. Eng., 431, 157 (1965).
27. P.H. CALDERBANK e F.D. TOOR, cap. 8, "Fluidization", J.F. DAVIDSON e D. HARRISON (ed), Academic Press (1971).
28. P.N. ROWE, Proc. 5th Europ., 2nd Int. Symp. Chemical Reactor Engineering, A9-1, Amsterdam (1972).
29. D.I. PYLE, Advances Chem, Series, 109 p-106 (1972).
30. H. ANGELINO, J.P. COURDERC, H. GIBERT e C. LAGUERIE, "La Fluidisation et ses Appkications", Toulouse, (1973).
31. C. CHAVARIER e J. GRACE, Ind. Eng. Fundam. vol. 14, n° 2 (1975).
32. O.E. POTTER, Catal. Rev. Sci. Eng., 17(2), 155-202(1978).
33. R.D. TOOMEY e F. JOHNSTONE, Chemical Engineering Progress, May (1952).

34. C.Y. SHEN e H.F. JOHNSTONE, A.I.Ch.E. Journal, vol. 1, nº 3 (1955).
35. J.C. ORCUTT e colab. Chemical Engineering progress Symposium Series, nº 38, vol. 58 (1962).
36. B.A. PARTRIDGE e P.N. ROWE, Trans. Inst. Chem. Eng. 44, T335(1966).
37. F. DE MARIA e J.E. LONGFIELD, Chemical Engineering Progress Symposium Series, nº 38, vol. 58 (1962).
38. R.M. DAVIES e G.I. TAYLOR, Proc. Roy. Soc., A200, 375 (1950).
39. R. HIGBIE, Trans. Inst. Chem. Eng., 31, 365(1935).
40. J. PEREIRA, K. CHANDRANDRASEKHARAN e P.H. CALDERBANK, Chem. Eng. Sci., vol. 36, 239-242 (1981).
41. J. WERTHER, Procedente do 2º Congresso de Fluidização, Cambridge (1978).
42. J. WERTHER, Chem. Eng. Sci., vol. 35, 372-379(1980).
43. J. WERTHER, Inst. Chem. Eng., vol. 20, nº4(1980)/vol.21 nº4 (1981).
44. CLAUDE CHAVARIE e J.R. GRACE, Ind. Eng. Chem. Fundam. vol. 14, nº2, p-75-91(1975).

45. G.K. STEPHENS e colab., Power Techn., 1, 57(1967).
46. D.F. OTHMER, "Fluidization" Reinhold, N.Y. (1956).
47. J.D. MURRAY, J. Fluid Mech., 21, 465(1965).
48. S. EL NASHAIE e Y.G. YATES, Chem. Eng. Sci., 28, 515
(1973).
49. D. LUSS e N.R. AMUNDSON, A.I.Ch.E. Journal, vol. 14,
p. 253(1968).
50. W.B. HATFIELD e N.R. AMUNDSON, A.I.Ch.E. Symp. Ser. 67,
118, 54(1971).
51. S. YAGI e D. KUNII, Chem. Eng. Sci., 16, p.364(1961).
52. F.A. ZENZ e D.I. OTHMER, "Fluidization and Fluid-Parti-
cles Systems", Reinhold, N.Y.(1960).
53. J.E. ELLIS e colab., Trans. Inst. Chem. Eng. Symp. Se-
ries H-30(1968).
54. D. GELDART, Chem. Ind., 13, 41(1968), idem Power Techn.
7, 65(1973).
55. J.F. RICHARDSON e J. SZEKELY, Trans. Inst. Chem. Eng.,
vol. 39, p.212(1961).
56. J.F. RICHARDSON e P. AYERS, Trans. Inst. Chem. Eng.,
vol. 37, p.314(1959).

57. W.B. HATFIELD, PhD Thesis, Minnesota(1970).
58. N.R. AMUNDSON, "Mathematical Methods in Chemical Engineering. matrixes and their Applications", Prentice Hall(1966).
59. C.V. WITMANN, Tese de Mestrado, Universidade de Minnesota (1971).
60. SEGERLIND, LARRY J. "Finite Elemets", John Wiley (1975).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS CONSULTADAS E NÃO CITADAS

1. R. ARIES e N.R. AMUNDSON, Chem. Eng. Progr., 53, 227 (1957)
idem, Chem. Eng. Sci., 7, 121 (1958).
2. M. LEVA, "Fluidization", Mac Graw-Hill (1959).
3. L. MASSIMILLA e JOHNSTONE, Chem. Eng. Sci., vol. 16, p-105-112(1961).
4. W. VOLK e colab., Chem. Eng. Progr., vol. 58, nº3(1962).
5. D.J. NICKLIN, Chem. Eng. Sci., vol. 17, p.693-702(1962).
6. R. JACKSON, Trans. Inst. chem. Eng., vol. 41, Parte I e II (1963).
7. R.A. SCHINITZ e N.R. AMUNDSON, Chem. Eng. Sci., vol. 18, p.265-289 (1963).
8. Ch.N. SATTERFIELD e Th.K. SHERWOOD, "The role of diffusion in catalysis" Addison-Wesley (1963).
9. J.D. MURRAY, Fluid Mech., vol. 21 e 22 (1965).
10. A. RALSTON, "A First Course in numerical Analysis", Mac Graw-Hill (1965).

11. DAVIES e JAMES, "Non linear differential equations", Addison-Wesley (1966).
12. BAERNS, I.E.C., Fundamentals, vol. 15, 4 (1966).
13. R. JACKSON e ANDERSON, I.E.C. Fundamentals, vol. 16, 4 (1967).
14. D.M. HIMMELBLAU e K.B. BISCHOFF, "Process Analysis and Simulation Deterministic Systems", John Wiley, (1967).
15. J.F. DAVIDSON e D. HARRISON (ed), "Fluidization" Academic Press (1971).
16. HATFIELD e AMUNDSON, A.I.Ch. E. Symps. Ser., 67, 118, 54(1971).
17. G.P. CHEREPANOV, I.E.C. Fundamentals, vol.11, 1(1972).
18. T.W. RUSSEL e M.M. Denn, "Introduction to Chemical Engineering Analysis", John Wiley (1972).
19. SAID SALAH ELDIN HAMIDE ELNASHAIE, tese PhD, Edinburgh, (1973).
20. JOHN C. SLATERY, "Fundamental approach to mass transfer in porous media." Department of Chemical Engineering. Northwestern University Evanston (1974)

21. YARON, Cell Model Approach to transport phenomena in Porous Media." Department of Fluid, Western Reserve University, Cleveland (1974).
22. F.M. BREA e colab., Chem. Eng. Sci, 31(1976).
23. H.F. RASE, "Chemical Reactor Design for Process Plants" vol. I, John Wiley (1977).
24. P.N. ROWE e colab., Chem. Eng. Sci., 33(1978).
25. C.J. PEREIRA e colab., A.I.Ch.E.J., 25, 1036(1979)
26. A. DROSKAR e S.A. STERN, A.I.Ch.E.J., vol. 25 (1979).
27. J.R. GRACE e J.M. MATSEN (eds), "Fluidization" Plenum Press (1980).
28. MASSIMO MORBIDELLI e A. VARMA, Chem. Eng. Sci., vol.36, p.1211-1218(1981).
29. GELDART, Power Technology, 31, p.1-25(1981).
30. LIN e colab., Inst. Chem. Eng., vol. 22, 3(1982).

NOMENCLATURA

A	grupo adimensional	
\bar{A}	matriz do sistema linearizado	
A_D	área da secção transversal ocupada pela fase diluída do reator.	... L ²
A_I	área da secção transversal ocupada pela fase de gás intersticial do reator.	... L ²
A_{tot}	área total da secção transversal do reator	... L ²
a_{ij}	elementos da matriz	
a_D	área por unidade de volume da fase diluída	... L ⁻¹
a_p	área total externa por unidade de volume da partícula	... L ⁻¹
a'_p	área total ativa por unidade de volume da partícula.	... L ⁻¹
B	grupo adimensional	
b	limite de integração da distribuição da concentração, $C_p(\theta)$ e da temperatura $T_p(\theta)$.	

C_o, C_o^A	concentração do reagente A no gás de entrada do reator	... mol/L ³
C_D	concentração do reagente A na fase diluída	mol/L ³
\bar{C}_D	concentração média da fase diluída	... mol/L ³
C_I	concentração do gás reagente intersticial	mol/L ³
C_p	concentração do gás reagente nas partículas	mol/L ³
C_p^o, C_p^{AO}	concentrações nas partículas que entram no reator	... mol/L ³
\bar{C}_p	concentração média em relação à idade do C_p	
\bar{C}_{pass}	valor assumido para \bar{C}_p	
\bar{C}_{pinf}	valor do \bar{C}_p no ponto de inflexão da curva Σ	
\bar{C}_{ps}	valor no estado pseudo-estável do \bar{C}_p	
C_{psinf}	valor do C_{ps} no ponto de inflexão da curva σ	
\hat{C}_g	capacidade calorífica do gás reagente no reator	... W/T.mol
\hat{C}_s	capacidade calorífica das partículas sólidas de catalizador.	... W/T.mol

D	coeficiente de difusão do reagente A em relação a um componente inerte X	... L^2/t
d_B	diâmetro médio da bolha	... L
d_p	diâmetro médio das partículas	... L
F_o	grupo adimensional do calor gerado	
N_{FR}	número de Froude	
f	função a ser anulada pelo método de Newton e Raphson	
f	primeira função do sistema não linear de equações diferenciais ordinárias	
g	aceleração da gravidade	... L/t^2
g	segunda função do sistema não linear de equações diferenciais	
H	tamanho da etapa na integração numérica	
h	função integrada pela regra de Simpson	
$(Hbc)_b$	coeficiente de transferência de calor entre a bolha e sua nuvem, em relação à unidade de volume da bolha	... $W/t.L^3.T$

h_{ID}	coeficiente de transferência de calor entre a fase diluída e o gás intersticial	... $W/L^2 \cdot t \cdot T$
h_{pI}	coeficiente de transferência de calor entre o gás intersticial e as partículas	... $W/L^2 \cdot t \cdot T$
h_w	coeficiente de transferência de calor entre o leito e as paredes do reator	... $W/L^2 \cdot t \cdot T$
H_{ID}	grupo adimensional	
H_{pI}	grupo adimensional	
H_w	grupo adimensional	
I, I_1, I_2	integrais	
j, j'	integrais	
K_{ID}	grupo adimensional	
K_{pI}	grupo adimensional	
k''	taxa constante da reação em relação à de área	unidade ... L/t
k''_o	fator de Arrhenius em relação à unidade de área	... L/t
k'''_o	fator de Arrhenius em relação à unidade de volume	... $1/t$

$(Kbc)_b$	coeficiente de transferência de massa entre a bolha e a nuvem, em relação à unidade volume da bolha	... 1/t
$(Kce)_b$	coeficiente de transferência de massa entre a nuvem e a emulsão, em relação à unidade de volume da bolha	... 1/t
$(Kbe)_b$	coeficiente de transferência de massa entre a bolha e a emulsão, em relação à unidade de volume da bolha	... 1/t
k_{iD}	coeficiente de transferência de massa entre a fase diluída e a fase do gás intersticial	... L/t
k_{pI}	coeficiente de transferência de massa entre o gás intersticial e as partículas	... L/c
L_f	altura do leito fluidizado	... L
L_{mf}	altura do leito fluidizado quando $u_o = u_{mf}$... L
M	grupo adimensional	
M_A, M_X	massas molares de A e de X, respectivamente	M/mol
m, m_i	constantes de integração	
N	grupo adimensional	

N_D	fluxo molar do reagente A na saída da fase diluída. ... moles/t
N_I	fluxo molar do reagente A na saída da fase do gás intersticial ... moles/t
N_p	fluxo molar do reagente A e partículas ... moles/t
N_{Nup}	número de Nusselt relativo às partículas
N_{Nuw}	número de Nusselt relativo ao calor transferido pelas paredes do reator
n	número total de partículas no reator
n_1 e n_2	constantes de integração
P	grupo adimensional
N_{Pr}	número de Prandlt relativo ao gás no reator
ρ	representa a função probabilística em relação às partículas de uma certa idade, num dado tempo, no reator.
P	pressão total no reator ... M/L.t ²
Q	grupo adimensional
Q_{ID}	vazão volumétrica total, relativa ao fluxo cruzado na fase diluída ... L ³ /t

Q_{pI}	vazão volumétrica relativa ao gás intersticial e todas as partículas	... L^3/t
q_{ID}	taxa total do calor cruzado da fase diluída	$W/t.T$
q_{pI}	taxa total do calor entre o gás intersticial e todas as partículas, por unidade de diferença de temperatura	... $W/t.T$
q_w	taxa total de calor através da parede do reator, por unidade de diferença de temperatura	... $W/t.T$
R	grupo adimensional	
R_g	constante universal dos gases perfeitos	... $W/mol.T$
R_B	raio das bolhas	... L
R_c	raio da nuvem	... L
N_{Rep}	número de Reynold relativo às partículas	
r_A	taxa de reação em relação ao reagente A	$. moles/L^3.t$
S	grupo adimensional	
S_{ex}	superfície externa do reator disponível para a transferência de calor	... L^2
S_D	área de interfase entre a fase diluída e a fase do gás intersticial	... L^2

S_{pext}	área total externa das partículas	...	L^2
S_{ptot}	área total dos sítios ativos do catalizador	...	L^2
N_{Shp}	número de Sherwood		
S_{tw}	grupo adimensional		
S	inclinação da linha tangente às trajetórias no estado pseudo-estável		
S_{Λ}	inclinação da linha Λ		
S_{tg}	inclinação da linha tangente		
S_D	superfície de uma bolha	...	L^2
S_{pext}	superfície externa de uma partícula	...	L^2
S_{ptot}	superfície total do sítio ativo de uma partícula	...	L^2
T_o	temperatura do gás reagente na entrada ao reator	...	T
T_D	temperatura do gás na fase diluída	...	T
T_I	temperatura do gás intersticial	...	T
T_p	temperatura das partículas	...	T

T_p^0	temperatura das partículas na entrada do reator	...	T
\bar{T}_p	temperatura média das partículas em relação à função idade T_p	...	T
T_{pcrit}^0	valor ótimo do T_p^0 para obter três estados estáveis		
\bar{T}_{pinf}	valor do T_p no ponto de inflexão da curva Σ		
T_{ps}	valor do T_p no pseudo estado estável		
T_{psinf}	valor do T_{ps} no ponto de inflexão da curva σ		
T_w	temperatura das paredes do reator	...	T
t_{ref}	tempo de referência	...	t
u	expressão da Parte V e VII		
u_{br}	velocidade de ascensão da bolha	...	L/t
u_D	velocidade absoluta do gás na fase diluída	...	L/t
u_I	velocidade de ascensão do gás intersticial	...	L/t
u_o	velocidade superficial do gás	...	L/t
u_{mf}	velocidade do gás que provoca as condições mínimas de fluidização	...	L/t

V_D	volume ocupado pela fase diluída	...	L^3
V_I	volume ocupado pela fase do gás intersticial	...	L^3
V_p	volume total ocupado pelas partículas no reator	...	L^3
V_{mf}	volume ocupado pela fase da emulsão	...	L^3
V_{tot}	volume total do leito fluidizado	...	L^3
V_A, V_X	volumes molares do reagente A e do inerte	..	L^3/mol
v	expressão da Parte V e VII		
v_D	volume de uma bolha	...	L^3
v_p	volume ocupado por uma partícula	...	L^3
\bar{X}	valor próprio		
Z	altura do reator a partir do fundo	...	L

LETRAS GREGAS

α	grupo adimensional	
β	grupo adimensional	
Δ	discriminação da equação quadrática	ΔC_p

ΔE	energia de ativação	...	W
ΔH	entalpia da reação	...	W/mol
δ	fração em volume ocupado pela fase diluída		
ϵ	espaço vazio na fase diluída		
ϵ_{mf}	valor do ϵ na condição de $u_{mf} \epsilon_R \pm 1$, discriminação entre reações do tipo exotérmicas (+1) e endotérmicas (-1)		
η	parâmetro na transferência de calor entre o leito fluidizado e as paredes		
θ	idade da partícula ou o tempo que a partícula permanece no reator	...	t
θ_p	tempo médio de residência das partículas no reator	...	t
λ_0	ordenada na origem da linha		
λ_g	condutividade do gás no reator	...	W/L.t.L
λ_1 e λ_2	valores próprios do sistema linearizado		
μ	grupo adimensional		
μ_g	viscosidade dinâmica do gás no reator	...	M/L.t

<u>ρ</u>	grupo adimensional		
ρ_g	densidade do gás	...	M/L ³
ρ_s	densidade das partículas	...	M/L ³
σ	expressão da Parte		
τ	tempo nas equações transcendentais	...	t
ϕ	diâmetro do reator cilíndrico	...	L
ϕ_s	fator de forma das partículas		
w	expressão da Parte VIII		

UNIDADES BÁSICAS

M	massa em quilogramas ou em gramas
L	comprimento em metros ou centímetros
t	tempo, em segundos
T	temperatura, em graus Kelvin
mol	em quilomole ou gramamole

W de energia, em joule (j)

Sendo o joule uma unidade que não pertence ao Sistema de Unidades Internacionais (SI), usa-se, por conveniência o símbolo W, que representa a seguinte expressão de unidades básicas:

$$W = ML^2/t^2$$