

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

THAÍS SARAIVA LEÃO CUNHA

**ESTUDO DE UMA REAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA EM REATOR
TRIFÁSICO**

**Trabalho de referência para desenvolvimento de uma prática da disciplina Laboratório
de Engenharia II do curso de Engenharia Química da UFC**

FORTALEZA

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

THAÍS SARAIVA LEÃO CUNHA

**ESTUDO DE UMA REAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA EM REATOR
TRIFÁSICO**

**Trabalho de referência para desenvolvimento de uma prática da disciplina Laboratório
de Engenharia II do curso de Engenharia Química da UFC**

Trabalho de Final de Curso de Engenharia
Química para obtenção do título de Bacharel
em Engenharia Química da Universidade
Federal do Ceará
Professor Orientador: Fabiano André Narciso
Fernandes

FORTALEZA

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

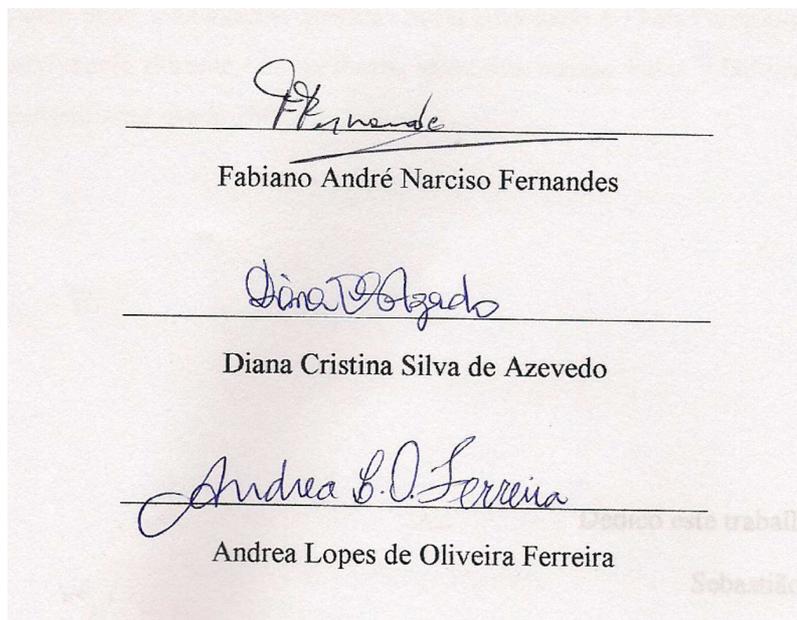
THAÍS SARAIVA LEÃO CUNHA

**ESTUDO DE UMA REAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA EM REATOR
TRIFÁSICO**

**Trabalho de referência para desenvolvimento de uma prática da disciplina Laboratório
de Engenharia II do curso de Engenharia Química da UFC**

Monografia aprovada em 27 / 11 / 2009 para obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química

Banca Examinadora:



F. Fernandes
Fabiano André Narciso Fernandes

Diana C. Azevedo
Diana Cristina Silva de Azevedo

Andrea L.O. Ferreira
Andrea Lopes de Oliveira Ferreira

Dedico este trabalho ao meu avô,

Sebastião Bessa Cunha.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, pela capacitação concedida, sem a qual não poderia ter sido realizado este trabalho.

Aos meus pais, Hélio e Sara, pelo tempo e amor investidos para tornar nosso lar uma fonte de inspiração e local de suporte incondicional, e irmãos Lorena e Daniel, pelo carinho e companheirismo sempre demonstrados.

Aos meus amigos, pelas palavras de motivação compartilhadas durante o desenvolvimento deste trabalho e, sobretudo, pela compreensão da minha ausência durante este semestre.

Ao meu orientador, Prof. Fabiano Fernandes, pelo apoio concedido durante a elaboração deste trabalho, Agradeço também o seu empenho, seriedade e dedicação aos alunos na posição de Coordenador do Engenharia Química da UFC.

Aos professores, Célio L. Cavalcante Jr, pela oportunidade de participar do Grupo de Pesquisa de Separação por Adsorção (GPSA), e João José Hiluy Filho, pelo tutoria e incentivo do sonho conquistado de estudar engenharia na França. constante.

À professora Sônia Maria Castelo Branco, pelo exemplo de profissional e suporte concedido antes e durante o período da minha formação no curso de Engenharia Química.

Aos meus colegas de turma e futuros engenheiros, Caio César, Joyce Pohling, Renato Peixoto, Rayanne Sena, e às minhas queridas Sofia Benedicto e Thaís Pamplona, pelo enorme prazer da convivência durante “os melhores anos das nossas vidas”. Obrigada pelo apoio e companheirismo desde 2005.

“Deixe nas mãos do senhor tudo quanto você fizer, e todos os seus planos
serão realizados”. Provérbio 16:3

RESUMO

Os reatores catalíticos estão presentes em muitos processos industriais como hidrogenação e oxidação. A reação catalítica de oxidação da glicose foi escolhida para o estudo do regime cinético químico e dos os principais aspectos hidrodinâmicos da instalação, que servirá de referência para o desenvolvimento de prática laboratorial para integrar a disciplina Laboratório de Engenharia Química II da Universidade Federal do Ceará (UFC). A reação ocorre em reator tipo leito fluidizado a 50°C e pH 10,5. Baseado nos critérios de Hatta, Mears e Weisz-Prater, verificou-se a preponderância das resistências difusionais sobre a absorção gasosa. O estudo permite verificar a influência da variação de certos parâmetros na velocidade global da reação. São determinantes neste estudo, a quantidade e o tamanho da partícula de catalisador. O estudo hidrodinâmico do leito fluidizado trifásico foi realizado a fim de determinar parâmetros básicos do funcionamento da instalação. Obteve-se 0,0189 m/s para a velocidade de mínima fluidização e 3,58 m/s para a velocidade terminal das partículas.

Palavras-chaves: regime cinético, reação catalítica heterogênea, reatores trifásicos, hidrodinâmica.

ABSTRACT

Catalytic reactors are present in many industrial processes such as hydrogenation and oxidation. The catalytic reaction of glucose oxidation was chosen in order to study its chemical kinetic and some of the main hydrodynamic aspects. This study will be used as a reference for the development of a laboratory practice that will integrate the discipline of Chemical Engineering Laboratory II of the *Universidade Federal do Ceará* (UFC). The reaction occurs in fluidized bed type reactor at a temperature of 50°C and pH 10,5. Based on criteria of Hatta, Mears and Weisz-Prater, it was determined that there was a preponderance of the diffusional resistances over gas absorption. The study allows observe the influence of variation of some parameters in the overall rate of reaction. The amount and diameter of the particles of the catalyst are crucial in this study. The hydrodynamic study of fluidized bed was conducted to determine the parameters of the process' operation. U_{mf} was obtained 0,0189 m/s for the minimum fluidization rate and 3,58 m/s for the terminal rate of particles.

Keywords: Kinetic chemical, Heterogeneous catalytic reaction, Three-phase reactors, Hydrodynamic.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	9
1.1 MOTIVAÇÃO.....	9
1.2 OBJETIVOS	10
PARTE 1 – ESTUDO DO REGIME CINÉTICO DA REAÇÃO.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1 REATORES TRIFÁSICOS.....	11
2.1.1 Introdução.....	11
2.1.2 Tipos De Reatores Trifásicos.....	12
2.1.3 Vantagens E Desvantagens Dos Reatores Trifásicos.....	13
2.2 FENÔMENOS FUNDAMENTAIS EM REATORES TRIFÁSICOS.....	14
2.2.1 Etapas Do Processo Heterogêneo.....	15
2.2.1.1 Absorção Gasosa.....	16
2.2.1.2 Difusão Externa.....	17
2.2.1.3 Difusão Interna.....	19
2.3 HIDRODINÂMICA DE REATORES CATALÍTICOS.....	20
2.3.1 Classificação.....	21
2.3.2 Leitos fluidizados trifásicos.....	21
3. TÓPICOS SOBRE A REAÇÃO EM ESTUDO.....	23
3.1 A ESCOLHA DA REAÇÃO.....	23
3.2 NOTAS SOBRE A OXIDAÇÃO DA GLICOSE EM ÁCIDO GLICÔNICO.....	23
4. MATERIAIS E METODOS.....	25
4.1 MONTAGEM EXPERIMENTAL.....	25
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	26
4.2.1 Experimento Base Para Determinação Da Constante De Velocidade Da Reação k'	26
5. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	27
5.1 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO k'	27
5.2 DETERMINAÇÃO DOS VALORES DAS CONSTANTES DE REAÇÃO DOS EXPERIMENTOS 1 E 2.....	28
5.3. CÁLCULOS RELATIVOS ÀS ETAPAS DE REAÇÃO.....	29
5.3.1 Absorção Do Gás.....	30
5.3.2 Difusão Externa.....	32
5.3.3 Difusão Interna.....	33
5.4 DETERMINAÇÃO DA ETAPA LIMITANTE.....	35
5.4.1 Absorção Gasosa <i>Versus</i> Difusão.....	37
6. VARIÁVEIS DE INFLUÊNCIA NO DESEMPENHO DO REATOR.....	39
PARTE 2: FUNCIONAMENTO DA INSTALAÇÃO.....	41
7. HIDRODINÂMICA.....	41
7.1 ESTIMATIVAS DOS PARÂMETROS HIDRODINÂMICOS.....	41
7.1.1 Regime De Escoamento.....	41
7.1.2 Velocidade Mínima De Fluidização	42
7.3.3 Velocidade Terminal Das Partículas.....	43
7.4 PERDA DE CARGA DO LEITO FLUIDIZADO.....	45
8. EFEITOS TÉRMICOS.....	46
9. ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DA INSTALAÇÃO.....	48

9.1 ETAPAS DE FUNCIONAMENTO.....	48
10. CONCLUSÕES.....	49
11.BIBLIOGRAFIA.....	50

1. INTRODUÇÃO

A grande maioria dos processos químicos da atualidade são catalíticos. A hidrogenação e oxidação são exemplos de processos industriais que ocorrem em reatores catalíticos trifásicos.

Durante uma reação catalítica, diversas etapas consecutivas devem ocorrer para que esta se torne efetiva, envolvendo transporte de massa dos reagentes e produtos externamente à partícula e no interior dos poros e etapas químicas de adsorção de reagentes, reação e dessorção de produtos (FIGUEIREDO, 1989; FOGLER, 2002). A velocidade global da reação depende da velocidade de cada uma dessas etapas. Se houver limitações difusionais internas ou externas, esperam-se velocidades ou taxas de reações menores.

O estudo da cinética de uma reação catalítica trifásica é relevante para determinar as variáveis do processo que influenciam a velocidade da reação global, quando a etapa limitante é conhecida. Essas variáveis compreendem, entre outras, a concentração da fase gasosa, o diâmetro e quantidade do catalisador, a temperatura, a densidade, a viscosidade, a agitação da mistura, os distribuidores de gás e chicanas. O conhecimento destes parâmetros contribui para a modelagem dinâmica de processos que envolvem reações catalíticas heterogêneas. Devido à sua complexidade, o desenvolvimento de modelos matemáticos confiáveis vem sendo requeridos para fins de projeto, otimização e controle.

Os reatores catalíticos devem proporcionar cinéticas das etapas físicas e químicas, adequadas às dinâmicas do processamento. Dentre os tipos de reatores utilizados nestes processos, os leitos fluidizados apresentam vantagens na sua simplicidade de construção, a distribuição uniforme de temperatura, além de que nestes reatores, as reações catalíticas são favorecidas pela suspensão do sólido.

O funcionamento de uma instalação onde ocorre uma reação heterogênea trifásica reúne então um conjunto de conhecimentos, desde a cinética química ao funcionamento técnico da instalação, com o qual o engenheiro químico deve estar familiarizado para trazer melhorias ao desempenho do processo.

1.1 MOTIVAÇÃO

Segundo Figueiredo (1989), pode-se afirmar que mais de 80% dos produtos da indústria química envolve pelo menos uma etapa catalítica. Nos últimos anos, várias

pesquisas têm sido realizadas levando a consideráveis melhorias em processos catalíticos industriais.

O engenheiro químico provavelmente se deparará com processos catalíticos ao longo da sua carreira profissional. Ele é o profissional qualificado para desenvolver projetos de dimensionamento de unidades de catálise heterogênea e/ou propor modificações em instalações já existentes, visando, nos dois casos, a otimização do processo com redução dos custos.

Neste contexto foi percebida a necessidade da elaboração um estudo prático do assunto destinado aos alunos de graduação do curso de engenharia química. Deste modo, o presente trabalho servirá de base para o desenvolvimento de prática laboratorial para integrar a disciplina Laboratório de Engenharia Química II da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Do ponto de vista pessoal, julgo gratificante a oportunidade de contribuir concretamente para a formação das próximas gerações de engenheiros químicos da UFC.

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo estudar uma reação catalítica trifásica a fim de detalhar seu regime cinético e, a partir da determinação das variáveis que afetam a velocidade da reação global, e assim aplicar avaliar sua influência na otimização do desempenho de um reator de leito fluidizado.

O caso de estudo a ser considerado é a reação de oxidação da glicose formando como produto o ácido glicônico, realizada em leito fluidizado na presença de catalisador de alumina impregnada com platina. Trata-se de um estudo teórico baseado no artigo científico “Modélisation de l’oxydation catalytique du glucose dans un réacteur à lit fluidisé triphasé” (Abdesselam e Zoulalian, 2000).

A partir das análises experimentais fornecidas por esse artigo, mencionado adiante como artigo base, propõe-se, primeiramente, estudar a cinética química da reação trifásica. Com base nesse estudo, pretende-se determinar os parâmetros operacionais hidrodinâmicos do reator, bem como o funcionamento geral da instalação.

PARTE 1 – ESTUDO DO REGIME CINÉTICO DA REAÇÃO

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 REATORES TRIFÁSICOS

2.1.1 Introdução

Reatores multifásicos são aqueles nos quais duas ou mais fases são necessárias para conduzir uma reação (FOGLER, 2002). A maioria destes reatores envolve um sistema no qual a fase gasosa e líquida estão em contato com um catalisador na fase sólida. Na maioria das aplicações a reação ocorre entre um gás dissolvido e um reagente na fase líquida na presença de um catalisador sólido. Em alguns casos, o líquido é um meio inerte e a reação ocorre entre os gases dissolvidos na fase superfície sólida.

Segundo Ramachandran e Chaudhari (1983), os reatores trifásicos têm diversas aplicações em processos catalíticos industriais tornando-se cada vez mais importantes na indústria química. Algumas de suas aplicações comerciais podem ser citadas: a hidrogenação de óleos insaturados, na qual um reator trifásico é essencial, pois a vaporização de gorduras é uma proposta altamente impraticável; a síntese de Fischer- Tropsch, que consiste na síntese de hidrocarbonetos a partir da reação de monóxido de carbono e hidrogênio em reator de lama na presença de uma suspensão catalítica; o controle da poluição, através da remoção de gases poluentes, tais como SO_2 ou H_2S , por oxidação na presença de um catalisador.

Gienetto e Silveston (1986) forneceram um retrospecto da utilização de reatores multifásicos a partir das primeiras décadas do século XX. Algumas aplicações remontam a tempos anteriores ao desenvolvimento da ciência da Engenharia Química como disciplina distinta (é o caso, por exemplo, do tratamento de resíduos).

Outros processos multifásicos tradicionais também importantes na indústria química são: Síntese do Butadieno a partir do acetileno (Processo Repe comercializado na Alemanha, na década de 40), Hidrogenação de óleos vegetais em reatores de lama (importante processo comercial da indústria de alimentos, desde a década de 10), Hidrotratamento de óleos lubrificantes (década de 50), Hidrodessulfurização (importante processo utilizado na indústria de petróleo, a partir da década de 60).

Os trabalhos publicados na literatura apresentam estudos sobre a cinética experimental de reações químicas que ocorrem em sistemas trifásicos e cujo principal interesse é o estabelecimento de uma equação para a taxa intrínseca de reação. Nestes estudos são tomados os devidos cuidados para que as resistências à transferência de massa sejam desprezíveis e o reator possa ser considerado como operando em regime cinético. Outros estudos sobre reatores trifásicos que aparecem com frequência são aqueles relacionados com o problema da transferência de massa, onde o seu efeito sobre o desempenho global do reator é analisado.

2.1.2 Tipos De Reatores Trifásicos

Santana (1995) citou em sua tese a descrição dos tipos mais comuns de reatores trifásicos encontrados na prática industrial baseada nos trabalhos de Ramachandran e Chaudhari (1983) e também Gianetto e Silveston (1986).

Os autores classificam os reatores trifásicos em duas categorias principais de acordo com o estado do catalisador:

- (1) Reatores onde o catalisador sólido está suspenso e em movimento
- (2) Reatores com leito de catalisador sólido estacionário

Os principais reatores com sólido em movimento são: reator de leito de lama agitado ('slurry reactor'), reator coluna de bolhas e lama ('bubble column slurry reactor') e reator de leito fluidizado trifásico ('fluidized slurry reactor'). Os principais reatores em que o sólido encontra-se estacionário são: reator de leito fixo submerso com borbulhamento de gás e reator de leito gotejante ('trickle bed reactor').

Segundo Santana (1995), devido à natureza heterogênea de um sistema trifásico, um grande número de passos deve ser completado antes que as espécies reagentes possam ser convertidas em produtos, de modo que muitos fatores influenciam no desempenho final do reator. As taxas dos processos de transferência de massa (especialmente quando a difusão intraparticular é considerável) são comumente mais rápidas em reatores de lama que em reatores de leito estacionário, pois partículas de dimensões mais reduzidas podem ser usadas nos primeiros, garantindo taxas de difusão líquido-sólido e de difusão intraparticular mais altas, o que conduz a uma utilização mais efetiva do catalisador.

O mesmo autor relata que além da transferência de massa, a taxa de reação é também influenciada pela maneira como as fases gasosa e líquida são contatadas. São possíveis duas situações extremas: fluxo empistonado ('plug-flow') e mistura perfeita ('backmixing'). Em fluxo empistonado a concentração de um reagente decresce monotonicamente da entrada para

a saída do reator, enquanto num reator de mistura perfeita a concentração é a mesma através de todo o reator e igual à de saída. Nota-se que mistura perfeita geralmente diminui o desempenho do reator.

2.1.3 Vantagens E Desvantagens Dos Reatores Trifásicos

Nos processos da indústria química em geral, temperaturas baixas são desejáveis havendo uma forte tendência para o desenvolvimento de processos cujas temperaturas e pressões sejam as mais baixas possíveis. É dentro dessa diretriz que se insere o uso de reatores trifásicos (os quais são muitas vezes utilizados pela impossibilidade da operação em fase homogênea, que requeria elevações excessivas de temperatura ou pressão para a manutenção de todos os reagentes numa mesma fase).

Santana (1995) apresenta em sua tese as seguintes vantagens dos reatores trifásicos relacionadas à presença da fase líquida e às menores temperaturas operacionais utilizadas:

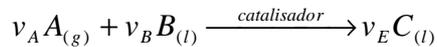
- (1) Economia de energia;
- (2) Prevenção de perda de reagentes e/ou produtos termossensíveis (o que é de grande importância na indústria de alimentos);
- (3) Prevenção de perda de catalisador e/ou suporte (muito importante, sobretudo, em sistemas de reação enzimática);
- (4) Melhor seletividade (devido à eliminação de reações laterais pela ação dissolvente de líquido e à manutenção de temperaturas mais baixas);
- (5) Alta efetividade catalítica (devido à possibilidade de serem utilizadas partículas de catalisador de dimensões bem reduzidas);
- (6) Melhor controle de temperatura com a eliminação de pontos quentes (graças às maiores capacidade calorífica e condutividade térmica da fase líquida);
- (7) Flexibilidade de projeto, permitindo maior liberdade na escolha das configurações geométricas e dos parâmetros de operação.

Como principais desvantagens dos reatores trifásicos, podem ser destacados:

- O aumento da resistência à transferência de massa (devido sobretudo às baixas difusividades em líquidos)
- O decréscimo da taxa de reação (devido às temperaturas menores utilizadas e aos baixos níveis de concentração de algumas espécies reagentes, por causa da baixa solubilidade destas na fase líquida.

2.2 FENÔMENOS FUNDAMENTAIS EM REATORES TRIFÁSICOS

Os sistemas de reações trifásicas podem ser representados pela seguinte equação estequiométrica:



Sendo A as espécies reagentes na fase gasosa, B as espécies reagentes na fase líquida e C os produtos na fase líquida. Na equação, v_i representa o coeficiente estequiométrico para cada espécie.

Devido às diferentes fases presentes na alimentação de um reator trifásico, eles são caracterizados por um certo número de passos de transferência de massa que podem afetar seriamente o comportamento e o desempenho do reator.

Supondo-se um sistema trifásico no qual ocorre a reação entre os reagentes A (na fase gasosa) e B (na fase líquida), os passos que ocorrem para que as espécies presentes possam ser convertidas em produtos sobre os sítios ativos do catalisador são os seguintes (Ramachandran e Chaudhari, 1983):

- (1) Transporte de A da fase gasosa para a interface gás-líquido;
- (2) Transporte de A da interface gás-líquido para a fase líquida;
- (3) Transporte de A e B da interface líquido-sólido para a superfície do sólido;
- (4) Difusão interna de A e B nos poros do sólido catalisador;
- (5) Adsorção dos reagentes sobre os sítios ativos do catalisador;
- (6) Reação das espécies adsorvidas com a formação dos produtos;
- (7) Dessorção dos produtos;
- (8) Transporte dos produtos no sentido contrário ao dos reagentes

Para o estudo da performance de reatores trifásicos faz-se necessária a análise minuciosa de todos os passos de transferência de massa, com a solução de equações que predigam seu efeito combinado com a taxa de reação (RAMACHANDRAN E CHAUDHARI, 1983).

Quanto às taxas de transferência de massa em sistemas trifásicos, estas dependem do tipo e configuração geométrica do reator, assim como do tamanho das partículas de catalisador e das condições operacionais.

A temperatura e a composição da alimentação afetam a cinética da reação química, enquanto as demais variáveis do sistema influenciam nos fenômenos de transporte.

Devido à complexidade dos fenômenos que podem ocorrer em sistemas trifásicos, é necessária, segundo Gianetto e Silveston (1986), muita habilidade para estimar as concentrações de reagentes e produtos e a evolução da temperatura em sistemas operados não-isotermicamente, a fim de que se possa garantir uma operação otimizada do reator.

2.2.1 Etapas Do Processo Heterogêneo

As etapas do processo heterogêneo podem ser quantificadas através dos fluxos de massa do componente \hat{A} em cada etapa. A figura 1 ilustra os mecanismos de transferência de massa para um sistema trifásico.

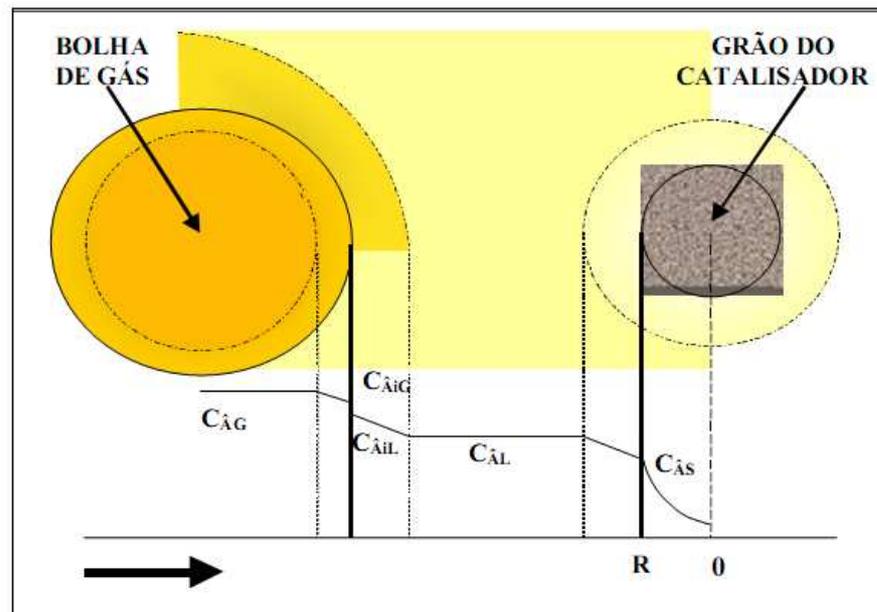


Figura 1: Transferência de massa num processo trifásico com formação das camadas limites

Onde,

$C_{\hat{A}Gi}$ = concentração de \hat{A} na interface líquido-gás lado do gás (mol/m^3);

$C_{\hat{A}G}$ = concentração de \hat{A} no seio da fase gasosa (mol/m^3);

$C_{\hat{A}Li}$ = concentração de \hat{A} na interface líquido-gás lado do líquido (mol/m^3);

$C_{\hat{A}L}$ = concentração de \hat{A} no seio da fase líquida (mol/m^3);

$C_{\hat{A}S}$ = concentração de A na superfície ativa do catalisador (mol/m^3);

As etapas da reação podem ser definidas como absorção gasosa, difusão externa, difusão interna e reação química.

2.2.1.1 Absorção Gasosa

Esta etapa consiste na dissolução do oxigênio na solução de glicose e no transporte da fase gasosa para a fase líquida.

Um parâmetro importante nesta análise é a solubilidade da espécie gasosa no líquido. Geralmente a solubilidade do gás no líquido é quantificada pela lei de Henry, o que significa supor que existe equilíbrio termodinâmico na interface líquido-gás. A Lei de Henry, que estabelece a solubilidade do gás, é proporcional a sua pressão parcial, e pode ser representada como se segue:

$$p_A = HA^* \quad (1)$$

Onde p_A é a pressão parcial do gás sobre o líquido em equilíbrio com a concentração A^* do soluto no líquido, e H é a constante da lei de Henry.

É importante ressaltar que a Lei de Henry é válida somente para soluções ideais e aplicável apenas a soluções diluídas (SANTANA, 1995).

Para determinar a preponderância entre a transferência de massa na interface da bolha (fronteira gás/líquido) e a reação propriamente dita no seio do líquido, o Número de Hatta (Ha) foi utilizado. Este número adimensional caracteriza a razão entre as velocidades de reação e de transferência de gás no filme líquido na interface da bolha. No caso de uma reação química de velocidade igual a $r = k_{mn} C_A^m C_B^n$, onde C_A é o componente gasoso, o número de Hatta é descrito como :

$$Ha = \frac{1}{k_L} \sqrt{\frac{2}{m+1} k_{mn} D_A C_A^{*(m-1)} C_{B0}^n} \quad (2)$$

Sendo,

$D_A = D_{mO_2}$ coeficiente de difusão do gás no líquido (m²/s)

C_A^* : solubilidade de gás no meio (mol/m³)

C_{B0} : Concentração inicial do reagente B (mol/l)

$k_L = k_b$: coeficiente de transferência de massa de absorção gasosa (m/s)

O significado físico do Número de Hatta pode ser explicado facilmente:

- Para $Ha < 0,3$: A reação é lenta no seio do líquido. A transferência de massa mantém a concentração de oxigênio próximo da concentração de saturação, o que demanda uma área superficial suficientemente grande.

- Para $0,3 < Ha < 3$: A reação é moderadamente rápida. A taxa de conversão depende da área interfacial, mas também da retenção de líquido.

- Para $Ha > 3$: A reação é rápida e ocorre exclusivamente no filme da interface gás-líquido. A conversão será diretamente proporcional à área interfacial das bolhas de gás.

2.1.1.2 Difusão Externa

É a difusão de reagentes do interior da fase fluida para a superfície externa de um catalisador. Para o estudo desta etapa do regime cinético, considera-se que a reação ocorre somente sobre o catalisador e não sobre a posição em torno da esfera.

Fogler (1999) relata que uma forma útil de modelar o transporte difusivo consiste em tratar a camada de fluido próxima à superfície do sólido como um filme estagnado de espessura δ . Diz-se que toda a resistência à transferência de massa se encontra neste filme estagnado hipotético e que as propriedades (isto é, concentração e temperatura) do fluido na extremidade externa do filme são idênticas àsquelas do interior da fase fluida.

A lei de velocidade de uma espécie reagente A para a superfície é dada da seguinte forma:

$$r = k_c (C_{Ab} - C_{As}) \quad (3)$$

Onde k_c é o coeficiente de transferência de massa externa.

Várias correlações foram desenvolvidas para determinar o valor deste coeficiente. No caso de reações trifásicas, este k_c deve ser determinado para contatos fluido-sólido e gás-sólido.

No caso fluido-sólido, as correlações têm como base as correlações usadas para transferência de calor em casos de convecção forçada. Um exemplo é a correlação de Frossling, descrita como:

$$Sh = 2 + 0,6Re^{1/2}Sc^{1/3} \quad (4)$$

A base desta correlação provém dos seguintes números adimensionais conhecidos como:

$$\text{- Sherwood (Sh)} = kd/D_m \quad (5)$$

$$\text{- Reynolds (Re)} = \rho dU/\mu \quad (6)$$

$$\text{- Schmidt (Sc)} = \mu/\rho_{Dm} \quad (7)$$

Os valores destes números adimensionais variam conforme o sistema em análise. Esta mesma correlação pode ser utilizada para encontrar o coeficiente de transferência de massa para o caso da absorção gasosa. Para o caso da difusão externa, cada termo desta correlação representa:

k = coeficiente de transferência de massa (m/s)

d = diâmetro do catalisador (m)

D_m = Coeficiente de difusão molecular (m²/s)

ρ = massa específica da solução (kg/m³)

U = velocidade de circulação do fluido (m/s)

Para contatos gás-sólido, as correlações de Chilton & Colburn (1999) propõem o coeficiente J_m associado aos números de Sherwood ($Sh: k_c d_p / D_{mO_2}$) e de Schmidt ($Sc: \mu / \rho D_{mO_2}$):

$$J_m = Sh \cdot Sc^{2/3} \quad (8)$$

Segue que J_m relaciona-se com o número de Reynolds, indicando efeitos da velocidade da fase fluida sobre a transferência de massa gás-sólido da seguinte forma :

$$\text{- para Re (0,01; 50): } J_m = 0,84Re^{-0,51} \quad (9)$$

$$\text{- para Re (50; 1000): } J_m = 0,57Re^{0,41} \quad (10)$$

Para avaliar a resistência externa à transferência de massa, existe um critério que permite avaliar ordens de grandeza que confirmem as limitações impostas pela etapa controladora. Considerando a velocidade de reação aparente observável experimentalmente $r_A = r_A'$, escreve-se a relação $Lr_A' = k_{CA} (C_A - C_{AS})$ e define-se a fração de resistência externa $f_e = (C_A - C_{AS}) / C_A$, de modo que fica estabelecido :

$$f_e = \frac{Lr_A'}{k_{CA} C_A} \quad (11)$$

Este valor quantifica a fração de resistência externa a partir de variáveis operacionais observáveis experimentalmente. Valores de f_e superiores a 0,05 (5%) indicam ordens de grandeza consideráveis, significando resistências à transferência de massa na camada externa de fluido elevadas.

2.1.1.3 Difusão Interna

O critério de Weisz-Prater foi utilizado para determinar se a difusão interna limita a reação em estudo. O parâmetro de Weisz-Prater, C_{wp} , é função do fator de efetividade interno e do módulo de Thiele. Para valores de C_{wp} inferiores à 1 pode-se considerar que não existem limitações difusivas.

O módulo de Thiele, neste caso, considera a velocidade de reação observada, r'_A :

$$\phi_1^2 = \frac{r'_A \cdot L^2}{DeCs} \quad (12)$$

Sendo,

r'_A : lei de velocidade observada (m/s)

L^2 : comprimento equivalente (m)

De : difusividade efetiva (m²/s)

Cs : concentração do reagente na superfície na superfície do catalisador (mol/m³)

Enquanto relação adimensional o módulo de Thiele se situa como critério de funcionamento do processo catalítico, envolvendo as etapas de interação na superfície ativa do catalisador e os efeitos de difusão intraparticular. Assim, torna-se possível estabelecer que:

- $\phi_1 \rightarrow 0$ o processo funciona em regime cinético-químico;
- $\phi_1 > 0$ o processo funciona em regime cinético com interferência das resistências à difusão intraparticular, dito regime intermediário;
- $\phi_1 \gg 1$ o processo funciona em cinético francamente difusivo.

O fator de efetividade interno (η) é um parâmetro importante para a determinação da resistência à difusão interna do sistema. A magnitude deste fator (que varia de 0 a 1) indica a importância relativa das limitações devido à difusão e à reação. Ele é definido como a razão entre a velocidade real da reação global e a velocidade de reação que resultaria se toda a superfície do interior da partícula fosse exposta às condições da superfície externa, C_{As} e T_s

Quando outras etapas físicas de transferência de massa interferem na reação, torna-se difícil estimar o valor de r'_A . Eliminadas estas etapas, isto é, identificando suas ocorrências em

ordens de grandeza relativamente elevadas quando comparadas à velocidade de reação na superfície, resulta que $r' = r_A$, identificada então como a

velocidade intrínseca do processo, em regime cinético-químico de funcionamento do catalisador. Sob condições em que efeitos de transferência de massa são limitantes, r' difere de r_A e as etapas concernentes podem então controlar o processo.

A velocidade aparente se expressa então,

$$\eta = \frac{r'_A}{r_A} \quad (13)$$

Assim, de uma maneira geral:

$\eta = 1$, quando em regime cinético-químico de funcionamento do catalisador e;

$\eta < 1$, quando há interferência de efeitos de transferência de massa;

Para uma partícula esférica de catalisador, Fogler (2002) define uma equação para o fator de efetividade (η):

$$\eta = \frac{3}{\phi_1^2} (\phi_1 \coth \phi_1 - 1) \quad (14)$$

Finalmente, para determinar se a resistência interna controla, determina-se o critério de Weisz-Prater através da relação:

$$Cwp = \eta \cdot \phi_1^2 \quad (15)$$

Deste modo, se

- $Cwp \ll 1$: não existem limitações difusivas, e conseqüentemente não há gradiente de concentração no interior da partícula.

- $Cwp \gg 1$: a difusão interna é que limita severamente a reação.

2.3 HIDRODINÂMICA DE REATORES CATALÍTICOS

Em um reator de leito fluidizado trifásico de fluxo contracorrente ascendente, mais conhecido como leito expandido ou leito em ebulição, as partículas de catalisadores são mantidas suspensas principalmente pela ação do líquido, sendo que a fase gasosa flui concorrentemente na forma de bolhas discretas. A instalação proposta para sediar a reação de

oxidação da glicose neste trabalho apresenta um design muito usado industrialmente: as partículas são mantidas fluidizadas através de uma recirculação interna de líquido.

2.3.1 Classificação

Os sistemas gás-líquido-sólido podem ser classificados através dos seus comportamentos hidrodinâmicos, que é caracterizado pelo tipo de operação, direção relativa entre os fluxos e pela continuidade das fases.

Existem três regimes básicos de operação baseados no estado de movimento das partículas:

- (1) Leito fixo
- (2) Leito expandido
- (3) Regime de transporte

O regime de escoamento em leito fixo existe quando a força de arraste é menor que o peso efetivo destas no sistema. Quando um aumento na velocidade de gás e/ou líquido, a força de arraste se iguala ao peso efetivo das partículas, o leito está no estado de mínima fluidização, o que marca o início do escoamento em leito expandido.

Se a velocidade do gás e/ou líquido passa a ser superior à velocidade de mínima fluidização (U_{mf}), o leito continuará em regime expandido até que a velocidade da fase contínua (gás ou líquido) se iguale a velocidade terminal da partícula (U_t). Para velocidades acima do valor da U_t , tem-se o regime de transporte.

O equipamento utilizado neste trabalho é o leito fluidizado trifásico, cuja faixa está restrita ao regime de escoamento em leito expandido. Por esta razão, faz-se necessário o conhecimento da velocidade de mínima fluidização e a velocidade terminal da partícula para garantir o funcionamento adequado do reator.

2.3.2 Leitos Fluidizados Trifásicos

Três regimes distintos são identificados acima do distribuidor gás-líquido: região do distribuidor, região de leito fluidizado, e uma região bifásica quase sem catalisador.

A região do distribuidor corresponde àquela que está imediatamente acima do distribuidor gás-líquido, onde pode ocorrer a formação de jorros de gás. O comportamento

hidrodinâmico nessa região é fortemente influenciado pelo tipo de distribuidor e pelas propriedades da mistura líquido sólido. A região de leito fluidizado propriamente dita inclui a maior porção do leito, e o seu comportamento varia grandemente com as condições de operação. Entretanto, para uma dada condição de operação, as variações axiais nas propriedades de transporte são mínimas. A região bifásica contém apenas partículas oriundas da região de leito fluidizado, sendo os limites entre essas duas regiões bem mais visíveis para sistemas com partículas grandes e/ou densas que para as pequenas e/ou leves.

Em relação ao comportamento das bolhas, três regimes podem ser identificados. Quando predominam baixas velocidades de líquido e altas velocidades de gás, diz-se estar em regime coalescente. Como o próprio nome indica, neste regime as bolhas tendem a coalescer, aumentando o seu tamanho, e subir pelo centro do reator com grande velocidade agitando violentamente o leito. No regime de bolhas dispersas não ocorre a coalescência, sendo as bolhas uniformes e de tamanhos pequenos. Isto ocorre com altas velocidades de líquido e velocidades de gás pequenas ou intermediárias. Em colunas de pequenos diâmetros ($D_c < 15$ cm) e altas velocidades de gás, as bolhas põem facilmente tonar-se do tamanho do diâmetro da coluna, criando bolhas que podem ocupar quase toda a sua secção transversal, o que caracteriza o regime “slug”.

3. TÓPICOS SOBRE A REAÇÃO EM ESTUDO

3.1 ESCOLHA DA REAÇÃO

A primeira etapa para o desenvolvimento da prática laboratorial foi a escolha da reação. Havendo como pré-requisito a catálise heterogênea, alguns parâmetros importantes deveriam ser pré-estabelecidos. Os principais aspectos seletivos foram listados:

- Condições operacionais: temperatura e pressão
- Material requerido: tipo de reator, catalisador, análise dos resultados
- Aspectos pedagógicos: possibilidade de variação de parâmetros, tempo de duração da prática (cinética da reação química)

Após uma pesquisa bibliográfica de reações com potencial para estudo e desenvolvimento da prática, a reação de oxidação catalítica da glicose foi escolhida por se enquadrar bem aos requisitos básicos determinados. Ela ocorre à pressão atmosférica, a temperatura de 50°C, não possui reagentes ou produtos tóxicos, seu catalisador é facilmente encontrado no mercado e é operada em leito fluidizado trifásico, o que a torna pedagogicamente interessante.

3.2 NOTAS SOBRE A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DA GLICOSE EM ÁCIDO GLICÔNICO

A oxidação da glicose é realizada industrialmente de maneira biológica através de microorganismos ou de enzimas específicas. Beljah (1985) estudou a síntese do ácido glicônico a partir da glicose sobre uma membrana enzimática a base de glicose oxidase. A vantagem dos processos biológicos está ligada à alta seletividade da reação. Entretanto, observa-se uma diminuição da atividade enzimática da glicose oxidase ao longo do tempo. Além disso, durante os últimos anos vários trabalhos de pesquisa foram realizados sobre catalisadores sólidos capazes de oxidar as soluções de glicose em ácido glicônico. Dirkx e Van Der Ban (1981) estudaram a reação em meio alcalino sobre um catalisador a base de platina impregnada de carvão ativo. Eles desenvolveram um modelo onde a interação entre o oxigênio sobre o catalisador de platina possui um papel importante. Utilizando o mesmo catalisador, De Wilt et al. (1972) desenvolveram um modelo cinético baseado nas membranas de hidratação e desidratação.

O interesse da realização desta reação em leito fluidizado, reside na sua simplicidade de construção, na distribuição uniforme de temperatura que este tipo de reator proporciona, bem como o favorecimento das reações pela suspensão do sólido que influencia diretamente a transferência de calor e massa.

Através da oxidação da glicose obtêm-se ácidos cujos sais são utilizados na farmácia, na indústria alimentícia além de formar complexos com íons metálicos constituindo uma alternativa aos polifosfatos na composição de detergentes sintéticos.

Algumas propriedades do ácido glicônico foram mencionadas por Abdesselam e Zoulalian (1999):

Tabela 1: Propriedades do ácido glicônico

PROPRIEDADES DO ÁCIDO GLICÔNICO	
Natureza	Não-corrosivo, não-tóxico, inodoro, biodegradável, ácido orgânico não-volátil.
Massa molecular relativa	196,16
Fórmula química	$C_6H_{12}O_7$
pKa	3,7
Densidade	1,27 g/mL

4. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos realizados para obter os valores das constantes de reação foram feitos pelos autores do artigo base. Estas foram as únicas informações que foram utilizadas, com base no artigo, para o desenvolvimento do presente trabalho, visto que ele é estritamente teórico.

Esta seção objetiva então explicar o procedimento e detalhar a metodologia utilizada no estudo da cinética da reação de oxidação da glicose em presença de catalisador sólido para futura montagem no laboratório didático do DEQ/UFC.

4.1. MONTAGEM EXPERIMENTAL

A Figura 2 ilustra o dispositivo experimental utilizado. De acordo com o esquema da figura, a montagem experimental *Verlifluid* compreende três partes:

- (1) O reator tipo leito fluidizado com diâmetro de 0,1 m e altura de 1,5 m. A altura inicial das partículas de alumínio de diâmetro de 3,2 mm é de 0,4 m.
- (2) O Venturi a emulsão no qual o gás é introduzido por intermédio de quatro orifícios.
- (3) O circuito de recirculação da solução aquosa de glicose, que permite, depois da separação das fases gasosa e líquida, reciclar a fase líquida através de uma bomba.

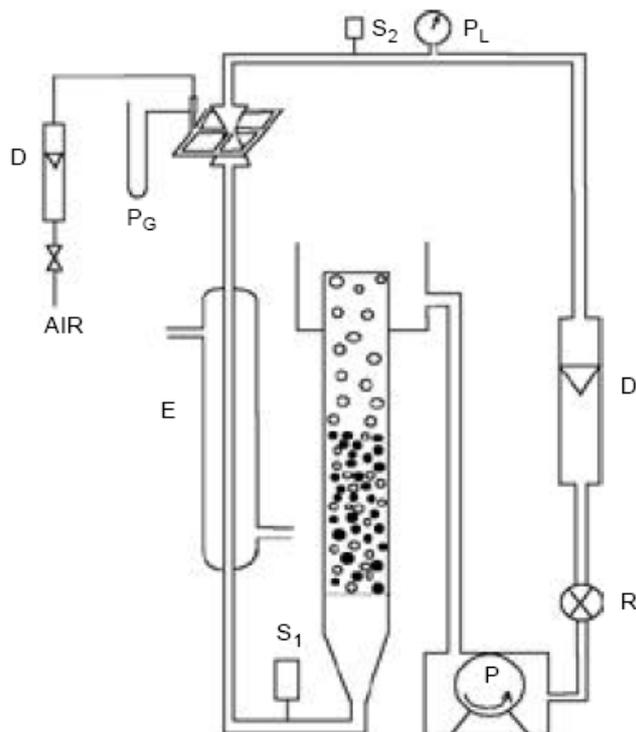


Figura 2: Esquema do dispositivo experimental

Onde:

D: medidor de vazão; E: Trocador de calor; P: Bomba; P_G: manômetro em U; P_L: manômetro metálico; R: válvula; S: Sonda de oxigênio

4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A reação de oxidação da glicose no reator foi estudada nas condições de um sistema semi-contínuo: circuito fechado para a fase líquida, onde uma bomba promove a recirculação desta fase na instalação, e aberto para fase gasosa. Para a determinação da constante de velocidade específica da reação, k , um experimento base foi realizado em condições operacionais especiais. Em seguida, dois experimentos foram realizados com o objetivo de estudar a cinética da reação em questão, de forma que foram realizados em condições iguais de operação diferindo apenas na vazão da solução de recirculação: $Q_{\text{exp1}} = 3,61 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ e $Q_{\text{exp2}} = 6,38 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$. A vazão volumétrica de ar sendo igual a $Q_g = 8,33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$. A massa de partículas de alumínio impregnadas de platina é de 300 gramas e o volume total da fase líquida no circuito fechado é igual a $31,28 \times 10^{-3} \text{ m}^3$.

O pH de 10,5 é mantido através de uma solução tampão obtida pela mistura de uma solução de hidrogenocarbonato de sódio 0,1M (NaHCO₃) com uma solução de hidróxido de sódio 1M (NaOH). A concentração inicial de glicose é aproximadamente 0,2M e a temperatura reacional deve ser mantida constante a 50°C.

4.2.1 Experimento Base Para Determinação Da Constante De Velocidade Da Reação k'

Para o experimento base, um reator tipo batelada, com agitação, isotérmico foi utilizado a 50°C e o pH do meio foi mantido a 10,5. Neste experimento, o diâmetro das partículas de catalisador é bastante pequeno, em torno de 50 μm , para certificar que não haja resistência externa ou interna interferindo na cinética da reação. As partículas são dispersas em uma solução tampão onde a concentração de glicose é 0,2M. A massa de catalisador neste experimento é de 3,9g e o volume da solução, V_L , é de $4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. O ar é introduzido por intermédio de um difusor de bolhas. Os ácidos formados são neutralizados por uma solução de hidróxido de sódio. As coletas de amostras foram feitas a cada trinta minutos e a glicose foi analisada por espectrofotômetro de absorção a 340 nm.

5. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

5.1. DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO k'

Para estimar o valor de k' , as seguintes hipóteses foram feitas para o experimento base, realizado num reator batelada agitado:

- (1) As resistências de difusão interna e externa no catalisador (com $d_p < 50 \mu\text{m}$) são desprezadas
- (2) A lei de velocidade expressa por unidade de massa de catalisador (M_c) é de primeira ordem para a concentração de glicose (C_g) e de primeira ordem para a concentração de oxigênio dissolvido (C_L).
- (3) A concentração de oxigênio dissolvido na fase líquida é igual à concentração de saturação:

$$C_L^* = 0,1724 \text{ mol/m}^3$$

O balanço de massa para a glicose evoluindo no sistema pode ser escrito como:

$$dn_g/dt = -k' \cdot C_L^* \cdot C_g \cdot M_c \quad (16)$$

Onde k' é a constante de velocidade da reação.

A taxa de conversão da glicose é definida da seguinte forma:

$$X_g = (n_{go} - n_g) / n_{go} = (C_{go} - C_g) / C_{go} \quad (17)$$

Desta maneira, baseado nos resultados do espectrofotômetro de concentração de glicose em função do tempo, o gráfico 1 foi traçado.

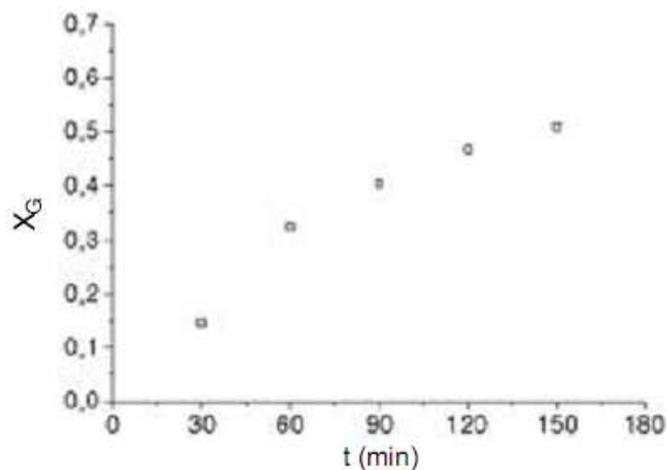


Gráfico 1: Curva experimental taxa de conversão em função do tempo para determinação de k'

Fazendo $n_g = n_{g0} (1 - X_g)$ e $C_g = n / V_L$, a integração do balanço de massa conduz à

$$\ln(1 - X_g) = -k' \cdot C_L^* (M_c / V_L) t \quad (18)$$

A representação de $\ln(1 - X_g)$ é praticamente linear e a partir da inclinação desta reta, k' pode ser determinado. O valor dado no artigo é $k' = 4,9 \times 10^{-5} \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$. Entretanto, ao traçar a reta mencionada, obtém-se um valor diferente.

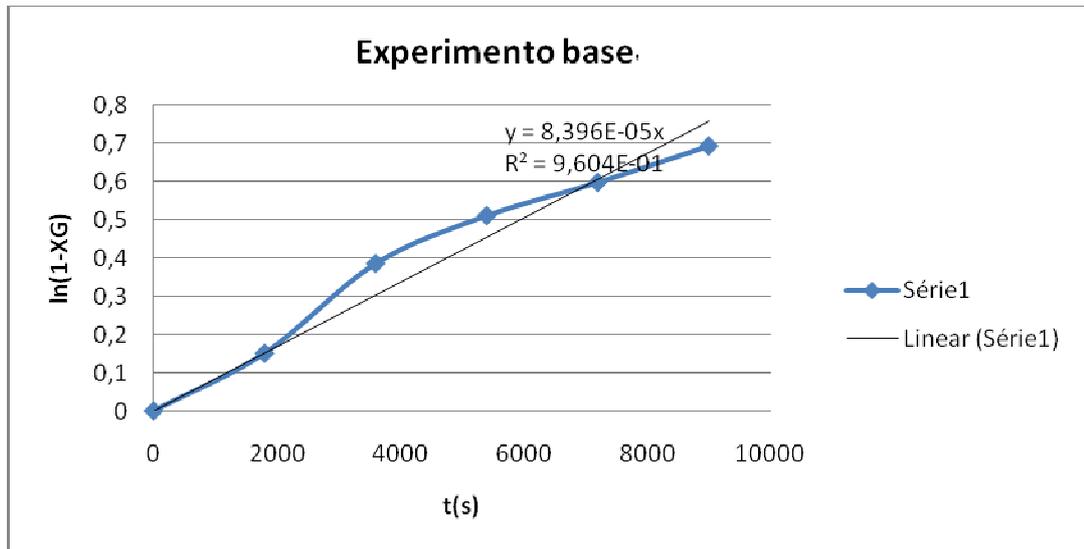


Gráfico 2: Determinação da constante de velocidade da reação, k'

O valor da constante, k' , obtido através do gráfico é $8,396 \times 10^{-6} \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$. Este é o valor que será utilizado nas próximas etapas deste trabalho.

5.2 DETERMINAÇÃO DOS VALORES DAS CONSTANTES DE REAÇÃO DOS EXPERIMENTOS 1 E 2.

Experimentalmente as duas curvas abaixo foram obtidas:

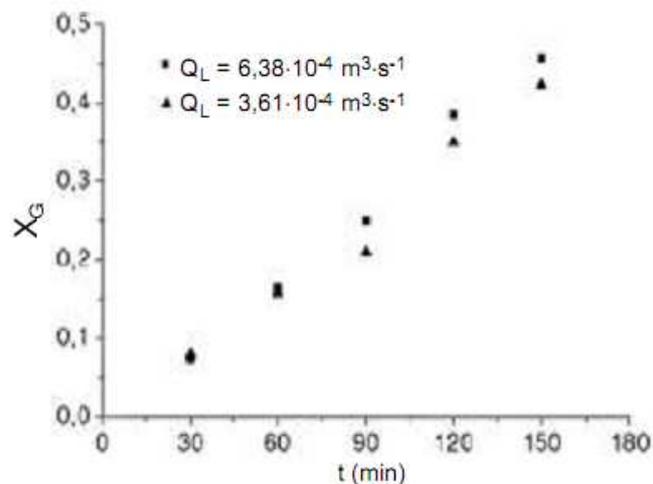


Gráfico 3: Curva experimental taxa de conversão em função do tempo para determinação de k_1' e k_2'

Da mesma maneira, as constantes para os dois experimentos foram obtidas.

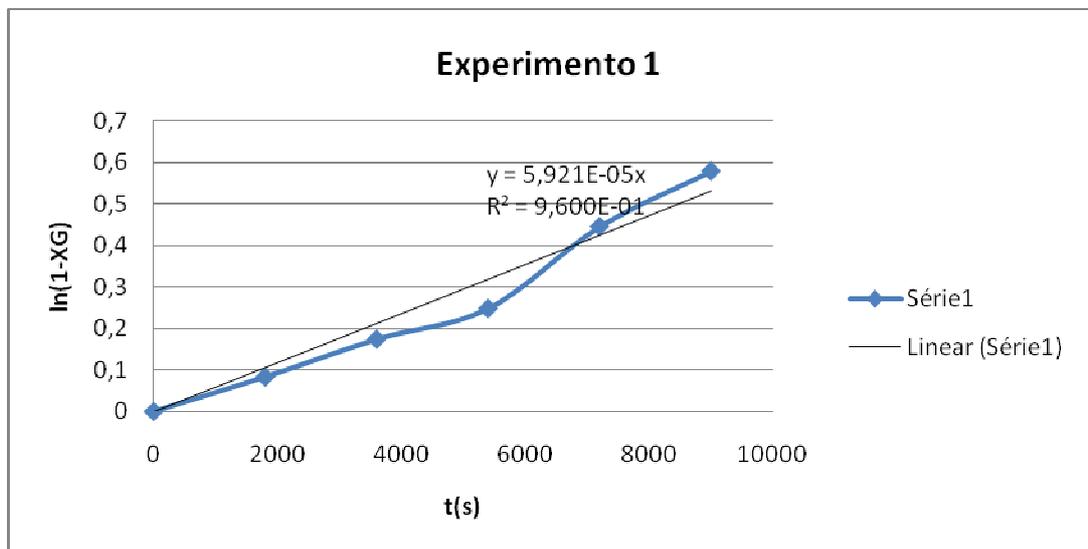


Gráfico 4: Determinação da constante de velocidade da reação Experimento 1

Onde $k' = 5,921 \cdot 10^{-5} \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

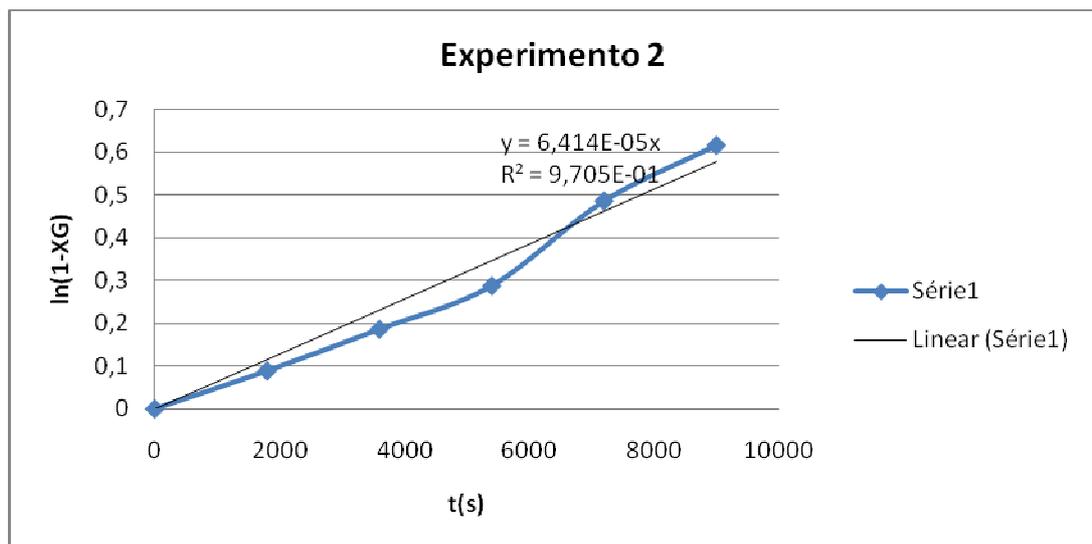


Gráfico 5: Determinação da constante de velocidade da reação Experimento 2

Neste caso, $k' = 6,414 \cdot 10^{-5} \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

5.3. CÁLCULOS RELATIVOS ÀS ETAPAS DE REAÇÃO

A partir dos resultados experimentais obtidos, uma análise das resistências relativas à transferência de massa pode ser feita de modo a determinar a etapa limitante, ou seja, a mais lenta da reação.

5.3.1 Absorção Do Gás

A correlação de Frössling foi utilizada para o cálculo do coeficiente de transferência de massa para a absorção gasosa, k_b (m/s). A base desta correlação provém dos seguintes números adimensionais,

$$Sh: k_b d_b / D_{mO_2}; Re = \rho d_b U_{O_2} / \mu; Sc: \mu / \rho D_{mO_2}$$

Onde, para este caso:

$k = k_b$: coeficiente de transferência de massa para a absorção gasosa (m/s)

$d = d_b$: diâmetro das bolhas de oxigênio (m)

$D_{AB} = D_{mO_2}$: Coeficiente de difusão do oxigênio na fase solução de glicose (m²/s)

$\rho = \rho_{solução}$: massa específica da mistura (kg/m³)

$U = U_{O_2}$: velocidade de ascensão das bolhas de oxigênio (m/s)

$\mu = \mu_{solução}$: viscosidade dinâmica (Pa.s)

Considerando as bolhas de oxigênio como esferas isoladas, a correlação de Frössling é definida como a eq (4) da seção 2.1.1.2:

$$Sh = 2 + 0,6Re^{1/2}Sc^{1/3}$$

O valor do coeficiente de difusão do oxigênio D_{O_2} utilizado é um valor aproximado, já que o valor exato deste coeficiente relacionando o oxigênio em solução de glicose, ou mesmo na água, não foi encontrado na literatura. Foi encontrado:

- $D_{mO_2, etanol} = 2,64 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
- $D_{mCO_2, água} = 2,00 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

Assim, o valor usado para os cálculos foi $D_{mO_2} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

A viscosidade dinâmica da solução, $\mu_{solução}$, foi obtida a partir da correlação:

$$\ln(\mu_{solução}) = x_g \ln(\mu_g) + x_{água} \ln(\mu_{água}) + x_g x_{água} G_{g,água} \quad (19)$$

Sendo x_g e $x_{água}$ as frações molares da glicose e da água na solução, μ_g a viscosidade da glicose (igual à 25 Pa.s a 100°C), $\mu_{água}$ a viscosidade da água ($5,61 \cdot 10^{-5}$ Pa.s). Já a $\rho_{solução}$ foi considerada aproximadamente igual a $\rho_{solução}$ já que a concentração de glicose na solução é baixa (2 mol/L).

A velocidade ascensional das bolhas de oxigênio foi obtida através da fórmula proposta por Werther (1993) para bolhas gasosas em leito fluidizado de partículas, no caso de líquido de baixa viscosidade.

$$U_{O_2} = 0,71(g \cdot d_b)^{0,5} \quad (20)$$

Onde g : aceleração da gravidade (m/s^2)

Variando o tamanho das bolhas de oxigênio, as seguintes velocidade foram obtidas:

Tabela 2: Variação da velocidade de ascensão das bolhas com o diâmetro

d (m)	U_{O₂} (m/s)
0,001	0,0634
0,005	0,1417
0,01	0,2005

Com estes valores, k_b foi calculado:

Tabela 3: Resultado dos cálculos para determinar o coeficiente de transferência k_b

d (m)	Re	Sc	Sh	k_b
0,0010	107,3232	472,5096	50,4137	6,302x10⁻⁰⁵
0,0050	1199,9104	472,5096	163,8810	4,097x10⁻⁰⁵
0,0100	3393,8592	472,5096	274,2503	3,428x10⁻⁰⁵

Para determinar a predominância entre a transferência de massa na interface da bolha (fronteira gás/líquido) e a reação propriamente dita no seio do líquido, o Número de Hatta (Ha) foi utilizada conforme citado pela eq.(2) na seção 2.2.1.1.

$$Ha = \frac{1}{k_L} \sqrt{\frac{2}{m+1} k_{mm} D_A C_A^{*(m-1)} C_{Bo}^n}$$

Para os três experimentos realizados, obtêve-se os seguintes valores de Hatta:

Tabela 4: Cálculo do número de Hatta em função do diâmetro da bolha de gás

d (m)	Exp base	Exp 1	Exp 2
0,0010	0,1028	0,0863	0,0899
0,0050	0,1581	0,1328	0,1382
0,0100	0,1890	0,1587	0,1652

Para todos os casos, o número de Hatta encontrado foi menor que 0,3 o que indica que a velocidade da reação química é preponderante comparada à velocidade de transferência de massa nesta etapa da reação.

5.3.2 Difusão Externa

Aplicou-se correlações do tipo Chilton & Colburn(1999) para contatos gás-sólido. A equação (8) da seção 2.1.1.2 onde o coeficiente J_m é associado aos números de Sherwood ($Sh: k_c d_p / D_{mO_2}$) e de Schmidt ($Sc: \mu / \rho D_{mO_2}$) :

$$J_m = Sh \cdot Sc^{2/3}$$

Para o sistema fluido-sólido utilizou-se a equação (4) da seção 2.1.1.2 :

$$Sh = 2 + 0,6Re^{1/2}Sc^{1/3}$$

- Para o sistema fluido-sólido

Tabela 5: Resultado dos cálculos para determinar o coeficiente de transferência k_c para sistema fluido-sólido

	Re	Sc	Sh	k_c
Exp1	249,15	472,51	75,77	$2,96 \cdot 10^{-55}$
Exp2	440,33	472,51	100,07	$3,91 \cdot 10^{-5}$

- No sistema gás-sólido

Tabela 6: Resultado dos cálculos para determinar o coeficiente de transferência k_c para o sistema gás-sólido

	Re	J_m	Sc	Sh	k_c
Exp1	249,15	5,48	236,26	0,14	$1,12 \cdot 10^{-7}$
Exp2	440,33	6,92	236,26	0,18	$1,41 \cdot 10^{-7}$

A fim de avaliar se as resistências à transferência externa são relevantes, o critério descrito na equação (11) da seção 2.1.1.2 foi utilizado:

$$f_e = \frac{Lr'_A}{k_{CA}C_A}$$

Os valores obtidos para os dois sistemas foram:

- Para o sistema fluido-sólido

Tabela 7: Cálculo de f_e para sistema fluido-sólido

	f_e
Exp 1	$1,07 \cdot 10^{-3}$
Exp 2	$8,75 \cdot 10^{-4}$

- Para o sistema gás-sólido

Tabela 8: Cálculo de f_e para sistema gás-sólido

	f_e
Exp 1	$3,27 \cdot 10^2$
Exp 2	$2,81 \cdot 10^2$

Os resultados mostram que a resistência de transferência externa para a solução de glicose pode ser negligenciada. Entretanto, para o oxigênio o valor de f_e foi muito superior ao valor limite no qual a resistência externa pode ser negligenciada. Não se pode considerar como verdade absoluta o resultado destes cálculos. Este critério serve apenas como indicativo. A preponderância da etapa determinante será ainda confirmada em etapas seguintes deste trabalho.

5.3.3. Difusão Interna

A fim determinar o critério de Weisz-Prater, para determinar se a difusão interna limita a reação em estudo, foi necessário calcular o módulo de Thiele e o Fator de efetividade interno.

O módulo de Thiele, definido pela equação (12), considera a velocidade de reação observada, r'_A :

$$\phi_1^2 = \frac{r'_A \cdot L^2}{DeC_s}$$

Algumas considerações foram feitas. O suporte de alumínio foi considerado como esfera, logo $L = R/3$. O valor da difusividade efetiva da glicose nas partículas do catalisador é considerado entre $0,1D_{mg}$ e $1D_{mg}$, onde D_{mg} é o coeficiente de difusão molecular da glicose em fase aquosa. A $50^{\circ}C$ este valor é aproximadamente $1,25 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Em relação à lei de velocidade da reação obtida experimentalmente, o autor do artigo base supões algumas considerações que serão utilizadas também neste trabalho: a reação é de ordem 1 em relação à concentração de glicose, mas a concentração de oxigênio é suposta constante na fase líquida já que ele sua entrada é contínua no reator. Desta forma a fórmula do módulo de Thiele apresentada anteriormente pode ser reescrita como:

$$\phi_1^2 = \frac{k' C_g \cdot d_p^2}{36 \cdot D_m \cdot C_s} \quad (21)$$

O fator de efetividade interno foi encontrado a partir da fórmula proposta por Fogler (2002) para uma partícula esférica de catalisador (Equação 14 da seção 2.1.1.3):

$$\eta = \frac{3}{\phi_1^2} (\phi_1 \coth \phi_1 - 1)$$

Os cálculos foram feitos para os três experimentos, de forma que os resultados para o experimento base servirá para validar as hipóteses feitas anteriormente de que as resistências internas e externas poderiam ser negligenciadas.

Desta forma, os seguintes valores foram encontrados:

Tabela 9: Módulo de Thiele e Fator de difusividade interno

Reagente	Experimento	ϕ_1	η
Glicose	Exp base	0,002	1,000
	Exp 1	0,116	0,999
	Exp 2	0,121	0,999
Oxigênio	Exp base	0,052	1,000
	Exp 1	2,796	0,697
	Exp 2	2,910	0,683

Estes resultados comprovam que para o experimento base, η é próximo de 1. Logo, a igualdade $r' = r_A$ é satisfeita e as resistências relacionadas à transferência de massa, podem, fato, ser negligenciadas neste caso. Valores elevados do módulo de Thiele são observados para a difusão interna do oxigênio nos poros do catalisador. Entretanto, o critério de Weisz-Prater baseia-se no parâmetro C_{wp} , definido pela Equação (15) da seção 2.1.1.3, para determinar se a difusão interna limita a reação em estudo, onde:

$$C_{wp} = \eta \cdot \phi_1^2$$

Encontrou-se os seguintes valores de C_{wp} :

Reagente	Experimento	C_{wp}
Glicose	Exp base	0,00000
	Exp 1	0,01346
	Exp 2	0,01458
Oxigênio	Exp base	0,00271
	Exp 1	5,44956
	Exp 2	5,78093

Tabela 10: Critério de Weisz-Prater

O resultado para os dois reagentes no experimento base, já era esperado: C_{wp} é inferior a 1. Nos outros dois experimentos, observou-se que a glicose não causa nenhum tipo de resistência à transferência de massa interna. Já o oxigênio, apresentou um valor para o parâmetro de Weisz-Prater bastante elevado, o que indica que a difusão interna do oxigênio nos poros do catalisador limita a reação.

A próxima etapa será verificar a preponderância dos fenômenos de transferência de massa, sejam eles a difusão interna e a difusão externa, ambos concernentes ao oxigênio, já que os critérios utilizados acusaram a presença destas duas resistências.

5.4. DETERMINAÇÃO DA ETAPA LIMITANTE

O princípio fundamental para determinação da etapa limitante da reação é considerar que em qualquer ponto da coluna a velocidade global de transferência está em regime estacionário. Isto significa que a velocidade de transferência a partir da bolha é igual à

velocidade de transferência para a superfície do catalisador que, por sua vez, é igual à velocidade de reação na partícula do catalisador. Num reator em que o catalisador, o fluido e as bolhas escoam juntos para cima, em escoamento uniforme, pode-se escrever:

$$R_A = k_b a_b (C_i - C_b) = k_c m a_p (C_b - C_s) = m \eta (-r') \quad (22)$$

Rearranjando as equações:

$$\frac{R_A}{k_b a_b} = C_i - C_b \quad (23)$$

$$\frac{R_A}{k_c a_p m} = C_b - C_s \quad (24)$$

$$\frac{R_A}{m k \eta} = C_s \quad (25)$$

Somando e rearranjando essas equações, obtém-se:

$$\frac{C_i}{R_A} = \frac{1}{k_b a_b} + \frac{1}{m} \left(\frac{1}{k_c a_p} + \frac{1}{k \eta} \right) \quad (26)$$

Cada um dos termos do lado direito da equação pode ser pensado como uma resistência à velocidade global da reação, de modo que:

$$\frac{C_i}{R_A} = r_b + \frac{1}{m} (r_c + r_r) \quad (27)$$

Onde,

r_b = resistência à absorção de gás

r_c = resistência específica ao transporte para a superfície da partícula de catalisador

$r_{rc} = r_r + r_c$ = resistência específica combinada à difusão interna, reação e difusão

externa

Nas etapas a seguir, foram verificados os resultados preliminares obtidos através de alguns critérios comumente utilizados na determinação da resistência que limita a velocidade de reação global.

5.4.1 Absorção Gasosa Versus Difusão

A primeira etapa para verificar a etapa limitante da reação global consiste em determinar a predominância da resistência à absorção sobre a resistência de difusão combinada (interna e externa) ou vice-versa.

Para isto, construiu-se um gráfico de C_i/R_A como uma função do inverso da carga de catalisador ($1/m$) para os dois experimentos. Os resultados foram os seguintes:

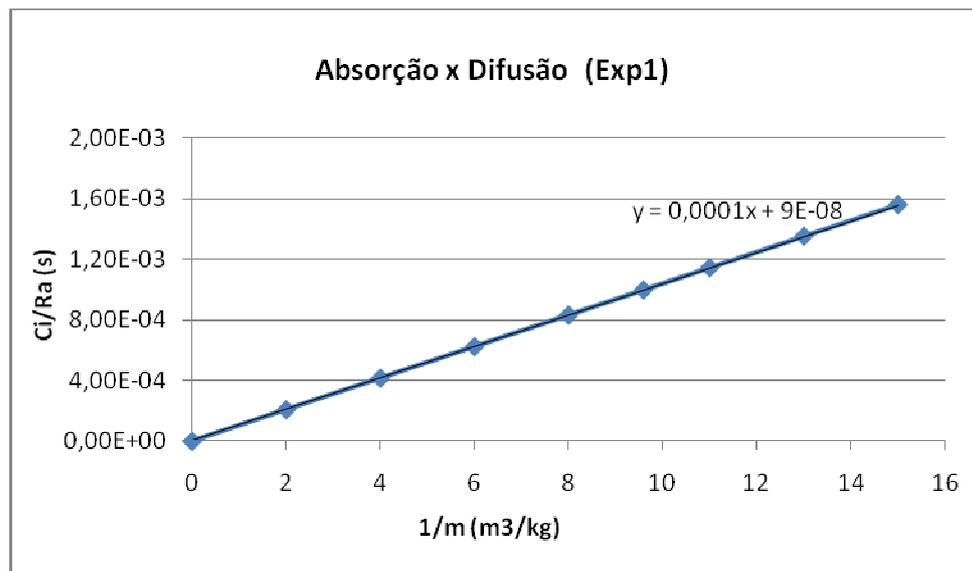


Gráfico 6: Determinação das resistências controladoras (Exp1)

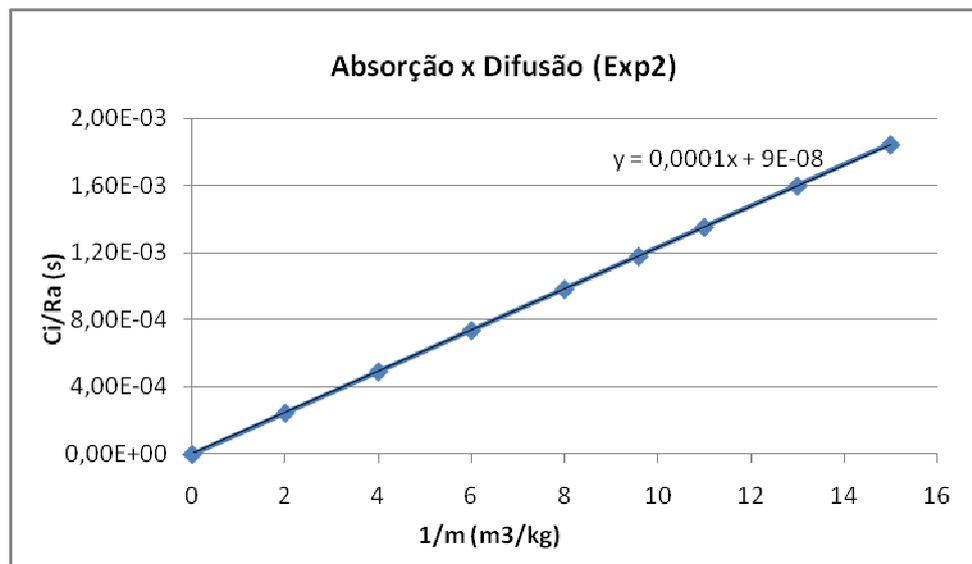


Gráfico 7: Determinação das resistências controladoras (Exp2)

Como esperado, o gráfico produz uma linha reta. A inclinação desta reta será igual à resistência específica combinada r_{cr} , e a interseção será igual à resistência à absorção, r_b . É possível verificar neste gráfico qual etapa é limitante da seguinte forma. Se,

- (1) Absorção de gás controla: observa-se uma interseção grande (r_b) e uma inclinação pequena (r_r+r_c).
- (2) Difusão combinada controla: observa-se uma grande inclinação (r_r+r_c) e uma interseção pequena.

Os resultados dos gráficos foram claros:

$$(r_b) \ll (r_r+r_c).$$

Nos dois experimentos, o valor de r_b encontrado foi $8,6 \times 10^{-8} \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s/m}^3$, garantindo que a absorção gasosa não limita a velocidade de reação global. O próximo passo consiste em determinar se é a difusão externa ou interna que controla a reação global.

A discrepância dos valores calculados em relação ao critério utilizado foi bastante superior para a difusão externa. Além disso, os efeitos da limitação pela difusão interna não são tão notórios, uma vez que a diferença entre a concentração do reagente da superfície aos poros do catalisador pode ser aproximada como a média relativas às duas concentrações. Considera-se então, que a etapa controladora da reação é referente à difusão combinada, com preponderância para a difusão externa.

Esta aproximação pode ser verificada através de análises experimentais modificando alguns parâmetros-chave. A seção a seguir, lista algumas dessas variáveis.

6. VARIÁVEIS DE INFLUÊNCIA NO DESEMPENHO DO REATOR

Tendo-se verificado a predominância das resistências de difusão no catalisador, alguns parâmetros devem ser devidamente analisados para que o reator tenha um melhor desempenho. Os resultados obtidos indicam que a glicose não produz nenhum tipo de resistência, sendo então o oxigênio o responsável por limitar a velocidade da reação observada.

Em se tratando da resistência imposta pelo reagente gasoso na transferência de massa líquido sólido, os parâmetros de influência principal são a quantidade de catalisador, tamanho da partícula do catalisador, concentração de reagente na fase gasosa. Como a partícula se move juntamente ao fluido, a variação da velocidade da agitação não produzirá nenhum efeito na velocidade global da reação, bem como a concentração do reagente líquido.

A resistência à difusão no poro, apesar de ter sido considerada minoritária, foi constatada nos resultados. Os mesmos parâmetros listados anteriormente para resistência externa, podem ser citados neste caso, adicionando, obviamente, outros parâmetros como a concentração de componentes ativos sobre o catalisador e estrutura do poro. A análise do módulo de Thiele, referente a esta etapa, indicou que a reação superficial é rápida e que o reagente é consumido muito próximo à superfície externa da partícula, penetrando muito pouco no interior da partícula. Logo, uma observação neste ponto é válida. O catalisador utilizado na reação é a alumina impregnada de Platina, um metal precioso. A fim de não causar um desperdício deste metal, os poros do catalisador devem ser impregnados na vizinhança imediata da superfície externa, já que os reagentes, neste caso apenas o oxigênio dissolvido, são consumidos próximos à superfície externa, não entrando portanto em contato com a porção central da partícula.

Pedagogicamente, dois estudos práticos podem ser efetuados. O primeiro diz respeito a variação de algum dos parâmetros citados acima de modo a avaliar as melhorias no desempenho da reação. A segunda, seria a verificação do parâmetro crucial para a determinação da etapa que efetivamente limita a reação global é então o tamanho da partícula do catalisador. Ou seja, o diâmetro das partículas do catalisador.

A resistência externa foi definida anteriormente pela equação:

$$r_c = \frac{1}{k_c a_p}$$

Onde a área superficial do catalisador é:

$$a_p = \frac{6}{d_p \rho_c}$$

Em situação em que não há cisalhamento entre as partículas e o fluido, Fogler (2002) cita que o número de Sherwood é igual a 2. Substituindo as equações acima, na definição do número de Sherwood, já mencionada anteriormente neste trabalho, obtém-se a relação da resistência ao transporte para a superfície do catalisador, r_c , com diâmetro da partícula do catalisador.

$$r_c = \alpha_c d_p^2 \quad (28)$$

Logo, a inclinação de um gráfico de $\ln(r_{cr})$ em função de $\ln(d_c)$ deveria ser igual a 2.

Partindo do mesmo raciocínio, pode-se determinar a relação da resistência à difusão interna, r_r e o diâmetro do catalisador. Partindo da equação (25), e usando a definição do módulo de Thiele, pode-se escrever:

$$r_c = \alpha_r d_p \quad (29)$$

Assim, r_{cr} em função de d_p em um gráfico log-log, deve ser linear. Nessas condições, a velocidade global da reação pode ser aumentada diminuindo-se o tamanho da partícula.

O algoritmo para este procedimento é fornecido por Fogler (2002).

PARTE 2: FUNCIONAMENTO DA INSTALAÇÃO

O objetivo desta parte do trabalho, não é dimensionar o reator para sediar a reação catalítica trifásica de oxidação da glicose em ácido glicônico. Trata-se de um estudo das condições de operação, envolvendo a hidrodinâmica, perdas de carga, controle da temperatura do meio reacional e o modo de funcionamento desta instalação em escala piloto.

7. HIDRODINÂMICA

7.1 ESTIMATIVAS DOS PARÂMETROS HIDRODINÂMICOS

7.1.1 Regime De Escoamento

Para uma canalização de diâmetro D , o Número de Reynolds é definido como,

$$\text{Re} = \frac{\rho_f u D}{\mu} \quad (30)$$

Onde,

ρ_f : densidade do fluido (kg/m^3)

u : velocidade do fluido (m/s)

μ : viscosidade dinâmica do fluido (Pa.s)

No caso de um leito fluidizado, este número adimensional é escrito em função do catalisador e da porosidade do leito:

$$\text{Re}_p = \frac{\rho_f u_s d_p}{\mu(1 - \varepsilon_L)\gamma} \quad (31)$$

Sendo,

ρ_f : densidade do fluido (kg/m^3)

u_s : velocidade superficial do fluido através do leito (m/s)

μ : viscosidade dinâmica do fluido (Pa.s)

d_p : diâmetro das partículas do catalisador (m)

ε_L : porosidade do leito

γ : fator de forma (área superficial externa/ πd_p^2)

O cálculo para determinação do regime de escoamento foi feito utilizando os valores já conhecidos de densidade e viscosidade do fluido. A velocidade superficial do fluido para este caso deve levar em consideração a presença das partículas no leito. Assim, $u_s = u \cdot \varepsilon_L$, onde u é obtido através da vazão de entrada e da área do leito. O diâmetro das partículas do catalisador para ambos os experimentos é 32 mm. A porosidade do leito representa a razão do volume não ocupado pelas partículas sobre o volume total do leito. A altura inicial das partículas no reator é dada pelo artigo base com sendo 0,4 m e a altura do leito é 1,5 m. Desta forma, a porosidade do leito foi calculada, obtendo-se 0,73 como resultado. O fator de forma, neste caso, é igual à unidade por tratar-se de um catalisador esférico. Os resultados foram os seguintes:

Tabela 11: Reynolds da partícula Re_p , para experimentos 1 e 2

	Exp 1 ($Q = 3,61 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$)	Exp 2 ($Q = 6,38 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$)
Reynolds (Re_p)	673,64	1190,528

Sabendo-se que para este tipo de operação, o regime será:

- Laminar, se $Re_p < 40$
- Turbulento, se $Re_p > 40$

Logo, o regime de escoamento dos experimentos é turbulento.

7.1.2 Velocidade Mínima De Fluidização

As correlações para o cálculo da velocidade de mínima fluidização partem da Equação de Ergun:

$$\frac{(-\Delta P)}{L} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_L)^2 \mu}{\Phi_p^2 \varepsilon_L^3 dp^2} u_{mf} + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon_L) \rho_f}{\Phi_p \varepsilon_L^3 dp} u_{mf}^2 \quad (32)$$

Para esta, algumas hipóteses foram feitas:

- Φ_p (esfericidade da partícula) = 1
- $\varepsilon_L = \varepsilon_{\min}$ (porosidade mínima de fluidização).

Sendo L o comprimento do leito em metros.

A equação (x), pode ser então escrita como:

$$1,75 \frac{dp^2 \rho_f^2 u_{mf}^2}{\epsilon_{mf}^3 \mu_f^2} + 150 \frac{dp(1-\epsilon_{mf})^2 \rho_f u_{mf}}{\epsilon_{mf}^3 \mu} - \left(\frac{dp^3 \rho_f (\rho_p - \rho_f) g}{\mu_f^2} \right) = 0 \quad (33)$$

Para casos onde os valores da porosidade mínima de fluidização (ϵ_{mf}) não é conhecido, a relação abaixo é válida para um conjunto extenso de sistemas:

$$\Phi_p \epsilon_{mf}^3 \cong \frac{1}{14} \quad (34)$$

Para o presente estudo, com a mesma hipótese feita anteriormente em que Φ_p igual a 1, o valor de ϵ_{mf} será 0,4149.

Definindo o número de Reynolds mínimo de fluidização como:

$$\text{Re}_{mf} = \frac{\rho_f \cdot u_{mf} \cdot dp}{\mu_f} \quad (35)$$

a equação para o cálculo da velocidade mínima torna-se:

$$1,75 \frac{\text{Re}_{mf}^2}{\epsilon_{mf}^3} + 150 \frac{dp(1-\epsilon_{mf}) \text{Re}_{mf}}{\epsilon_{mf}^3} - \left(\frac{dp^3 \rho_f (\rho_p - \rho_f) g}{\mu_f^2} \right) = 0 \quad (36)$$

Resolvendo, tem-se $\text{Re}_{mf} = 105,31$. Substituindo os valores na fórmula de Re_{mf} , encontra-se um valor da velocidade de mínima fluidização ($U_{mf,l}$) igual a 0,0194 m/s para o sistema bifásico líquido-sólido. Aplicando a correlação de Begovich e Watson (1978) para o sistema trifásico obtém-se:

$$U_{mf} = U_{mf,l} (1 - U_g^{0,436} \mu^{0,227} d_p^{0,598} (\rho_s - \rho_l)^{-0,305}) = 0,0189 \text{ m/s} \quad (37)$$

7.2.3 Velocidade Terminal Das Partículas

A velocidade terminal das partículas de catalisador foi determinada usando-se a correlação de Jean e Fan (1987):

$$\frac{U_{t_{g,l}}}{U_{t_l}} = 1 - 0,518 Fr_g^{0,31} \left(\frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} \right)^{-0,509} \quad (38)$$

Onde,

$U_{t,g,l}$: velocidade terminal do sistema trifásico

$U_{t,l}$: velocidade terminal do sistema bifásico (líquido-sólido)

De acordo com o Reynolds da partícula, Re_p , determina-se o tipo de regime para o cálculo de $U_{t,l}$:

- Para $Re_p < 0,4$: Regime de Stokes
- Para $0,4 < Re_p < 500$: Regime intermediário
- Para $500 < Re_p < 200.000$: Regime de Newton

Os cálculos realizados anteriormente revelam que o sistema se encontra na faixa do Regime de Newton. A velocidade terminal do sistema bifásico pode então ser calculada pela equação:

$$U_{t,l} = [3,1gd_p(\rho_s - \rho_l)]^{1/2} = 6,466 \text{ m/s} \quad (39)$$

O número de Froust, Fr , para o gás é dado por:

$$Fr_g = \frac{U_g^2}{gd_p} = 0,1575 \quad (40)$$

A velocidade de ascensão do gás, U_g , foi estimada a partir da correlação de Werther (1983), dada por:

$$U_g = \Phi(gd_b)^{0,5} \quad (41)$$

O parâmetro Φ varia com o diâmetro da bolha do gás. O valor utilizado nos cálculos foi $\Phi = 0,71$, que é comumente encontrado na literatura. Em relação ao diâmetro das bolhas, sabe-se que este varia ao longo do reator. Um diâmetro médio de 1mm foi utilizado nos cálculos. O valor da velocidade de ascensão do gás obtido foi $U_g = 0,07 \text{ m/s}$.

Substituindo os valores calculados na fórmula (41), pode-se finalmente obter a velocidade terminal do sistema trifásico:

$$U_{t,g,l} = 3,58 \text{ m/s}$$

7.4 PERDA DE CARGA DO LEITO FLUIDIZADO

Diversas equações são encontradas na literatura para descrever a perda de carga em leitos. Uma equação bastante utilizada para descrever a perda de carga mínima de fluidização em função da velocidade superficial do leito é a Equação de Ergun, já mencionada anteriormente. Este modelo é usualmente mais preciso, pois considera que a perda de carga não depende somente da razão de fluxo, mas também do formato das partículas, do tipo de empacotamento do leito e também de propriedades do fluido como a viscosidade.

$$\Delta P = \frac{150\mu_f u_{mf}}{\Phi_s^2 d_p^2} \frac{(1-\varepsilon_L)^2}{\varepsilon_L^3} + \frac{1.75\rho_f u_{mf}^2}{\Phi_s d_p} \frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L^3} \quad (42)$$

Para as condições de funcionamento do leito fluidizado em estudo, a perda de carga equivale a 160,92 Pa.

Uma observação importante a ser feita neste momento é a relação existente entre a perda de carga do leito e o tamanho da partícula. Quanto maior a partícula do catalisador, menor será a perda da carga. Entretanto, da Parte 1 do trabalho, concluiu-se que para diminuir as resistências à difusão interna, uma das alternativas seria diminuir o diâmetro da partícula do catalisador. Logo, é necessário encontrar uma interseção onde haja um funcionamento ótimo do ponto de vista microscópico e macroscópico (ou seja, cinético e hidrodinâmico).

8. EFEITOS TÉRMICOS

O controle da temperatura em reações catalíticas é de extrema importância. A sua variação pode acarretar em um mau funcionamento do catalisador, podendo levar à sua desativação, além dos produtos secundários que podem surgir fora da faixa ótima de temperatura já estudada e determinada. Portanto, faz-se necessário conhecer a variação da temperatura no decorrer da reação. Sendo um valor significativo, propostas para o controle da temperatura do meio devem ser dadas.

O balanço geral de energia, fornecido por Fogler (2002), para reatores operados em regime estacionário é:

$$Q - W - F_{A0} \sum_{i=1}^n \int_{T_{i0}}^T \Theta_i C_{pi} dT - \left[\Delta H_{RX}^0(T_R) + \int_{T_r}^T \Delta C_p dT \right] F_{A0} X = 0 \quad (43)$$

Esse balanço relaciona a conversão em qualquer ponto à temperatura da mistura de reação no mesmo ponto (isto é, fornece X como uma função de T). Em geral, o termo de trabalho pode ser desprezado no projeto de reator tubular. Contudo, a menos que a reação seja conduzida adiabaticamente, a equação (46) ainda é difícil de ser resolvida porque em reatores não adiabáticos o calor adicionado ou removido do sistema varia ao longo do comprimento do reator. Este problema não ocorre em reatores adiabáticos, os quais são frequentemente encontrados na indústria. Logo, como hipótese, admitiremos que o reator em estudo é adiabático.

Assim, com Q e W iguais a zero, a equação (46) reduz-se a

$$X[-\Delta H_{RX}(T)] = \int_{T_{i0}}^T \sum \Theta_i C_{pi} dT \quad (44)$$

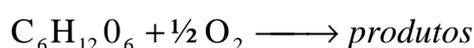
Se todas as espécies entrarem à mesma temperatura, então $T_{i0} = T_0$. De forma que obtém-se:

$$T = \frac{X[-\Delta H_{RX}^0(T_r)] + \sum \Theta_i C_{pi} T_0 + X \Delta C_p T_R}{\sum \Theta_i C_{pi} + X \Delta C_p} \quad (45)$$

Se a alimentação for de um reagente A puro e $\Delta C_p = 0$, então,

$$T = T_0 + \frac{X[-\Delta H_{RX}^0(T_r)]}{C_{pA}} \quad (46)$$

A partir da estequiometria global da reação,



Para calcular a entalpia da reação foram usadas as entalpias de formação das espécies reagentes fornecidas pelo *Perry's Handbook*, seguindo a equação seguinte:

$$\Delta H_{RX}^0(T_R) = H_{N_2}^0(T_R) - 1/2 H_{O_2}^0(T_R) - H_{C_6H_{12}O_6}^0(T_R) \quad (47)$$

Tomando como temperatura de referência a temperatura ambiente (25°C), a entalpia de formação do Oxigênio será zero. Para estes cálculos, utilizou-se a energia de formação para a forma sólida de glicose. Desprezou-se, portanto, a energia de solvatação no cálculo da entalpia de reação.

$$H_{C_6H_{12}O_6}^0(T_R) = -1274,5 \text{ kJ/mol}$$

$$H_{AG}^0(T_R) = -1586,9 \text{ kJ/mol}$$

Logo,

$$\Delta H_{RX}^0(T_R) = -315 \text{ kJ/mol}$$

Comprovando assim, que a reação é exotérmica.

O próximo passo é verificar a variação da temperatura ao longo do tempo. A equação (49) fornece uma relação entre temperatura e a taxa conversão da reação. Para utilizá-la, considera-se o reagente, no caso a glicose, puro na alimentação, de modo que ΔC_p é igual a zero. Devido a dificuldade de encontrar o valor do calor específico da glicose, utilizou-se o valor do C_p aquoso (4.186 kJ/kg°C) como primeira aproximação. Nomeando o termo constante $[-\Delta H_{RX}^0(T_R)/C_{pA}]$ de a , equação (49) pode ser reescrita como:

$$X = a (T - T_0) \quad (48)$$

A partir dos dados experimentais, sabe-se que após 2 horas e 30 minutos de reação, obtém-se uma taxa de conversão, X, igual a 50%. Assim, obtém-se um valor da elevação da temperatura igual a 6,67°C. Apenas para fins estimativos, obtém-se um aumento médio de 0,044°C por minuto de reação.

Um sistema de regulação de temperatura não é interessante neste caso. Pode-se negligenciar esta variação de temperatura, considerando que ela se dissipará na instalação

9. ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DA INSTALAÇÃO

9.1 ETAPAS DE FUNCIONAMENTO

- (1) Aquecer o reservatório contendo água até atingir a temperatura de 50°C
- (2) Diluir a glicose (a priori sólida) de forma a obter uma solução de 0,2M
- (3) Colocar a bomba em funcionamento respeitando as velocidades mínimas e máximas estabelecidas no estudo hidrodinâmico da instalação.
- (4) Acompanhar o avançamento da reação, o pH e possíveis variações da temperatura.

O reservatório contendo inicialmente a solução de glicose deve ser integrado ao circuito fechado de circulação da fase líquida uma vez que ele é usado para formar a solução tampão. Isto garante que a bomba não funcione a vácuo, evitando assim o fenômeno da cavitação. O hidróxido de sódio acrescentado para formar a solução tampão, mantendo o pH constante ao longo da reação, deve ser adicionado no reservatório, enquanto que para a medição do pH sugere-se o topo do leito fluidizado. Isto para que haja uma homogeneização ao longo do circuito da instalação e valor medido seja confiável.

10. CONCLUSÕES

A primeira parte do trabalho, referente ao estudo cinético da reação, baseou-se em experimentos realizados em laboratório. A partir dos resultados obtidos, foi possível definir, a partir de critérios citados na literatura, a relevância das etapas de reações catalíticas na taxa da reação global.

Para absorção gasosa, o número de Hatta foi utilizado como critério para avaliação de resistência. Variando o tamanho das bolhas de oxigênio de 1 mm à 100 mm, os resultados obtidos mostram que a absorção gasosa não influencia a velocidade global de reação. Existe um valor limite para o diâmetro da bolha igual a 12 cm, no qual o número de Hatta se aproxima de 0,3. Entretanto, sabe-se que dificilmente este valor será atingido devido a presença de um Venturi na instalação, que diminui consideravelmente o tamanho das bolhas a fim de aumentar a área de contato gás-líquido, facilitando a dissolução do gás.

Os critérios de Mears e Weisz-Prater foram utilizados para a difusão externa e interna respectivamente. Nos dois casos, resultados obtidos indicaram que a glicose não produz nenhum tipo de resistência, sendo então o oxigênio o responsável por limitar a velocidade da reação observada. A discrepância dos valores calculados em relação ao critério utilizado foi bastante superior para a difusão externa. Além disso, na prática os efeitos da difusão interna podem ser considerados dentro da taxa de reação global. Considera-se então, que a etapa controladora da reação é referente à difusão combinada, com preponderância para a difusão externa.

Para verificar estes resultados, a preponderância das resistências difusionais sobre a resistência de absorção do gás foi analisada através da variação da quantidade de catalisador no meio reacional. Os resultados foram positivos.

Pedagogicamente, o estudo cinético mostrou-se bastante rico, pois permite a análise e discussão da influência da variação de certos parâmetros do processo, a partir da determinação da etapa limitante da reação global.

A Parte 2 do projeto destinou-se ao estudo técnico de uma instalação para sediar a reação catalítica de oxidação da glicose em ácido glicônico. As três fases do sistema foram consideradas na modelagem o leito fluidizado. Buscou-se definir as velocidades mínimas e máximas requeridas para o bom funcionamento da instalação, obtendo-se 0,0189 m/s para a velocidade de mínima fluidização e 3,58 m/s para a velocidade terminal das partículas. Por fim, um pequeno estudo da variação da temperatura ao longo da reação foi realizado. Uma taxa de conversão de 0,5 é obtida após 2 horas e 30 minutos, uma elevação de temperatura de

6,67°C foi calculada através do balanço de energia. Este valor não é significativo para que um sistema de regulação de temperatura mais sofisticado seja aplicado.

Finalmente, conclui-se com este trabalho que o estudo da reação catalítica de oxidação é ferramenta útil para desenvolver a capacidade de prever os efeitos que mudanças nas variáveis do sistema acarretam na operação de um processo. E, além de aguçar esta sensibilidade paramétrica, habilidade importante para o engenheiro, o estudo permite a aplicação de diversos conhecimentos adquiridos ao longo do curso de graduação de Engenharia Química.

11. BIBLIOGRAFIA

ABDESSELAM B. A.. **Étude et modélisation d'un réacteur à lit fluidisé triphasé du type Verlifluid.** Thèse de doctorat INPL, Nancy, France, 1990.

ABREU, J.C. **Modelagem e Simulação de Reator de Leito Expandido Aplicado ao Hidroprocessamento de Óleos Pesados e Resíduos de Desilação.** Campinas: Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, 1995. 128p. (Dissertação Mestrado em Engenharia Química)

ARIS, R., **Elementary Chemical Reactor Analysis**, Prentice Hall, New Jersey, 1986.

BELHAJ SM. **Conception, analyse et modélisation d'un réacteur d'oxydation enzymatique triphasé à enzymes immobilisées.** Thèse de doctorat d'État, Université de Technologie de Compiègne, France, 1985.

CHAUDHARI, R.V, RAMACHANDRAN, P.A. **Three-phase catalytic reactors.** Paris, Gordon and Breach Science Publishers Inc., 1983, 427 p.

COOPER, A. R. JEFFREYS, G. V., **Chemical Kinetics and Reactor Design** - Oliver and Boyd, Edinburg, 1979.

COULSON, J. M. RICHARDSON, J. F., **Tecnologia Química** – vol. III, Fundação Calouste Gulbenkian, 1982.

FAZOLO, A.; VIEIRA, L.G.T.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. **Estimativa dos parâmetros cinéticos e de transferência de massa em um reator aeróbio de leito fixo utilizado no pós-tratamento de efluente anaeróbio.** São Paulo: Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

FIGUEIREDO, J.L., RIBEIRO R.F. **Catálise heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2007.

FOGLER, H.S. **Elementos de engenharia das reações Químicas.** 3.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos Ltda, 2002

FROMENT, G., BISCHOFF, K., **Chemical Reactor Analysis and Design**, 2nd edition, John Wiley & Sons, 1990.

GIANETTO, A. SILVESTON, P.L. **Multiphase Chemical Reactors.** Hemisphere Publ. Corp., 1986.

LEVENSPIEL. **Engenharia das reações químicas.** Rio de Janeiro: Edgard Blücher, v.1, 1994

PERRY, J. H. CHILTON. **Handbook of Chemical Engineering.** 5^a ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1973.

RANADE, V.V **Flow in bubble columns: some numerical experiments**. Chemical Engineering Science, England, v. 47, n.8, p. 1857-1869, 1992.

RIBEIRO, L.J.S. **Combustão de bolhas de propano e de metano na superfície livre de um leito fluidizado**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1996. (Dissertação Mestrado em Engenharia Mecânica)

SANTANA, P.L. **Modelos matemáticos para reator de lama trifásico aplicados à hidrogenação do o-cresol**. Tese de mestrado. Faculdade Estadual de Campinas, São Paulo. 1995.

SMITH, J. M., **Chemical Engineering Kinetics**, 3rd edition, McGraw-Hill, 1981.

VILLERMAUX , J., **Génie de la Reaction Chimique - Conception et Fonctionnement des reacteurs**, Tec & Doc, 1993.