Extrapolação de dados cinéticos obtidos em reatores químicos homogêneos

Valdemir Alexandre dos Santos ¹; Eliane Cardoso de Vasconcelos ²

Resumo

Na prática industrial atual, é imperativo e econômico não se perder tempo com estudos cinéticos muito profundos de um processo químico. Neste caso, pode-se reduzir o tempo de trabalho ao extrapolar os dados de laboratório para escala piloto e, desta última, à escala comercial. Para isso, a idéia de que dois processos químicos são similares quando para uma mesma reação química são obtidas conversões iguais, serve de base para a extrapolação de parâmetros cinéticos. Realizouse a análise dos aspectos básicos dos cálculos de reatores químicos homogêneos, incluindo importantes aspectos fluidodinâmicos na manutenção de fatores responsáveis pela semelhança entre tais equipamentos. Uma tabela com relações de escala para extrapolação de dados de um reator químico permitiu que se estabelecesse um roteiro a ser seguido, conservando-se geralmente o tipo de reator, mas multiplicando sua produção por um fator r - a razão de extrapolação, com base na manutenção de certos números adimensionais característicos. Palavras-cheve: semelhança dinâmica; reatores homogêneos; extrapolação de dados.

Abstract

In the current industrial practice it is economic imperative not to get lost time with very deep of a chemical process kinetic studies. In this case, it can be reduced the time of work when extrapolating the laboratory data for pilot scale and, of this last one, to the commercial scale. For this, the idea that two chemical processes are said similar when for a same reaction chemistry they are obtained the same conversion, it serves as base for the kinetic parameters extrapolation. In this work are analyzed the basic aspects of the calculations of homogeneous chemical reactors, including fluid dynamics aspects important in the maintenance of responsible factors for the likeness among such equipments. The presentation and analysis of tables with scale relationships for data extrapolation of chemical reactor, allow that it observes the route to be proceeded, being generally conserved the reactor type, but multiplying its production for a factor, r - the extrapolation ratio; with base in the maintenance of certain characteristic dimensionless numbers.

Key words Dynamic similarity; Homogeneous reactor; Data extrapolation.

Introdução

Denomina-se de reatores químicos os equipamentos ou aparelhos cujo objetivo principal é a realização de uma reação química, sob condição controlada e conseqüente obtenção de um ou mais produtos dentro de especificações desejadas. Pode ser classificado, segundo a maneira de operar, em diversos tipos. Pode-se distinguir, preliminarmente, esses componentes de um processo químico dada a sua maneira contínua ou descontínua de operar. Além disso, pode-se obter uma outra classificação conforme a natureza das fases participantes, ou seja, reator homogêneo (gás e líquido) e reator heterogêneo (gás-líquido, gás-sólido, líquido-líquido, líquido-sólido e gás-líquido-sólido).

Dentro da classe dos reatores contínuos, distinguem-se ainda dois tipos: i) reatores tubulares, também conhecidos como PFR (Plug Flow Reactor), ou reatores com gradiente de concentração; e ii) reatores tipo tanque de mistura perfeita, CSTR (Continuous-Stired Tank Reactor), ou de concentração uniforme. Na prática, os reatores operam em regimes intermediários a esses dois tipos (FOGLER, 1999).

Considerado como o coração de qualquer unidade componente de um processo químico, os reatores merecem atenção especial por parte do engenheiro químico, profissional responsável pela elaboração, operação e controle desse equipamento. Neste trabalho, serão abordados os princípios de cálculos para reatores homogêneos descontínuos e contínuos. Contudo, a exposição destas notas é feita dentro das seguintes hipóteses: a) condições isotérmicas; b) nenhuma variação de volume devido à reação; c) os fluidos são incompressíveis e; d) as concentrações são consideravelmente reduzidas e os coeficientes de atividade das fases devem ser considerados muito próximos à unidade. Ao final de alguns tópicos, procura-se introduzir conceitos de semelhanças entre reatores, para se chegar às relações de extrapolação de dados de um processo químico.

¹ Professor Doutor do Departamento de Química e Pesquisador Efetivo do NPCIAMB - UNICAP, e-mail: vas@unicap.br

² Professora Doutora do Departamento de Química e Pesquisadora Colaboradora do NPCIAMB - UNICAP, e-mail: ecv@unicap.br

Reatores descontínuos

O reator descontínuo ou batelada (Figura 1) é considerado uma estrutura das mais simples e, por esse motivo, é uma das mais utilizadas para estudos preliminares de transformações químicas. Esse equipamento consiste em um recipiente dentro do qual os reagentes são introduzidos em quantidades suficientes à obtenção do equilíbrio ou até uma conversão, α , desejada.



FIGURA 1 - Esquema representativo das características básicas de um reator descontínuo.

(1)

Para uma reação de primeira ordem $A \xrightarrow{k_1} B$, a conversão é calculada pela expressão:

 $\alpha = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = 1 - e^{-k_1 \cdot t}$

 C_{A0} = concentração inicial da espécie A

onde:

 C_{A}

 k_1

$$t = -\frac{1}{k_1} \cdot \ln(1 - \alpha) \tag{2}$$

Para uma reação de segunda ordem

$$A + B \xrightarrow{k_2} C + D, \text{ com } C_{A0} = C_{B0},$$

$$\alpha_A = \alpha_B = \frac{C_{A0} \cdot k_2 \cdot t}{1 + C_{A0} \cdot k_2 \cdot t}$$
(3)

ou,
$$t = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{C_{A0} \cdot k_2}$$
 (4)

Num reator batelada, o tempo necessário para obtenção de uma conversão α é então:

= constante de velocidade da reação

= concentração da espécie A em um tempo t

Nota-se, nas Equações (1) e (3), o aparecimento dos termos adimensionais: $k_1 \cdot t$ e $C_{A0} \cdot k_2 \cdot t$, respectivamente. Tais termos devem fornecer valores tais que diferentes reatores tenham a mesma

conversão. De um modo geral, para que dois reatores sejam similares, necessário é que o grupamento da forma $[C_{A0}]^{n-1} \cdot k \cdot t$, com n sendo a ordem da reação, apresente o mesmo valor (RICE and BAUD, 1990).

Reatores contínuos

Reator Tubular

Os reatores contínuos tubulares são basicamente condutos nos quais a mistura reacional circula de forma contínua. São distinguidos segundo suas condições fluidodinâmicas de funcionamento:

a) Tubular ideal

Compreende um tubo dentro do qual se supõe que o escoamento ocorra em forma de pistão ou "plug-flow" (Figura 2). As velocidades lineares de deslocamento do fluido são constantes qualquer que seja a posição radial considerada (STREETER, 1998). Nessas condições, o tempo espacial, τ , no interior do reator, é dado por:

$$\tau = \frac{V}{q} = \frac{L \cdot S}{q} \tag{5}$$

onde:

q = vazão volumétrica
V = volume
L = comprimento do conduto
S = área da seção transversal

O cálculo de um reator tubular ideal é realizado de forma semelhante ao de um reator descontínuo, substituindo-se o valor do tempo de reação pelo tempo calculado com auxílio da Equação (5).

b) Regime turbulento



FIGURA 2 – Esquema representativo das características básicas de um reator tubular.

A superposição do perfil radial das velocidades e das oscilações existentes em um escoamento turbulento no interior de um tubo (Figura 3) modifica o escoamento de uma substância presente no seio de um fluido de concentrações não uniformes. Esse efeito pode ser analisado levando-se em consideração que um escoamento do tipo pistão, sobre o qual se superpõe uma difusão longitudinal, caracteriza-se por seu coeficiente de difusão efetiva D_e (KREVELEN E HOFTYZER, 1953). O valor desse coeficiente de difusão efetivo, ou melhor, do termo $D_e/u \cdot d$, onde u é a velocidade do fluido e d o diâmetro interno do conduto, depende do número

de Reynolds, $\text{Re} = \frac{du\rho}{\mu}$, e do número de medidas realizadas para a obtenção de correlações entre essas duas grandezas.



FIGURA 3 - Reatores tubulares e respectivos impulsos-resposta

Considerando o caso de uma reação de primeira ordem, $A \xrightarrow{k_1} B$, ocorrendo no interior de um tubo de comprimento dl, por onde escoa um fluido com velocidade u em regime turbulento, obtém-se, por balanço de massa, a seguinte equação diferencial:

$$\frac{d^2 C_A}{dl^2} - \frac{u}{D_e} \cdot \frac{dC_A}{dl} - \frac{k_1 \cdot C_A}{D_e} = 0$$
(6)

A integração da Equação (6) para as seguintes condições de contorno:

$$u \cdot C_{A0} = u \cdot C_A - D_e \frac{dC_A}{dl}$$
 para $l = 0$

e $\frac{dC_A}{dl} = 0$ para l = L (comprimento total do tubo) conduz à seguinte expressão:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{4 \cdot \xi}{\left(1 + \xi\right)^2 \exp\left[-\frac{Bo}{2}\left(1 - \xi\right)\right] - \left(1 - \xi\right)^2 \exp\left[-\frac{Bo}{2}\left(1 + \xi\right)\right]} (7)$$

na qual:

$$\xi = \sqrt{1 + \frac{4 \cdot k_1 \cdot \theta}{Bo}} \tag{8}$$

$$Bo = \frac{u \cdot L}{D_e} =$$
 número de Bodenstein;
 $\theta = \frac{L}{u} =$ tempo de residência médio.

O número de Bodenstein poderá ser estimado com auxílio da curva confeccionada a partir de valores de $D_e/u \cdot d$ em função do número de Reynolds. Quando $D_e \rightarrow 0$, observa-se que $Bo \rightarrow \infty$ e a Equação (7) tornam-se:

e

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k\theta} \tag{8}$$

expressão obtida em caso de escoamento tipo pistão. Na prática, desde que Re > 10^5 , no interior de um tubo tal que $L/d \ge 100$, as Equações (7) e (8) serão equivalentes, pois, dentro desses casos, Bo será da ordem de 500 (Levenspiel, 2000).

Para reações de ordem superior, será obtida uma equação similar à Equação (6), mas sua resolução não poderá ser efetuada a não ser por métodos numéricos. Quando a reação é de ordem zero, a difusão longitudinal não terá evidentemente nenhuma influência sobre a conversão.

c) Regime laminar

Para o caso de escoamento em regime laminar, o perfil de velocidade é parabólico, ou seja,

$$u = u_0 \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2 \right] \tag{9}$$

com:

$$u_0 = 2 \cdot \frac{q}{S} =$$
 velocidade máxima.

Pode-se considerar que este tipo de reator é constituído de um arranjo de pequenos reatores elementares coaxiais, tendo cada um tempos de residência diferentes. A função distribuição dos tempos de residência, F_t , pode ser expressa por:

$$F_t \cdot dt = H\left(t - \frac{\theta}{2}\right) \frac{\theta^2}{2 \cdot t^3} \cdot dt$$
(10)

com:

$$H\left(t - \frac{\theta}{2}\right) = 0 \text{ para } t < \frac{\theta}{2}$$

$$H\left(t-\frac{\theta}{2}\right)=1$$
 para $t\geq\frac{\theta}{2}$

O cálculo da conversão para um reator tubular de regime laminar efetua-se como se fosse a média ponderada das conversões apresentadas por cada reator elementar, ou seja:

$$\alpha = \int_{\theta}^{\infty} \alpha(t) \cdot F_t \cdot d \tag{11}$$

$$= \int_{\theta/2}^{\infty} \frac{\theta^2}{2 \cdot t^3} \cdot \alpha(t) \cdot dt$$

Em caso de uma reação de primeira ordem:

$$\alpha(t) = 1 - e^{-k_1 \cdot t} \tag{12}$$

E assim,

$$\alpha = 1 - e^{-\frac{k_1 \cdot \theta}{2}} \left(1 - \frac{k_1 \cdot \theta}{2}\right) - \left(\frac{k_1 \cdot \theta}{2}\right)^2 \cdot E_i \cdot \left(-\frac{k_1 \cdot \theta}{2}\right) (13)$$

com:

$$E_i(-t) = -\int_t^\infty \frac{e^t}{t} \cdot d$$

cujos valores são tabelados (DANCKWERTS, 1967). Para uma reação de segunda ordem, obtémse:

$$\alpha = \frac{\left(C_{A0} \cdot k_2 \cdot \theta\right)^2}{2} \cdot \ln\left(\frac{C_{A0} \cdot k_2 \cdot \theta}{2 + C_{A0} \cdot k_2 \cdot \theta}\right) + C_{A0} \cdot k_2 \qquad (14)$$

Note-se que as Equações de (11) a (14) não levam em conta a difusão radial. Dessa forma, a análise dos resultados experimentais obtida pelas referidas expressões deve apresentar falhas quanto a esse tipo de aproximação.

Reator de mistura perfeita

Para um reator do tipo perfeitamente agitado (CSTR) a hipótese fundamental é de que, em todos os pontos do reator, as concentrações dos diversos constituintes são as mesmas e, conseqüentemente, a composição na saída do reator (Figura 4). Pelo uso freqüente desse tipo de reator disposto em série, será abordado aqui como um dessas séries, composta apenas por um único estágio de sistema reacional.



FIGURA 4 - Esquema representativo das características básicas de um reator tipo tanque de mistura perfeita (CSTR)

Seja a reação de primeira ordem: $A \xrightarrow{k_1} B$, ocorrendo em uma bateria de reatores perfeitamente agitados. Um balanço molar sobre o componente A, presente nos n reatores, conforme notação utilizada na Figura 5, tem-se:

$$F \cdot C_{A(n-1)} = F \cdot C_{An} + k_1 \cdot V_n \cdot C_{An}$$
(15)

ou ainda,

$$\frac{C_{A(n-1)}}{C_{An}} = 1 + k_1 \cdot \theta \tag{16}$$



FIGURA 5 - Esquema destacando a notação utilizada no cálculo de reatores CSTR em série

Onde $\theta_n = \frac{V_n}{q}$ é o tempo de residência médio dentro do reator de número n. Equações análogas à Equação (16) são apresentadas na Figura (5). Por meio da Equação (16), pode-se calcular, a partir do valor de C_{A0} , a concentração de alimentação e os valores sucessivos de concentração: $C_{A1}, C_{A2}, ..., C_{An}$.

No caso de reações complexas, obtém-se um certo número de equações algébricas simultâneas. O número máximo dessas equações será igual ao número de constituintes de acordo com a lei da cinética regente. Por exemplo, considerando-se a reação: $A \xrightarrow{k} B \stackrel{k_1}{\underset{k_2}{\Leftrightarrow} C}$, onde todas as etapas são de primeira ordem, o balanço mássico fornece três equações simultâneas:

$$C_{A(n-1)} = C_{An} (1 + k \cdot \theta_n)$$

$$C_{B(n-1)} = C_{Bn} (1 + k \cdot \theta_n) - k_2 \cdot \theta_n \cdot C_{Cn} - k \cdot \theta_n \cdot C_{An}$$

$$C_{C(n-1)} = C_{Cn} (1 + k_2 \cdot \theta_n) - k_1 \cdot \theta_n \cdot C_{Bn}$$
(17)

Conhecendo-se os valores de C_{A0} , C_{B0} e C_{C0} , a composição da alimentação, pode-se calcular C_{A1} , C_{B1} e C_{C1} assim como os valores C_A , C_B e C_C de relativos a cada estágio.

Este tipo de método algébrico é sempre aplicável, entretanto, leva a um considerável esforço de cálculos cuja realização deve ser confiada a um método numérico computacional.

Extrapolação de dados

A extrapolação de dados entre reatores descontínuos geralmente não acarreta problemas. Como foi observado anteriormente, deve-se conservar o mesmo valor para o grupo adimensional $C_{A0}^{n-1} \cdot k \cdot t$. Como a carga a ser processada terá as mesmas características, a temperatura deverá ser mantida e o tempo de reação deverá ser o mesmo. Entretanto, um fato a ser considerado como possível problema é a transferência de calor. Isso porque uma reação raramente ocorre de forma isotérmica, sendo necessária a retirada ou adição constante de calor para o sistema. Quando o sistema é submetido a uma agitação e a temperatura de reação não é muito elevada, o problema apresenta-se com relativa facilidade de resolução. O volume deve ser multiplicado por r e podemos utilizar a mesma razão para a superfície de troca térmica. No caso da existência de camisa, a superfície de troca é multiplicada por $r^{2/3}$ e a diferença de temperatura por $r^{1/3}$. Fica claro que o coeficiente de transferência de calor depende da intensidade de agitação, mantendo-se, de modo geral, a quantidade de energia absorvida por unidade de volume. No caso de a reação ser do tipo exotérmica, o problema deve ser tratado com muita atenção, sob pena de se incorrer em verdadeiras catástrofes. Esses tipos de condições operacionais dão origens a zonas de operações caracterizadas por comportamentos estáveis e instáveis do sistema.

Quando a extrapolação de dados envolve reatores tubulares, deve-se levar em consideração o regime de operação, se laminar ou turbulento. Uma primeira regra deve ser seguida: o reator inicial e o reator final devem operar com os mesmos regimes fluidodinâmicos. No caso do regime turbulento, deve-se, sempre que possível, guardar o mesmo valor para o número de Bodenstein. Para isso, deve-se conservar a mesma razão d/L, e um valor de D_e / ud muito próximo daquele obtido para o reator inicial. Quando o número de Reynolds do primeiro sistema é da ordem de 10^5 , pode-se aumentar este parâmetro sem contudo fazer variar D_e / ud . Se o número de Reynolds na estrutura inicial está compreendido entre $3 \cdot 10^3$ e 10^5 , o compromisso entre as variações do número de Reynolds e da razão d/L será transferido para o número de Bodenstein, o qual deve variar muito pouco. A Tabela 1 apresenta uma extrapolação de dados para um reator tubular operando em regime turbulento (ZLOKARNIK, 1987).

No caso de reatores tubulares operando em regime laminar, deve-se manter o regime fluidodinâmico e, sempre que possível, manter o mesmo valor do agrupamento: $R^2 \cdot k \cdot C_{A0}^{n-1} / D_m$ (R é o raio da seção transversal do reator e D_m é a difusividade molecular do reagente). Uma advertência motivada por falta de estudos mais precisos é a de não se realizarem extrapolações de dados para um número de Reynolds compreendido entre 2000 e 4000 (Regime fluidodinâmico de transição).

A extrapolação de reatores CSTR em série não apresenta mais dificuldades que a de um reator descontínuo, bastando, em princípio, submeter os volumes dos diversos estágios à razão de extrapolação r. Entretanto, deve-se mais uma vez cuidar para que o processo de transferência de calor receba os cuidados necessários, bem como a necessidade de se manter os mesmos níveis de agitação. E mais uma vez chama-se a atenção para a importância dos problemas a serem resolvidos quando os dados a serem extrapolados foram originados em uma reação exotérmica.

| Parâmetro | Reator inicial | Scale-up |
|---------------------|-----------------|---|
| Vazão volumétrica | q | $Q = r \cdot q$ |
| Volume | v | $V = r \cdot v$ |
| Tempo de residência | t | T = t |
| Diâmetro | d | $D = d \cdot r^{1/3}$ |
| Comprimento | 1 | $L = l \cdot r^{1/3}$ |
| Superfície externa | S | $S = s \cdot r^{2/3}$ |
| Velocidade linear | u | $U = u \cdot r^{1/3}$ |
| Número de Reynolds | n _{Re} | $N_{\rm Re} = n_{\rm Re} \cdot r^{2/3}$ |

TABELA 1 - Critérios de "scale-up" para a extrapolação de dados em um reator tubular de regime turbulento

Considerações finais

Os reatores reais nunca seguem completamente os padrões de escoamento dos reatores ideais. Em alguns casos, o desvio em relação ao comportamento ideal é considerável. Dessa forma, a fluidodinâmica de um reator químico deve ser cuidadosamente investigada, pois os desvios da idealidade sempre interferem nas previsões de desempenho do equipamento. No caso da extrapolação de dados, esta sempre poderá ser realizada quando envolver uma operação descontínua para uma operação contínua de um reator tubular em regime de escoamento turbulento. A utilização de reatores CSTR, em série, também poderá ser implementada quando a reação for do tipo elementar.

Referências

DANCKWERTS, P. V. Gas-Liquid Reactions, Amsterdam: Elsevier, 1967.

FOGLER, S. H., **Elements of Chemical Reaction Engineering**. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999. 838 p.

KREVELEN, D. W. Van ; HOFTYZER, P. J. Grafhical desing of gas-liquid reactors. **Chem. Eng. Sci.**, London, v. 2, n. 4, p. 145-156, 1953.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.

RICE, R. W.; BAUD, R. E., The role of micromixing in ther scale-up of geometrically similar batch reactors. **AIChE J**., New York, v. 36, n. 2, p. 293-298, 1990.

STREERTER, V. L; WYLIE, E. B.; BEDFORD, K. W. **Fluid Mechanics**. Ninth ed. Singapore: MacGraw-Hill, 1998. 740 p.

ZLOKARNIK, M. Scale-up under conditions of partial similarity. **Int. Chem. Eng**., London, v. 27, n. 1, p. 1-9, 1987.