

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

PAULO ROBERTO BEZERRA WANDERLEY

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE
OXICLORAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO PARA
PRODUÇÃO DO 1,2-DICLOROETANO**

MACEIÓ – ALAGOAS

Janeiro/2010

PAULO ROBERTO BEZERRA WANDERLEY

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE
OXICLORAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO PARA
PRODUÇÃO DO 1,2-DICLOROETANO**

TRABALHO APRESENTADO AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS COMO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

**Área de Concentração: Modelagem, Simulação, Otimização e Controle
de Processos.**

Orientador: Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel

MACEIÓ – ALAGOAS

Janeiro/2010

Catlogação na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Helena Cristina Pimentel do Vale

W245m Wanderley, Paulo Roberto Bezerra.

Modelagem e simulação de um reator de oxidação em leito fluidizado para produção do 1,2-Dicloroetano / Paulo Roberto Bezerra Wanderley, Maceió – 2010.

171 f. : il.

Orientador: Wagner Roberto de Oliveira Pimentel.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010.

Bibliografia: f. 144-151.

Anexos: f. 152-171.

1. Oxidação. 2. Leito fluidizado. 3. Modelagem. 4. Simulação. I. Título.

CDU: 628.54

PAULO ROBERTO BEZERRA WANDERLEY

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE
OXICLORAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO PARA PRODUÇÃO
DO 1,2-DICLOROETANO**

TRABALHO APRESENTADO AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS COMO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

**Área de Concentração: Modelagem, Simulação, Otimização e Controle
de Processos.**

Aprovado em :

Prof. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel, D.Sc.
(Orientador – UFAL)

Prof. Antonio Carlos Luz Lisbôa, Ph.D
(UNICAMP)

Prof. João Inácio Soletti, D. Sc.
(UFAL)

Maceió, Janeiro de 2010.

Agradecimentos

- A meus pais pelo apoio e por terem me proporcionado ao longa da vida as condições e meios necessários aos meus estudos;
- Ao Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel por sua valiosa orientação, paciência e disponibilidade dedicadas à realização deste trabalho;
- À Braskem S.A pelo uso das informações;
- Ao Banco do Brasil na pessoa do Sr. Ricardo Câncio pela flexibilização do meu horário de trabalho permitindo o meu comparecimento as aulas do curso.
- Aos professores do curso de mestrado pela suas valiosas contribuições a minha formação;
- Aos amigos e familiares pelo incentivo de toda uma vida;
- Aos autores dos artigos que li, e que serviram de base para a minha revisão bibliográfica, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado;
- Finalmente, mas não em último lugar, agradeço a Deus, que como na letra de Caetano Veloso nos dá “aquela força estranha” que teima em nos empurrar para frente. A Ele o meu muito obrigado.

“ O deserto que atravessei, ninguém me viu passar”

Zélia Duncan

“ A Ciência é uma busca, jamais um descobrimento real. É uma viagem, jamais uma chegada”

Karl Raimund Popper

“Se vi mais longe, foi por estar de pé sobre ombros de gigantes”

Isaac Newton.

Resumo

A obtenção do 1,2-dicloroetano a partir da reação de oxicloração é um processo comercialmente muito importante devido a sua vasta aplicação na indústria química para a fabricação de PVC.

O PVC se tornou uma das *comodities* mais importante na indústria química mundial tendo em vista sua larga aplicação na produção de plásticos.

A proposta deste trabalho é simular o processo de oxicloração do 1,2-dicloroetano, em um reator de leito fluidizado borbulhante, a partir de um modelo desenvolvido fenomenologicamente. No presente estudo foi utilizada a teoria de duas fases para o escoamento, bem como o modelo proposto por Kunii-Levenspiel (1991). A teoria de duas fases, que considera o leito fluidizado como sendo formado por uma fase bolha e por uma fase de emulsão tem demonstrado ser o mais adequado modelo por incorporar recentes descobertas relativas à hidrodinâmica da fluidização.

Foi considerado regime de escoamento unidimensional na direção axial e estado estacionário para o sistema.

O efeito das variáveis de processo e das variáveis de projetos foram estudadas. Tais parâmetros incluem o efeito da pressão de operação, do diâmetro das bolhas, do diâmetro das partículas, da temperatura de alimentação, da temperatura da água de resfriamento, da altura de mínima fluidização, da altura do leito expandido, da concentração de cobre no catalisador e do diâmetro do reator.

A transferência de massa das espécies químicas presentes na mistura gasosa entre a fase de bolha e a fase de emulsão foram também estudadas para investigação de suas influências no comportamento do reator.

A região de *freeboard* foi também estudada para investigação da sua importância na conversão global do eteno.

O modelo cinético utilizado é o proposto por Wachi e Asai (1994), para a formação do 1,2-dicloroetano a partir da reação do eteno e do cloreto cúprico.

O sistema de equações ordinárias que representam o modelo matemático para o leito foram resolvidas através da aplicação do método numérico de Gauss-Newton. O sistema de equações ordinárias que representam o modelo matemático para a região de *freeboard* foi

resolvido com o uso das fórmulas de diferenciação numéricas (NDF's). Tais soluções foram implementadas com o uso do pacote computacional Matlab.[®].

A validação do modelo foi efetuada através dos dados obtidos na Indústria Braskem S.A, a partir de sua planta de oxicloração, atualmente em operação em sua unidade de vinílicos, localizada no Pólo Cloro químico de Alagoas, no município de Marechal Deodoro, Brasil.

Palavras-chaves: Oxicloração, Leito fluidizado, Modelagem, Simulação.

Abstract

Taking 1,2-dichloroethane from the Oxychlorination reaction is a commercially very important process due to large application of the 1,2-dichloroethane in the chemical industry for the PVC production.

PVC is one of the commodities more used in the world chemical chain because of its wide application strip as plastic.

The purpose of this study is to develop a mathematical model to describe the ethylene Oxychlorination reaction in a bubbling fluidized bed reactor. Of the many models proposed in the past, the two-phase model which considers the fluidized-bed reactor to consist of a bubble phase and a surrounding dense phase has proved to be the most suitable model, for incorporating recent findings on the hydrodynamics of fluidization.

In the proposed study, the rigorous theory of the two-phase flow was used to model the fluidized-bed reactor, and the theory proposed by Kunii-Levenspiel (1991), based in phenomenological equations. It was considered one-dimensional flow in stationary state.

The effect of operating and design parameters was studied. The parameters includes the pressure operation, bubble diameter, particle diameter, feed temperature, cooling medium temperature, height at minimum fluidization, height of expanded bed, copper concentration in the catalyst, and the diameter of the reactor.

The mass transfer of the species presents in the gas mixture between the bubble phase and the emulsion phase were also studied to investigate their influence in the reactor performance.

The freeboard region was also studied to investigate its importance in the overall conversion of ethylene.

We used the kinetic model proposed by Wachi & Asai (1994) for the formation of 1,2-dichloroethane from ethylene and cupric chloride.

The ordinary differential equations system that represents the mathematical model of the bed was solved through the application of the numeric method of Gauss-Newton. The ordinary differential equations system that represents the mathematical model of the freeboard was solved through the application of the numerical differentiation formulas (NDFs). The solutions are developed using the software Matlab[®].

The fluidized-bed model is tested against a real plant data, operating by Braskem S.A in the city of Marechal Deodoro, Alagoas State, Brazil.

Keywords: Oxychlorination, Fluidized-bed, Modelling, Simulation.

Nomenclatura

a	- Constante de decaimento dos sólidos no freeboard (m^{-1})
a'	- Superfície da partícula/volume da partícula (m^{-1})
A_a	- Área interna do tubo lado água (m^2)
a_b	- Área interfacial bolha/emulsão por unidade de volume (m^{-1})
A_b	- Área da seção transversal da fase bolha (m^2)
A_l	- Área externa do tubo lado leito (m^2)
A_o	- Área da seção transversal do orifício (m^2)
a_p	- Raio da partícula (m)
A_r	- Número de Arquimedes (adimensional)
A_t	- Área da seção transversal do leito (m^2)
A_w	- Área superficial de troca térmica (m^2)
C_{Ab}	- Concentração da espécie "A" na fase bolha ($kg.mol/m^3$)
C_{Ac}	- Concentração da espécie "A" na fase nuvem ($kg.mol/m^3$)
C_{Ae}	- Concentração da espécie "A" na fase emulsão ($kg.mol/m^3$)
C_C	- Concentração de cloreto cúprico no catalisador (mol/m^3)
C_D	- Coeficiente de arrasto das partículas (adimensional)
$C_{d,or}$	- Coeficiente do orifício (adimensional)
C_E	- Concentração de eteno (mol/m^3)
C_p	- Calor específico a pressão constante (J/kg.K)
C_{pg}	- Calor específico do gás (J/kg.K)
C_{pgF}	- Calor específico do fluido na entrada do reator (J/kg.K)
C_{pgo}	- Calor específico do fluido na saída do leito (J/kg.K)
C_{ps}	- Calor específico do sólido (J/kg.K)
C_r	- Fator de correlação para tubos não axiais (adimensional)
C_v	- Calor específico a pressão constante (J/kg.K)
D	- Coeficiente de difusividade molecular (m^2/s)
\bar{d}_p	- Diâmetro médio da partícula (m)
d_p^*	- Diâmetro adimensional da partícula (adimensional)
d_b	- Diâmetro da bolha (m)
d_{bm}	- Diâmetro máximo das bolhas (m)
d_{bo}	- Diâmetro inicial das bolhas (m)
d_c	- Diâmetro da nuvem (m)
D_e	- Difusividade efetiva (m^2/s)
d_{eff}	- Diâmetro efetivo da partícula (m)
D_{ex}	- Diâmetro externo do tubo (m)
D_{im}	- Difusividade da mistura gasosa (m^2/s)
D_{in}	- Diâmetro interno do tubo (m)
D_m	- Coeficiente de difusividade da mistura gasosa (m^2/s)
d_{or}	- Diâmetro de um orifício individual (m)
d_p	- Diâmetro da partícula (m)
d_{sph}	- Diâmetro da esfera que possui o mesmo volume da partícula medida (m)
D_t	- Diâmetro do tubo (m)
d_t	- Diâmetro do leito (m)
f_c	- Fração volumétrica da nuvem em relação ao volume da bolha (adimensional)
F_{cm}	- Fator de correção para forma e polaridade dos gases na mistura. Cálculo da

	condutibilidade térmica (adimensional).
f_e	- Fração volumétrica da emulsão em relação ao volume da bolha (adimensional) Fator de correção da polaridade dos gases para o cálculo da viscosidade
F_p^o	- (adimensional)
F_{pm}^o	- Fator de correção da polaridade dos gases para mistura. Cálculo da viscosidade (adimensional) Fator de correção da polaridade dos gases para o cálculo da viscosidade
F_Q^o	- (adimensional)
F_{Qm}^o	- Fator de correção da polaridade dos gases para mistura. Cálculo da viscosidade (adimensional)
F_r	- Número de Froude (adimensional)
f_w	- Fração volumétrica do rastro em relação ao volume da bolha (adimensional)
g	- Aceleração da gravidade (m/s^2)
G_{si}^*	- Fluxo molar de sólidos de um leito ideal ($kg/m^2.s$)
G_s	- Fluxo mássico de sólidos ($kg/m^2.s$)
h	- Coeficiente de película ($J/s.m^2.K$)
h_a	- Coeficiente global de troca térmica lado água ($J/s.m^2.K$)
h_{bc}	- Coeficiente interfacial de transferência de calor bolha/nuvem ($J/m^2.K.s$)
H_f	- Altura da região de freeboard (m)
h_g	- Coeficiente de troca térmica por convecção ($J/s.m^2.K$)
h_l	- Coeficiente global de troca térmica lado leito ($J/s.m^2.K$)
H^o	- Calor padrão de formação ($J/kgmol$)
H_p	- Entalpia dos produtos ($J/kgmol$)
h_r	- Coeficiente de troca térmica por radiação ($J/s.m^2.K$)
H_R	- Entalpia dos reagentes ($J/kgmol$)
H_{rj}	- Entalpia da reação ($J/kgmol$)
$(H_{bc})_b$	- Coeficiente de transferência de calor bolha/nuvem em relação ao volume da bolha ($J/m^2.K.s$)
$(H_{be})_b$	- Coeficiente de transferência de calor bolha/emulsão em relação ao volume da bolha ($J/m^2.K.s$)
$(H_{ce})_b$	- Coeficiente de transferência de calor nuvem/emulsão em relação ao volume da bolha ($J/m^2.K.s$)
h_w	- Coeficiente de troca térmica em um filme em leito fixo ($J/s.m^2.K$)
k	- Constante de velocidade para reação de primeira ordem (s^{-1})
k^*	- Constante de elutriação ($kg/m^2.s$)
K_1	- Constante equação 20 (adimensional)
K_2	- Constante equação 20 (adimensional)
K_a	- Constante de equilíbrio de adsorção (m^2/mol)
k_{bc}	- Coeficiente de transferência de massa bolha/nuvem (m/s)
K_{bc}	- Coeficiente interfacial de transferência de massa bolha/nuvem (s^{-1})
K_{be}	- Coeficiente interfacial de transferência de massa bolha/emulsão (s^{-1})
k_{be}	- Coeficiente de transferência de massa bolha/emulsão (m/s)
k_{ce}	- Coeficiente de transferência de massa nuvem/emulsão (m/s)
K_{ce}	- Coeficiente interfacial de transferência de massa nuvem/emulsão (s^{-1})
k_{cond}	- Coeficiente de condutibilidade térmica da água ($J/s.m.K$)
k_g	- Condutibilidade térmica da mistura gasosa ($J/s.m^2.K$)
k_e^o	- Condutibilidade térmica do filme estagnado interação partícula-partícula ($J/s.m^2.K$)
k_{ew}^o	- Condutibilidade térmica do filme estagnado interação partícula-parede ($J/s.m^2.K$)

k_r	- Constante cinética da reação (s^{-1})
k_s	- Condutibilidade térmica do sólido ($J/s.m^2.K$)
L	- Comprimento do tubo (m)
L_f	- Altura do leito expandido (m)
L_{mf}	- Altura do leito na mínima fluidização (m)
l_{or}	- Distância entre o centro de dois orifícios adjacentes (m)
M_i	- Peso molecular da espécie "i" (kg/kgmol)
M_j	- Peso molecular da espécie "j" (kg/kgmol)
M_m	- Peso molecular para a mistura (kg/kgmol)
MM	- Peso molecular médio da mistura gasosa (kg/kgmol)
N_{Ab}	Número de moles da espécie "A" (kg.mol)
N_i	- Vazão molar do componente "i" (kgmol/s)
N_{ib}	- Vazão molar do componente "i" na fase bolha (kgmol/s)
N_{ibF}	- Vazão molar do componente "i" na fase bolha na alimentação (kgmol/s)
N_{ie}	- vazão molar do componente "i" na fase emulsão (kgmol/s)
N_{ieF}	- Vazão molar do componente "i" na fase emulsão na alimentação (kgmol/s)
N_{iF}	- Vazão molar do componente "i" na entrada do reator (kgmol/s)
N_j	- Vazão molar do componente "j" (kgmol/s)
N_{or}	- Número de orifícios por unidade de área (m^{-2})
Nu_{DH}	- Número de Nusselt considerando o diâmetro molhado (adimensional)
Nu_p	- Número de Nusselt baseado no diâmetro da partícula (adimensional)
Nu_T	- Número de Nusselt baseado no diâmetro dos tubos (adimensional)
n_w	- Frequência das bolhas (s^{-1})
P	- Pressão da mistura gasosa (Pa)
p_b	- Pressão no leito (Pa)
p_b	- Pressão no leito empacotado (Pa)
P_c	- Pressão crítica (Pa)
P_{cm}	- Pressão crítica para a mistura (pa)
P_d	- Pressão nos distribuidores (Pa)
P_e	- Distribuição granulométrico de sólidos que sofrem elutriação (m^{-1})
PM	- Peso molecular (kg/kgmol)
P_r	- Número de Prandtl (adimensional)
P_T	- Pressão total (pa)
Q_b	- Vazão volumétrica do gás na fase bolha (m^3/s)
q_c	- Fluxo de calor transferido (J/s)
Q_e	- Vazão volumétrica do gás na fase emulsão (m^3/s)
Q_{eF}	- Vazão volumétrica do gás na fase emulsão na alimentação (m^3/s)
Q_{eo}	- Vazão volumétrica do gás na fase emulsão na saída do leito (m^3/s)
Q_F	- Vazão volumétrica do gás na alimentação (m^3/s)
r	- Velocidade da reação (kgmol/s. m^3 catalisador)
R	- Constante universal dos gases (J/kgmol.K)
R_b	- Raio da bolha (m)
R_c	- Raio da nuvem (m)
Re_{DH}	- Número de Reynolds considerando o diâmetro molhado (adimensional)
Re_{mf}	- Número do Reynolds na mínima fluidização (adimensional)
Re_p	- Número de Reynolds para o sistema particulado (adimensional)
R_n	- Raio de curvatura da bolha (m)
S_{bc}	- Superfície na interface bolha/nuvem (m^2)
S_c	- Superfície na interface
S_{ce}	- Superfície na interface nuvem/emulsão (m^2)

t	- Tempo (s)
T	- Temperatura (K)
T^*	- Temperatura adimensional
T_b	- Temperatura da fase bolha (K)
T_c	- Temperatura crítica (K)
T_{cm}	- Temperatura crítica para a mistura (K)
T_e	- Temperatura da fase emulsão (K)
T_F	- Temperatura dos gases na alimentação (K)
T_r	- Temperatura reduzida (K)
T_{ref}	- Temperatura de referência (K)
T_{rm}	- Temperatura reduzida para a mistura (K)
U	- Coeficiente global de troca térmica ($J/s.m^2.K$)
u_t^*	- Velocidade adimensional terminal da partícula (adimensional)
u_b	- Velocidade absoluta de ascensão das bolhas (m/s)
u_{br}	- Velocidade de ascensão da bolha com relação a fase emulsão (m/s)
u_e	- Velocidade de ascensão do gás na emulsão (m/s)
u_f	- Velocidade de ascensão do gás nas condições de mínima fluidização (m/s)
u_{mb}	- Velocidade mínima de bolha (m/s)
u_{mf}	- Velocidade de mínima fluidização (m/s)
u_o	- Velocidade superficial do gás (m/s)
u_{or}	- Velocidade dos gases através de um orifício individual (m/s)
u_s	- Velocidade dos sólidos no leito (m/s)
u_t	- Velocidade terminal das partículas (m/s)
V	- Volume do leito (m^3)
V_b	- Volume da bolha (m^3)
V_c	- Volume da nuvem (m^3)
V_c	- Volume crítico (m^3)
V_{cm}	- Volume crítico para a mistura (m^3)
V_i	- Volumes atômicos difusionais do componente "i"(angstrom)
V_j	- Volumes atômicos difusionais do componente "j"(angstrom)
V_w	- Volume do rastro (m^3)
W	- Massa das partículas de catalisador (kg)
x_i	- Fração molar do componente "i" na mistura (adimensional)
x_j	- Fração molar do componente "j" na mistura (adimensional)
Z	- Altura do leito expandido (m)
Z_c	- Fator de compressibilidade crítico (adimensional)

Letras Gregas

α	- Parâmetro cálculo da condutibilidade térmica do leito (adimensional)
β	- Variável beta (adimensional)
β_e	- Parâmetro cálculo da condutibilidade térmica do leito (adimensional)
γ_b	- Volume de sólidos na bolha com relação ao volume da bolha (adimensional)
γ_c	- Volume de sólidos na nuvem com relação ao volume da bolha (adimensional)
γ_e	- Volume de sólidos na emulsão com relação ao volume da bolha (adimensional)
γ_m	- Fator para o cálculo da condutibilidade térmica do leito (adimensional)
δ	- Fração das bolhas no leito (adimensional)
ϵ_f	- Porosidade do leito expandido (adimensional)
ϵ_m	- Porosidade do leito empacotado (adimensional)
ϵ_{mf}	- Porosidade na mínima fluidização (adimensional)
ϵ_w	- Porosidade nas vizinhanças da parede do reator (adimensional)
η	- Viscosidade (N.s/m ²)
κ	- Constante de Boltzmann (J/K)
Λ	- Porosidade do catalisador (adimensional)
λ	- Parâmetro de interação energética molecular (J)
μ	- Viscosidade do leito (kg.m/s)
ξ	- Inverso da viscosidade (m ² /N.s)
ρ_g	- Densidade da mistura gasosa (kg/m ³)
ρ_{gF}	- Densidade do gás na entrada do reator (kg/m ³)
ρ_R	- Densidade de sólidos no freeboard (kg/m ³)
ρ_{Ro}	- Densidade de sólidos na superfície do leito (kg/m ³)
ρ_s	- Densidade da partícula (kg/m ³)
σ	- Diâmetro molecular (Angstrom)
τ	- Tortuosidade da partícula de catalisador (adimensional)
v	- Fluxo volumétrico do gás bolha/nuvem (m ³ /s)
v_{or}	- Vazão volumétrica através de um orifício individual (m ³ /s)
Φ_r	- Momento dipolar reduzido (adimensional)
Φ_{rm}	- Momento dipolar reduzido para mistura (adimensional)
χ	- Constante de associação (adimensional)
ψ	- Razão entre a vazão real da fase bolha e a vazão esperada de acordo com a teoria de duas fases (adimensional)
Ω_v	- Integral de colisão para viscosidade (adimensional)
ω	- Fator acêntrico (adimensional)
\varnothing^2	- Módulo de Thiele (adimensional)
\varnothing_b	- Razão entre a espessura do filme estagnado e o diâmetro da partícula na interação partícula-parede (adimensional)
\varnothing_s	- Esfericidade da partícula (adimensional)
\varnothing_w	- Razão entre a espessura do filme estagnado e o diâmetro da partícula na interação partícula-partícula (adimensional)

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 - A IMPORTÂNCIA DO PVC	19
1.2 - HISTÓRICO DA OBTENÇÃO DAS RESINAS DE PVC	21
1.3 - O PROCESSO DE OXICLORAÇÃO	22

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

2.1 - OBJETIVOS GERAIS	25
2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25

CAPÍTULO 3 – REVISÃO DA LITERATURA

3.1 - FLUIDIZAÇÃO DE SÓLIDOS	26
3.1.1 - INTRODUÇÃO	26
3.1.2 - DIAGRAMA PRESSÃO X VELOCIDADE SUPERFICIAL DE GÁS	28
3.1.3 - CARACTERÍSTICAS DO PARTICULADO	31
3.1.4 - POROSIDADE DO LEITO	32
3.1.5 - VELOCIDADE DE MÍNIMA FLUIDIZAÇÃO	33
3.1.6 - VELOCIDADE TERMINAL DAS PARTÍCULAS	36
3.1.7 - ALTURA DO LEITO	38
3.1.8 - CLASSIFICAÇÃO DE GELDART	39
3.1.9 - DIAGRAMAS DE FLUIDIZAÇÃO	41
3.2 - ESTUDO DOS DISTRIBUIDORES	44
3.2.1 - TIPOS DE DISTRIBUIDORES	44
3.2.2 - PROJETO DOS DISTRIBUIDORES	45
3.3 - ESTUDO DAS BOLHAS	47
3.3.1 - GENERALIDADES	47
3.3.2 - GEOMETRIA DAS BOLHAS	48

3.3.3	- VELOCIDADE DE ASCENSÃO	50
3.3.4	- DIÂMETRO DAS BOLHAS	51
3.4	- MODELOS DE CONTATO GÁS-SÓLIDO	56
3.4.1	- GENERALIDADES	56
3.4.2	- MODELO DE DUAS REGIÕES	57
3.4.2.1	- ASPECTOS GERAIS	57
3.4.2.2	- PRINCIPAIS CORRELAÇÕES DO MODELO	59
3.4.3	- MODELO DE KUNII-LEVENSPIEL	59
3.4.3.1	- ASPECTOS GERAIS	59
3.4.3.2	- CÁLCULO DE R_c/R_b	62
3.4.3.3	- CÁLCULO DE f_c, f_w, f_e	63
3.4.3.4	- CÁLCULO DE δ	64
3.4.3.5	- CÁLCULO DE $\gamma_c, \gamma_w, \gamma_e$	65
3.4.3.6	- RECIRCULAÇÃO GERAL NO LEITO	66
3.5	- FENÔMENOS DE TRANSFERÊNCIA NO LEITO	67
3.5.1	- COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA	68
3.5.2	- COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR	72
3.6	- TROCAS TÉRMICAS NO REATOR	73
3.6.1	- GENERALIDADES	73
3.6.2	- COEFICIENTE DE CONDUTIBILIDADE TÉRMICA NO LEITO	73
3.6.3	- COEFICIENTE DE TROCA TÉRMICA LADO LEITO (h_l)	75
3.6.4	- COEFICIENTE DE TROCA TÉRMICA LADO ÁGUA (h_a)	80
3.6.5	- COEFICIENTE GLOBAL DE TROCA TÉRMICA (U)	81
3.7	- ESTUDO DA REGIÃO DE <i>FREEBOARD</i>	82
3.7.1	- GENERALIDADES	82
3.7.2	- ORIGEM DOS SÓLIDOS	83
3.7.3	- ESTIMATIVA DO VALOR DE TDH	84
3.7.4	- ARRASTO DE SÓLIDOS NO REATOR	86
3.7.5	- DESIDADE DE SÓLIDOS DO <i>FREEBOARD</i>	89

3.7.6	- A CONSTANTE DE DECAIMENTO	90
3.8	- ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE OXICLORAÇÃO	91
3.8.1	- GENERALIDADES	91
3.8.2	- MECANISMO CINÉTICO	92
3.8.3	- REAÇÕES PARALELAS NO REATOR	96

CAPÍTULO 4 – DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO

4.1	- MODELO MATEMATICO PARA A REGIÃO DO LEITO	98
4.1.1	- INTRODUÇÃO	98
4.1.2	- HIPÓTESES SIMPLIFICADORAS	99
4.1.3	- EQUAÇÕES FLUIDODINÂMICAS E DE TRANSPORTE UTILIZADAS	100
4.1.4	- BALANÇO DE MASSA	101
4.1.4.1	- BALANÇO DE MASSA NA FASE BOLHA	102
4.1.4.2	- BALANÇO DE MASSA NA FASE EMULSÃO	105
4.1.5	- BALANÇO DE ENERGIA	107
4.1.5.1	- BALANÇO DE ENERGIA NA FASE BOLHA	107
4.1.5.2	- BALANÇO DE ENERGIA NA FASE EMULSÃO	108
4.1.6	- ESTIMATIVAS DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E TERMODINÂMICOS DO LEITO	110
4.2	- MODELO MATEMÁTICO PARA A REGIÃO DE <i>FREEBOARD</i>	110
4.2.1	- BALANÇO DE MASSA NA REGIÃO DE <i>FREEBOARD</i>	110

CAPÍTULO 5 – METODOLOGIA DE RESOLUÇÃO DO MODELO

5.1	- ESPÉCIES QUÍMICAS ENVOLVIDAS	112
5.2	- MONTAGEM DOS SISTEMAS	112
5.3	- ALGORÍTMO COMPUTACIONAL E ESTRUTURA DO PROGRAMA	114

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1	- INTRODUÇÃO	117
6.2	- VALIDAÇÃO E RESULTADOS NO ESTADO ESTACIONÁRIO	117
6.3	- ANÁLISE PARAMÉTRICA	119

6.3.1	- INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS E DE PROJETO	119
6.3.1.1	- EFEITO DA VARIAÇÃO DA PRESSÃO DE OPERAÇÃO NA CONVERSÃO DO ETENO	119
6.3.1.2	- EFEITO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DA ÁGUA DE RESFRIAMENTO NA CONVERSÃO DE ETENO E NA TEMPERATURA DA EMULSÃO	120
6.3.1.3	- EFEITO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO NA CONVERSÃO DO ETENO	121
6.3.1.4	- EFEITO DA VARIAÇÃO DA ALTURA DE MÍNIMA FLUIDIZAÇÃO E DA ALTURA DO LEITO EXPANDIDO NA CONVERSÃO DO ETENO	122
6.3.1.5	- EFEITO DA VARIAÇÃO DO DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS NA CONVERSÃO DO ETENO	123
6.3.1.6	- EFEITO DA VARIAÇÃO DO DIÂMETRO DAS BOLHAS NA CONVERSÃO DO ETENO	124
6.3.1.7	- EFEITO DA VARIAÇÃO DO TEOR DE COBRE NO CATALISADOR.	125
6.3.1.8	- EFEITO DO DIÂMETRO DO REATOR NA TAXA DE CONVERSÃO DO ETENO.	126
6.4	- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO DESEMPENHO DO REATOR.	127
6.5	- RESULTADOS PARA A REGIÃO DE <i>FREEBOARD</i>	131
6.5.1	- RESULTADOS PARA O ESTADO ESTACIONÁRIO	132
6.5.2	- INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS E DE PROJETO.	135
6.5.2.1	- EFEITO DA TEMPERATURA DA ÁGUA DE RESFRIAMENTO NA TAXA DE CONVERSÃO DO ETENO.	135
6.5.2.2	- EFEITO DO DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS NA CONVERSÃO DO ETENO.	136
6.5.2.3	- EFEITO DO DIÂMETRO DO REATOR NA CONVERSÃO DO ETENO.	137

6.5.2.4 - EFEITO DO TEOR DE COBRE NO CATALISADOR NA CONVERSÃO DO ETENO.	138
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES	140
CAPÍTULO 8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	143
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	144
ANEXO A – TABELAS COM OS PARÂMETROS HIDRODINÂMICOS, DE TRANSPORTE E FÍSICOS PARA REATORES DE LEITO FLUIDIZADO UTILIZADOS POR ALJODAI ET AL (2001) E POR ABASHAR (2003)	152
ANEXO B – ESTIMATIVAS DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E TERMODINÂMICOS DO LEITO.	155
ANEXO C – PROGRAMA SIMULADOR	162
ANEXO D – SISTEMA LEITO E SISTEMA <i>FREEBOARD</i>	171

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - A importância do PVC

O PVC é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com uma demanda mundial de resina superior a 35 milhões de toneladas ano (2005), e com a capacidade mundial de produção de resinas de PVC estimada em cerca de 36 milhões de toneladas ano.

Dessa demanda total, cerca de 21% ocorre na América do Norte (principalmente Estados Unidos), 20% na China, 18% nos países da Europa Ocidental e 5% no Japão. O Brasil, onde o consumo ainda é considerado baixo, é o responsável por 2% da demanda mundial de resinas. A Tabela 1 mostra o consumo *per capita* nos principais países consumidores e no Brasil.

Tabela 1: Consumo *per capita* de PVC nos principais países consumidores. Tecnologia do PVC - Braskem, 2006.

País/Região	Consumo per capita (kg/Hb/ano) (2004)
Tawan	41,9
Estados Unidos	21,1
Coréia do Sul	20,0
Canadá	18,8
Europa Ocidental	14,1
Japão	12,1
Europa Oriental	5,3
China	5,2
Colômbia	4,2
Brasil	4,0
México	3,7
Oriente Médio	3,3
América do Sul	3,1
Argentina	2,8
Venezuela	1,8
Antiga URSS	1,8
Índia	0,8
África	0,6
Média Mundial	4,6

Esses dados apontam para um grande potencial de crescimento da demanda de resinas de PVC no Brasil, uma vez que o consumo *per capita* é baixo se comparado a outros países.

O PVC é o mais versátil dentre os plásticos. Devido à necessidade de a resina ser formulada mediante a incorporação de aditivos, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de uma ampla gama de propriedades em função da sua aplicação final, variando desde o rígido até o extremamente flexível, passando por aplicações que vão desde tubos e perfis rígidos para uso na construção civil até brinquedos e laminados flexíveis para o acondicionamento de sangue e plasma. A grande versatilidade do PVC deve-se também em parte a sua grande adequação aos mais variados processos de modelagem, podendo ser injetado, extrudado, calandrado, espalmado, dentre vários outros métodos.

O PVC, tendo em vista a sua grande versatilidade, é utilizado nos mais diversos segmentos de mercado, como na indústria da construção civil (tubos e conexões, perfis, fios, cabos, etc.), na indústria de laminados, de embalagens plásticas, de calçados, e de revestimentos em geral, dentre diversas outras. A Figura 1 mostra seus principais mercados de aplicação, e a Figura 2 suas aplicações por setor da economia.

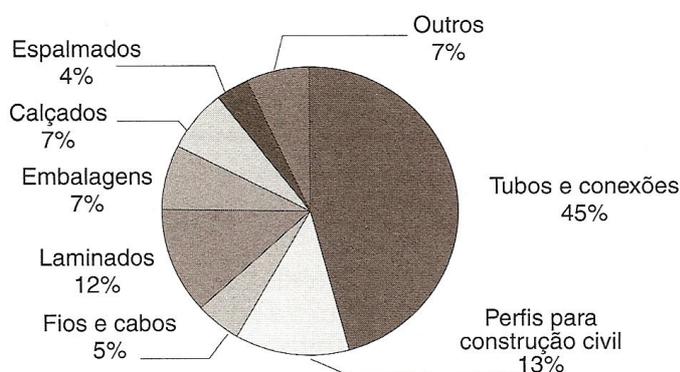


Figura 1: Principais mercados de aplicação do PVC. *Tecnologia do PVC*, 2006.

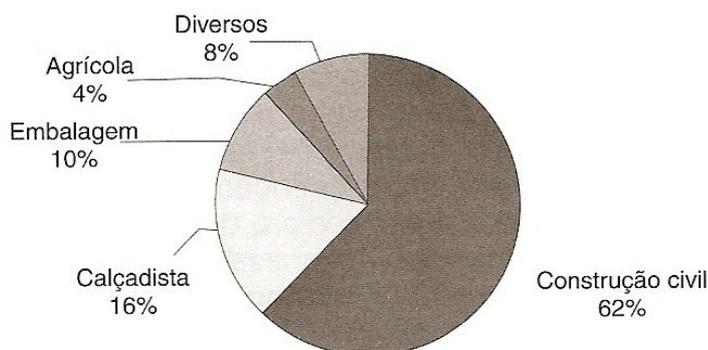


Figura 2: Principais aplicações do PVC por setor da economia. *Tecnologia do PVC*, 2006.

1.2 - Histórico da obtenção da resina de PVC

O desenvolvimento da resina de PVC teve início em 1835, quando Justus Von Liebig descobriu o monômero cloreto de vinila (MVC). A descoberta de Liebig fez-se por meio da reação do dicloroetileno com hidróxido de potássio em solução alcoólica. Entretanto, foi um dos alunos de Liebig, Vitor Regnaut, o responsável pela publicação de um artigo em 1839 relatando a ocorrência de um pó branco após a exposição de ampolas seladas preenchidas com MVC à luz solar. Regnault pensou se tratar de PVC. Sabe-se hoje que se tratava na verdade de policloreto de vinilideno. O primeiro relato da polimerização autêntica de um haleto de vinila foi feita por A. W. Hoffman em 1860, que observou a mudança do brometo de vinila para uma massa esbranquiçada e sem mudança composicional.

O primeiro registro da polimerização do MVC com obtenção do PVC ocorreu em 1872. E. Baumann detalhou a mudança ocorrida no MVC induzido pela luz, para um produto sólido branco que imaginou na época ser um isômero do monômero.

Em 1912, Fritz Klatte, trabalhando na empresa Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, desenvolveu o processo básico para a produção comercial do PVC, através da chamada rota do acetileno, tendo o MVC como intermediário na produção. O processo consistia na reação do acetileno com o cloreto de hidrogênio gasoso. A importância da descoberta de Klatte na época advém da necessidade da indústria alemã em utilizar o excesso de carbureto de cálcio, que deixava de ser utilizado na iluminação pública. Klatte descobriu ainda, em 1915, a polimerização do MVC via radicais livres, por meio de iniciadores tipo peróxidos orgânicos. A rota do acetileno teve grande importância até meados da década de 1960, principalmente na Europa Ocidental.

De 1912 a 1915 a indústria alemã Chemische Fabrik Griesheim-Elektron não conseguiu obter sucesso nas diversas tentativa de processar o PVC, apesar de sua estabilidade ao calor. Finalmente em 1926, W.Semon, pesquisador da B. F. Goodrich, observou que misturando-se PVC com tricresil fosfato ou dibutil ftalato (dois tipos de plastificantes), era possível processar o PVC e torná-lo altamente flexível, com aspecto borrachoso, tendo criado assim o primeiro elastômero termoplástico, que teve extrema importância para o recobrimento de fios e cabos elétricos durante a crise da borracha ocorrida ao longo da segunda guerra mundial, e com aplicações nesse seguimento até os dias de hoje.

A primeira produção comercial do PVC ocorreu nos Estados Unidos nos anos 20. Os alemães iniciaram a sua produção nos anos 30, enquanto a produção britânica teve início nos

anos 40. No Brasil, a produção comercial teve início em 1954 nas indústrias químicas Matarazzo.

1.3 - O processo de oxicloração

O PVC é produzido comercialmente a partir da polimerização do Mono Cloreto de Vinila ($\text{CH}_2 = \text{CHCl}$), que se tornou um dos “*comodities*” mais importantes na indústria química mundial em virtude da ampla faixa de aplicação do seu polímero. O Mono Cloreto de Vinila (MVC) é produzido a partir do craqueamento do 1,2-dicloroetano ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}_2$) – DCE, que por sua vez pode ser obtido por meio de dois processos distintos: O processo de cloração direta e o processo de oxicloração. Ambas as rotas se baseiam na produção do intermediário 1,2-dicloroetano (DCE) a partir do qual se chega ao PVC.

Em torno de 85% do total de DCE produzido no mundo é destinado à produção do Mono Cloreto de Vinila (MVC), 10% é utilizado na produção de solventes clorados e o restante utilizado em processos de sínteses diversos (Aljodai, 2001).

O processo de oxicloração consiste na reação do eteno gasoso com cloreto de hidrogênio na presença de oxigênio, normalmente proveniente do ar atmosférico, utilizando cloreto de cobre como catalisador, em temperaturas na faixa de 250 °C a 350 °C, conforme a Equação (1):



O desenvolvimento da tecnologia de oxicloração no final dos anos 50 foi o grande precursor do crescimento da indústria do cloreto de vinila, tendo em vista que permitiu o balanceamento do processo, uma vez que, como o processo de craqueamento do dicloroetano produz *HCl*, este pode ser reciclado para o processo de oxicloração, conforme esquematizado na Figura 3.

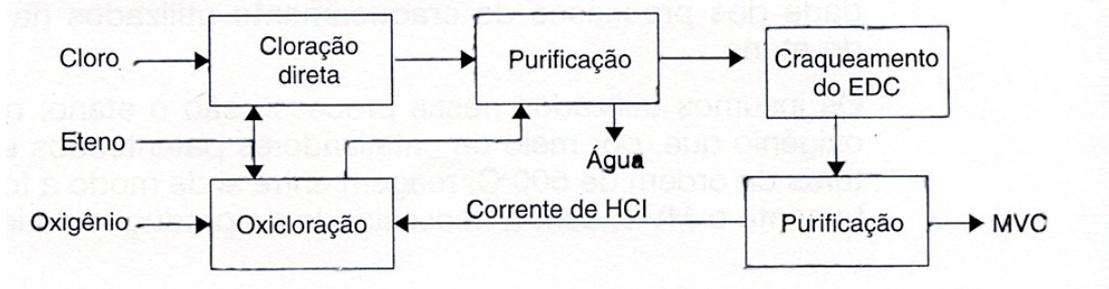


Figura 3: Diagrama de blocos do processo de oxicloração

O método balanceado tornou-se o padrão utilizado na indústria do PVC desde então.

O processo de oxicloração se processa em reatores de leito fluidizado. Um esquema de um reator de leito fluidizado típico é apresentado na Figura 4.

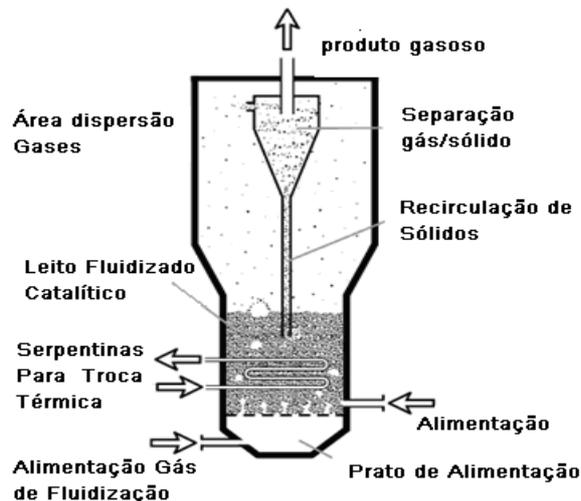


Figura 4: Reator típico de leito fluidizado. Adaptado de Werther, J. et al (2004)

A corrente gasosa de fluidização (eteno + oxigênio do ar + HCl) entra no reator através de um distribuidor. Ocorre a formação de pequenas bolhas de gás que ascendem no leito. A reação ocorre ao longo do leito borbulhante mediante o contato entre os reagentes gasosos no interior das bolhas e as partículas de catalisadores ao longo do leito.

Tendo em vista se tratar de uma reação bastante exotérmica, quantidades significativas de calor devem ser removidos do reator. Isso é conseguido graças a um conjunto de serpentinas por onde circula água de resfriamento, mantendo o meio reacional na condição de temperatura adequada à reação de oxicloração.

Na parte superior do reator, também chamada de *freeboard*, existem um conjunto de ciclones responsáveis pela separação dos produtos gasosos que deixam o reator das partículas de catalisadores arrastadas durante o processo.

Os reatores de leito fluidizado possuem diversas vantagens operacionais. Dentre elas destacamos:

- Proporcionam um excelente contato gás-sólido;
- Inexistência da formação dos chamados “pontos quentes”, mesmo diante de reações extremamente exotérmicas;
- Elevados coeficientes de transferência de massa ao longo do leito;
- Elevados coeficientes de transferência de calor;
- Operação praticamente isotérmica no leito, proporcionando bom controle de temperatura no interior do reator;
- Condições de reação praticamente uniformes ao longo do leito.

Diante do atual quadro de crescimento da demanda de PVC e da alta competitividade entre as empresas, é imprescindível que os níveis de eficiência dos processos sejam alavancados. A modelagem e a simulação destes tipos de reatores, tão largamente empregados, se mostram de vital importância não só na etapa de *scale-up* das unidades, mas também para a otimização e estudo do comportamento de unidades já em operação.

O reator de oxicloração estudado no presente trabalho encontra-se atualmente em operação na unidade de vinílicos da Indústria Braskem S.A, localizada no pólo cloro químico de Alagoas, no município de Marechal Deodoro, Brasil, e teve como licenciador da tecnologia a *Oxy Vinyls Corporate*.

Além do processo de modelagem da região do leito fluidizado propriamente dito, será efetuado estudo da região de *freeboard*, região ainda pouco abordada em trabalhos de modelagem em reatores de leito fluidizado.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.1 - Objetivos gerais

Modelagem e simulação de um reator de oxicloração do eteno para a produção do 1,2-dicloroetano em leito fluidizado. Reator atualmente em operação na unidade de vinílicos da Indústria Braskem S.A, localizada no pólo cloro químico de Alagoas, no município de Marechal Deodoro, Brasil.

2.2 - Objetivos específicos

Criar modelo para um reator de oxicloração do eteno em leito fluidizado a fim de obtermos as seguintes respostas específicas:

- Grau de conversão no reator;
- Composições das correntes de saída do reator;
- Temperatura do leito;
- Análise paramétrica das diversas variáveis operacionais do reator, bem como de suas variáveis de projeto.
- Estudo dos coeficientes de transferência de massa na região do leito e suas influências no desempenho do reator.
- Conversão na região de *freeboard* para avaliação/investigação da sua importância na taxa de conversão final do dicloroetano;

CAPÍTULO 3

REVISÃO DA LITERATURA

3.1 - Fluidização de sólidos

3.1.1 - Introdução

Diversas operações industriais envolvem a inter-relação sólido-fluido; comumente a eficácia do contato entre as fases é o fator preponderante na determinação do resultado final do processo.

A fluidização é a melhor e mais moderna técnica à disposição da engenharia para efetuar o contato eficiente entre sólidos e fluidos, daí sua grande importância não só como operação unitária, mas principalmente no seu uso em reatores químicos. O contato entre sólidos e fluidos pode ser realizado por três tipos básicos de técnicas. São elas:

- Leito fixo
- Leito móvel
- Leito fluidizado

No primeiro tipo, o leito fixo, o sólido (geralmente catalisador particulado), em partículas grandes (5 cm a 10 cm), ou menores (2 mm), é colocado dentro do reator de forma empacotada, com o fluido circulando através dos vazios do leito, de baixo para cima ou de cima para baixo. A impossibilidade de se conseguir um escoamento uniforme do fluido no leito poroso, os problemas mecânicos envolvidos na renovação dos sólidos, os caminhos preferenciais do fluido, e finalmente as obstruções freqüentes, são alguns dos problemas desse tipo de técnica de contato. Tudo isso leva a baixos coeficientes de transferência de calor e de massa no sistema.

O leito móvel apresenta um avanço significativo com relação à primeira técnica. Nessa técnica de contato sólido-fluido, o sólido em partículas relativamente grandes é

continuamente alimentado pelo topo do leito e removido pela base. O fluido pode subir ou descer pelo leito. Os sólidos movem-se semelhantemente ao movimento efetuado pela areia em uma ampulheta. Apesar de proporcionar um melhor contato sólido-fluido, não se consegue melhorias significativas nos coeficientes de transferência de calor e de massa. O leito móvel apresenta, em linhas gerais, os mesmos problemas apresentados pelo leito fixo, ainda que em menor grau de extensão.

Finalmente, a técnica de leito fluidizado introduziu significativa melhora no contato entre as fases reagentes, proporcionando elevação dos coeficientes de transferência de calor e de massa, e tornando o meio reacional com características pseudo-homogêneas. O leito fluidizado consiste em se promover a suspensão do sólido finamente dividido em uma corrente ascendente de fluido a uma velocidade suficientemente elevada capaz de promover a flutuação e movimentação vigorosa das partículas sólidas no meio reacional.

Um leito fluidizado possui características bastante semelhantes a um sistema líquido, se comportando de forma análoga em diversos aspectos conforme abaixo:

1. Um corpo menos denso quando depositado em um leito em ebulição irá imediatamente submergir e posteriormente irá flutuar na superfície do leito, assim como ocorre com objetos imersos em um líquido mais denso;
2. Quando um vaso contendo o leito em ebulição é girado em um determinado ângulo, a superfície do leito permanece horizontal;
3. O leito também apresenta comportamento de líquido quando os sólidos “escoam” por um orifício aberto no vaso, à semelhança do jorrar de um jato de água;
4. Quando dois vasos contendo leitos de alturas diferentes são conectados entre si, ocorre a equalização dos seus níveis;
5. Finalmente, a diferença de pressão medida entre dois pontos do mesmo leito é aproximadamente igual a pressão estática entre estes dois pontos.

Tais comportamentos são ilustrados nos diagramas da Figura 7, respectivamente.

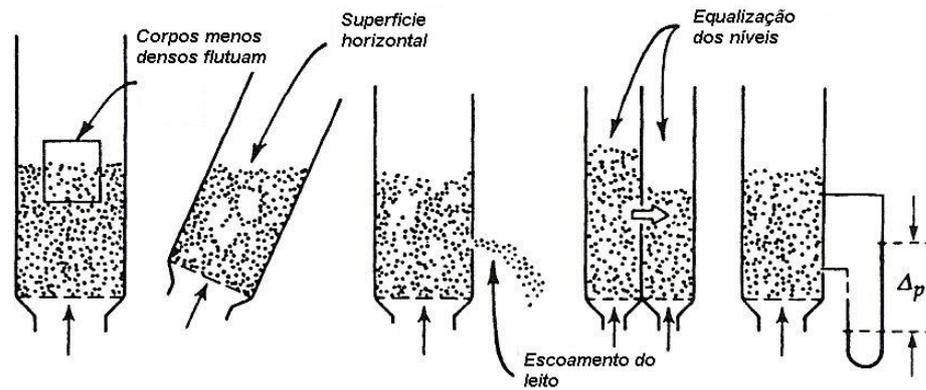


Figura 7: Comportamento do leito fluidizado como pseudo fluido. Adaptado de Kunii e Levenspiel - *Fluidization Engineering*, 1991.

Este tipo de comportamento permite projetar os mais diversos esquemas de contato em reatores de leito fluidizado, todos eles visando propiciar o máximo de contato sólido-fluido. Podemos dizer que o leito fluidizado comporta-se como um pseudo-fluido.

3.1.2 - Diagrama pressão versus velocidade superficial do gás (u_0)

Ao atravessar o leito poroso à baixa velocidade superficial do gás (u_0), o fluido perde pressão, porém não movimenta as partículas (leito fixo). À medida que se eleva a velocidade superficial do fluido (u_0), a perda de pressão também se eleva, a princípio linearmente, e posteriormente aproximadamente com a potência de 1,8 da velocidade. A elevação da perda de carga do fluido através do leito prossegue até que as partículas sólidas fiquem suspensas umas em relação às outras. Isso acontece quando a perda de carga é suficiente para equilibrar o peso aparente das partículas.

O diagrama apresentado na Figura 8 mostra esse comportamento.

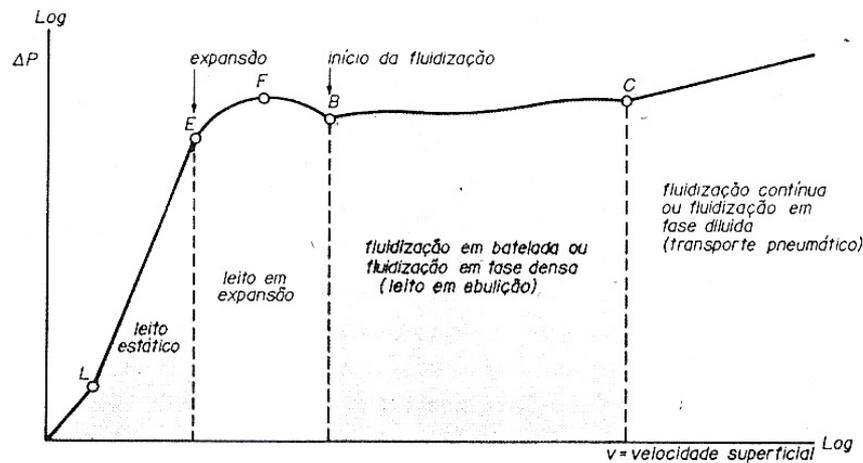


Figura 8: Queda de pressão versus velocidade superficial do gás no leito. Reynaldo Gomide – Operações Unitárias, 1983.

Até o ponto L o coeficiente angular da curva é praticamente 1,0, indicando escoamento laminar do fluido através do leito estático. De L até E o coeficiente angular é aproximadamente 1,8 indicando regime turbulento, com leito ainda estático. Neste ponto o leito se expande ligeiramente. O ponto E corresponde a velocidade de mínima fluidização (u_{mf}), ou seja, a mínima velocidade do gás capaz de proporcionar o início do processo de fluidização das partículas. No trecho EF a operação é instável, e em F (chamado ponto de fluidização) as partículas ficam soltas, apesar de ainda estarem bem próximas uma das outras. Em B tem início o movimento desordenado das partículas no interior do leito, dando origem a muita turbulência. No trecho BC ocorre a formação do chamado *leito em ebulição*, também chamada de fluidização em batelada ou em fase densa. Com a elevação ainda maior da velocidade superficial do fluido, a partir de C , teremos o transporte pneumático das partículas, ou seja, devido a elevada velocidade superficial do gás, as partículas são arrastadas para fora do leito.

Os reatores de leito fluidizado trabalham na faixa representada pelo trecho BC . Notamos que nesse trecho a variação de pressão se mantém praticamente constante mesmo com a elevação da velocidade superficial do gás.

A Figura 9 mostra as diversas etapas do processo de fluidização. Na Figura 9 (a) vemos o leito fixo, com o gás apenas percolando o leito particulado a baixa velocidade. Com a elevação da velocidade superficial do gás vemos o leito à mínima fluidização, na Figura 9 (b). A velocidade do gás logo acima da velocidade de mínima fluidização resultará para sistemas líquidos em uma fluidização suave e homogênea, Figura 9 (c). Para sistemas

gasosos, a elevação da velocidade do gás para além da velocidade de mínima fluidização, resultará na chamada fluidização borbulhante, com a formação de bolhas de gás ascendendo no leito, Figura 9 (d). Notamos que não há uma apreciável expansão do leito entre essas fases, para o caso de sistemas gasosos ($L_{mf} \approx L_f$).

Com elevação ainda maior da velocidade superficial e em alguns sistemas em particular (principalmente em reatores de pequeno diâmetro e elevada altura), ocorrem a formação dos chamados *sluggings*, ou seja, uma elevada coalescência das bolhas, ocasionando bolhas com diâmetros superiores ao diâmetro do vaso, tanto no sentido axial, como no sentido radial, Figuras 9 (e) e (f) respectivamente. A formação de *sluggings* causa uma série de problemas no desempenho dos reatores e deve ser evitada a todo custo.

Finalmente, quando partículas finas são fluidizadas com velocidades suficientemente elevadas de gás, ocorre a fluidização turbulenta, e em casos mais severos, o transporte pneumático das partículas, Figura 9 (g) e (h) respectivamente.

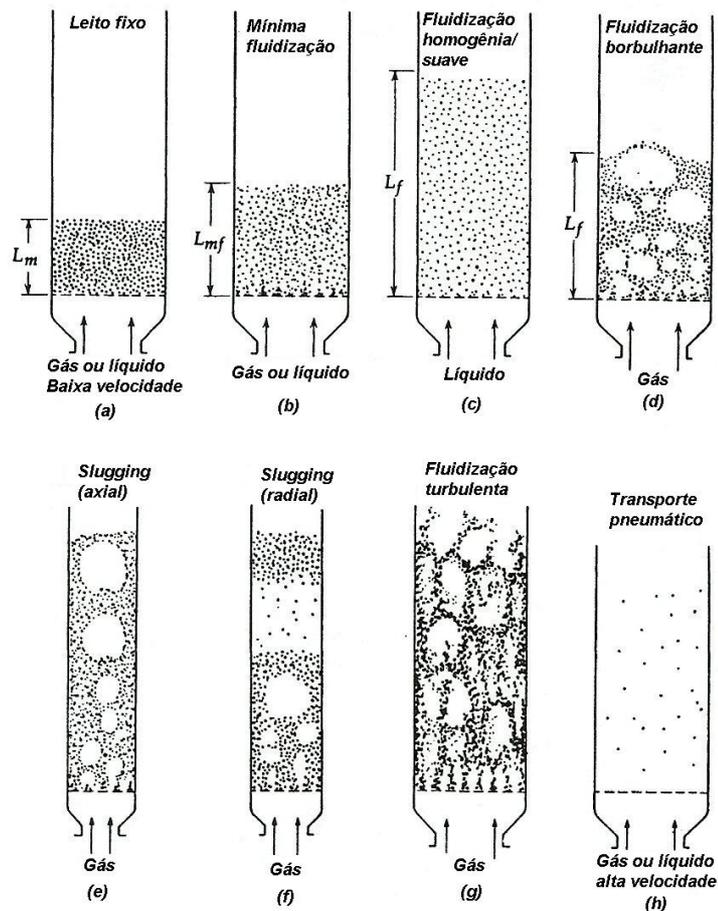


Figura 9 : Etapas da fluidização. Adaptado de Kunii e Levenspiel - *Fluidization Engineering*, 1991.

3.1.3 - Características do particulado

O diâmetro médio das partículas de catalisador tem influência direta na taxa de conversão do reator e nos parâmetros fluidodinâmicos do leito. Desta forma, a determinação do diâmetro efetivo das partículas ganha especial importância no estudo dos reatores de leito fluidizado. Para partículas perfeitamente esféricas, a determinação do seu tamanho, ou seja, a determinação do seu diâmetro pode ser aferido sem maiores problemas. Contudo, para partículas não esféricas ou de formatos diversos essa medida pode causar complicações. Daí a necessidade da definição da chamada esfericidade da partícula.

Para partículas de catalisador não esféricas é conveniente se definir o diâmetro esférico equivalente, ou seja, o diâmetro da esfera que tem o mesmo volume da partícula em questão:

$$d_{sph} = (\text{Diâmetro da esfera que possui o mesmo volume da partícula medida}) \quad (2)$$

Zens e Othmer (1960) efetuaram um sumário dos diversos métodos de medição de partículas não esféricas. Neste trabalho foi utilizado o parâmetro esfericidade (ϕ_s) para a determinação do diâmetro efetivo, conforme abaixo:

$$\phi_s = (\text{superfície da esfera/superfície da partícula})_{\text{de mesmo volume}} \quad (3)$$

Pela definição acima vemos que $\phi_s = 1$ para partículas perfeitamente esféricas e $0 < \phi_s < 1$ para todos os demais casos. Quanto mais próximo da unidade, mais próximo de uma esfera perfeita a partícula de catalisador se apresenta.

Um leito formado de partículas não esféricas pode ser representado por esferas de diâmetros efetivos definidos por :

$$d_{eff} = \phi_s \cdot d_{sph} \quad (4)$$

A área específica das partículas pode ser definida como:

$$a' = (\text{superfície da partícula/volume da partícula}) = \frac{\pi \cdot d_{sph}^2 / \phi_s}{\pi \cdot d_{sph}^3 / 6} = \frac{6}{\phi_s \cdot d_{sph}} \quad (5)$$

Para partículas irregulares onde não existe uma dimensão significativamente superior as demais como no caso estudado, teremos $d_{sph} \approx d_p$, e assim:

$$d_{eff} = \phi_s \cdot d_{sph} \quad (6)$$

$$d_{eff} = d_p \cdot \phi_s \quad (7)$$

Desta forma, conhecendo-se a esfericidade das partículas é possível calcularmos o seu diâmetro efetivo.

Também podemos efetuar o cálculo do diâmetro efetivo a partir do conhecimento da área específica da partícula, conforme Equação (8):

$$d_{eff} = 6 / a' \quad (8)$$

3.1.4 - Porosidade do leito (ϵ)

A porosidade do leito é uma medida do percentual de vazios existentes no leito, junto com a velocidade de mínima fluidização constituem os dois mais importantes parâmetros no estudo da fluidização de sólidos, e por conseguinte na modelagem do seu comportamento hidrodinâmico.

De acordo com Brown et al (1950), a porosidade do leito empacotado está relacionada com a esfericidade da partícula (ϕ_s).

Para vasos de pequeno diâmetro, o efeito de parede terá grande influência na porosidade do leito. Kunii e Levenspiel (1991), sugerem que a porosidade do leito seja determinada experimentalmente sempre que possível, tendo em vista ser um parâmetro de fácil medição.

Rhodes (1998) sugere aproximar a porosidade do leito expandido a porosidade do leito empacotado, tendo em vista que, como visto anteriormente, não ocorre expansão apreciável do leito logo após as condições de mínima fluidização.

Broadhurst e Becker (1975) realizaram diversos estudos utilizando partículas de diâmetros que variavam de 70 μm a 1100 μm e massas específicas de 1300 kg/m^3 a 7600 kg/m^3 e propuseram uma correlação generalizada para o cálculo da porosidade do leito nas condições de mínima fluidização:

$$\varepsilon_{mf} = 0,586 \cdot \left(\frac{\mu^2}{\rho_g \cdot g(\rho_s - \rho_g) \cdot d_p^3} \right)^{0,029} \cdot \left(\frac{\rho_g}{\rho_s} \right)^{0,021} \quad (9)$$

$$\text{Para: } 1 < \left(\frac{\mu^2}{\rho_g \cdot g(\rho_s - \rho_g) \cdot d_p^3} \right) < 10^5 \text{ e } 500 < \left(\frac{\rho_g}{\rho_s} \right) < 50000$$

Aljodai (2001) utilizou a Equação (10), derivada da Equação (9), e obteve excelentes resultados na modelagem de um reator de oxicloração para a produção do 1,2 – dicloroetano, em uma planta piloto em funcionamento na Itália. A mesma correlação também foi utilizada por Moreira (2005).

$$\varepsilon_{mf} = 0,585 \cdot \phi_s^{-0,72} \left(\frac{\mu^2}{\rho_g \cdot g(\rho_s - \rho_g) \cdot d_p^3} \right)^{0,029} \cdot \left(\frac{\rho_g}{\rho_s} \right)^{0,021} \quad (10)$$

Esta correlação também é citada por Fogler (2002). A Equação (10) leva em conta a esfericidade da partícula de catalisador, conforme observado por Brown et al (1950).

3.1.5 - Velocidade de mínima fluidização (u_{mf})

Consideremos um leito formado de partículas de densidade uniforme. Um balanço de forças em qualquer Seção do leito nos dará:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Força de arrasto ocasionado} \\ \text{pelo gás em ascensão} \end{array} \right) = (\text{peso das partículas})$$

Ou ainda:

$$\left(\begin{array}{c} \text{queda de pressão} \\ \text{através do leito} \end{array} \right) \cdot \left(\begin{array}{c} \text{área da seção} \\ \text{transversal do leito} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{volume do} \\ \text{leito} \end{array} \right) \cdot \left(\begin{array}{c} \text{fração de sólidos} \\ \text{no leito} \end{array} \right) \cdot \left(\begin{array}{c} \text{peso específico} \\ \text{dos sólidos} \end{array} \right)$$

Assim, teremos:

$$\Delta p_b \cdot A_t = W = A_t \cdot L_{mf} \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot [\rho_s - \rho_g] \cdot g \quad (11)$$

Rearranjando temos:

$$\Delta p_b / L_{mf} = (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot [\rho_s - \rho_g] \cdot g \quad (12)$$

A queda de pressão em um leito fixo de altura L , e com partículas de diâmetro médio d_p é dada pela seguinte equação proposta por Ergun (1952):

$$\Delta p_{bm} / L_m = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_m)^2}{\varepsilon_m^3} \cdot \frac{\mu \cdot u_0}{(\phi_s \cdot d_p)^2} + 1,75 \cdot \frac{1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_m^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot u_0^2}{\phi_s \cdot d_p} \quad (13)$$

No início da fluidização a porosidade do leito é apenas ligeiramente superior a porosidade do leito fixo, e desta forma podemos igualar as expressões (12) e (13) para obtermos a velocidade de mínima fluidização (u_{mf}). Notamos que, para essa extrapolação, u_0 torna-se u_{mf} e a porosidade do leito empacotado (ε_m), torna-se a porosidade na mínima fluidização (ε_{mf}). Teremos então:

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \cdot \phi_s} \cdot \left(\frac{d_p \cdot \rho_g \cdot u_{mf}}{\mu} \right)^2 + 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \cdot \phi_s^2} \cdot \left(\frac{d_p \cdot u_{mf} \cdot \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \cdot \rho_g (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\mu^2} \quad (14)$$

Para o caso especial de partículas muito pequenas, a Equação (14) pode ser simplificada, e se torna:

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{150 \cdot \mu} \cdot \frac{\varepsilon_{mf}^3 \cdot \phi_s^2}{1 - \varepsilon_{mf}}, \quad \text{Re}_{p,mf} < 20 \quad (15)$$

$$u_{mf}^2 = \frac{d_p (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{1,75 \cdot \rho_g} \cdot \varepsilon_{mf}^3 \cdot \phi_s, \quad \text{Re}_{p,mf} > 1000 \quad (16)$$

A Equação (14) também pode ser reescrita na forma:

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \cdot \phi_s} \cdot \text{Re}_{p,mf}^2 + 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \cdot \phi_s^2} \cdot \text{Re}_{p,mf} = Ar \quad (17)$$

$$\text{Em que: } \text{Re}_{p,mf} = \left(\frac{d_p \cdot \rho_g \cdot u_{mf}}{\mu} \right) \Rightarrow \text{Numero de Reynolds na mínima fluidização} \quad (18)$$

$$Ar = \frac{d_p^3 \cdot \rho_g (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\mu^2} \Rightarrow \text{Número de Arquimedes (adimensional)} \quad (19)$$

Para os casos em que ε_{mf} e ϕ_s não são conhecidos pode-se determinar u_{mf} a partir da Equação (20).

$$K_1 \cdot (\text{Re}_{p,mf})^2 + K_2 \cdot (\text{Re}_{p,mf}) = Ar \quad (20)$$

Resolvendo-se a Equação (20) para as condições de mínima fluidização e aplicando os valores de K_1 e K_2 recomendados por Chitester et al (1984), teremos:

$$\frac{d_p \cdot u_{mf} \cdot \rho_g}{\mu} = \left[(28,7)^2 + 0,0494 \cdot \left(\frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_s - \rho_g)}{\mu^2} \right) \right]^{1/2} - 28,7 \quad (21)$$

Ou ainda,

$$\text{Re}_{p,mf} = \left[(28,7)^2 + 0,0494 \cdot Ar \right]^{1/2} - 28,7 \quad (22)$$

Utilizando-se os valores de K_1 e K_2 recomendados por Wen e Yu (1966), teremos:

$$\text{Re}_{p,mf} = \left[(33,7)^2 + 0,0408 A_r \right]^{\frac{1}{2}} - 33,7 \quad (23)$$

Aljodai (2001) utilizou a Equação (14) para o cálculo da velocidade de mínima fluidização em seu modelo para reator de oxidação do eteno em leito fluidizado, obtendo excelentes resultados em sua etapa de validação. Abashar (2003) utilizou a mesma expressão na modelagem de um reator de leito fluidizado para a síntese de amônia, com resultados igualmente satisfatórios.

3.1.6 - Velocidade terminal das partículas

O cálculo da velocidade terminal em reatores de leito fluidizado é um parâmetro importante para se determinar as partículas que são passíveis de serem arrastadas para a região de *freeboard*. O arrasto de partículas para a região de *freeboard* ocorrerá sempre que a velocidade superficial dos gases for mais elevada que a velocidade terminal das partículas, ou seja, quando $u_0 > u_t$.

Quando uma partícula de tamanho d_p flui através de um fluido a sua velocidade terminal de queda livre é determinada através da seguinte expressão da mecânica dos fluidos:

$$u_t = \left[\frac{4 \cdot d_p (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{3 \cdot \rho_g \cdot C_D} \right]^{1/2} \quad (24)$$

Onde o parâmetro C_D é o coeficiente de arrasto da partícula, e pode ser determinado experimentalmente. Haider e Levenspiel (1989) encontraram a seguinte Equação geral para o cálculo de C_D :

$$C_D = \frac{24}{\text{Re}_p} \cdot \left[1 + \left(8.1716 \cdot e^{-4,0655 \cdot \phi_s} \right) \cdot \text{Re}_p^{0,0964+0,5565 \cdot \phi_s} \right] + \frac{73,69 \left(e^{-5,0748 \cdot \phi_s} \right) \cdot \text{Re}_p}{\text{Re}_p + 5,378 \cdot e^{6,2122 \cdot \phi_s}} \quad (25)$$

Para partículas esféricas ($\phi_s = 1$) a Equação acima se reduz a:

$$C_D = \frac{24}{Re_p} + 3,3643 \cdot Re_p^{0,3471} + \frac{0,4607 \cdot Re_p}{Re_p + 2682,5} \quad (26)$$

O gráfico da Figura 10 proposto por Haider e Levenspiel (1989), permite o cálculo da velocidade terminal das partículas a partir do conhecimento do diâmetro da partícula (d_p) e das propriedades do fluido e do sólido (ρ_s , ρ_g e μ), além do conhecimento da esfericidade da partícula, ϕ_s . Ele introduz para esse cálculo duas novas grandezas: d_p^* , e u_t^* .

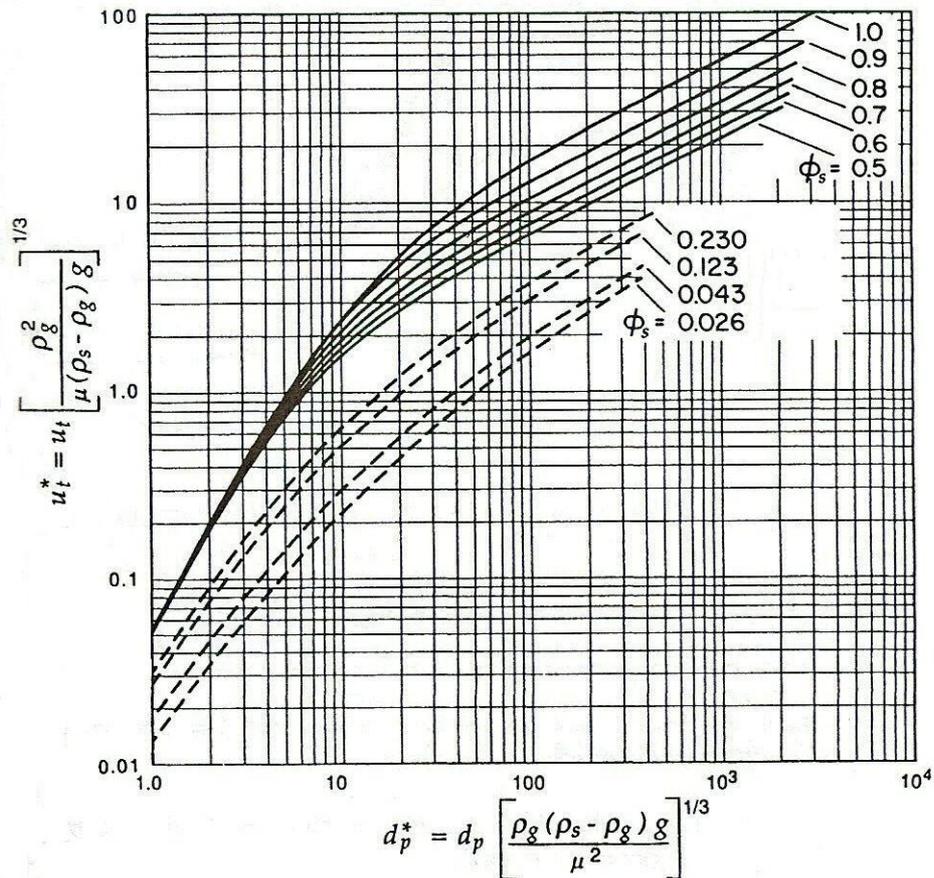


Figura 10: Velocidade terminal das partículas. A. Haider e O. Levenspiel, 1989.

As Equações (27) e (28) permitem o cálculo de d_p^* e u_t^* , sem o uso do gráfico.

$$d_p^* = d_p \left[\frac{\rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \right]^{1/3} = Ar^{1/3} = \left(\frac{3}{4} C_D Re_p^2 \right)^{1/3} \quad (27)$$

$$u_t^* = u \left[\frac{\rho_g^2}{\mu(\rho_s - \rho_g)g} \right]^{1/3} = \frac{Re_p}{Ar^{1/3}} = \left(\frac{4 Re_p}{3 C_D} \right)^{1/3} \quad (28)$$

Haider e Levenspiel (1989) propuseram as seguintes equações aproximadas para o cálculo direto de u_t^* :

$$u_t^* = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744 \cdot \phi_s}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1}, \quad 0,5 < \phi_s < 1 \quad (29)$$

$$u_t^* = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{0,591}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1}, \quad \phi_s = 1 \quad (30)$$

Para se evitar ou reduzir o arrasto de partículas do leito, deve-se manter a velocidade superficial dos gases entre a velocidade de mínima fluidização (u_{mf}) e a velocidade terminal das partículas (u_t). Na prática, o cálculo de u_{mf} deve ser feito usando-se o diâmetro médio das partículas ($\overline{d_p}$), já o cálculo de u_t deve ser feito usando-se o menor tamanho de partícula em quantidades apreciáveis no leito.

3.1.7 - Altura do leito

A altura do leito à mínima fluidização pode ser obtida a partir da Equação (11). Rearranjando a Equação teremos :

$$L_{mf} = W / A_t \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot [(\rho_s - \rho_g) \cdot g] \quad (31)$$

Fazendo-se um balanço material em qualquer Seção do leito, poderemos facilmente relacionar a altura do leito expandido com a altura do leito na mínima fluidização:

$$L_f \cdot S \cdot (1 - \varepsilon_f) \cdot \rho = L_{mf} \cdot S \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \rho \quad (32)$$

Rearranjando teremos:

$$L_f = L_{mf} \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) / (1 - \varepsilon_f) \quad (33)$$

Em que :

- L_f é a altura do leito expandido (m)
- L_{mf} é a altura do leito na mínima fluidização (m)
- ε_{mf} é a porosidade na mínima fluidização (adimensional)
- ε_f é a porosidade do leito expandido (adimensional)
- S é a área da Seção transversal do leito (m²)
- ρ é a densidade do sólido (kg/m³)

3.1.8 - A classificação de Geldart

Numerosas tentativas têm sido realizadas ao longo do tempo a fim de se criar um critério capaz de prever o tipo de fluidização de um determinado sistema, bem como os pontos de transição entre um tipo de fluidização e outro. Wilhelm e Kwauk (1948) foram os primeiros. Eles consideraram as forças entre as partículas e nas vizinhanças das bolhas e propuseram um critério, usando o número de Froude na transição entre os regimes. Romero e Johanson (1962) estenderam essa idéia para quatro grupos adimensionais que incluíam o número de Reynolds e o número de Froude. Zenz (1957) apresentou um gráfico empírico da porosidade do leito versus densidade (ρ_s/ρ_g), tendo o tamanho das partículas como parâmetro. Outros grupos de pesquisadores desenvolveram critérios baseados na estabilidade das bolhas formadas no leito.

Geldart (1972, 1973) estudou essa questão de forma diferente. Ele teve como foco as características das partículas em fluidização. Seu critério é simples, tem grande generalização e por essas razões é amplamente aceito e utilizado. Geldart classificou as partículas, bem como os tipos de fluidização dela decorrentes conforme abaixo:

- Grupo C : Coesivo, ou partículas muito finas – Normalmente são bastante difíceis de fluidizar, tendo em vista as intensas forças inter partículas que se opõe as forças de desagregação geradas pelo fluxo gasoso.

- Grupo A: Aerada, ou partículas que tenham pequeno diâmetro e/ou baixa densidade ($< 1,4 \text{ g/cm}^3$). Estes tipos de sólidos são facilmente fluidizáveis, ocasionando uma fluidização homogênea e suave, mesmo com baixas vazões de gás. Permitem um bom controle do crescimento e velocidade de ascensão das bolhas. Formam bolhas pequenas. Existência de um tamanho máximo para as bolhas.
- Grupo B: Tipo areia, ou partículas com diâmetros que variam de $40\mu\text{m} < d_p < 500\mu\text{m}$, e densidades de $1,4 < \rho_s < 4\text{g/cm}^3$. São fluidizáveis satisfatoriamente com elevadas vazões de gás. Formam bolhas grandes.
- Grupo D: Partículas grandes e/ou muito densas. Leitos profundos com esse grupo de partículas são bastante difíceis de fluidizar. As bolhas coalescem muito rapidamente e crescem até grandes diâmetros. Ocorre o surgimento dos chamados *slugs* radiais. As bolhas estouram facilmente. Apresenta fluidização não uniforme.

O gráfico da Figura 11 mostra a classificação de Geldart para partículas fluidizadas pelo ar atmosférico nas condições ambientais, com u_0 em torno de $10 u_{mf}$. Para qualquer valor de densidade ($\rho_s - \rho_g$), conhecendo-se o diâmetro médio das partículas (\bar{d}_p), é possível se obter com a ajuda do gráfico de Geldart o tipo de fluidização esperada.

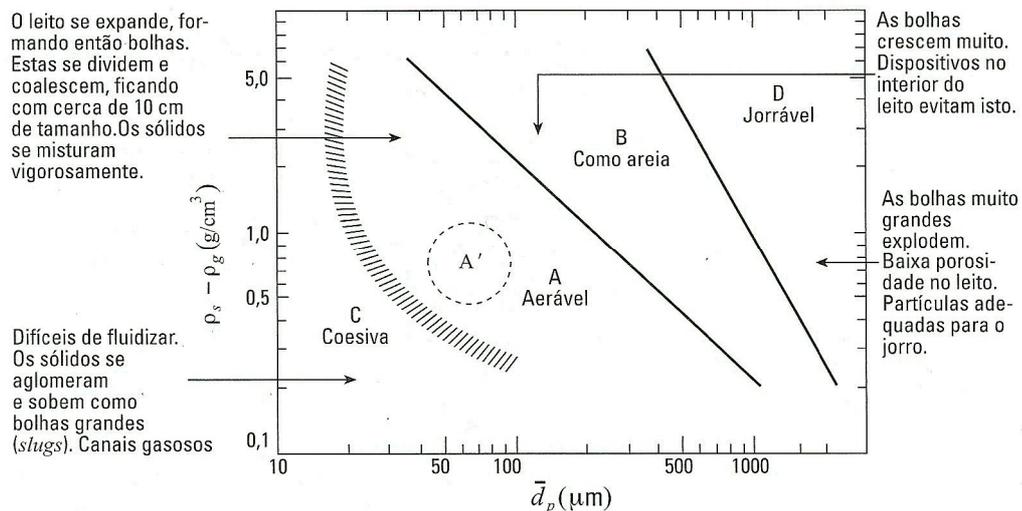


Figura 11: Classificação de Geldart para partículas fluidizadas pelo ar atmosférica a temperatura ambiente. Ranade, V. V - *Computational flow modeling for chemical reactor engineering*, 2002.

Para o reator em estudo teremos :

$$\begin{array}{l} \rho_s - \rho_g = 1,29 \text{ g / cm}^3 \\ \bar{d}_p = 35 \text{ }\mu\text{m} \end{array} \quad \Longrightarrow \quad \text{Geldart Grupo A}$$

É esperado, para o caso em estudo, a ocorrência no leito do reator de uma fluidização fácil, homogênia, bem comportada, ocorrência de um tamanho máximo de bolhas e fluidização borbulhante.

3.1.9 - Diagramas de fluidização

Antes de modelarmos o comportamento de um sistema gás-sólido qualquer, temos que ter conhecimento de qual tipo de regime de contato será encontrado neste sistema. Só assim podemos utilizar as equações mais adequadas e mais representativas do referido regime em nosso modelo. O conhecimento do tipo de regime nos permitirá saber antecipadamente sobre a necessidade de utilização ou não de ciclones, do sistema de recirculação de sólidos mais adequado e todos os demais aspectos que envolvem o dimensionamento de reatores de leito fluidizado. O conhecimento prévio do regime de contato gás-sólido torna-se importante não só para os engenheiros projetistas do sistema, mas também para a criação de modelos consistentes com a realidade física encontrada. A predição do tipo de regime que está ocorrendo no reator torna-se, desta forma, o primeiro passo para a modelagem do sistema.

Vários pesquisadores têm desenvolvido diversos diagramas a fim de mapear os diversos tipos de regimes possíveis, cada qual com seus usos e aplicabilidades específicas. Particularmente o desenvolvido por Grace (1986), usando as coordenadas inicialmente propostas por Zenz e Othmer (1960), parecer ser, dentre todos os propostos, o de maior utilidade prática para fins de engenharia, tornando-se desta forma, o mais largamente empregado.

As Figuras 12 (a) e 12 (b) mostram esses diagramas. Neles observamos o início de cada tipo de fluidização, bem como a velocidade terminal das partículas para partículas de diversos tamanhos individuais. Estes diagramas apresentam os diversos regimes de fluidização conjuntamente com a classificação de Geldart. Vemos por exemplo na Figura 12 (b) que a fluidização em jorro, onde ocorre um rápido crescimento das bolhas, bem como

estouro das mesmas, coincide com partículas do grupo D (Geldart D); podendo ocorrer inclusive em gases abaixo da velocidade de mínima fluidização.

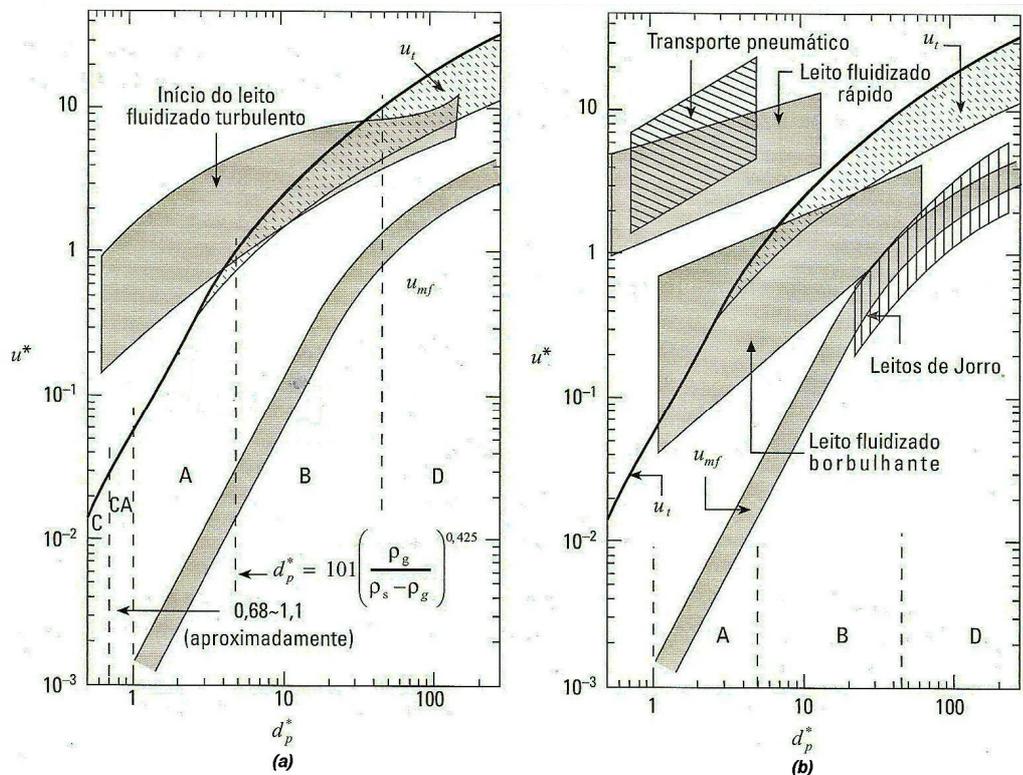


Figura 12: Diagramas de fluidização. Ranade, V. V - *Computacional flow modelling for chemical reactor engineering*, 2002.

Observamos também no mesmo gráfico que regimes borbulhantes podem operar de forma estável em um grande intervalo de condições e de tamanho de partículas, tanto para Geldart A, quanto para Geldart B. Já para partículas maiores ($d_p^* > 10$), o regime borbulhante só ocorre em um intervalo relativamente estreito, com relação a velocidade dos gases. Para partículas pequenas o regime borbulhante ocorre após a velocidade de mínima fluidização e continua para velocidades bem acima da velocidade terminal das partículas, e em um intervalo de velocidades mais amplo.

Observamos na Figura 12 (a) que a transição para o regime turbulento ocorre de forma gradual e, para o caso de partículas finas ($d_p^* < 10$), em velocidades bem acima da velocidade terminal das partículas. Para partículas grandes essa transição ocorre mais próxima da velocidade de mínima fluidização (u_{mf}).

Já a chamada fluidização rápida ocorre apenas para partículas pequenas e a elevadas velocidades superficiais do gás, acima de $1000 u_{mf}$. Os valores de d_p^* e u^* são calculados a partir das Equações (27) e (28).

Para o reator em estudo, os valores calculados para d_p^* e u^* foram de 3,0 e 1,75 respectivamente, indicando que o reator opera no regime borbulhante, na transição para o regime turbulento, como pode ser evidenciado pelo uso dos diagramas. Constatamos também que essa transição ocorre com velocidade bem acima da velocidade terminal das partículas, ocasionando desta forma arrasto das partículas de catalisadores para a região de *freeboard*. Esse arrasto é o responsável pela ocorrência de reação nessa região.

Os diversos tipos de fluidização podem ser resumidamente apresentados pelo diagrama da Figura 13.

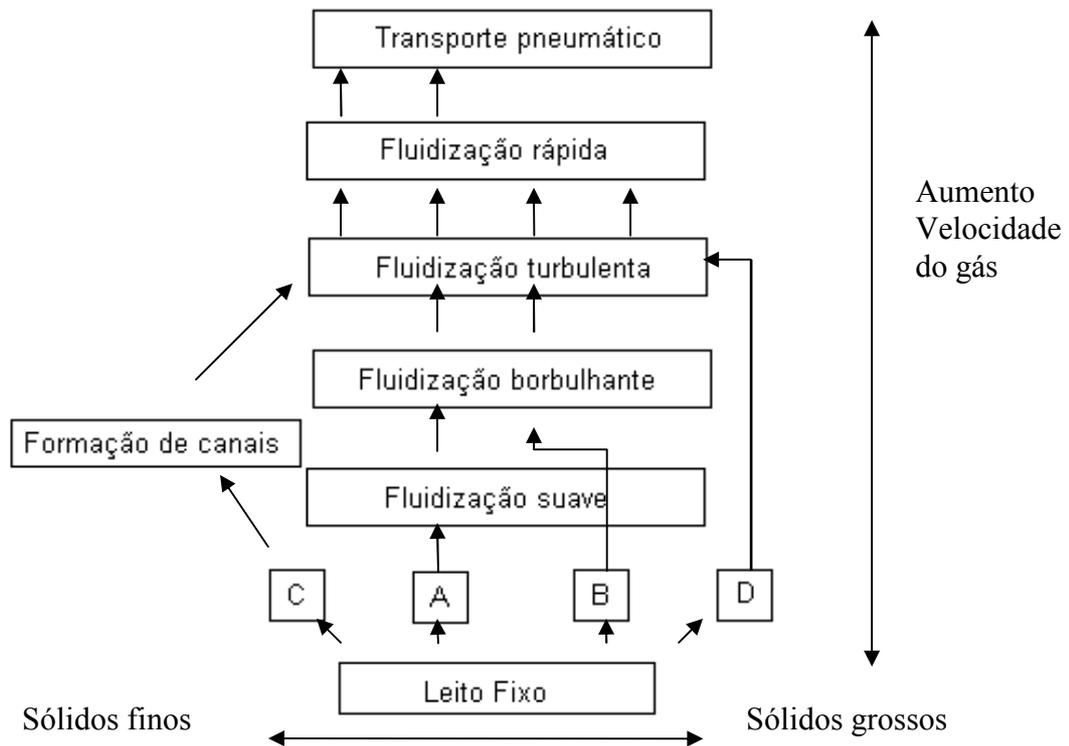


Figura 13: Etapas da fluidização. Ranade, V. V - *Computacional flow modelling for chemical reactor engineering*, 2002.

3.2 - Estudo dos distribuidores

3.2.1 - Tipos de distribuidores

Pesquisas indicam que a qualidade da fluidização é fortemente influenciada pelo tipo de distribuidor utilizado. Os principais tipos de distribuidores empregados industrialmente são os de pratos perfurados, usados principalmente em bancadas, e de pratos perfurados em dupla camada, bastante empregados em escala industrial (Moreira, 2005).

A Figura 14 mostra as principais configurações utilizadas industrialmente:

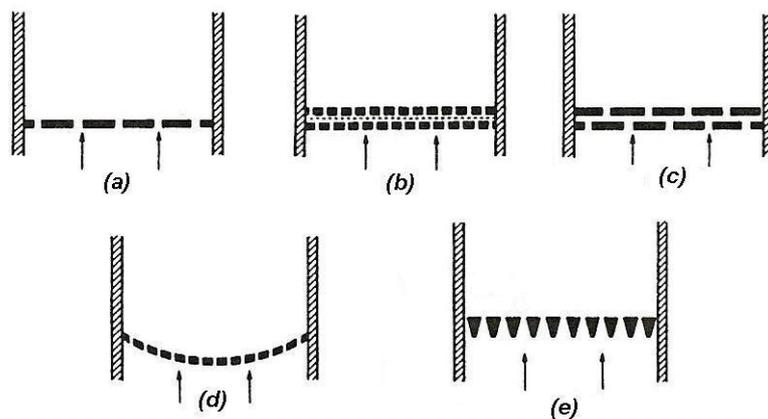


Figura 14: Tipos de distribuidores. Kunii e Levenspiel - *Fluidization Engineering*, 1991.

Os distribuidores de pratos perfurados são usados principalmente devido a sua facilidade de fabricação. A Figura 14 (a) mostra um prato perfurado simples. A Figura 14 (b) nos mostra um prato perfurado tipo “sanduíche”, que consiste em dois pratos perfurados um sobre o outro, separados por um tela metálica, com o objetivo de impedir a passagem de sólidos entre os orifícios. A Figura 14 (c) mostra uma variação desse tipo de distribuidor, sem a existência da tela metálica. A Figura 14 (d) mostra o chamado prato perfurado côncavo, que confere maior resistência mecânica ao distribuidor. A fim de se evitar caminhos preferenciais bem como a concentração de bolhas que geralmente tendem a se concentrarem no centro do distribuidores, foi desenvolvido o modelo mostrado na Figura 14 (e). Este distribuidor é constituído por barras paralelas, formando fendas por onde passa o fluxo gasoso. Ele possui

uso bem mais limitado que os demais, sendo usado principalmente na indústria metalúrgica, no processamento de minérios.

É bastante comum o uso de válvulas nos distribuidores, principalmente em reatores operados sob condições mais severas de temperatura e reatividade dos reagentes. A Figura 15 mostra diversas configurações de pratos valvulados.

Encontramos também reatores cujo gás é alimentado através do *sparger*, que consiste em um tubo central condutor do gás, de onde partem diversos tubos laterais de menor diâmetro, lembrando a espinha de um peixe. Destes tubos menores partem uma série de outros tubos de diâmetro ainda menor em ângulo de 90 graus, indo em direção ao distribuidor.

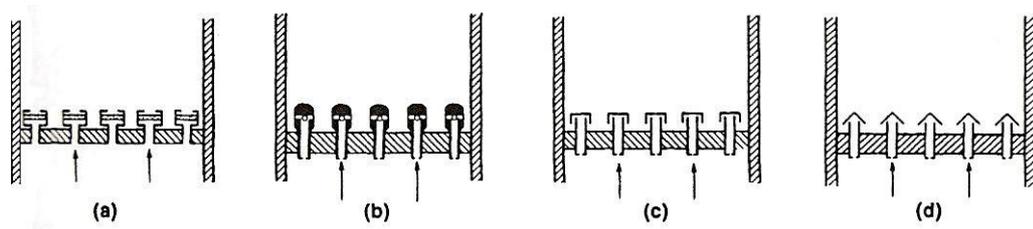


Figura 15: Distribuidores valvulados. Kunii e Levenspiel - *Fluidization Engineering*, 1991.

Estudos mostram que os internos de um reator de leito fluidizado, adequadamente dispostos, tais como serpentinas de troca térmica, e *spargers* são capazes de elevar de forma bastante significativa o contato gás-sólido, bem como proporcionar uma fluidização mais efetiva pela quebra das bolhas em bolhas menores, além de uma melhor circulação de sólidos no leito.

3.2.2 - Projeto dos distribuidores

O primeiro passo para o projeto de reatores de oxidação está no projeto dos distribuidores dos gases. Isso porque eles irão afetar diretamente o tipo de bolha formada e o grau de mistura entre os reagentes, bem como a estabilidade da fluidização.

Os distribuidores devem ser projetados a fim de proporcionarem uma queda de pressão suficiente no gás alimentado (ΔP_d) a fim de manter o fluxo gasoso uniforme em toda Seção transversal do leito, bem como elevada o suficiente para vencer as resistências inerentes ao

escoamento dos gases através do reator. Pesquisas indicam que a queda de pressão nos distribuidores deve se encontrar dentro da seguinte faixa:

$$\Delta P_d = (0,2 \text{ a } 0,4) \cdot \Delta P_b \quad (34)$$

Em que ΔP_b é a queda de pressão ao longo do leito.

Diversos pesquisadores têm propostos recomendações para a relação ideal entre ΔP_d e ΔP_b . Recomenda-se as seguintes expressões para o cálculo dessas grandezas:

$$\frac{\Delta P_d}{\Delta P_b} = 0,15 \quad \text{para} \quad \frac{u_0}{u_{mf}} = 1 - 2 \quad (35)$$

$$\frac{\Delta P_d}{\Delta P_b} = 0,015 \quad \text{para} \quad \frac{u_0}{u_{mf}} \gg 2 \quad (36)$$

Para o caso da velocidade superficial do gás ser muito próxima da velocidade de mínima fluidização, recomenda-se :

$$\frac{\Delta P_d}{\Delta P_b} \geq 0,15 \quad \text{para } u_0 \text{ muito próximo a } u_{mf} \quad (37)$$

Para leitos de partículas finas (Geldart A), em regime borbulhante, com $u_0 > u_{mb}$, usando distribuidores de pratos perfurados ou pratos porosos, Mori e Moriyama (Mori e Moriyama , 1978 . apud Kunii e Levenspiel, 1991, p.103), sugerem a seguinte correlação:

$$\frac{\Delta p_d}{\Delta p_b} \geq \left(\frac{L_f}{L_{mf}} - 1 \right) \cdot \frac{1}{1 - (u_{mf} / u_0)^n} \quad (38)$$

em que $n = 1$ para pratos porosos e $n = 2$ para pratos perfurados. Essa expressão mostra que ΔP_d terá que ser grande quando o reator operar próximo a u_{mf} , e que deve ser mais reduzida quando o leito operar com valores elevados de u_0 .

Após a determinação da queda de pressão nos distribuidores, podemos aplicar a teoria dos orifícios a fim de calcularmos a velocidade dos gases através dos orifícios dos distribuidores, conforme Equação (39):

$$u_{or} = C_{d,or} \cdot \left(\frac{2 \cdot \Delta P_d}{\rho_g} \right)^{1/2} \quad (39)$$

em que u_{or} é a velocidade dos gases através de um orifício individual. $C_{d,or}$ é o coeficiente do orifício que é função do número de Reynolds ($Re_t = d_t \cdot u_0 \cdot \rho_g / \mu$). u_0 / u_{or} é a fração de área aberta no prato do distribuidor. O diâmetro de cada orifício (d_{or}), poderá então ser calculado a partir da seguinte expressão:

$$u_0 = \frac{\pi}{4} \cdot d_{or}^2 \cdot u_{or} \cdot N_{or} \quad (40)$$

em que N_{or} é o número de orifícios por unidade de área.

3.3 - O estudo das bolhas

3.3.1 - Generalidades

O leito de um reator de leito fluidizado possui basicamente duas regiões distintas: uma região chamada de emulsão, ou fase densa, formada basicamente pelos sólidos em suspensão e alguma quantidade de gás; e uma região de bolhas, formadas por bolhas contendo praticamente todo o gás presente no leito. O estudo individual dessas bolhas constitui um importante aspecto no estudo destes reatores, não só pelo papel desempenhado no contato gás-sólido, interferindo nos processos de transferência de massa, mas também devido a sua grande influência no comportamento hidrodinâmico do reator. Conforme dito anteriormente o leito fluidizado é um pseudo-fluido. O comportamento das bolhas neste leito se assemelha

ao comportamento das bolhas em um líquido em ebulição de baixa viscosidade. Dentre essas semelhanças de comportamento destacamos:

1. O formato das bolhas, tanto no líquido em ebulição quanto no leito, se assemelham bastante: são próximas a uma esfera quando pequenas, e se apresentam distorcidas quando grandes;
2. Em ambos os sistemas bolhas pequenas ascendem lentamente, enquanto bolhas grandes ascendem rapidamente;
3. Em ambos os sistemas uma trilha de bolhas podem sofrer coalescência, se transformando em bolhas maiores;
4. Os efeitos de parede agem da mesma forma e na mesma direção em ambos os sistemas;
5. A velocidade de ascensão das bolhas é descrita por expressões bastante semelhantes em ambos os casos, além de serem funções das mesmas grandezas.

No estudo das bolhas, atenção especial deve ser dado a três aspectos principais: a sua geometria, velocidade de ascensão, e ao seu crescimento ao longo do leito.

3.3.2 - Geometria da bolha

Ao contrário do que poderíamos imaginar, as bolhas não são esféricas. O seu formato se assemelha a um hemisfério achatado em um dos lados, com a existência de duas regiões distintas: a região de nuvem (*cloud region*) e a região de rastro (*wake region*).

Rowe et al (1964, 1965) realizaram diversos estudos sobre a forma das bolhas originadas em um leito fluidizado, efetuando micro fotografias das bolhas em ascensão. Utilizaram como técnica a injeção de dióxido de nitrogênio, gás indicador de coloração escura. Desta forma foi possível visualizar claramente o formato não esférico das bolhas, bem como a confirmação de uma região menos densa envolvendo toda a bolha, a região de nuvem (*cloud region*) e a região do rastro (*wake region*) logo abaixo desta.

A Figura 16 mostra a micro fotografia obtida por Rowe et al (1965).

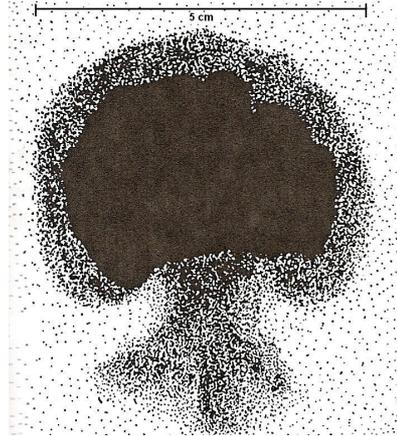


Figura 16: Micro fotografia de uma bolha individual. Rowe et al – *Trans. Inst. Chem. Eng*, 1965.

Podemos representar esquematicamente uma bolha individual conforme nos mostra a Figura 17.

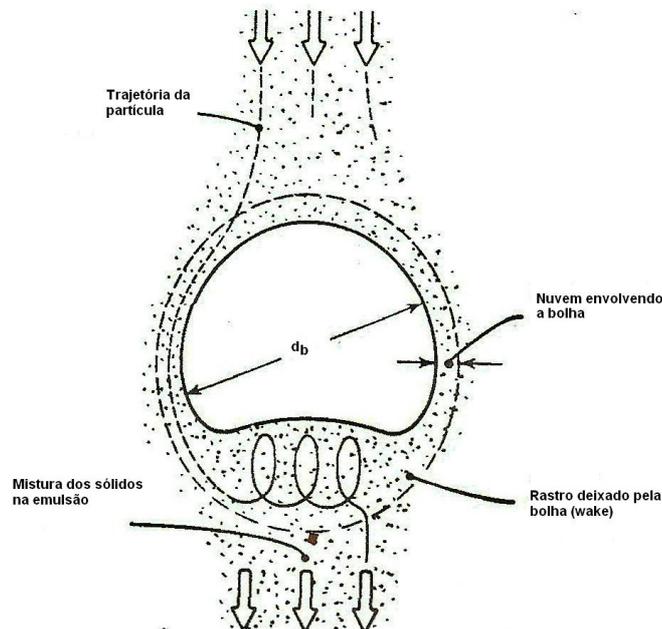


Figura 17: Representação esquemática de uma bolha em ascensão em um leito fluidizado borbulhante. Butt, J. B. *Reaction kinetics and reactor desing*, 2000.

As espessuras das regiões de nuvem e de rastro variam de acordo com as dimensões das bolhas e com sua velocidade de ascensão ao longo do leito.

3.3.3 - A velocidade de ascensão

A velocidade de ascensão de uma bolha em um líquido é descrita pela seguinte expressão teórica de Davies e Taylor (1950):

$$u_{br} = \frac{2}{3} \cdot (g \cdot R_n)^{1/2} \quad (41)$$

Em que R_n é o raio de curvatura da bolha.

A velocidade de ascensão de uma única bolha em um leito fluidizado, relativamente à fase emulsão (u_{br}), pode ser representada pela Equação (42), conforme observado por Davidson et al (1959, 1977), e Harrison e Leung (1961, 1962) :

$$u_{br} = 0.711 \cdot (g \cdot d_b)^{1/2} \quad d_b/d_t < 0.25 \quad (42)$$

Em que d_b é o diâmetro da esfera que tem o mesmo volume da bolha em questão.

Efeitos de parede podem retardar a ascensão das bolhas. Para esses casos a expressão a seguir descreve esse efeito:

$$u_{br} = \left[0.711 \cdot (g \cdot d_b)^{1/2} \right] 1,2 \cdot e^{\left(-1,49 \cdot \frac{d_b}{d_t} \right)} \quad 0,125 < d_b/d_t < 0,6 \quad (43)$$

Para valores de $d_b/d_t > 0,6$, o leito não pode mais ser considerado como borbulhante, tendo em vista a formação de intensos *slugs*.

A velocidade absoluta de ascensão das bolhas também proposta por Davidson e Harrison (1963) é representada por:

$$u_b = 0.711 \cdot (g \cdot d_b)^{1/2} + u_0 - u_{mf} \quad (44)$$

É importante frisar que u_{br} representa a velocidade de uma única bolha relativamente a emulsão, ou seja, trata-se de uma velocidade relativa. u_b representa a velocidade absoluta das bolhas no leito, como visto por um observador fixo em pé diante do reator.

Na verdade a velocidade de ascensão das bolhas em um leito é na maioria das vezes superior a velocidade calculada pela Equação (44); isso ocorre porque essa expressão foi proposta considerando-se o modelo de duas regiões para o leito, não tendo sido levado em conta a influência da região de nuvem e de rastro, que alteram significativamente o padrão de circulação na região de emulsão. Essa diferença é mais significativa em leitos de grandes diâmetros e de partículas finas. Para leitos de pequenos diâmetro e partículas do tipo Geldart D, o valor calculado se aproxima bastante dos valores previsto pela Equação (44).

Werther (1978) propôs a seguinte equação a fim de corrigir as distorções entre os valores observados :

$$u_b = \psi(u_0 - u_{mf}) + \alpha.u_{br} \quad (45)$$

em que α é um fator que leva em conta o desvio apresentado pela Equação (44) e ψ é dado pela expressão:

$$\begin{aligned} \psi &= \text{vazão observada de gás} / \text{vazão em excesso observada pelo modelo de duas fases} \quad (46) \\ &= \frac{Q_b}{(u_0 - u_{mf}).A_t} \end{aligned}$$

Outras equações foram propostas por diversos pesquisadores a fim de também corrigir este desvio e melhor representar a realidade física observada.

3.3.4 - Diâmetro das bolhas

Outro importante aspecto relativo ao estudo da fase bolha é a determinação do seu diâmetro. A taxa de transferência de massa na interface bolha/emulsão afeta significativamente a performance do reator, e isso está fortemente associado ao tamanho das bolhas no leito; daí a necessidade de se conhecer a variação do seu tamanho não só nas

diversas condições de operação do reator, mas também em suas diversas geometrias de diâmetro e de altura do leito.

Experimentos demonstram que o tamanho das bolhas aumenta proporcionalmente com o aumento da velocidade do gás, e varia grandemente de sistema para sistema. A Figura 18 mostra o aumento do diâmetro das bolhas em função da altura (Z) do leito, para diversas velocidades de ascensão do gás (u_0/u_{mf}). Notamos claramente que as bolhas não possuem um diâmetro constante, mas ao contrário, crescem à medida que ascendem no leito. Observa-se também que essa velocidade de crescimento varia muito de acordo com o sistema estudado.

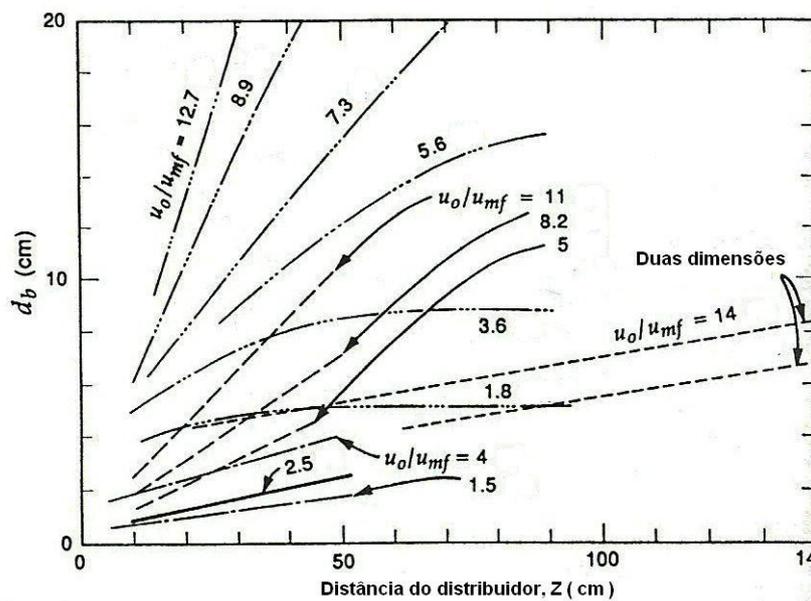


Figura 18: Diâmetro das bolhas em função da distância do distribuidor para partículas Geldart A e B, e a diversas velocidades superficiais dos gases. Kunii e Levenspiel - *Fluidization Engineering*, 1991.

De modo geral as bolhas atingem tamanhos pequenos em leitos fluidizados de partículas finas, tamanhos grandes em leitos fluidizados de partículas grandes, e parecem não terem limites de tamanho em leitos fluidizados de partículas muito grandes.

A seguir iremos apresentar as equações usadas para o cálculo do diâmetro inicial das bolhas, do seu diâmetro máximo e finalmente de seu diâmetro efetivo.

Diâmetro Inicial das bolhas (d_{b0})

As bolhas apresentam um diâmetro inicial (d_{b0}), logo após a sua formação acima dos distribuidores e continuam a crescer até atingirem um tamanho máximo (d_{bm}), na altura final do leito, bem acima dos distribuidores.

Se considerarmos o número de orifícios no distribuidor por unidade de área como sendo N_{or} , e que todo gás além do necessário para garantir o estado de mínima fluidização se concentra em sua totalidade em bolhas de igual tamanho, então o fluxo volumétrico de gás em cada orifício será dado por :

$$u_0 - u_{mf} = v_{or} \cdot N_{or} \quad (47)$$

Para $d_{b0} < l_{or}$, Kunii e Levenspiel (1991) propuseram a seguinte correlação para o cálculo do tamanho inicial das bolhas:

$$d_{b0} = \frac{1,30}{g^{0,2}} \left[\frac{u_0 - u_{mf}}{N_{or}} \right]^{0,4} \quad (48)$$

em que l_{or} é o espaço compreendido entre o centro de dois orifícios adjacentes, e ainda :

$$N_{or} = \frac{1}{l_{or}^2}, \text{ para pratos perfurados com arranjo dos orifícios do tipo "quadrado"} \quad (49)$$

$$N_{or} = \frac{2}{\sqrt{3} \cdot l_{or}^2}, \text{ para pratos perfurados do tipo "triângulo equilátero"} \quad (50)$$

Chiba e Kobayashi (1972) propuseram a seguinte correlação para o cálculo do diâmetro inicial das bolhas para pratos perfurados em arranjos do tipo "quadrado".

$$d_{b0} = 1,71 \cdot g^{-0,2} \cdot l_{or}^{0,8} (u_0 - u_{mf})^{0,4} \quad (51)$$

Esta expressão é idêntica a Equação (48), diferindo apenas no valor da constante 1,71.

Para grandes diâmetros iniciais de bolhas, ou seja, para os casos de elevada vazão do gás de alimentação, as equações acima não podem ser usadas. Isto porque, para tais casos, as bolhas se tocam logo no início de sua formação. Para casos como este teremos:

$$d_{b0}^2 = \frac{2}{\sqrt{3} \cdot N'_{or}}, \text{ para pratos perfurados do tipo "triângulo equilátero"} \quad (52)$$

em que N'_{or} representa o espaço entre os orifícios onde ocorre o toque das bolhas. Substituindo N_{or} , na Equação (48), por N'_{or} , teremos:

$$d_{b0} = \frac{2,78}{g} \cdot (u_0 - u_{mf})^2 \quad (53)$$

A Equação (53) representa o diâmetro inicial das bolhas para o caso em que elas se tocarem nos distribuidores (bolhas iniciais grandes) e para o caso de pratos perfurados com arranjos do tipo "triângulo equilátero".

Wen et al (1982) utilizaram a correlação (54) proposta por Miwa et al (1972) para o cálculo do diâmetro inicial das bolhas.

$$d_{b0} = 0,347 \cdot [A_0 \cdot (u_0 - u_{mf})]^{0,4} \quad (54)$$

Diâmetro máximo das bolhas (d_{bm})

O tamanho máximo atingido pelas bolhas em um reator de leito fluidizado pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$d_{bm} = 0,65 \cdot \left[\frac{\pi}{4} \cdot d_t^2 \cdot (u_0 - u_{mf}) \right]^{0,4} \quad (55)$$

em que d_t é o diâmetro do vaso.

Vemos que o diâmetro máximo atingido pelas bolhas é função direta da área da Seção transversal do vaso.

Diâmetro efetivo das bolhas

Diversos pesquisadores propuseram inúmeras correlações objetivando a determinação do tamanho efetivo das bolhas. A correlação mais empregada é a proposta por Mori e Wen (1975), que correlaciona o tamanho efetivo das bolhas com o seu diâmetro mínimo, diâmetro máximo, altura e diâmetro do leito :

$$d_b = d_{bm} - (d_{bm} - d_{bo}) \cdot e^{-0,3 \cdot z / d_t} \quad , \quad \begin{matrix} d_t \leq 1,3m & 0,5 \leq u_{mf} \leq 20cm / s \\ 60 \leq d_t \leq 450\mu m & (u_0 - u_{mf}) \leq 48cm / s \end{matrix} \quad (56)$$

Apesar da correlação acima ter sido proposta para pequenos diâmetros de leito, ela se aplica igualmente para diâmetros de leito grandes (Golfers, 1982). Horio e Nonaka (1987) modificaram a Equação (56) para uso em um intervalo maior de tamanho de partículas, de Geldart A e Geldart D.

Werther (1978), propôs a correlação (57) para o caso de distribuidores do tipo prato poroso em leitos formados por particulados do tipo Geldart B:

$$d_b = 0,853 \cdot [1 + 0,272 \cdot (u_0 - u_{mf})]^{1/3} \cdot (1 + 0,0684 \cdot Z)^{1,21} \quad (57)$$

Bukur e Nasif (1985) apresentam em seu trabalho uma série de correlações para o cálculo do diâmetro efetivo das bolhas, na forma com foram propostas por diversos pesquisadores: Kato e Wen (1969), Geldart (1972), Darton et al (1977), Mori e Wen (1975), e Werther (1976, 1978). Além de fazerem um estudo comparativo dessas correlações, bem como do efeito do crescimento das bolhas na performance do reator, Bukur e Nasif (1985) concluíram que em sistemas que não apresentam grandes resistências a transferência de massa, o valor da conversão obtido em reatores de leito fluidizado com o uso do diâmetro efetivo das bolhas apresenta grande concordância com os valores obtidos considerando-se o tamanho da bolhas variando em função do altura do leito.

Aljodai (2001) utilizou a Equação (56) para o cálculo do diâmetro efetivo das bolhas em seu modelo para reator de leito fluidizado para oxicloração do eteno, obtendo excelentes resultados em sua etapa de validação. Abashar (2003) utilizou a mesma expressão na modelagem de um reator de leito fluidizado para a síntese de amônia, obtendo também bons

resultados. Ambos os pesquisadores utilizaram o tamanho efetivo das bolhas como parâmetros para seus modelos.

Em nosso trabalho iremos considerar o diâmetro das bolhas como sendo constante ao longo do leito, ou seja, iremos trabalhar com o diâmetro efetivo das bolhas, conforme calculado pela Equação (56), e conforme o que foi observado por Bukur e Nasif (1985).

3.4 - Modelos de contato Gás-Sólido

3.4.1 - Generalidades

Para modelar o comportamento de um reator químico são necessárias informações sobre a estequiometria da reação, sobre a termodinâmica do processo, sobre o transporte de calor e massa no sistema, sobre as taxas de reação e finalmente sobre o modelo de contato dos reagentes no reator. Para os reatores de leito fluidizado é este último aspecto o que causa maior dificuldade.

Vários modelos têm sido propostos visando resolver este problema nas últimas décadas. A década de 60 testemunhou dois dos maiores avanços na compreensão dos regimes de contato gás/sólido em reatores de leitos fluidizados. Inicialmente com o estudo de Davidson (1963) sobre o fluxo de gás através e nas vizinhanças de uma bolha de gás ascendente no leito, e posteriormente pela constatação feita por Rowe (1964) da existência de um rastro de sólidos que acompanha essas bolhas em ascensão.

Estes dois estudos levaram a uma nova classe de modelos para reatores: os modelos hidrodinâmicos nos quais o comportamento do leito foi baseado nas características dessas bolhas em ascensão.

Os modelos hidrodinâmicos de contato se ocupam em descrever os seguintes aspectos relativo a fluidização de sólidos: a mistura, distribuição e movimentação dos sólidos na região de emulsão, a formação e movimentação das bolhas na região de bolhas, a natureza dessas bolhas, incluindo sua dimensão, crescimento e velocidade, as inter-relações entre as bolhas e a região de emulsão, e finalmente os fenômenos de transferência de calor e massa nesse sistema. Os modelos hidrodinâmicos se enquadram basicamente em três classes gerais (Yates, 1983):

1. Classe 1: Modelos de duas regiões, com a existência de uma fase de emulsão onde se encontram os sólidos e uma fase de bolhas formada pelos gases reagentes, com pequena variação de propriedades em cada fase;
2. Classe 2: Modelos de bolhas, que se baseia em um único parâmetro: o tamanho efetivo das bolhas e considera esse tamanho constante ao longo do leito;
3. Classe 3 : Modelos de bolhas variável. Também considera o tamanho das bolhas como único parâmetro, contudo não considera o tamanho efetivo para as bolhas, mas sim o crescimento das bolhas ao longo do leito.

Os modelos classe 1 são os mais simples. Os modelos classe 3 são os mais realistas, tendo em vista que são os que mais se aproximam dos sistemas físicos reais, contudo são os mais complexos e também os de mais difícil aplicação. A seguir apresentaremos resumidamente os dois modelos mais utilizados atualmente para a modelagem fenomenológica de reatores de leito fluidizado: o modelo simples de duas regiões e o modelo desenvolvido por Kunii e Levenspiel, também conhecido como modelo K-L.

3.4.2 - O modelo de duas regiões

3.4.2.1 - Aspectos gerais

O modelo de duas regiões foi proposto inicialmente por Johnstone et al (1955a, 1955b), e posteriormente desenvolvido por Davidson e Harrison (1963). Este modelo baseia-se em seis parâmetros ajustáveis para caracterizar o leito, daí ser conhecido também como modelo de seis parâmetros. São eles: a massa do catalisador, o volume das fases, a vazão dos reagentes, a dispersão axial das fases e finalmente o fluxo de gás entre as fases.

Considera a existência de duas fases distintas no leito: a fase emulsão, onde encontra-se todo o sólido presente e alguma quantidade de gás (necessário para manter o leito na condição de mínima fluidização, $u_0 - u_{mf}$), e a fase de bolhas onde se concentra praticamente todo o gás reagente e nenhum sólido. Este modelo considera que a emulsão permanece no estado de mínima fluidização e que todo gás, além do necessário para a mínima fluidização,

encontra-se nas bolhas. Este modelo supõe ainda bolhas essencialmente esféricas e de diâmetro constante. Não há movimentação dos sólidos no leito, eles permanecem estáticos na condição de mínima fluidização ($u_s = u_{s,\uparrow} = u_{s,\downarrow} = 0$). A Figura 19 mostra o modelo de duas fases.

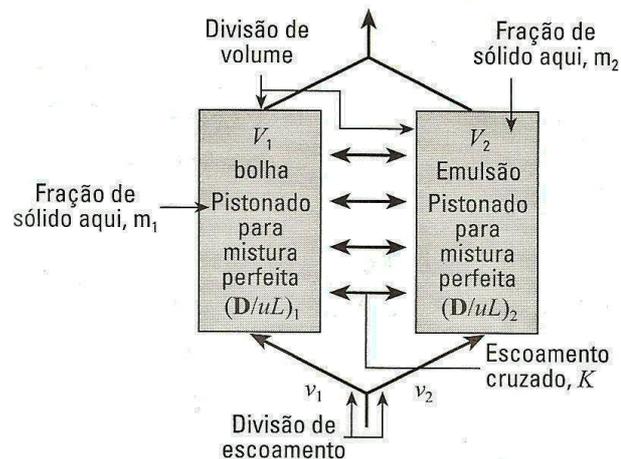


Figura 19: Modelo de duas fases com seis parâmetros ajustáveis. Levenspiel, O. - *Engenharia das reações químicas*, 2000.

O diagrama da Figura 20 mostra, além das fases bolha e emulsão, a difusão que ocorre com os reagentes e produtos entre as fases.

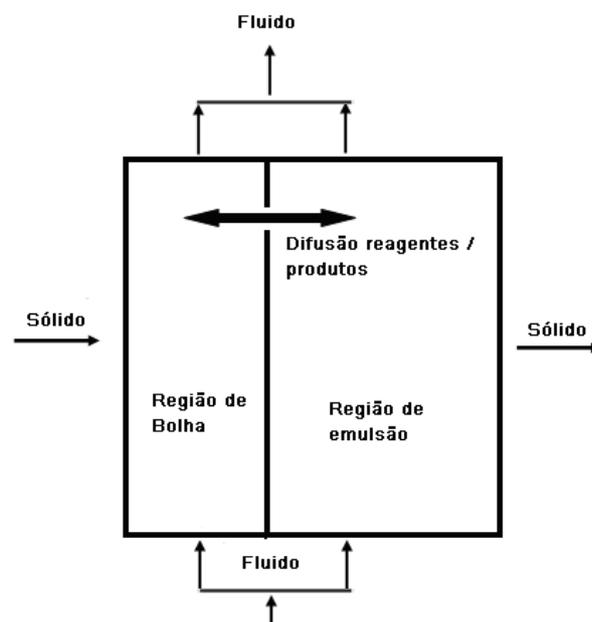


Figura 20: Modelo de duas fases. Missen, R. W.; Mims, C. A.; Saville, B. A. - *Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*, 1999.

3.4.2.2 - Principais correlações do modelo

As principais correlações relacionadas a este modelo são apresentadas abaixo:

- *Velocidade de ascensão das bolhas:* $u_b = 0.711.(g.d_b)^{1/2}$ (58)

- *Velocidade de ascensão do gás na emulsão:* $u_e = \frac{u_{mf}}{\mathcal{E}_{mf}}$ (59)

- *Velocidade superficial do gás na emulsão:* u_{mf} (60)

- *Velocidade de ascensão dos sólidos:* $u_s = u_{s,\uparrow} = u_{s,\downarrow} = 0$ (61)

- *Fração das bolhas no leito :* $\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b - u_{mf}}$ (62)

- *Fração da emulsão no leito:* $1-\delta = \frac{u_b - u_0}{u_b - u_{mf}}$ (63)

3.4.3 - Modelo de Kunii-Levenspiel (K-L)

3.4.3.1 - Aspectos gerais

Este modelo, mais realístico que o modelo anterior, foi proposto inicialmente por Kunii e Levenspiel (1968), e se baseia em um único parâmetro para caracterização de todo o leito: o tamanho efetivo das bolhas. O grande sucesso deste modelo deve-se, dentre outros fatores, a redução do número de parâmetros envolvidos a apenas um, bem como a incorporação de importantes fenômenos observados em sistemas de leito fluidizado borbulhantes, principalmente no que diz respeito a forma e características das bolhas.

Comparativamente aos modelos propostos anteriormente, o modelo de Kunii-Levenspiel incorporou duas novas regiões às bolhas: a chamada região de nuvem (*cloud region*) e a região de rastro (*wake region*). Dentre as principais características deste modelo podemos destacar:

- Modelo de um único parâmetro: o tamanho efetivo das bolhas;
- Bolhas não esféricas;
- Bolhas de tamanho único e constante ao longo do leito (diâmetro efetivo);
- As bolhas contém essencialmente todo o gás reagente presente no leito;
- As bolhas possuem duas regiões distintas em sua volta: a região de nuvem e a região de rastro;
- Existência de sólidos no interior das bolhas.
- A emulsão permanece no estado de mínima fluidização.

A Figura 21 mostra esquematicamente o modelo de Kunii-Levenspiel com suas três regiões.

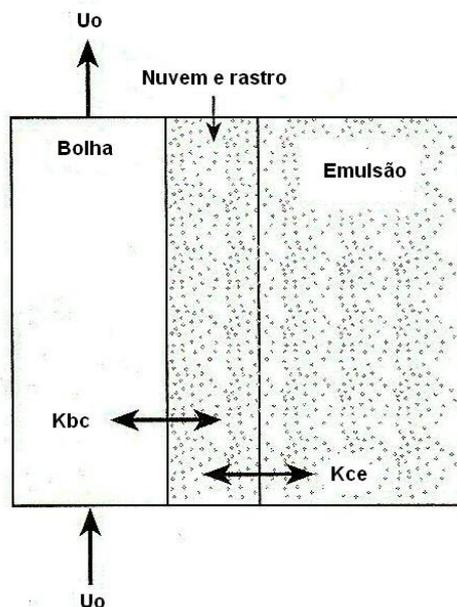


Figura 21: Modelo de três regiões. Kunii e Levenspiel - *Fluidization Engineering*, 1991.

A Figura 21 mostra ainda o coeficiente de transferência de massa bolha/nuvem (K_{bc}) e o coeficiente de transferência de massa nuvem/emulsão (K_{ce}).

O estudo da bolha, bem como o seu comportamento no leito, adquirem grande importância no modelo desenvolvido por Kunii-Levenspiel (K-L). A Figura 22 descreve de forma mais detalhada as regiões da bolha. Nela vemos as três fases: fase bolha (b), fase nuvem (c) e o rastro (w), bem como a emulsão propriamente dita (e). Vemos também a

atuação dos coeficientes de transferência de massa bolha/nuvem (K_{bc}) e nuvem/emulsão (K_{ce}).

A fração volumétrica da nuvem com relação ao volume da bolha (f_c), a fração volumétrica do rastro com relação ao volume da bolha (f_w), e a fração volumétrica da emulsão com relação ao volume da bolha (f_e), também são apresentadas no diagrama.

Outro aspecto importante a ser estudado é a distribuição dos sólidos nas diversas regiões da bolha. O volume dos sólidos com relação ao volume da bolha, nas três fases (bolha, nuvem e emulsão), são indicados por γ_b , γ_c , e γ_e , respectivamente. Tais grandezas serão apresentadas mais adiante.

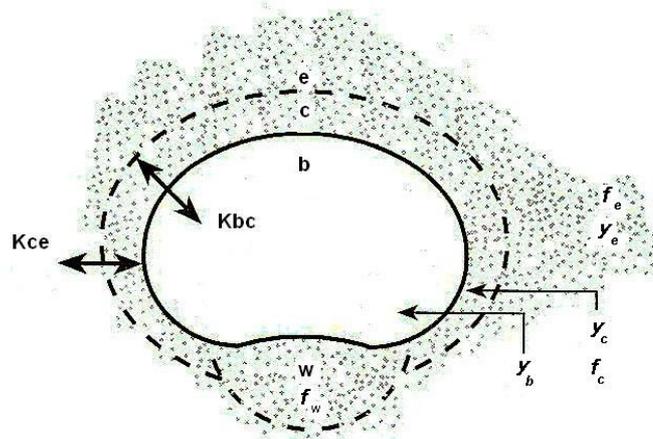


Figura 22: Representação esquemática das regiões de uma bolha. Levenspiel, O. - *Engenharia das reações químicas*, 2000.

O modelo K-L prevê a ocorrência de reação química no interior da bolha, na região de nuvem e na região de emulsão, tendo em vista a existência de sólidos em todas essas fases, mesmo que em pequena quantidade (interior das bolhas e fase nuvem).

O modelo prevê também a existência de duas resistências a transferência de massa em série: interface bolha/nuvem e interface nuvem/emulsão. Os fenômenos de transferência de massa e de reação química podem assim serem descritos:

1. Transferência de massa da bolha para a fase nuvem/rastro. Pode haver reação dentro da bolha, em geral em pequena extensão tendo em vista a baixa concentração de catalisador nessa fase,
2. Transferência de massa através da fase nuvem/rastro para a fase emulsão. Ocorrência de reação química na fase nuvem/rastro,
3. Transferência de massa da fase nuvem/rastro para a fase emulsão. Ocorrência de reação química na fase emulsão.

A Figura 23 ilustra esses fenômenos :

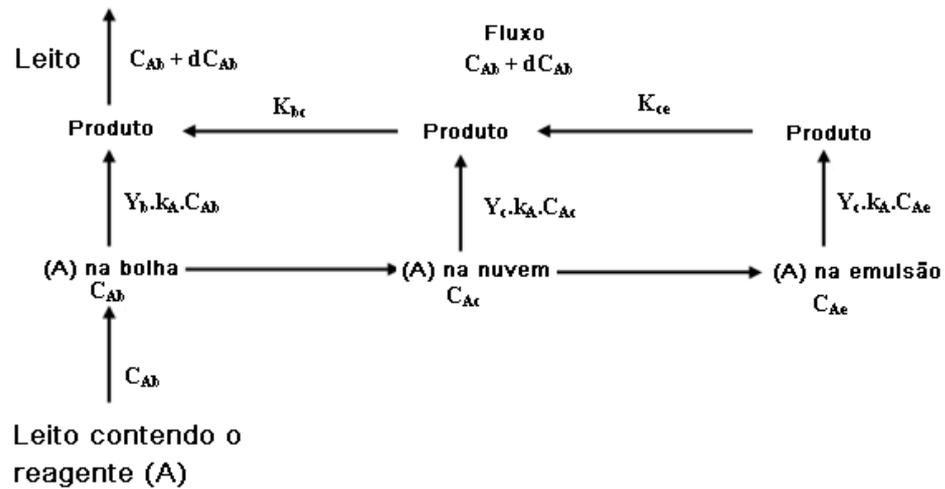


Figura 23: Fluxo dos reagentes e produtos no modelo de três regiões. Missen, R. W.; Mims, C. A.; Saville, B. *A Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*, 1999.

Esquemáticamente podemos escrever :

Consumo na bolha = reação na bolha + transferência para nuvem/rastro.

Transferência para Nuvem/rastro = reação na nuvem/rastro + Transferência para emulsão.

Transferência para emulsão = Reação na emulsão.

3.4.3.2 - Cálculo de R_c/R_b

A velocidade de ascensão das bolhas afeta significativamente a espessura da nuvem envolvente, ou seja, a dimensão do seu raio (R_c). Bolhas lentas formam nuvens de grande espessura, enquanto bolhas mais rápidas forma nuvem de pequena espessura. A razão entre o raio da nuvem e o raio da bolha pode ser calculada pela seguinte expressão (Kunii e Levenspiel, 1991):

$$\frac{R_c^3}{R_b^3} = \frac{u_{br} + 2 \cdot u_f}{u_{br} - u_f} \quad (64)$$

em que u_f é a velocidade de ascensão do gás na emulsão nas condições de mínima fluidização, e pode ser calculado como abaixo:

$$u_f = \frac{u_{mf}}{\epsilon_{mf}} \quad (65)$$

Podemos concluir que, para bolhas lentas e nuvens espessas, a extensão da reação na fase nuvem deve ser bem mais significativa que nas chamadas bolhas rápidas, tendo em vista possuírem espessura muito reduzida de nuvem.

3.4.3.3 – Cálculo de f_c , f_w , f_e

Da definição temos que : $f_c = \frac{V_c}{V_b}$. Os valores das frações volumétricas da nuvem em relação ao volume da bolha é dada por (Kunii e Levenspiel,1991):

$$f_c = \frac{3.u_{mf} / \epsilon_{mf}}{u_{br} - u_{mf} / \epsilon_{mf}} \quad (66)$$

A região logo abaixo das bolhas, região do rastro (*wake region*), é formada pelos sólidos arrastados pela bolha durante sua ascensão no leito. Este arrasto ocorre porque a pressão na porção inferior da bolha é menor do que a pressão a sua volta na emulsão. Desta forma o gás da emulsão é forçado a entrar na porção inferior das bolhas ocasionando o arrasto dos sólidos para essa região. Esse fenômeno também é responsável por causar turbulência na bolha, ocasionando instabilidade na mesma. O cálculo de f_w pode ser feito mediante o uso da sua definição $f_w = \frac{V_w}{V_b}$, bem como de gráficos que correlacionam o diâmetro da partícula com f_w para diversos tipos de leitos, a exemplo do proposto por Rowe e Partridge (1965).

O valor de f_e pode ser calculado, ainda segundo Kunii-Levenspiel (1991), conforme abaixo:

$$f_e = 1 - \delta - f_w \cdot \delta \quad (67)$$

Onde δ é a fração de bolhas no leito.

3.4.3.4 - Cálculo de δ

A fração da bolhas no leito (δ) é outro importante parâmetro no estudo dos reatores de leito fluidizado, e é definido como sendo:

$$\delta = \frac{\text{Volume}(m^3) \text{ ocupado pelas bolhas}}{\text{Volume}(m^3) \text{ ocupado pelo leito}} \quad (68)$$

Numericamente, segundo Kunii e Levenspiel(1991) temos :

- Para bolhas lentas ($u_b < u_e$)

$$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b + 2 \cdot u_{mf}} \quad (69)$$

- Para bolhas intermediárias ($u_{mf} / \epsilon_{mf} < u_b < 5 \cdot u_{mf} / \epsilon_{mf}$)

$$\delta = \begin{cases} \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b + u_{mf}} & \text{quando } u_b \cong u_{mf} / \epsilon_{mf} \end{cases} \quad (70)$$

$$\delta = \begin{cases} \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b} & \text{quando } u_b \cong 5 \cdot u_{mf} / \epsilon_{mf} \end{cases} \quad (71)$$

- Para bolhas rápidas ($u_b > 5 \cdot u_{mf} / \epsilon_{mf}$)

$$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b - u_{mf}} \quad (72)$$

3.4.3.5 - Cálculo de $\gamma_b, \gamma_c, \gamma_e$

Outro importante parâmetro no estudo de reatores de leito fluidizado é o cálculo do volume de sólidos presentes nas fases bolha, nuvem e emulsão. Sem esses parâmetros não é possível o cálculo cinético da reação nas respectivas fases.

$$\gamma_b, \gamma_c, \gamma_e = \frac{(\text{Volume de solido presente nas fases b, c e d})}{\text{Volume da bolha}} = \frac{m^3 \text{ sólidos}}{m^3 \text{ bolha}} \quad (73)$$

A fração de sólidos no interior das bolhas é uma medida de difícil determinação. Resultados de experimentos indicam que essa fração está na ordem de 10^{-2} a 10^{-3} . Para cálculos recomenda-se o uso de $\gamma_b = 0,005$ (Kunii e Levenspiel, 1990).

Um balanço material de sólidos relativamente a fração dos sólidos presentes em cada fase nos leva a:

$$\delta \cdot (\gamma_b + \gamma_c + \gamma_e) = 1 - \varepsilon_f = (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot (1 - \delta) \quad (74)$$

Rearranjando temos:

$$\gamma_e = \frac{(1 - \varepsilon_{mf}) \cdot (1 - \delta)}{\delta} - \gamma_b - \gamma_c \quad (75)$$

Considerando a região do rastro juntamente com a região de nuvem, podemos escrever:

$$\gamma_c = (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot (f_c + f_w) = (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \left[\frac{3}{u_{br} \cdot \varepsilon_{mf} / u_{mf} - 1} + f_w \right] \quad (76)$$

De posse desses valores, determina-se a taxa de consumo ou produção de determinada espécie química nas três fases, bastando para isso que tenhamos a equação cinética que governa a reação em função do volume de catalisador presente em cada fase.

3.4.3.6 - Recirculação geral no leito

A Figura 24 apresenta a circulação típica encontrada em um leito fluidizado para leitos de partículas finas, ou bolhas rápidas com pequena espessura da fase nuvem. Os sólidos no rastro, a fase nuvem e o gás na nuvem ascendem juntamente com as bolhas; o gás na emulsão (u_e) pode subir ou descer, dependendo das condições do leito; os sólidos na emulsão tem sentido descendentes no leito (u_s). Na Figura 25 observamos a representação das fases bolha, nuvem e rastro.

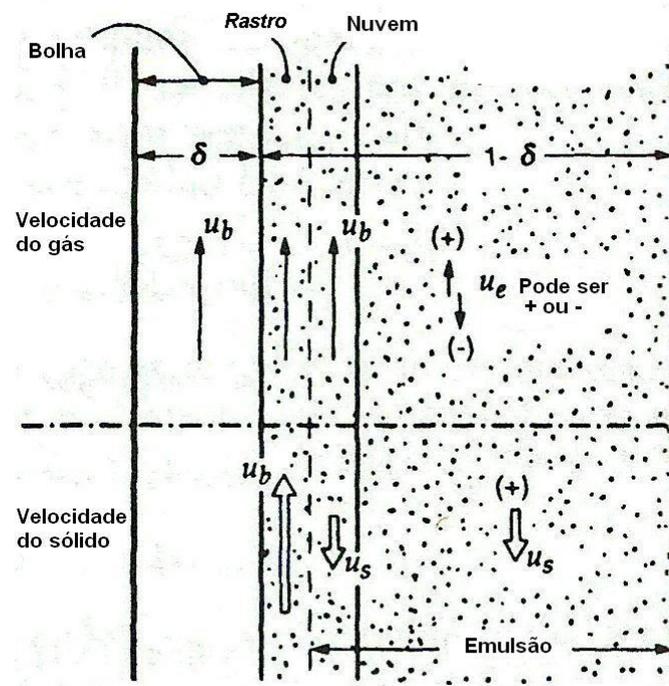


Figura 24: Recirculação geral no leito. Kunii e Levenspiel - *Fluidization Engineering*, 1991.

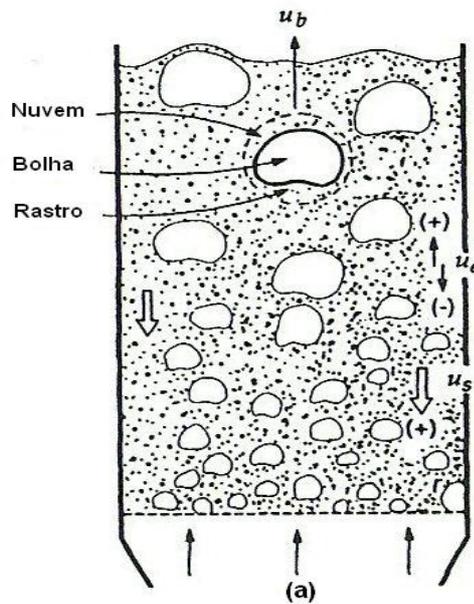


Figura 25: Recirculação no leito. Kunii e Levenspiel - *Fluidization Engineering*, 1991.

O modelo proposto por Kunii-Levenspiel (classe 2), tem se aplicado muito bem aos reatores de leito fluidizado, ajustando-se satisfatoriamente aos dados experimentais. O modelo de duas regiões (classe 1), não obstante sua simplicidade, tem sido considerado por diversos pesquisadores e em diversos trabalhos publicados sobre reatores de leito fluidizado, com excelentes resultados nas fases de validação.

Na verdade, observa-se nos trabalhos revisados o uso indistinto dos dois modelos, com aspectos e tratamento teóricos que remetem a um e outro modelo indistintamente.

No presente trabalho serão utilizados ambos os modelos, quer nos aspectos teóricos envolvidos, quer nas equações da hidrodinâmica utilizadas.

3.5 - Fenômenos de Transferência no leito

O objetivo principal de qualquer sistema de contato gás-sólido é proporcionar o contato ideal entre as fases do sistema, a fim de se elevar os coeficientes de transferência de massa e calor. Esses coeficientes exercem um papel fundamental na performance do reator, afetando diretamente o grau de conversão atingido. A seguir iremos apresentar as correlações utilizadas em nossa modelagem para o cálculo desses coeficientes.

3.5.1 - Coeficientes de transferência de massa

Considere a transferência de massa de uma substância qualquer “A” em uma bolha de volume V_b . Baseando-se em uma unidade de volume da bolha, o coeficiente de transferência de massa na interface bolha/nuvem (K_{bc}), na interface nuvem/emulsão (K_{ce}), bem como o coeficiente global de transferência de massa bolha/emulsão (K_{be}), são dados pelas seguintes expressões:

$$-\frac{1}{V_b} \cdot \frac{dN_{Ab}}{dt} = -u_b \cdot \frac{dC_{Ab}}{dz} = K_{be} \cdot (C_{Ab} - C_{Ae}) \quad (77)$$

$$-\frac{1}{V_b} \cdot \frac{dN_{Ab}}{dt} = -u_b \cdot \frac{dC_{Ab}}{dz} = K_{bc} \cdot (C_{Ab} - C_{Ac}) \quad (78)$$

$$-\frac{1}{V_b} \cdot \frac{dN_{Ab}}{dt} = -u_b \cdot \frac{dC_{Ab}}{dz} = K_{ce} \cdot (C_{Ac} - C_{Ae}) \quad (79)$$

em que K tem a dimensão (s^{-1}) e C_{Ab} , C_{Ac} , e C_{Ae} são as concentrações do componente “A” nas fases bolha, nuvem e emulsão respectivamente. A Figura 26 mostra esquematicamente essas concentrações, bem como a localização dos coeficientes acima definidos.

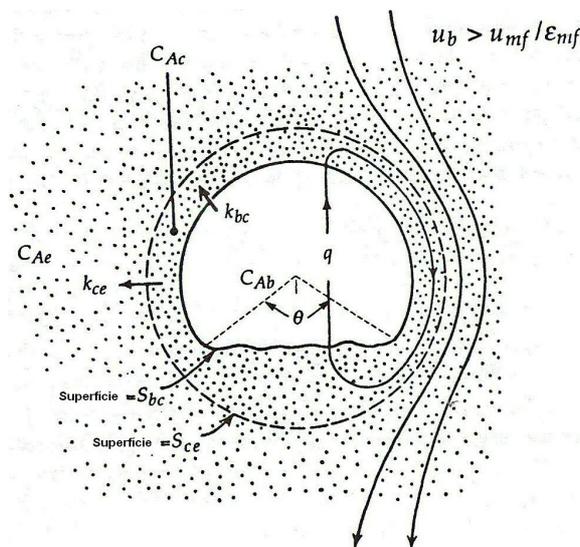


Figura 26: Mecanismos de transferência de massa na bolha. Kunii e Levenspiel - *Fluidization Engineering*, 1991.

O coeficiente global de transferência de massa pode ser calculado como sendo uma resistência em série de K_{bc} e K_{ce} :

$$\frac{1}{K_{be}} = \frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{K_{ce}} \quad (80)$$

O coeficiente global de transferência de massa (K_{be}) representa o volume de gás transferido da fase bolha para a fase emulsão ou da fase emulsão para a fase bolha, por unidade de volume das bolhas e por unidade de tempo.

$$K_{be} = \frac{\text{(Volume de gás das bolhas para a emulsão ou da emulsão para as bolhas)}}{\text{(volume das bolhas no leito).(tempo)}} \quad [s^{-1}] \quad (81)$$

$$K_{bc} = \frac{\text{(Volume de gás das bolhas para a nuvem ou da nuvem para as bolhas)}}{\text{(volume das bolhas no leito).(tempo)}} \quad [s^{-1}] \quad (82)$$

$$K_{ce} = \frac{\text{(Volume de gás da nuvem para a emulsão ou da emulsão para a nuvem)}}{\text{(volume das bolhas no leito).(tempo)}} \quad [s^{-1}] \quad (83)$$

O fluxo do componente “A”, k_{be} (m/s), de uma bolha de volume V_b e superfície S_{be} é dado por :

$$-\frac{dN_{Ab}}{dt} = -u_b \cdot \frac{dC_{Ab}}{dz} = S_{be} \cdot k_{be} (C_{Ab} - C_{Ae}) \quad (84)$$

O fluxo molar de um componente “A” da bolha até a nuvem é regido pela seguinte expressão :

$$-\frac{dN_{Ab}}{dt} = (q + k_{bc} \cdot S_{bc}) \cdot (C_{Ab} - C_{Ac}) \quad (85)$$

Notemos pela Figura 26 que ocorrem na nuvem dois tipos de fenômenos de transferência: um convectivo (q) e um difusivo ($k_{bc} \cdot S_{bc}$); q é definido como:

$$q = \frac{3\pi}{4} \cdot u_{mf} \cdot d_b^2 \quad [\text{m/s}] \quad (86)$$

Davidson e Harrison (1963) propuseram a seguinte expressão para o cálculo do coeficiente de transferência de massa bolha/nuvem (k_{bc}) :

$$k_{bc} = 0.975 \cdot D^{1/2} \cdot \left(\frac{g}{d_b} \right)^{1/4} \quad [\text{m/s}] \quad (87)$$

Substituindo as Equações (86) e (87) na Equação (85) e igualando com a Equação (77), teremos:

$$K_{bc} = 4,5 \left(\frac{u_{mf}}{d_b} \right) + 5,85 \left(\frac{D^{1/2} \cdot g^{1/4}}{d_b^{5/4}} \right) \quad [\text{s}^{-1}] \quad (88)$$

Para estimarmos o coeficiente interfacial de transporte de massa nuvem/emulsão (K_{ce}), vamos considerar novamente a Figura 26. Uma vez que não há fluxo de gás passando pela bolha, a Equação (85), pode ser reescrita conforme abaixo:

$$-\frac{dN_{Ab}}{dt} = k_{ce} \cdot S_{ce} \cdot (C_{Ac} - C_{Ae}) \quad (89)$$

O coeficiente de transferência de massa nuvem/emulsão (k_{ce}), segundo Higbie (1935) é calculado por :

$$k_{ce} = \left(\frac{4 \cdot D \cdot \varepsilon_{mf}}{\pi \cdot t} \right)^{1/2} \quad [\text{m/s}] \quad (90)$$

Para bolhas rápidas com pequena espessura da fase nuvem, temos:

$$d_c \cong d_b \quad (91)$$

$$\frac{s_c}{V_b} \cong \frac{6}{d_b} \quad (92)$$

Dessa forma o tempo de residência t na nuvem é, de forma aproximada, igual a:

$$t = \frac{d_c}{u_{br}} \cong \frac{d_b}{u_{br}} \quad (93)$$

Finalmente, substituindo as Equações (91), (92), e (93), na Equação (90), e sabendo ainda que $K_{ce} = \frac{S_{ce}}{V_b} \cdot k_{ce} = \frac{6}{d_b} \cdot k_{ce} = \frac{k_{be} \cdot a_b}{\delta}$ [s^{-1}], chegaremos a seguinte expressão para o cálculo do coeficiente interfacial de transferência de massa nuvem/emulsão:

$$K_{ce} = 6,777 \cdot \left(\frac{D \cdot \varepsilon_{mf} \cdot u_{br}}{d_b^3} \right)^{1/2} \quad [s^{-1}] \quad (94)$$

Diversos pesquisadores: Davies e Richardson (1966), Stephens et al (1967), Chiba e Kobayashi (1970), Calderbank et al (1975), dentre outros, fizeram experimentos com traçadores injetados em bolhas a uma determinada altura do leito (Z_1) para posterior medição da sua concentração em altura $Z_2 > Z_1$; e posterior cálculo de K_{be} experimentalmente. Os resultados foram comparados com os previstos pelas Equações (88), (94) e (80), apresentando boas correlações entre os dados experimentais e os previstos pelas equações. Trabalhos semelhantes também foram feitos para o cálculo de K_{bc} experimental, comparando-se com a Equação (88), e com resultados igualmente satisfatórios.

Os trabalhos de modelagem de reatores em leito fluidizado revisados, também utilizam em seus modelos as correlações (88) e (94) para o cálculo dos coeficientes interfaciais de transferência de massa bolha/nuvem e bolha/emulsão, respectivamente, apresentando bons resultados em suas etapas de validação, a exemplo de Aljodai (2001), Abashar (2003) e Moreira (2005). Essas equações também são recomendadas por Fogler (2002) e Kunii e Levenspiel (1991).

3.5.2 - Coeficiente de transferência de calor

Os coeficientes de transferência de calor bolha/nuvem (H_{bc}) e nuvem/emulsão (H_{ce}) podem ser determinados de forma análoga aos coeficientes interfaciais de transferência de massa (K_{bc}) e (K_{ce}). Analogamente ao que foi definido para as equações de transferência de massa, também para a transferência de calor bolha/nuvem podemos definir:

$$H_{bc} = \left(\begin{array}{l} \text{transferência de calor por} \\ \text{efeito do fluxo volumétrico} \\ \text{do gás através da nuvem} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Transferência de calor} \\ \text{por efeito convectivo} \end{array} \right) \quad (95)$$

$$(H_{bc})_b = \frac{\nu \cdot C_{pg} + h_{bc} \cdot S_{bc}}{V_b} = 4,5 \cdot \left(\frac{u_{mf} \cdot \rho_g \cdot C_{pg}}{d_b} \right) + 5,85 \cdot \frac{(k_g \cdot \rho_g \cdot C_{pg})^{1/2} \cdot g^{1/4}}{d_b^{5/4}}, \quad [\text{W/m}^3 \text{ bolha.K}] \quad (96)$$

O parâmetro ν representa o fluxo volumétrico do gás da bolha para a nuvem. Analogamente a k_{bc} na Equação (88), teremos:

$$h_{bc} = 0,975 \cdot \rho_g \cdot C_{pg} \left(\frac{k_g}{\rho_g \cdot C_{pg}} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{g}{d_b} \right)^{1/4} \quad [\text{W/m}^2 \cdot \text{K}] \quad (97)$$

Para o coeficiente de transferência de calor nuvem/emulsão, também de forma análoga ao caso de transferência de massa, Equação (94), teremos:

$$(H_{ce})_b = 6,78 \cdot (\rho_g \cdot C_{pg} \cdot k_g)^{1/2} \cdot \left(\frac{\epsilon_{mf} \cdot u_b}{d_b^3} \right)^{1/2} \quad [\text{W/m}^2 \cdot \text{K}] \quad (98)$$

O coeficiente global de troca térmica pode então ser obtido por :

$$\frac{1}{(H_{be})_b} = \frac{1}{(H_{bc})_b} + \frac{1}{(H_{ce})_b} \quad (99)$$

3.6 - Trocas térmicas no reator

3.6.1 - Generalidades

Um dos aspectos mais interessantes e notáveis dos reatores de leito fluidizado é o fato da sua temperatura ser praticamente uniforme ao longo do leito, tanto no sentido axial como no sentido radial, mesmo para reatores com grandes diâmetros. Para a manutenção de uma temperatura constante no leito, se faz necessário a remoção do calor gerado por reações químicas exotérmicas, como exemplo a reação de oxicloração. Esse arrefecimento é conseguido com a instalação de serpentinas de troca térmica no interior do reator.

Para o cálculo do calor trocado entre o meio reacional e a serpentina de troca térmica é necessário o cálculo dos coeficientes de troca térmica, tanto do lado do leito, quanto do lado da água de resfriamento no interior da serpentina. O cálculo do coeficiente de troca térmica do lado da água pode ser feito usando-se as equações clássicas para escoamentos em tubos, juntamente com as equações de transferência de calor em tubulações.

Contudo, o cálculo do coeficiente de troca térmica no lado do leito apresenta complexidade bem maior, tendo em vista a complexidade da dinâmica do leito e as complexas interações entre o gás e os sólidos no interior do reator.

Diversas correlações para o cálculo do coeficiente de troca térmica (h) têm sido propostas na literatura. A grande maioria limitada a intervalos de condições restritas, e distantes de serem universais. Além disso, a maioria dos experimentos são realizados em unidades de pequeno diâmetro, cujo comportamento difere grandemente dos reatores de usos comerciais.

3.6.2 - Coeficiente de condutibilidade térmica no leito (k)

Um parâmetro bastante importante para o cálculo do coeficiente de troca térmica, é o cálculo do coeficiente de condutibilidade térmica do leito.

Kunii e Smith (1960) propuseram a correlação (100) para o cálculo da condutibilidade térmica em um leito fixo, considerando um filme de gás estagnado entre duas partículas adjacentes:

$$k_e^o = \varepsilon_{mf} \cdot k_g + (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot k_s \cdot \left[\frac{1}{\phi_b \cdot (k_s / k_g) + 2/3} \right] \quad (100)$$

Para o caso do choque entre as partículas de catalisador e a superfície de troca térmica do reator, teremos de forma similar:

$$k_{ew}^o = \varepsilon_w \cdot k_g + (1 - \varepsilon_w) \cdot k_s \cdot \left[\frac{1}{\phi_w \cdot (k_s / k_g) + 2/3} \right] \quad (101)$$

em que:

- k_e^o - Condutividade térmica do filme estagnado interação partícula-partícula;
- k_{ew}^o - Condutividade térmica do filme estagnado interação partícula-parede
- ε_{mf} - Porosidade do leito na mínima fluidização
- ε_w - Porosidade nas vizinhanças da parede do reator
- k_g - Condutividade térmica da mistura gasosa;
- k_s - Condutividade térmica do sólido;
- ϕ_b - Razão entre a espessura do filme estagnado e o diâmetro da partícula na interação partícula-partícula.
- ϕ_w - Razão entre a espessura do filme estagnado e o diâmetro da partícula na interação partícula-parede.

O cálculo de ϕ_b e ϕ_w pode ser efetuado mediante o uso do gráfico da Figura 27, proposto por Kunii e Smith (1960), que correlaciona a razão K_s/K_g com ϕ_b e ϕ_w , para um leito fixo com porosidade $\varepsilon = 0,476$.

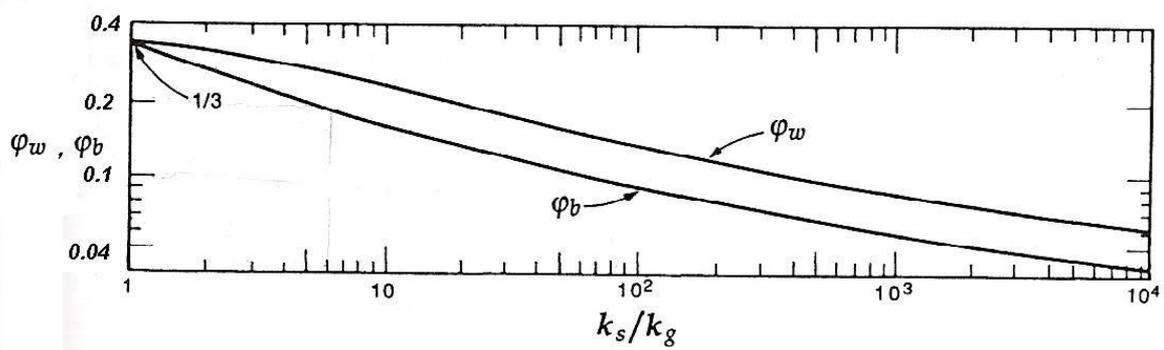


Figura 27: Razão entre a espessura do filme estagnado e o diâmetro da partícula, na interação partícula-partícula (φ_b), e partícula-parede (φ_w). Kunii e Levenspiel - *Fluidization Engineering*, 1991.

3.6.3 - Coeficiente de troca térmica do lado do leito (h_l)

O coeficiente de troca térmica h ($\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$) é definido como:

$$q_c = A_w \cdot h \cdot \Delta T \quad (102)$$

em que q_c é a quantidade de calor transferido (W), A_w é a área superficial de troca térmica (m^2) e ΔT é o gradiente de temperatura entre o leito e a água de resfriamento no interior das serpentinas (K).

Estudos desenvolvidos por Mickley et al (1961) e Baskakov et al (1974) mostram que a área de troca térmica da serpentina é banhada continuamente e de forma alternada pelas bolhas de gás (que apresentam pequenos valores de h_i), e pela emulsão (que apresenta elevados valores de h_i). Desta forma, teremos a cada instante valores pontuais para o coeficiente de troca térmica (h_i). O gráfico da Figura 28 mostra os resultados dos experimentos de Mickley et al (1961). Nele vemos os valores pontuais de h_i , bem como seus picos. Os picos maiores representam o contato da emulsão com a superfície de troca térmica, e os picos menores o contato das bolhas de gás com essa superfície.

O valor de h na Equação (102), passe a ser portanto um valor médio.

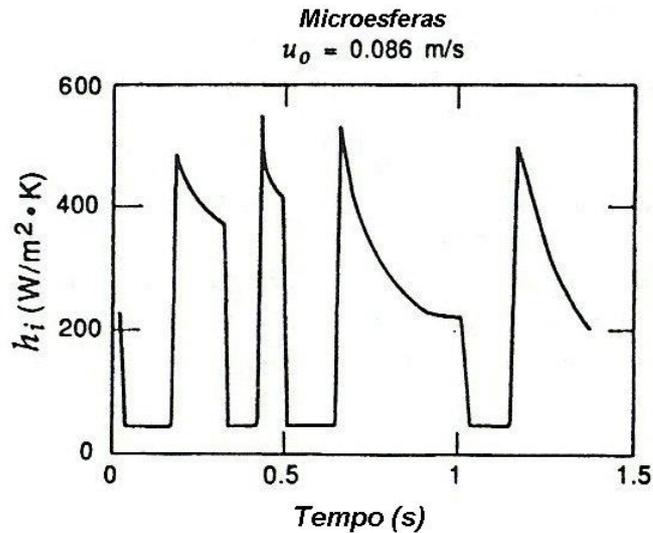


Figura 28: Valores instantâneos de h em leito fluidizado com micro esferas. Kunii e Levenspiel - *Fluidization Engineering*, 1991.

Estudos também indicam que o coeficiente de troca térmica varia proporcionalmente com a condutibilidade térmica do gás (Martin, 1984), bem como com o aumento da temperatura do leito.

Em leitos fluidizados borbulhantes, as bolhas que ascendem no leito constantemente se chocam com a serpentina de troca térmica, renovando continuamente as partículas de catalisador que estão em contato com a parede de troca. Com isso novas partículas entram em contato com as paredes da serpentina.

No caso de partículas grandes e/ou pequenos tempos de contato entre as partículas e a parede de troca térmica, as partículas são renovadas sem que elas tenham tido tempo suficiente para atingirem o equilíbrio térmico com a parede, ou seja, sem que a temperatura das partículas varie significativamente. Desta forma, apenas as partículas diretamente em contato com a parede têm sua temperatura alterada. Não há condução de calor para as demais partículas além desta primeira fileira. A Figura 29 (a) mostra essa situação.

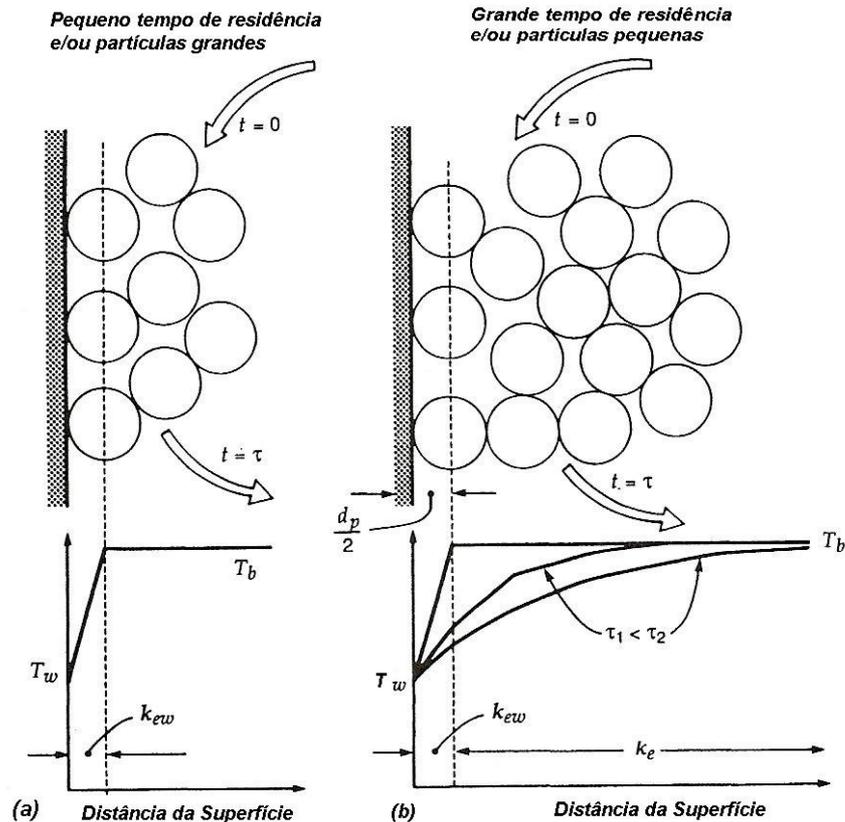


Figura 29: Modelos de transferência de calor entre a superfície de troca térmica e a emulsão em reatores de leito fluidizado. Kunii e Levenspiel - *Fluidization Engineering*, 1991.

Já no caso de partículas pequenas e/ou grandes tempos de contato, as partículas em contato com a parede de troca térmica têm tempo suficiente para atingirem o equilíbrio, se aproximando da temperatura da superfície. As partículas atrás da primeira fileira de contato também sofrem variação de temperatura devido a condução de calor entre as partículas. A Figura 29(b), mostra essa situação

Mickley e Fairbanks (1961) propuseram, baseados nas evidências acima, a seguinte expressão para o coeficiente de transferência de calor na emulsão em contato com a superfície de troca térmica, após a permanência na superfície por um tempo t :

$$h_{\text{emulsão no tempo } t} = \left(\frac{k_e^o \cdot \rho_s \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot C_{ps}}{\pi \cdot t} \right)^{1/2} \quad (103)$$

Para o contato de todos os pacotes de emulsão com a superfície de troca térmica com a mesma extensão de tempo τ para cada um, teremos, pela integração da Equação (103), que:

$$h_{emuls\tilde{a}o} = \frac{1}{t} \cdot \int_0^t h_{emuls\tilde{a}o \text{ no tempo } t} dt = 1,13 \cdot \left[\left(\frac{k_e^o \cdot \rho_s \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot C_{ps}}{t} \right)^{1/2} \right] \quad (104)$$

A freqüência dos choques das bolhas na superfície de troca térmica é dada por :

$$t \cdot n_w = 1 - \delta_w \quad (105)$$

Substituindo a Equação (105) na Equação (104) teremos:

$$h_{emuls\tilde{a}o} = 1,13 \cdot \left[\left(\frac{k_e^o \cdot \rho_s \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot C_{ps} \cdot n_w}{1 - \delta_w} \right)^{1/2} \right] \quad (106)$$

Yagi e Kunii (1960) propuseram a seguinte correlação para o coeficiente de troca térmica em um filme de espessura $d_p/2$ em um leito fixo :

$$h_w = \frac{2 \cdot k_{ew}^o}{d_p} + 0,05 \cdot (C_{pg} \cdot \rho_g \cdot u_o) \quad (107)$$

Conforme dito anteriormente, parte do tempo a superfície de troca térmica é banhada pela emulsão e parte do tempo pelas bolhas de gás. A expressão geral para o cálculo do coeficiente de troca térmica no lado do leito (h_l) pode então ser escrita como:

$$h_l = (h_{bolhas \text{ na superfície de troca térmica}}) \cdot \delta_w + (h_{emuls\tilde{a}o \text{ na superfície de troca térmica}}) \cdot (1 - \delta_w) \quad (108)$$

Quando as bolhas entram em contato com a superfície de troca térmica, duas outras contribuições para a troca de calor aparecem: uma convectiva e outra devido a radiação. Assim o coeficiente de troca térmica para as bolhas pode assim ser escrito:

$$h_{bolhas \text{ na superfície de troca térmica}} = h_{radiação} + h_{convecção} = h_r + h_g \quad (109)$$

Quando a emulsão entra em contato com a superfície de troca térmica, temos duas resistências em série: uma devida a transferência de calor no filme $d_p/2$, e outra devido ao

fluxo de calor através da emulsão. Além disso no filme $d_p/2$ teremos convecção e radiação. Podemos dessa forma escrever para a emulsão:

$$h_{\text{emulsão na superfície de troca térmica}} = \frac{1}{\frac{1}{h_{d_p/2}} + \frac{1}{h_{\text{emulsão}}}} = \frac{1}{(h_r + h_w) + \frac{1}{h_{\text{emulsão}}}} \quad (110)$$

Substituindo a Equação (109) e (110) na Equação (108), bem como as Equações (106), e (107) em (110), teremos a expressão geral para o coeficiente de troca térmica no reator, lado leito:

$$h_l = \left[(h_r + h_g) \cdot \delta_w \right]_{\text{bolhas na superfície de troca térmica}} + \left[\frac{1 - \delta_w}{\frac{1}{h_r + 2 \cdot k_{ew}^o / d_p + 0,05 \cdot C_{pg} \cdot \rho_g \cdot u_o} + \frac{1}{h_{\text{emulsão}}}} \right]_{\text{emulsão na superfície de troca térmica}} \quad (111)$$

Podemos fazer as seguintes simplificações para a equação geral, considerando nosso estudo em particular: para leitos de partículas finas, a radiação entre os sólidos e a superfície de troca térmica pode ser desprezada, uma vez que as partículas finas atingem muito rapidamente a temperatura da superfície de troca. A contribuição da convecção quando a bolha atinge a superfície de troca é muito pequena se comparada com as demais contribuições (Kunii e Levenspiel, 1991). O fluxo de gás através da emulsão é muito pequeno. Finalmente a resistência devido ao filme de espessura $d_p/2$ pode também ser desprezada. Com todas essas considerações a Equação (111) se tornará:

$$h_l = \delta_w \cdot h_r + (1 - \delta_w) \cdot h_{\text{emulsão}}, \quad \text{ou ainda:} \quad (112)$$

$$h_l = \delta_w \cdot h_r + 1,13 \cdot \left[k_e^o \cdot \rho_s \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot C_{ps} \cdot n_w \cdot (1 - \delta_w) \right]^{1/2} \quad (113)$$

Para o caso de partículas extremamente reduzidas a Equação (113) ainda se torna:

$$h_l = 1,13 \cdot \left[k_e^o \cdot \rho_s \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot C_{ps} \cdot n_w \cdot (1 - \delta_w) \right]^{1/2} \quad (114)$$

A grande dificuldade para o uso da Equação (114) está na necessidade do conhecimento do valor do coeficiente de condutibilidade térmica do catalisador (k_s) para o cálculo de k_e , valor não encontrado com facilidade na literatura. O cálculo da frequência das bolhas (n_w) também apresenta dificuldade tendo em vista se tratar de valor obtido experimentalmente para o qual não se têm uma Equação geral para uso nos diversos tipos de reatores de leito fluidizado e nas diversas condições operacionais existentes.

Saxena (1989) propôs a Equação (115) para o cálculo do coeficiente de troca térmica no lado do leito, sem necessidade do uso da condutibilidade térmica do catalisador (k_s) e nem da frequência das bolhas (n_w):

$$Nu_T = 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot C_r \cdot (1 - \varepsilon_f) \cdot \left(\frac{\rho_g \cdot C_{pg}}{k_g} \right)^{0,43} \cdot \left(\frac{d_p \cdot \rho_g \cdot u_0}{\mu} \right)^{0,23} \cdot \left(\frac{C_{ps}}{C_{pg}} \right)^{0,8} \cdot \left(\frac{\rho_p}{\rho_g} \right)^{0,66} \quad (115)$$

A Equação (115) se baseia no diâmetro dos tubos ($Nu_T = \frac{h_l \cdot D_T}{k_g}$). C_r representa um fator de correlação para tubos não axiais.

Kunii e Levenspiel (1969) apresentaram a Equação (115) modificada e com o número de Nusselt baseado no diâmetro das partículas e $C_r = 0,05$.

$$Nu_p = 0,01844 \cdot C_r \cdot (1 - \varepsilon_f) \cdot \left(\frac{\rho_g \cdot C_{pg}}{k_g} \right)^{0,43} \cdot \left(\frac{d_p \cdot \rho_g \cdot u_0}{\mu} \right)^{0,23} \cdot \left(\frac{C_{ps}}{C_{pg}} \right)^{0,8} \cdot \left(\frac{\rho_p}{\rho_g} \right)^{0,66} \quad (116)$$

$$Nu_p = \frac{h_l \cdot d_p}{k_g} \quad (117)$$

3.6.4 - Coeficiente de troca térmica lado água (h_a)

O cálculo do coeficiente de troca térmica para o lado da água (h_a) pode ser obtido através do cálculo do número de Nusselt para tubos longos (Kreith, 1977) :

$$\overline{Nu}_{DH} = 0,023 \cdot Re_{DH}^{0,8} \cdot Pr^{0,33} \quad \text{para } Re > 6.000 \text{ e } Pr > 0,7 \quad (118)$$

em que: Nu_{DH} - é o número de Nusselt considerando o diâmetro molhado (adimensional)

Re_{DH} - é o número de Reynolds considerando o diâmetro molhado (adimensional)

Pr - é o número de Prandtl (adimensional)

O coeficiente de troca térmica (h_a), pode então ser calculado usando a definição do número de Nusselt, ou seja:

$$\overline{h_a} = (Nu.k_{cond}) / D_t \quad (119)$$

em que k_{cond} é o coeficiente de condutibilidade térmica da água e D_t o diâmetro interno do tubo.

3.6.5 - Coeficiente global de troca térmica (U)

O coeficiente global de troca térmica pode ser calculado considerando-se a existência de três resistências em série. Para geometria cilíndrica, teremos (Kreith, 1977):

$$U.A_l = \frac{1}{\frac{1}{h_a.A_a} + \frac{Ln(D_{in} / D_{ex})}{2.\pi.k.L} + \frac{1}{h_l.A_l}} \quad (120)$$

em que: A_l - Área externa do tubo (lado leito) (m^2)

A_a - Área interna do tubo (lado água) (m^2)

L - Comprimento do tubo (m)

D_{in} - Diâmetro interno do tubo (m)

D_{ex} - Diâmetro externo do tubo (m)

U - Coeficiente global de troca térmica ($J/s.m^2.K$)

3.7 - Estudo da região de *freeboard*

3.7.1 - Generalidades

É bastante comum na operação com reatores de leito fluidizado ocorrer o carreamento de sólidos para além da região do leito, provocando o arrasto das partículas mais finas. A região logo acima da região do leito, para onde estes sólidos são arrastados é chamada de região de *freeboard*. A separação dos sólidos arrastados da corrente gasosa efluente do reator é feita mediante a instalação de ciclones no topo dos reatores. A quantidade de ciclones vai depender do grau de arrasto das partículas.

Desta forma, para o projeto destes tipos de reatores se faz necessário a determinação do fluxo de sólidos arrastados, bem como da distribuição de tamanho desses sólidos. A densidade dos sólidos na região de *freeboard* diminui com a altura, sendo mais densa logo acima da região do leito e com densidade mais reduzida na entrada dos ciclones. Assim, reatores com maior altura da região de *freeboard* arrastam menos sólidos para os ciclones. A altura da região de *freeboard* é comumente representada por H_f .

Existe uma determinada altura na região de *freeboard*, a partir da qual a densidade/distribuição dos sólidos não se altera significativamente; essa região é chamada de *transport disengaging height*, também conhecida como TDH. Quando a saída do gás ocorre acima dessa região ($H_f > \text{TDH}$), a densidade e a distribuição dos sólidos se aproximam de um valor constante.

Reatores com pequenos valores de H_f arrastam mais sólidos, enquanto reatores com valores mais elevados de H_f arrastam menos sólidos

A região de interface leito/*freeboard* é chamada de *splash zone*. É nessa zona que ocorre o lançamento dos sólidos na região de *freeboard*. Essa região é mais bem definida nos reatores que trabalham em regimes borbulhantes. Para reatores em regime turbulento, essa região é bem menos clara. O aumento da velocidade do gás (u_0) também torna essa região menos evidente.

A Figura 30 ilustra essas regiões, bem como os aspectos acima discutidos.

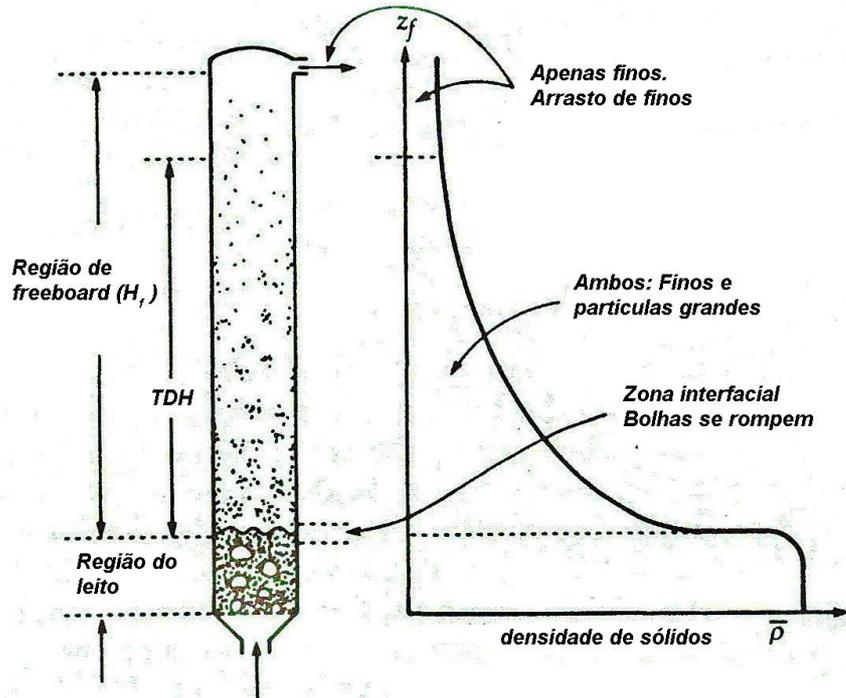


Figura 30: Região de *freeboard* e densidade dos sólidos na região. Kunii e Levenspiel - *Fluidization Engineering*, 1991.

3.7.2 - Origem dos sólidos

Estudos demonstram que a origem dos sólidos arrastados para o *freeboard* se deve basicamente ao rompimento das bolhas e/ou *slugs* na superfície do leito. Ocorrem basicamente três situações:

- Uma vez que a pressão no interior das bolhas seja mais elevada que a pressão no leito, a chegada dessas bolhas na superfície do leito irá ocasionar o rompimento com lançamento dos sólidos presentes na parte superior das bolhas na região de *freeboard*. Figura 31 (a) ;
- Uma vez que as bolhas dotadas de região de rastro ascendem de forma mais veloz no leito, o material particulado presente no rastro é lançado na região de *freeboard* quando as bolhas atingem a superfície do leito e se rompem. Figura 31 (b);
- Finalmente, quando ocorre a coalescência de duas bolhas, ao chegarem na superfície do leito, essas bolhas se rompem e provocam um lançamento bastante intenso dos sólidos presentes na região de rastro. Figura 31 (c).

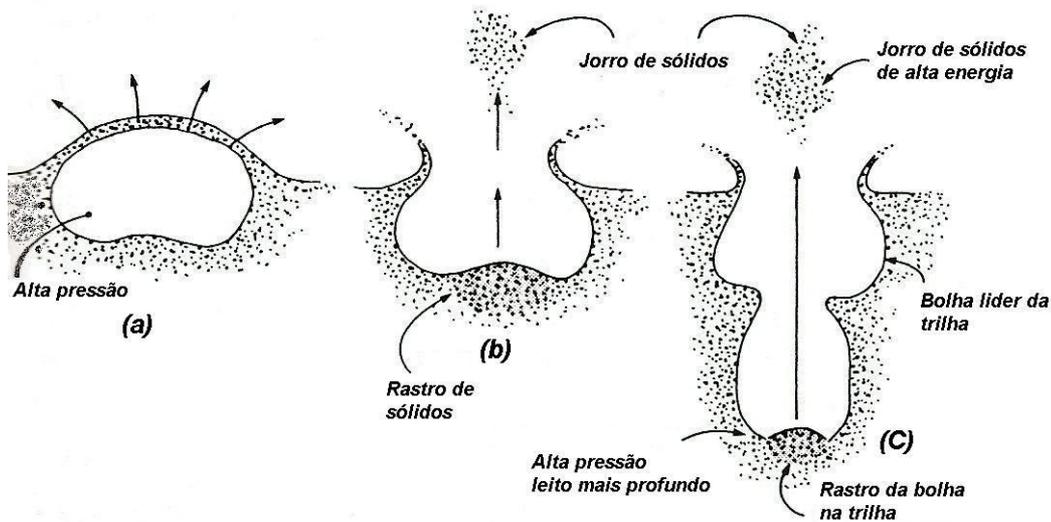


Figura 31: Mecanismo de injeção de sólidos na região de *freeboard*. Kunii e Levenspiel - *Fluidization Engineering*, 1991.

O arrasto de sólidos para a região de *freeboard* é bastante influenciado pelo tamanho das bolhas presentes no leito, bem como por aspectos hidrodinâmicos. Quanto menor forem as bolhas, menos sólidos são lançados na região de *freeboard*. Desta forma, de modo geral, a existência de internos no reator, como serpentinas de resfriamento por exemplo, contribuem para a redução do arrasto das partículas.

O arrasto de sólidos na região acima de THD é fortemente influenciado pela velocidade de ascensão dos gases (u_0), e pela fração de finos no leito, porém é muito pouco influenciada pela velocidade de mínima fluidização (u_{mf}), sendo esta influência praticamente inexistente.

Particularmente para reatores que operam com leitos de partículas finas, como no caso em estudo, internos verticais não afetam significativamente o arrasto das partículas. Além disso, Fournol et al (1973) observou que o fluxo de particulados na região de *freeboard* é praticamente uniforme numa mesma Seção transversal.

3.7.3 - Estimativa do valor de TDH

O cálculo da altura TDH de um reator é o primeiro passo para a determinação da densidade de sólidos ao longo da região de *freeboard* e também para o cálculo do fluxo de

sólidos nessa região. Particularmente neste trabalho, o interessante é determinar como a densidade de sólidos varia ao longo da região de *freeboard*, uma vez que a taxa da reação de oxidação do eteno é função direta da concentração de catalisadores presentes no meio reacional.

As metodologias abaixo foram desenvolvidas para o cálculo de TDH. Ambas utilizadas apenas para partículas finas (Geldart A), nas condições de $u_0 > u_t$. Outros métodos foram desenvolvidos para partículas mais grossas (Geldart B) e para o caso de $u_0 < u_t$.

O primeiro método é baseado na correlação proposta por Zenz e Weil (1958), representada na Figura 32. Conhecendo-se o valor do diâmetro médio das partículas e a velocidade superficial dos gases (u_0), pode-se determinar o valor de TDH graficamente.

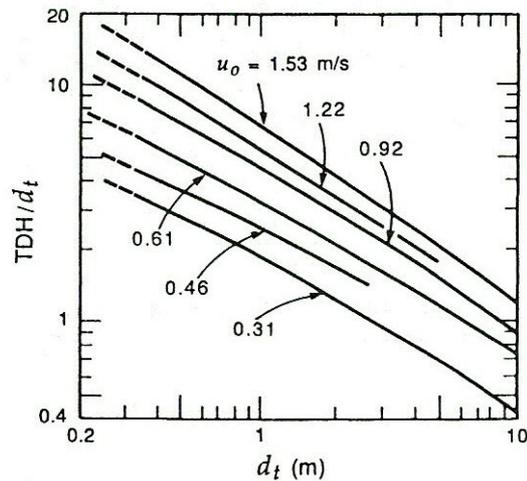


Figura 32: Curvas para estimativa de TDH a partir do diâmetro das partículas e da velocidade superficial do gás. (Zenz e Weil, 1958).

Outro método baseia-se na seguinte correlação proposta por Fournol et al (1973):

$$\frac{u_0^2}{g \cdot (TDH)} = 10^{-3} \quad (121)$$

O estudo de Fournol foi desenvolvido para um reator de FCC com partículas finas de diâmetro $d_p = 58 \mu\text{m}$. Essa correlação é válida para qualquer sistema de partículas finas, com valores diferentes de 10^{-3} . Para isso se faz necessário inicialmente determinar o valor de TDH para uma determinada velocidade superficial dos gases. A partir daí pode-se determinar o valor de TDH para quaisquer outras velocidades superficiais dos gases neste mesmo sistema.

3.7.4 - Arrasto de sólidos no reator

Iremos discutir dois tipos de metodologias para se determinar o arrasto de partículas em reatores com altura de *freeboard* maior que TDH. Ambas abordagens se baseiam na suposição de que o fluxo de partículas de determinado tamanho através da região de *freeboard* é proporcional a sua fração mássica presente no leito, ou seja:

$$G_{si} = x_i \cdot G_{si}^* \quad (122)$$

em que G_{si}^* representa o fluxo de partículas na região de *freeboard* de um leito ideal composto por partículas de um único tamanho.

A primeira metodologia foi desenvolvida por Zenz et al (1958). Em seu trabalho ele propôs o cálculo de G_{si} da seguinte forma:

1. Inicialmente divide-se a distribuição granulométrica das partículas do leito em intervalos pequenos, e determina-se quais intervalos possuem diâmetro médio com $u_t > u_0$ (sólidos que não sofre arrasto) e quais intervalos possuem $u_t < u_0$ (sólidos que sofrem arrasto);
2. Determina-se o valor de G_{si}^* para cada intervalo de sólidos que sofrem arrasto ($u_t < u_0$).
3. Assumindo-se intervalos discretos, conforme Equação (122), tem-se:

$$G_s = \sum_{\substack{\text{intervalos} \\ \text{com } u_t < u_0}} x_i \cdot G_{si}^* \quad (123)$$

4. Para intervalos não discretos, tem-se:

$$G_s = \int_{\substack{\text{Todas as} \\ \text{partículas}}} G_{si}^* \cdot p_e(d_p) \cdot d(d_p) \quad (124)$$

A Figura 33 mostra o diagrama para o cálculo de G_{si}^* , proposto por Zenz e Weil (1958).

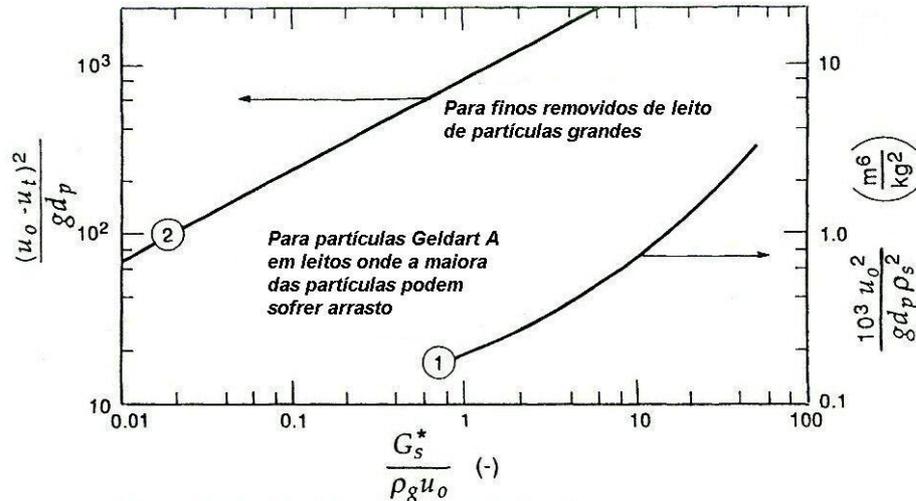


Figura 33: Curvas para estimativa do fluxo de partículas na região de *freeboard*. (Zenz e Weil, 1958).

A segunda metodologia se baseia no cálculo da constante de elutriação (k^*). Podemos reescrever a Equação (122) em termos da constante de elutriação da seguinte forma:

$$-\frac{1}{A_i} \cdot \frac{dW_i}{dt} = k_i^* \cdot x_i = k_i^* \cdot \left(\frac{W_i}{W}\right) \quad (125)$$

Notamos que $k_i^* = G_{si}^*$ [Kg/m².s]

Para o caso de leitos com distribuição discreta de sólidos passíveis de arrasto teremos:

$$G_s = \sum_{\substack{\text{intervalos} \\ \text{com } u_i > u_0}} x_i \cdot k_i^* \quad (126)$$

Para o caso de distribuição contínua teremos:

$$G_s = \int_{\substack{\text{Todas as} \\ \text{partículas}}} k^* \cdot p_b \cdot (d_p) \cdot d(d_p) \quad (127)$$

Os valores da constante de elutriação k_i^* podem ser obtidos experimentalmente ou através de diversas correlações propostas. A Tabela 2 mostra algumas dessas correlações, bem como sua faixa de utilização.

Tabela 2: Correlações para o cálculo da constante de elutriação K_i^* . Kunii e Levenspiel - *Fluidization Engineering*, 1991.

Pesquisador	d_t (m)	d_p (μm)	d_{pi} (μm)	u_0 (m/s)	Correlação
Yagi e Aochi	0,07 – 1,0	100- 1600	80-300	0,3-1,0	$\frac{k_i^* \cdot g \cdot d_{pi}^2}{\mu \cdot (u_0 - u_{ti})^2} = 0,0015 \cdot \text{Re}_t^{0,5} + 0,01 \cdot \text{Re}_t^{1,2}$
Wen e Hashinger	0,102	~ 710	50-150	0,61- 0,98	$\frac{k_i^*}{\rho_g (u_0 - u_{ti})} = 1,52 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{u_0 - u_{ti}}{(g \cdot d_{pi})^{0,5}} \cdot \text{Re}_t^{0,725} \cdot \left(\frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g}\right)^{1,15}$
Tanaka et al	0,031- 0,067	718- 1930	106-505	0,9-2,8	$\frac{k_i^*}{\rho_g (u_0 - u_{ti})} = 0,046 \cdot \frac{u_0 - u_{ti}}{(g \cdot d_{pi})^{0,5}} \cdot \text{Re}_t^{0,3} \cdot \left(\frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g}\right)^{0,15}$
Merrick e Highley	0,91x0,91 0,91x0,46	63-1000	Ash, 8- 100	0,61-2,44	$\frac{k_i^*}{\rho_g \cdot u_0} = 0,0001 + 130 \cdot \exp\left[-10,4 \left(\frac{u_{ti}}{u_0}\right)^{0,5} \left(\frac{u_{mf}}{u_0 - u_{mf}}\right)^{0,25}\right]$
Geldart et al	0,076 0,30	60-350 ~ 1500	60-300	0,6 – 3	$\frac{k_i^*}{\rho_g \cdot u_0} = 23,7 \cdot \exp\left(-5,4 \frac{u_{ti}}{u_0}\right)$
Colakyan e Levenspiel	0,92x0,92 0,30x0,30	300-1000	36-542	0,91-3,66	$k_i^* = 0,011 \cdot \rho_s \left(1 - \frac{u_{ti}}{u_0}\right)^2$
Kato et al	0,15x0,15	58-282	37-150	0,2-1,1	$\frac{k_i^*}{\rho_g \cdot (u_0 - u_{ti})} = 2,07 \cdot 10^{-4} \cdot F_r^\alpha \cdot \text{Re}_t^{1,6} \cdot \left(\frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g}\right)^{0,61}$ $\alpha = \text{Re}_t^{-0,6}, F_r = (u_0 - u_{ti})^2 / g \cdot d_{pi}$

$$\text{Re}_t = d_{pi} \cdot \rho_g \cdot u / \mu$$

O intervalo de tamanhos, bem como a velocidade superficial da corrente gasosa (u_0) são os dois parâmetros mais importantes que devem ser observados na escolha das correlações (Kunii e Levenspiel, 1991).

As correlações de Wen e Hashinger (1960), e Geldart et al (1979) são para leitos de partículas finas em regime borbulhante ou turbulento. A correlação de Merrick e Highleys (1974) foi desenvolvida para leitos de partículas finas com $d_p < 63 \mu\text{m}$ e elevadas velocidades superficiais dos gases. A correlação proposta por Colakyan e Levenspiel (1984) são para partículas grossas a altas velocidades do gás.

Tanto os trabalhos de Geldart et al (1979) para partículas finas, quanto o de Colakyan e Levenspiel (1984) para partículas grossas, não verificaram influência do diâmetro do leito nos valores de k^* .

3.7.5 - Densidade de sólidos no *freeboard*

Lewis et al (1962) verificaram que a densidade dos sólidos presentes na região de *freeboard*, em cada nível z_f , obedecia ao gráfico representado na Figura 34. Neste gráfico, a curva AGB representa a densidade dos sólidos quando a altura do *freeboard* está acima da TDH, ou seja $H_{f,A} > TDH$. Notamos que acima da altura de TDH, curva AG, a densidade dos sólidos é praticamente constante. As curvas CD e EF são para alturas de *freeboard* $H_{f,C}$ e $H_{f,E}$, respectivamente, abaixo da TDH.

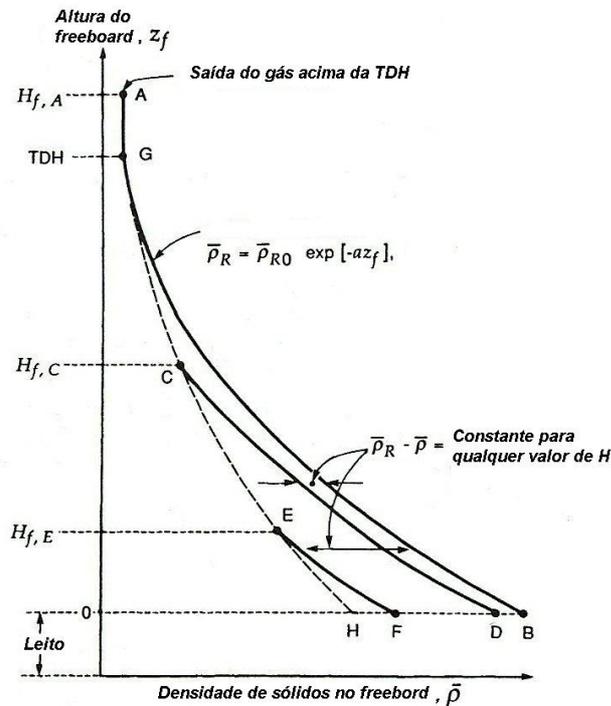


Figura 34: Distribuição da densidade de sólidos na região de *freeboard*. (Lewis et al, 1962).

Ainda segundo o gráfico proposto por Lewis et al (1962), curva AGB, a densidade de sólidos na região de *freeboard* cai exponencialmente com o aumento da altura Z_f , calculada a partir da superfície do leito, ou seja :

$$\bar{\rho}_R = \bar{\rho}_{R0} \cdot e^{-a \cdot Z_f} \quad (128)$$

Em que: $\bar{\rho}_R$ - Densidade média dos sólidos no *freeboard* a uma altura Z (kg/m^3);

- $\overline{\rho_{R0}}$ - Densidade média dos sólidos na superfície do leito ($Z = 0$) (kg/m^3),
 a - Constante de decaimento dos sólidos (m^{-1});
 Z_f - Altura a partir da superfície do leito (m).

Para valores pequenos de H_f , abaixo da TDH (curvas CD e EF), a densidade dos sólidos pode ser representada pela seguinte expressão:

$$\overline{\rho_R} - \overline{\rho} = \text{constante ao longo da região} \quad (129)$$

O fluxo de sólidos arrastados (G_s) do leito é proporcional a densidade dos sólidos na saída dos gases (entrada dos ciclones), curva tracejada AGCEH. O fluxo de sólidos na saída também cai exponencialmente com a altura H_f , ou seja:

$$G_s = G_{s0} \cdot e^{-a \cdot H_f} \quad (130)$$

Notamos pela equação acima que o fluxo de sólidos arrastados aumenta à medida que a altura H_f diminui, ou seja, o arrasto dos sólidos no reator se acentua à medida que a altura da região de *freeboard* diminui.

3.7.6 - A constante de decaimento

A constante de decaimento (a) é uma medida da intensidade com que a densidade de sólidos diminui a medida que subimos na região de *freeboard*. Quanto maior for esta constante mais acentuada será essa queda ao longo dessa região.

Lewis et al (1962) demonstraram que, para leitos de partículas finas, o produto da constante de decaimento pela velocidade superficial dos gases é igual a uma constante, ou seja:

$$a \cdot u_0 = \text{constante} \quad (131)$$

O gráfico da Figura 35, elaborado a partir dos dados encontrados na literatura, correlaciona a constante a com o diâmetro das partículas e com a velocidade superficial do gás (u_0). Ele foi elaborado para velocidades superficiais dos gases $u_0 \leq 1,25 \text{ m/s}$, e deve ser utilizado nessa faixa de velocidades.

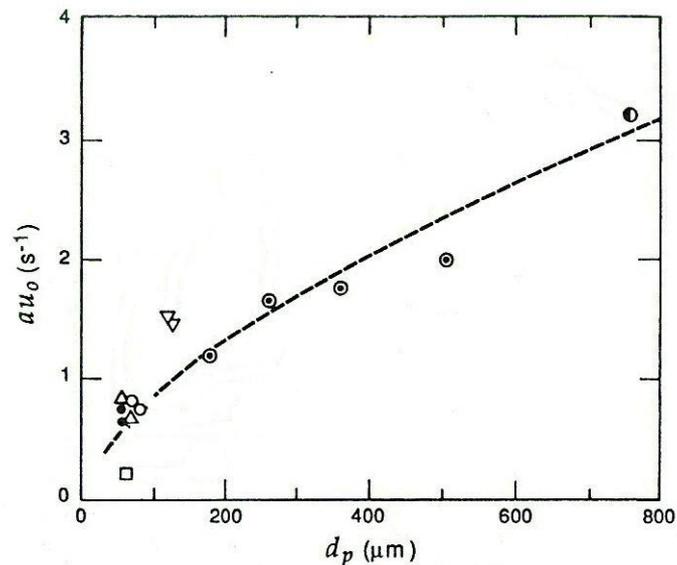
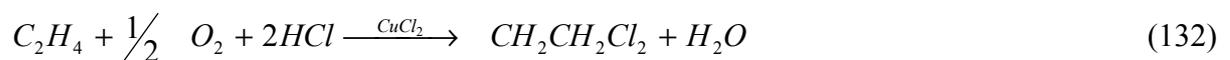


Figura 35: Constante de decaimento. (Kunii, D.; Levenspiel, O., 1990)

3.8 - Estudo cinético da reação de oxicloração

3.8.1 - Generalidades

Atualmente, praticamente toda produção de cloreto de vinila está baseada no craqueamento do 1,2-dicloroetano, que por sua vez é produzido através do processo de oxicloração catalítica do eteno na presença de ácido clorídrico e oxigênio, de acordo com a reação (132):



Tipicamente, a reação se processa em reatores de leito fluidizado em temperaturas que variam de 490 K a 530 K, com pressões em torno de 5 atm a 6 atm, usando-se em geral

oxigênio proveniente do ar. A reação é catalisada por catalisadores de cloreto de cobre suportados em γ -alumina, com concentração de cobre em torno de 4% a 8% em peso (Leofanti et al, 2000).

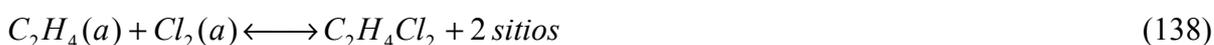
3.8.2 - Mecanismo cinético

Carruba & Spencer (1970) propuseram a correlação (133) para representar a taxa de formação do dicloroetano. Essa correlação foi obtida estatisticamente através de uma regressão não linear em séries de potências, com as pressões parciais dos componentes em mmHg e a taxa de formação do dicloroetano em litros/segundo.

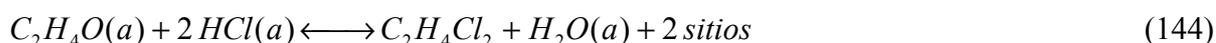
$$r \text{ (dicloroetano)} = 2,49 \cdot 10^{-6} \cdot (p_{C_2H_4})^{0,73} \cdot (p_{O_2})^{0,34} \cdot (p_{H_2O})^{-0,18} \quad (133)$$

Foi constatado um efeito bastante significativo da pressão parcial do eteno e da pressão parcial do oxigênio na taxa de reação do dicloroetano. A variação da pressão parcial do ácido clorídrico não apresentou influência significativa nessa taxa. A taxa de reação proposta é diretamente proporcional as pressões parciais do eteno e do oxigênio, sendo inversamente proporcional a pressão parcial da água. A Equação (133) é essencialmente empírica, sem justificativa teórica.

Carruba & Spencer (1970) estudaram ainda dois mecanismos diferentes para a reação de oxicloração. O primeiro deles se baseava na chamada reação de Deacon, conforme Equações de (134) a (139). Tal mecanismo não se ajustou satisfatoriamente aos dados experimentais.



O segundo mecanismo se baseava na oxidação do eteno com a formação do intermediário oxido de etileno, conforme as Equações de (140) a (145) :



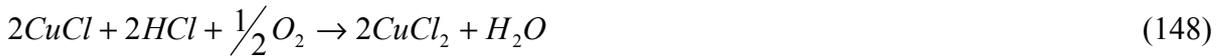
Uma série de equações de taxa foram testadas baseadas nesses dois mecanismos. Carruba & Spencer (1970) propuseram a Equação (146) baseada no mecanismo de formação do intermediário óxido de etileno. Não foi possível a obtenção de um modelo baseado no mecanismo de Deacon.

$$r(\text{dicloroetano}) = \frac{6,83 \cdot 10^{-7} \cdot (C_2H_4) \cdot (O_2)^{1/2}}{[1 + 0,0017 \cdot (C_2H_4) + 0,0355 \cdot (O_2)^{1/2} + 0,0165 \cdot (H_2O)]^2} \quad (146)$$

A correlação (146) tem a velocidade de reação na superfície do catalisador como etapa limitante para a reação.

Em ambos os mecanismos acima apresentados o *HCl* funcionava como agente de cloração. Contudo, estudos indicam que o agente de cloração não é o *HCl*, mas sim o próprio cloreto de cobre presente no catalisador, sendo a adsorção do eteno a etapa controladora da reação (Arganbright e Yates, 1962) . A formação do 1,2-dicloroetano é o resultado da troca de valências entre o cloreto de cobre (I) e o cloreto de cobre (II) .

A oxicloração catalítica do eteno ocorre em duas etapas: na primeira etapa, Equação (147), temos a cloração do eteno pela reação com o cloreto de cobre presente no catalisador, que sofre redução de cloreto de cobre (II) a cloreto de cobre (I). Na segunda etapa, Equação (148), temos a regeneração do catalisador, que se oxida passando de cloreto de cobre (I) a cloreto de cobre (II).



Wachi e Asai (1994) propuseram um mecanismo de reação que considera cinética de primeira ordem para a formação do 1,2-dicloroetano, com a dependência em relação à concentração de eteno obedecendo a cinética de Langmuir-Hinshelwood :

$$r = \frac{k_r \cdot K_a \cdot C_E \cdot C_C}{1 + K_a \cdot C_E} \quad (149)$$

em que: k_r - Constante cinética da reação (1/s)
 K_a - Constante de equilíbrio da adsorção (m³/mol)
 C_E - Concentração de eteno (mol/m³)
 C_C - Concentração de cloreto cúprico no catalisador (mol/m³)
 R - Constante universal dos gases (kJ/mol.K)
 T - Temperatura da reação (K)

Para a dependência em relação a concentração do cloreto de cobre temos:

$$r = -\frac{dC_C}{dt} = k \cdot C_C \quad (150)$$

em que k é a constante cinética para a reação de primeira ordem em relação a concentração de cloreto de cobre. Combinando-se as Equações (149) e (150) teremos:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_r \cdot K_a} \left(\frac{1}{C_E} \right) + \frac{1}{k_r} \quad (151)$$

O valor da constante cinética da reação (k_r) e da constante de adsorção (K_a) foram determinadas graficamente a partir da Equação (151), com os seguintes resultados (Wachi e Asai, 1994):

$$k_r = 269 \exp(-37,8 / RT) \quad (152)$$

$$k_a = 0,63 \quad (153)$$

Estudos indicam que a resistência a transferência de massa no filme em volta da superfície da γ -alumina é praticamente nula, visto que mudanças no fluxo gasoso em sua superfície praticamente não alteram a constante de velocidade da reação.

Estudos também indicam que apenas 64% do cobre presente no catalisador efetivamente participam da reação. Presume-se que esse fato se deve a mistura de cobre (I) e cobre (II) impregnado na superfície da γ -alumina, ou há algum tipo de impedimento geométrico que torna o cobre inacessível ao eteno presente no meio reacional.

O módulo de Thiele (ϕ^2) expressa uma relação entre a velocidade de reação na superfície do catalisador e a velocidade de difusão através dos poros catalíticos, conforme Equação (154):

$$\phi^2 = \frac{\text{velocidade de reação}}{\text{velocidade de difusão}} \quad (154)$$

Quando o módulo de Thiele é grande, a difusão interna normalmente limita a velocidade global da reação; quando o módulo de Thiele é pequeno a reação na superfície do catalisador é a etapa limitante da velocidade. Para o caso da reação de oxicloração, estudos mostram que o módulo de Thiele é bem inferior a unidade, evidenciando que a etapa limitante é a reação na superfície do catalisador, ou seja, que a velocidade de difusão através dos poros catalíticos é elevada. Wachi e Asai (1994) encontraram o seguinte valor para o módulo de Thiele:

$$\phi^2 = \frac{a_p \cdot k \cdot C_C}{(D_e / a_p) \cdot C_E} = \frac{(2,59 \cdot 10^{-5})(0,04)(993)(0,64)}{(0,22 \cdot 10^{-5} / 2,59 \cdot 10^{-5})(10)} = 7,75 \cdot 10^{-4} \quad (155)$$

em que: D_e – Difusividade efetiva (m^2/s)
 a_p – Raio da partícula (m)
 k – Constante de velocidade da reação de primeira ordem (1/s)

A difusividade efetiva foi estimada como sendo:

$$D_e = (A \cdot D_m / \tau) = \frac{(0,68) \cdot (1,63 \cdot 10^{-5})}{5} = 0,22 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}^2 \quad (156)$$

Onde: A - Porosidade do catalisador (adimensional)

D_m - Difusividade molecular do gás (m^2/s)

τ - Tortuosidade da partícula de catalisador (adimensional)

O estudo foi realizado com partículas de 51,9 μm de diâmetro. Para partículas maiores, em torno de 5 mm de diâmetro, a difusão nos poros catalíticos passa a controlar a velocidade global da reação.

O modelo cinético adotado no presente trabalho segue a cinética proposta por Wachi e Asai (1994), Equações (149), (152) e (153), bem como os demais resultados relativos a etapa limitante da reação e a difusão na superfície catalítica.

3.8.3 - Reações paralelas no reator

O sistema reacional de oxicloração é composto da reação principal, Equação (132), e de inúmeras reações paralelas. dicloroetano e vários subprodutos são formados através de reações de substituição, adição molecular e por radical livre. Dentre as principais reações secundárias que ocorrem no reator destacamos:

- Reação de formação do 1,1,2-tricloroetano



- Reação de formação do dióxido de carbono a partir do eteno



- Reação de formação do cloro



- Reação de formação do monóxido de carbono a partir do eteno



São também formados inúmeros hidrocarbonetos clorados. No presente trabalho iremos considerar apenas a ocorrência da reação principal, uma vez que as demais reações secundárias ocorrem em extensão bastante reduzida. Dentre os modelos cinéticos propostos para as equações de (157) a (160), destacamos os estudos realizados por Gel'Perin et al (1979a, 1979b), sobre o modelo cinético de oxicloração do eteno a monocloroeto de vinila.

CAPÍTULO 4

DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO

4.1 - Modelo matemático para a região do leito

4.1.1 - Introdução

O processo de modelagem de um reator é geralmente complexo. Para se desenvolver um modelo é necessário se determinar a relação entre o gradiente de concentração das espécies químicas e o comportamento fluidodinâmico no interior do sistema, aliados às equações do balanço de massa e energia segundo um modelo proposto. Kunii e Levenspiel (1991), e Aljodai (2001) apresentam uma série de equações correlacionando os diversos parâmetros fluidodinâmicos para reatores de leito fluidizado borbulhante. Apresentam também equações relativas aos coeficientes de transporte envolvidos, bem como para o cálculo da difusividade no leito.

Tais correlações, juntamente com as equações de balanço, com a equação cinética da reação, e com o modelo hidrodinâmico adotado para o reator, formam o conjunto que compõem a modelagem do sistema.

O modelo cinético adotado foi o proposto por Wachi e Asai (1994), conforme descrito na Seção 3.8, Equações (149), (152) e (153).

O modelo fluidodinâmico adotado é o proposto por Kunii e Levenspiel (1968, 1990, 1991) para reatores de leito fluidizado, e que se baseia no tamanho efetivo das bolhas e no modelo de três regiões para o leito.

Nas Seções seguintes serão apresentados as equações fluidodinâmicas, físico-químicas e de transporte utilizadas em nossa modelagem, bem como as hipóteses simplificadoras adotadas.

Também serão apresentados as equações relativas aos balanços de massa e energia para o sistema.

4.1.2 - Hipóteses simplificadoras

A análise cuidadosa dos fenômenos estudados permite definir um conjunto de hipóteses simplificadoras que, apesar de tornarem o sistema mais simples, não deverão influenciar significativamente os resultados obtidos, permitindo que o modelo continue a representar adequadamente o comportamento do sistema. As seguintes hipóteses simplificadoras são consideradas em nossa modelagem:

- Sistema adiabático e em regime estacionário;
- Temperatura constante e uniforme ao longo do leito (sistema isotérmico);
- Temperatura constante e uniforme ao longo do *freeboard* (sistema isotérmico);
- Leito pseudo-homogêneo, com a região de emulsão perfeitamente misturada no leito;
- Modelo unidimensional com dispersão axial de massa (os perfis de concentração variam apenas na direção axial);
- escoamento do gás na fase bolha do tipo plug flow;
- escoamento do gás na região de *freeboard* do tipo plug flow;
- A concentração do catalisador na região de *freeboard* cai exponencialmente com a altura do *freeboard*.
- A lei dos gases ideais é válida ;
- Inexistência de catalisador no interior das bolhas;
- A extensão da reação na região de nuvem é desprezível;
- Volume das bolhas constantes ao longo do leito (uso do tamanho efetivo das bolhas);
- Vazão volumétrica através da fase bolha constante;
- Não ocorre caminhos preferências para o escoamento;
- Resistência a transferência de massa e de calor entre a partícula de catalisador e a fase emulsão desprezível;
- Não há desativação do catalisador;
- Coeficientes de difusividade e de transferência de massa constantes ao longo do leito;

- Ocorrência exclusivamente da reação principal.

4.1.3 - Equações fluidodinâmicas e de transporte utilizadas

A Tabela 3 mostra as equações fluidodinâmicas e de transporte utilizadas em nosso modelo:

Tabela 3: Equações da fluidodinâmica e de transportes utilizadas no modelo

Parâmetro	Expressão teórica ou empírica
Porosidade do leito na mínima fluidização	$\varepsilon_{mf} = 0,585 \cdot \left(\frac{\mu^2}{\rho_g \cdot g (\rho_s - \rho_g) \cdot d_p^3} \right)^{0,029} \cdot \left(\frac{\rho_g}{\rho_s} \right)^{0,021}$
Velocidade superficial na mínima fluidização	$u_{mf} = \frac{Re_{mf} \cdot \mu}{\rho_g \cdot d_p}$ $Re_{mf} = ((33,7)^2 + 0,048 * A_r)^{1/2} - 33,7$ $A_r = \frac{d_p^3 \cdot \rho_g (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\mu^2}$
Diâmetro das bolhas	$d_b = d_{bm} - (d_{bm} - d_{b0}) \cdot e^{-0,3 \cdot Z / d_i}$ $d_{bm} = 0,65 \cdot [A \cdot (u_0 - u_{mf})]^{0,4}$ $d_{b0} = 0,374 \cdot [A_0 \cdot (u_0 - u_{mf})]^{0,4}$
Velocidade de ascensão das bolhas	$u_b = u_0 - u_{mf} + (0,71) \cdot (g \cdot d_b)^{1/2}$
Fração das bolhas no leito	$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b - u_{mf}}$
Coefficiente de transferência de massa global	$\frac{1}{(K_{be})_i} = \left(\frac{1}{(K_{bc})_i} + \frac{1}{(K_{ce})_i} \right)$
Coefficiente de transferência de massa bolha/nuvem	$K_{bc} = 4,5 \cdot \left(\frac{u_{mf}}{d_b} \right) + 5,85 \left(\frac{D_i^{1/2} \cdot g^{1/4}}{d_b^{5/4}} \right)$
Coefficiente de transferência de massa nuvem/partícula	$K_{ce} = 6,78 \cdot \left(\frac{\varepsilon_{mf} \cdot D_i \cdot u_b}{d_b^3} \right)^{1/2}$

Coeficiente de transferência de calor bolha/nuvem e nuvem/emulsão	$H_{bc} = 4,5 \left(\frac{u_{mf} \cdot \rho_g \cdot C_{pg}}{d_b} \right) + 5,85 \frac{(k_g \cdot \rho_g \cdot C_{pg})^{1/2} \cdot g^{1/4}}{d_b^{5/4}}$ $H_{ce} = 6.78 \cdot (\rho_g \cdot C_{pg} \cdot k_g)^{1/2} \cdot \left(\frac{\epsilon_{mf} \cdot u_b}{d_b^3} \right)^{1/2}$
Coeficiente de película	$h_l = 0,01844 \cdot C_r \cdot \frac{k_g}{d_p} \cdot (1 - \epsilon_f) \cdot \left(\frac{\rho_g \cdot C_{pg}}{k_g} \right)^{0,45} \cdot \left(\frac{d_p \cdot \rho_g \cdot u_0}{\mu} \right)^{0,23} \cdot \left(\frac{C_{ps}}{C_{pg}} \right)^{0,8} \cdot \left(\frac{\rho_p}{\rho_g} \right)^{0,66}$
Difusividade binária	$D_{ji} = \frac{10^{-3} \cdot T^{1,75} (1/M_i + 1/M_j)^{0,5}}{P_T (V_i^{0,33} + V_j^{0,33})^2}$
Difusividade da mistura	$D_{im} = \frac{(1 - Y_j)}{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^m \left(\frac{Y_j}{D_{ji}} \right)}$

Este conjunto básico de equações da fluidodinâmica e equações de transporte também foram utilizadas por Aljodai et al (2001) e por Abashar (2003) para o desenvolvimento de seus modelos para reatores de leito fluidizado para produção do 1,2-dicloroetano (oxicloração) e no estudo de reatores de leito fluidizado para produção de amônia respectivamente. As Tabelas 10 e 11 do anexo A trazem as correlações utilizadas por estes pesquisadores. Moreira (2005) também utilizou esse mesmo conjunto básico de equações em sua modelagem.

4.1.4 - Balanço de massa

Aplicaremos os princípios do balanço de massa ao volume de controle mostrado na Figura 36. N_{ib} é o fluxo molar (kg.mol/s) da espécie i . Iremos aplicar inicialmente o balanço de massa para fase bolha e posteriormente para fase de emulsão.

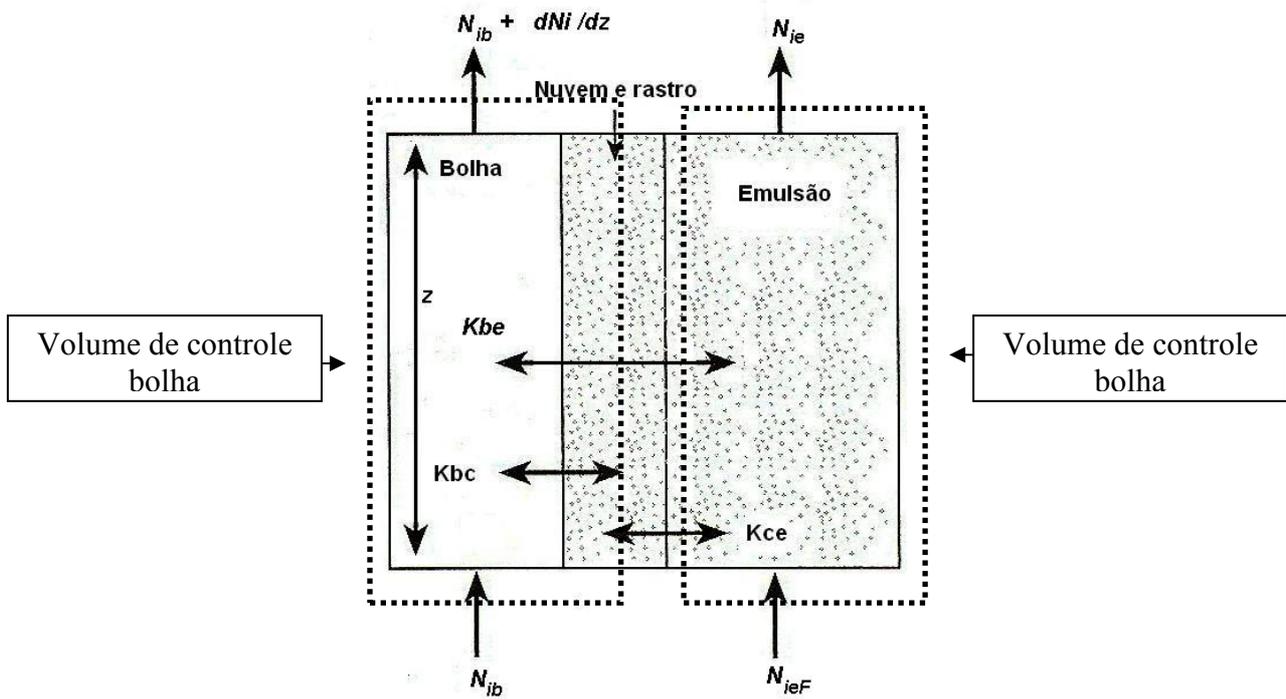


Figura 36 : Volume de controle balanço de massa

4.1.4.1 - Balanço de massa na fase bolha

O balanço de massa para a fase bolha pode ser escrito como abaixo:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Taxa de entrada do} \\ \text{componente } i \\ \text{na fase bolha} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Taxa de saída do} \\ \text{componente } i \\ \text{na fase bolha} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Taxa de transferência} \\ \text{do componente } i \text{ entre} \\ \text{as fases bolha / emulsão} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Consumo do} \\ \text{componente } i \\ \text{na fase bolha} \end{array} \right)$$

Considerando que não há ocorrência de reação química na fase bolha, tem-se :

$$\left(\begin{array}{l} \text{Taxa de entrada do} \\ \text{componente } i \\ \text{na fase bolha} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Taxa de saída do} \\ \text{componente } i \\ \text{na fase bolha} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Taxa de transferência} \\ \text{do componente } i \text{ entre} \\ \text{as fases bolha / emulsão} \end{array} \right)$$

Matematicamente pode-se escrever:

$$N_{ib} = N_{ib} + \frac{dN_{ib}}{dz} + A_b \cdot (K_{be})_i \cdot (N_{ib} / Q_b - N_{ie} / Q_e) \quad (161)$$

Ou ainda :

$$\frac{dN_{ib}}{dz} = A_b \cdot (K_{be})_i \cdot (N_{ie} / Q_e - N_{ib} / Q_b) \quad (162)$$

$$\text{Para } z = 0 \Rightarrow N_{ib} = N_{ibF} \quad e \quad N_{ie} = N_{ieF}$$

Resolvendo a Equação (162) teremos:

$$\int_{N_{ibF}}^{N_{ib}} \underbrace{\left(\frac{N_{ie} - N_{ib}}{Q_e - Q_b} \right)}_{(*)} dz = \int_0^z \underbrace{A_b \cdot (K_{be})_i}_{(**)} dz \quad (163)$$

Aplicando o método de substituição em (*) :

$$x = \left(\frac{N_{ie} - N_{ib}}{Q_e - Q_b} \right), \quad \text{então} \quad (164)$$

$$dx / dN_{ib} = -\frac{1}{Q_b}, \quad \text{logo :} \quad (165)$$

$$dN_{ib} = -Q_b \cdot dx \quad (166)$$

$$\int_{N_{ibF}}^{N_{ib}} \underbrace{\left(\frac{N_{ie} - N_{ib}}{Q_e - Q_b} \right)}_{(*)} dN_{ib} = \int_{N_{ibF}}^{N_{ib}} -\frac{Q_b \cdot dx}{x} = -Q_b \cdot \text{Ln} \left[\frac{N_{ie} - N_{ib}}{Q_e - Q_b} \right]_{N_{ibF}}^{N_{ib}} \quad (167)$$

$$\int_{N_{ibF}}^{N_{ib}} \underbrace{\left(\frac{N_{ie} - N_{ib}}{Q_e - Q_b} \right)}_{(*)} dN_{ib} = -Q_b \left[\text{Ln} \left(\frac{N_{ie} - N_{ib}}{Q_e - Q_b} \right) - \text{Ln} \left(\frac{N_{ie} - N_{ibF}}{Q_e - Q_b} \right) \right] \quad (168)$$

$$\int_{N_{ibF}}^{N_{ib}} \underbrace{\left(\frac{N_{ie} - N_{ib}}{Q_e - Q_b} \right)}_{(*)} dN_{ib} = -Q_b \cdot \text{Ln} \left(\frac{\left(\frac{N_{ie} - N_{ib}}{Q_e - Q_b} \right)}{\left(\frac{N_{ie} - N_{ibF}}{Q_e - Q_b} \right)} \right) \quad (169)$$

Ou seja,

$$\int_{N_{ibF}}^{N_{ib}} \frac{dN_{ib}}{\underbrace{\left(\frac{N_{ie}}{Q_e} - \frac{N_{ib}}{Q_b} \right)}_{(*)}} - Q_b \cdot \text{Ln} \frac{\left(\frac{N_{ie}}{Q_e} - \frac{N_{ib}}{Q_b} \right)}{\left(\frac{N_{ie}}{Q_e} - \frac{N_{ibF}}{Q_b} \right)} \quad (170)$$

Resolvendo (**):

$$\int_0^z \underbrace{A_b \cdot (K_{be})_i}_{(**)} = A_b \cdot (K_{be})_i \cdot Z \quad (171)$$

Igualando (*) e (**):

$$-Q_b \cdot \text{Ln} \frac{\left(\frac{N_{ie}}{Q_e} - \frac{N_{ib}}{Q_b} \right)}{\left(\frac{N_{ie}}{Q_e} - \frac{N_{ibF}}{Q_b} \right)} = A_b \cdot (K_{be})_i \cdot Z \quad (172)$$

Rearranjando tem-se:

$$N_{ib} = \left[\left(\frac{N_{ibF}}{Q_b} - \frac{N_{ie}}{Q_e} \right) \cdot e^{\frac{-A_b \cdot (K_{be})_i \cdot z}{Q_b}} + \frac{N_{ie}}{Q_e} \right] \cdot Q_b \quad (173)$$

Na entrada do reator: $N_{ibF} = N_{iF} \cdot \frac{Q_b}{Q_F}$. Substituindo em (173) temos:

$$N_{ib} = \left[\left(\frac{N_{iF}}{Q_F} - \frac{N_{ie}}{Q_e} \right) \cdot e^{-\theta \cdot Z} + \frac{N_{ie}}{Q_e} \right] \cdot Q_b, \quad (174)$$

$$\text{Onde : } \sigma = \frac{A_b \cdot (K_{be})_i}{Q_b} \quad (175)$$

$$u_b = \frac{Q_b}{A_b} \quad (176)$$

A Equação (174) nos dá a fluxo do componente i em função da altura Z do leito na fase bolha, ou ainda, a concentração da espécie i em função da altura (dispersão axial).

4.1.4.2 - Balanço de massa na fase emulsão

Aplicando-se o balanço de massa na fase de emulsão teremos:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Taxa de entrada} \\ \text{do componente} \\ i \text{ na região} \\ \text{de emulsão} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Taxa de saída do} \\ \text{componente } i \text{ na} \\ \text{região de emulsão} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Taxa de transferência do} \\ \text{componente } i \text{ entre} \\ \text{as fases bolha /} \\ \text{emulsão} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Taxa na qual o} \\ \text{componente } i \\ \text{é formado ou} \\ \text{consumido na} \\ \text{emulsão} \end{array} \right) = 0$$

Matematicamente pode-se escrever:

$$N_{ie} = N_{ieF} + \int_0^z (K_{be})_{ib} \cdot A_b \cdot \left(\frac{N_{ib}}{Q_b} - \frac{N_{ie}}{Q_e} \right) \cdot dz + V \cdot (1 - \delta) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot r_i \quad (177)$$

Substituindo (175) em (174), e (174) na Equação (177), e sabendo ainda que $N_{ibF} / Q_b = N_{iF} / Q_F$, em $Z = 0$, teremos:

$$N_{ie} = N_{ieF} + \int_0^z (K_{be})_{ib} \cdot A_b \cdot \left(\frac{N_{ibF}}{Q_b} - \frac{N_{ie}}{Q_e} \right) \cdot e^{\frac{-A_b \cdot (K_{be})_{ib} \cdot z}{Q_b}} \cdot dz + V \cdot (1 - \sigma) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot r_i \quad (178)$$

$$N_{ie} = N_{ieF} + \int_0^z (K_{be})_{ib} \cdot A_b \cdot \left(\frac{N_{iF}}{Q_F} - \frac{N_{ie}}{Q_e} \right) \cdot e^{\frac{-A_b \cdot (K_{be})_{ib} \cdot z}{Q_b}} \cdot dz + V \cdot (1 - \sigma) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot r_i \quad (179)$$

Resolução do termo integral:

$$\int_0^z (K_{be})_{ib} \cdot A_b \cdot \left(\frac{N_{iF}}{Q_F} - \frac{N_{ie}}{Q_e} \right) \cdot e^{\frac{-A_b \cdot (K_{be})_{ib} \cdot z}{Q_b}} \cdot dz = (K_{be})_{ib} \cdot A_b \cdot \left(\frac{N_{iF}}{Q_F} - \frac{N_{ie}}{Q_e} \right) \cdot \int_0^z e^{-\sigma \cdot z} \cdot dz \quad (180)$$

$$\int_0^z e^{-\sigma \cdot z} \cdot dz = -\frac{1}{\sigma_i} (e^{-\sigma_i \cdot z} - 1) \quad (181)$$

$$\int_0^z (K_{be})_{ib} \cdot A_b \cdot \left(\frac{N_{iF}}{Q_F} - \frac{N_{ie}}{Q_e} \right) \cdot e^{\frac{-A_b \cdot (K_{be})_{ib} \cdot z}{Q_b}} \cdot dz = (K_{be})_{ib} \cdot A_b \cdot \left(\frac{N_{iF}}{Q_F} - \frac{N_{ie}}{Q_e} \right) \cdot \left(-\frac{1}{\sigma_i} \right) (e^{-\sigma_i \cdot z} - 1) \quad (182)$$

Substituindo o resultado de (182) em (179), tem-se:

$$N_{ie} = N_{ieF} + \sigma_i \cdot u_b \cdot A_b \cdot \left(\frac{N_{iF}}{Q_F} - \frac{N_{ie}}{Q_e} \right) \cdot \left(-\frac{1}{\sigma_i} \right) (e^{-\sigma_i \cdot z} - 1) + V \cdot (1 - \sigma) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot r_i \quad (183)$$

$$N_{ie} = N_{ieF} + u_b \cdot A_b \cdot \left(\frac{N_{iF}}{Q_F} - \frac{N_{ie}}{Q_e} \right) \cdot (1 - e^{-\sigma_i \cdot z}) + V \cdot (1 - \sigma) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot r_i \quad (184)$$

Na alimentação do reator temos: $\frac{N_{ieF}}{Q_e} = \frac{N_{iF}}{Q_F}$. Assim, a Equação (184) se torna:

$$N_{ie} = \frac{Q_e}{Q_F} N_{iF} + u_b \cdot A_b \cdot \left(\frac{N_{iF}}{Q_F} - \frac{N_{ie}}{Q_e} \right) \cdot (1 - e^{-\sigma_i \cdot z}) + V \cdot (1 - \sigma) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot r \quad (185)$$

4.1.5 - Balanço de Energia

É interessante determinar a temperatura na fase de emulsão. Para isso vamos fazer inicialmente um balanço de energia na fase bolha, tendo em vista a ocorrência de troca térmica entre estas duas fases. O diagrama da Figura 37 ilustra esses balanços:

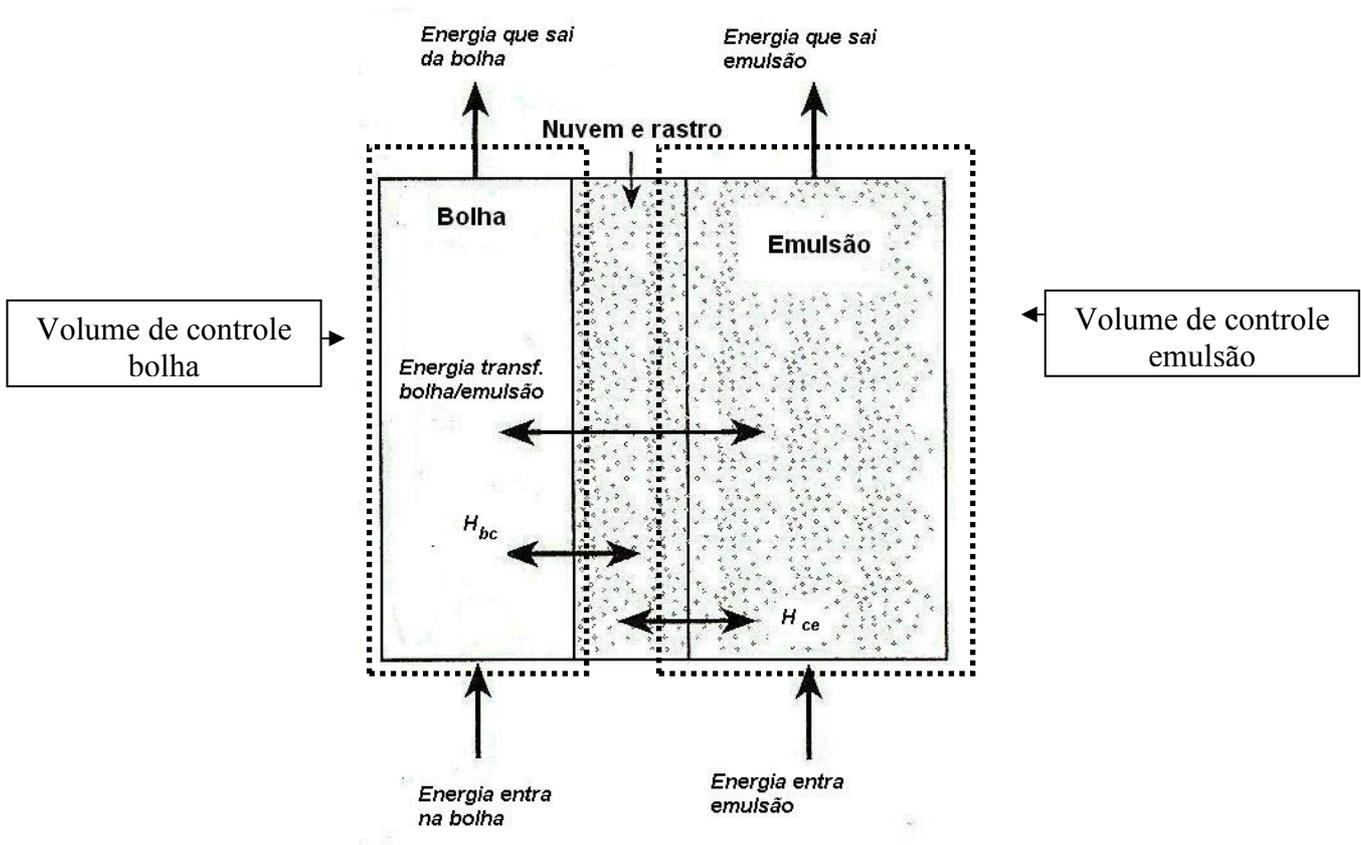


Figura 37: Volume de controle balanço de energia

4.1.5.1 - Balanço de Energia na fase Bolha

Aplicando-se o volume de controle a fase bolha teremos:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Energia transferida entre} \\ \text{as fases bolha / emulsão} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Energia absorvida ou} \\ \text{cedida pela bolha} \end{array} \right)$$

Matematicamente pode-se escrever:

$$u_b \cdot \rho_g \cdot C_{pg} \cdot \frac{dT_b}{dz} = -(H_{be})_b \cdot (T_b - T_e) \quad (186)$$

para $z = 0 \Rightarrow T_b = T_F$ e $T_e = T_F$

Integrando a Equação (186) e aplicando a condição de contorno acima :

$$-u_b \cdot \rho_g \cdot C_{pg} \cdot \int_{T_F}^{T_b} \frac{dT_b}{(T_b - T_e)} = \int_0^z (H_{be})_b \cdot dz \quad (187)$$

$$-u_b \cdot \rho_g \cdot C_{pg} \cdot \ln\left(\frac{T_e - T_b}{T_e - T_F}\right) = (H_{be})_b \cdot z \quad (188)$$

$$\ln\left(\frac{T_e - T_b}{T_e - T_F}\right) = -\frac{(H_{be})_b}{u_b \cdot \rho_g \cdot C_{pg}} \cdot z \quad (189)$$

$$\ln\left(\frac{T_e - T_b}{T_e - T_F}\right) = -\beta \cdot z \quad \text{com } \beta = \frac{(H_{be})_b}{u_b \cdot \rho_f \cdot C_{pg}} \quad (190)$$

$$T_b = T_e - (T_e - T_F) \cdot e^{-\beta \cdot z} \quad (191)$$

4.1.5.2 - Balanço de Energia na fase Emulsão

Aplicando-se o balanço de energia ao volume de controle na fase emulsão tem-se:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Energia transferida para} \\ \text{o gás da fase emulsão} \\ \text{pelo gás de alimentação} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Energia transferida da} \\ \text{fase emulsão para o gás} \\ \text{efluente do reator} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Energia transferida entre} \\ \text{as fases bolha / emulsão} \end{array} \right) +$$

$$\left(\begin{array}{l} \text{Energia gerada ou consumida} \\ \text{pela reação na fase emulsão} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Energia transferida da fase} \\ \text{emulsão para a água de} \\ \text{resfriamento} \end{array} \right) = 0$$

Matematicamente pode-se escrever:

$$\begin{aligned}
& Q_{eF} \cdot \rho_{gF} \cdot C_{pgF} \cdot (T_F - T_{ref}) - Q_{eo} \cdot \rho_{go} \cdot C_{pgo} \cdot (T_e - T_{ref}) + \int_0^H (H_{be})_b \cdot (T_b - T_e) \cdot A_b \cdot dz + \\
& V \cdot (1 - \delta) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \sum_{j=1}^n (-\Delta H_{rj}) \cdot r_j + U \cdot A_w \cdot (T_w - T_e) = 0
\end{aligned} \tag{192}$$

Resolução do termo integral:

$$\begin{aligned}
& \int_0^H (H_{be})_b \cdot (T_b - T_e) \cdot A_b \cdot dz = \int_0^H - (H_{be})_b \cdot (T_e - T_F) \cdot e^{-\beta \cdot z} \cdot A_b \cdot dz = \\
& - (H_{be})_b \cdot (T_e - T_F) \cdot A_b \int_0^H e^{-\beta \cdot z} \cdot dz
\end{aligned} \tag{193}$$

Resolvendo $\int_0^H e^{-\beta \cdot z} \cdot dz$

$$fazendo -\beta \cdot z = P \Rightarrow \frac{dP}{dz} = -\beta$$

$$\int_0^H e^{-\beta \cdot z} \cdot dz = \int_0^H -e^P \cdot \frac{dP}{\beta} \Rightarrow -\frac{1}{\beta} \cdot e^P \quad \Big|_0^H = -\frac{1}{\beta} \cdot e^{-\beta \cdot z} \quad \Big|_0^z = \frac{1}{\beta} \cdot (1 - e^{-\beta \cdot z}) \tag{194}$$

Substituindo o resultado em (193) tem-se:

$$\int_0^H (H_{be})_b \cdot (T_b - T_e) \cdot A_b \cdot dz = - (H_{be})_b \cdot (T_e - T_F) \cdot A_b \cdot \frac{1}{\beta} \cdot (1 - e^{-\beta \cdot z}) \tag{195}$$

Substituindo a Equação (195) na Equação (192), tem-se:

$$\begin{aligned}
& Q_{eF} \cdot \rho_{gF} \cdot C_{pgF} \cdot (T_F - T_{ref}) - Q_{eo} \cdot \rho_{go} \cdot C_{pgo} \cdot (T_e - T_{ref}) + (H_{be})_b \cdot (T_e - T_F) \cdot A_b \cdot \frac{1}{\beta} \cdot (1 - e^{-\beta \cdot z}) + \\
& V \cdot (1 - \delta) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \sum_{j=1}^n (-\Delta H_{rj}) \cdot r_j + U \cdot A_w \cdot (T_w - T_e) = 0
\end{aligned} \tag{196}$$

Fazendo $\beta = \frac{(H_{be})_b}{u_b \cdot \rho_g \cdot C_{pg}}$

:

$$\begin{aligned} & Q_{eF} \cdot \rho_{gF} \cdot C_{pgF} \cdot (T_F - T_{ref}) - Q_{eo} \cdot \rho_{go} \cdot C_{pgo} \cdot (T_e - T_{ref}) + u_b \cdot \rho_g \cdot A_b \cdot C_{pg} \cdot (T_F - T_e) \cdot (1 - e^{-\beta \cdot Z}) + \\ & V \cdot (1 - \delta) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \sum_{j=1}^n (-\Delta H_{rj}) \cdot r_j + U \cdot A_w \cdot (T_w - T_e) = 0 \end{aligned} \quad (197)$$

4.1.6 - Estimativas dos parâmetros físico-químicos e termodinâmicos do leito

O anexo B trás a metodologia empregada para o cálculo dos seguintes parâmetros físico-químicos e termodinâmicos utilizados no modelo.

- Capacidade calorífica da mistura gasosa (C_p);
- Peso molecular médio da mistura gasosa (MM);
- Massa específica da mistura gasosa (ρ_g);
- Fator de compressibilidade da mistura gasosa (Z);
- Difusividade binária dos componentes da mistura (D_{ij});
- Difusividade dos componentes na mistura (D_{im});
- Calor de reação (ΔH);
- Viscosidade do leito (μ);
- Condutibilidade térmica do leito (k_g);

4.2 - Modelo matemático para a região de *freeboard*

4.2.1 - Balanço de massa na região de *freeboard*

A Figura 38 ilustra o balanço de massa na região de *freeboard*:

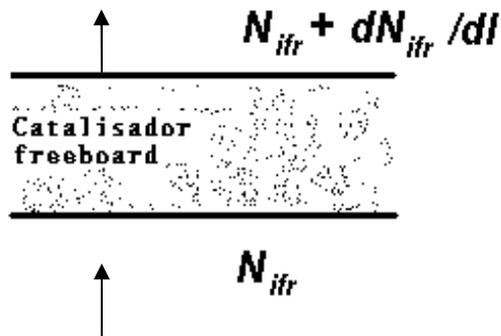


Figura 38 : Volume de controle na região do *freeboard*

Considerando que a densidade de catalisador obedece a Equação (128), um balaço de massa em uma Seção qualquer da região de *freeboard* tem como resultado:

$$\frac{dN_{ifr}}{dZ} = \frac{\bar{\rho}}{\rho_s} \cdot A_t \cdot \exp(-a \cdot Z) \cdot \gamma_1 \cdot r \quad (198)$$

Em que : $N_{ifro} = N_{ib} + N_{ie}$

CAPÍTULO 5

METODOLOGIA DE RESOLUÇÃO DO MODELO

5.1 - Espécies químicas envolvidas

As seguintes espécies químicas foram consideradas em nosso modelo:

- Eteno (1)
- Ácido Clorídrico (2)
- Água (3)
- Oxigênio (4)
- dicloroetano (5)
- Nitrogênio (6)

5.2 - Montagem do sistema

Região do leito

A partir da Equação (185), representativa do balanço de massa no leito, montamos um sistema de seis equações algébricas não lineares que devem ser resolvidas conjuntamente com a equação do balanço de energia, Equação (197). A solução desse conjunto de equações trará como resultado a concentração de cada espécie química ao longo do leito (dispersão axial), bem como a temperatura de operação do sistema para o estado estacionário.

$$\begin{aligned}
 N_{1e} &= \frac{Q_e}{Q_F} N_{1F} + u_b \cdot A_b \cdot \left(\frac{N_{1F}}{Q_F} - \frac{N_{1e}}{Q_e} \right) \cdot (1 - e^{-\sigma_1 \cdot z}) + V \cdot (1 - \sigma) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \gamma_1 \cdot r \\
 N_{2e} &= \frac{Q_e}{Q_F} N_{2F} + u_b \cdot A_b \cdot \left(\frac{N_{2F}}{Q_F} - \frac{N_{2e}}{Q_e} \right) \cdot (1 - e^{-\sigma_2 \cdot z}) + V \cdot (1 - \sigma) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \gamma_2 \cdot r \\
 &\bullet \\
 &\bullet \\
 &\bullet \\
 N_{6e} &= \frac{Q_e}{Q_F} N_{6F} + u_b \cdot A_b \cdot \left(\frac{N_{6F}}{Q_F} - \frac{N_{6e}}{Q_e} \right) \cdot (1 - e^{-\sigma_6 \cdot z}) + V \cdot (1 - \sigma) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \gamma_3 \cdot r
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &Q_{eF} \cdot \rho_{gF} \cdot C_{pgF} \cdot (T_F - T_{ref}) - Q_{eo} \cdot \rho_{go} \cdot C_{pgo} \cdot (T_e - T_{ref}) + u_b \cdot \rho_g \cdot A_b \cdot C_{pg} \cdot (T_F - T_e) \cdot \\
 &(1 - e^{-\beta \cdot Z}) + V \cdot (1 - \delta) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \sum_{j=1}^n (-\Delta H_{rj}) \cdot r_j + U \cdot A_w \cdot (T_w - T_e) = 0
 \end{aligned}$$

Região de freeboard

A partir da Equação (198) foi montado um sistema de equações diferenciais ordinárias não lineares cuja solução trará como resultado o perfil de concentração das espécies químicas na região de *freeboard* (dispersão axial).

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_1}{dZ} &= \frac{\bar{\rho}}{\rho_s} \cdot A \cdot \exp(-a \cdot Z) \cdot \gamma_1 \cdot r \\
 \frac{dN_2}{dZ} &= \frac{\bar{\rho}}{\rho_s} \cdot A \cdot \exp(-a \cdot Z) \cdot \gamma_2 \cdot r \\
 &\bullet \\
 &\bullet \\
 &\bullet \\
 \frac{dN_6}{dZ} &= \frac{\bar{\rho}}{\rho_s} \cdot A \cdot \exp(-a \cdot Z) \cdot \gamma_6 \cdot r
 \end{aligned}$$

5.3 - Algoritmo computacional e estrutura do programa

Os sistemas de equações apresentadas no item 5.2 (sistema de equações algébricas não lineares + equação do balanço de energia e sistema de equações diferenciais ordinárias não lineares) foram resolvidos mediante a elaboração de um programa de computador utilizando o pacote computacional MATLAB[®] (Matrix Laboratory), com o seguinte algoritmo básico de resolução:

- I. Estimativa inicial dos fluxos molares das espécies químicas na fase emulsão;
- II. Estimativa inicial da temperatura na fase emulsão;
- III. Resolução do sistema de equações algébricas não lineares;
- IV. Solução da Equação do balanço de energia;
- V. Caso o balanço de energia não tenda a zero, calcular nova temperatura para a fase emulsão, repetindo as etapas III e IV com os novos fluxos molares calculados;
- VI. Caso o balanço de energia tenda a zero, os fluxos molares e a temperatura calculados representarão os fluxos molares e a temperatura da fase emulsão para o estado estacionário do sistema;
- VII. Cálculo dos fluxos molares na fase bolha ;
- VIII. Cálculo dos fluxos molares totais no leito (fase bolha + fase emulsão);
- IX. Resolução do sistema de equações diferenciais homogêneas não lineares (região de *freeboard*), a partir dos resultados obtidos para a região do leito.

O programa desenvolvido possui três arquivos básicos:

- Arquivo *simulador.m*
- Arquivo *sistemaleito.m*
- Arquivo *sistemafreeboard.m*

O arquivo *simulador.m* contém o programa principal. No início do programa são alimentados os dados de entrada relativos aos parâmetros físico-químicos, termodinâmicos, cinéticos, bem como todos os dados relativos as variáveis de operação e constantes de projeto. A seguir são calculados os fatores de compressibilidade, densidades das misturas gasosas, capacidades térmicas, viscosidade e condutibilidade térmica do leito, coeficientes de transporte de massa e energia, e os parâmetros hidrodinâmicos do leito. É conveniente

salientar que todos os parâmetros necessários a modelagem do sistema são calculados pelo programa principal, incluindo-se a viscosidade do leite e a condutibilidade térmica no leite. Não foi usado nenhum resultado de simulação externa ao programa.

O programa principal possui ainda duas sub rotinas, *sistemaleito.m* e *sistemafreeboard.m*, que contêm o sistema de equações algébricas não lineares e o sistema de equações diferenciais de primeira ordem não lineares respectivamente. Estes sistemas devem ser resolvidos para a obtenção dos fluxos molares na região do leite e na região do *freeboard*.

O programa principal faz uso de duas funções MATLAB[®] para a solução desses sistemas de equações: a função *fsolve* para a solução do sistema de equações algébricas não lineares, baseada no algoritmo de *Gauss-Newton*, e a função *ode15s*, que se baseia nas formulas de diferenciação numéricas (NDFs) aplicadas a problemas não *stiff* para a solução do sistema de equações diferenciais.

O anexo C mostra o programa principal. O anexo D mostra as sub rotinas *sistemaleito.m* e *sistemafreeboard.m*.

A Figura 39 mostra em forma de diagrama de bloco a solução computacional implementada.

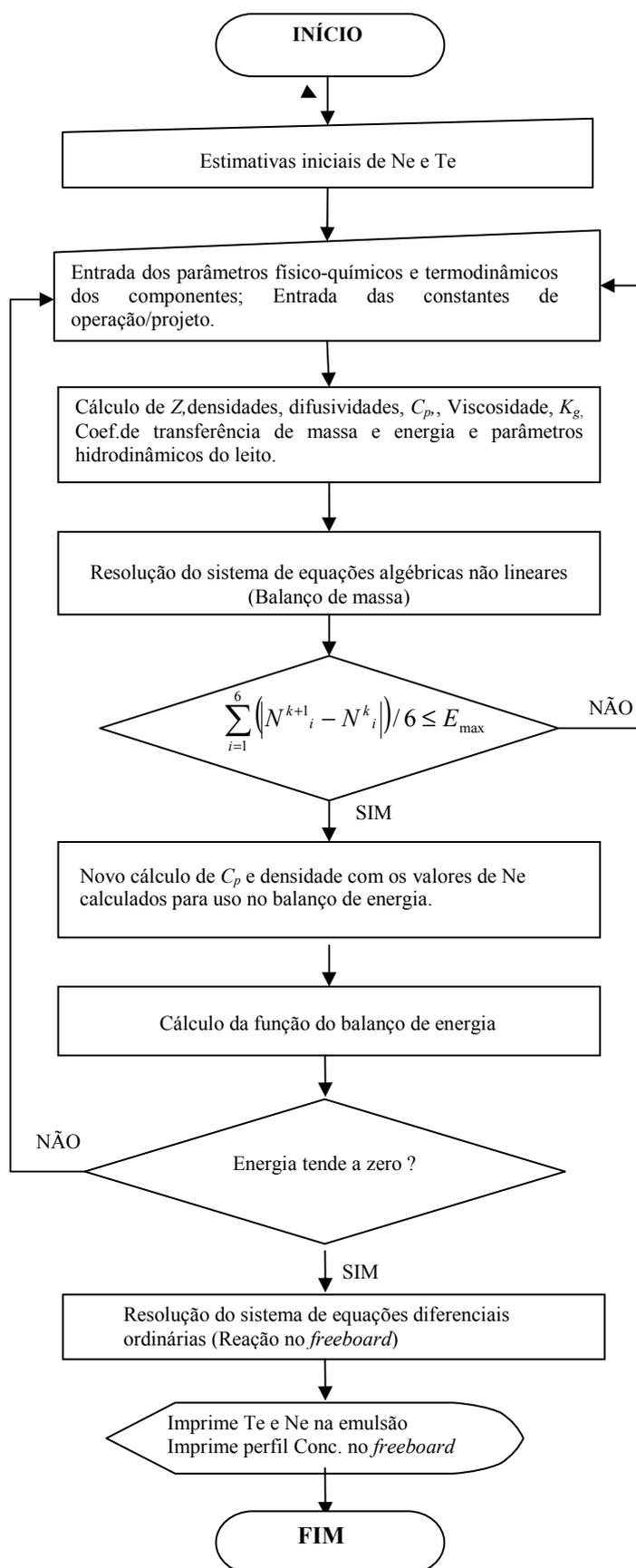


Figura 39: Diagramas de blocos da solução computacional implementada.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 - Introdução

No presente capítulo iremos apresentar os resultados da validação do modelo, os resultados obtidos para o regime estacionário, e a análise paramétrica das variáveis envolvidas, tanto operacionais como de projeto. Iremos efetuar também estudo dos coeficientes de transferência de massa no leito para avaliação dos seus efeitos no desempenho do reator. Apresentaremos também os resultados das simulações para a região de *freeboard*.

As condições operacionais fixadas para o reator de oxicloração em estudo são: temperatura de alimentação igual a 421,48 K (média das três correntes), pressão de alimentação de 627,63 kPa (média das três correntes), temperatura da água de resfriamento de 434 K, temperatura de operação de 511 K, pressão de operação do reator de 372,65 kPa, diâmetro médio da partícula de catalisador de 35 μm e diâmetro do leito de 3,5 m. Por questões de sigilo industrial não apresentaremos os valores de vazão dos reagentes no regime estacionário.

6.2 - Validação e resultados no estado estacionário

A Tabela 4 mostra o resultado da validação, considerando o regime estacionário do reator e as condições operacionais apresentadas na Seção 6.1. A validação foi efetuada mediante a comparação do desvio percentual entre os resultados observados na planta industrial e os obtidos na simulação.

Tabela 4: Validação dos dados (região do leito)

	Modelo	Planta	Desvio (%)
Conv. Eteno (%)	95,54	98,38	2,89%
Conv. HCl (%)	97,55	99,66	2,12%
Temp (K)	483,87	511	5,31%

Observamos um desvio percentual de 2,89% para a conversão do eteno, 2,12% para a conversão do HCl e 5,31% para a temperatura do leito. Os desvios obtidos indicam uma boa concordância entre os dados reais da planta e os obtidos a partir da simulação.

Os resultados apresentados na Tabela 4 foram obtidos considerando-se apenas a ocorrência de reação química na região do leito, ou seja, sem considerarmos o arrasto das partículas para a região do *freeboard*. Na Seção 6.5 serão analisados esses mesmos desvios considerando o sistema completo (leito + *freeboard*). Observa-se que os desvios neste caso serão ainda menores, tendo em vista o sistema se tornar mais realista.

A Tabela 5 mostra os resultados da simulação para os demais parâmetros do reator.

Tabela 5: Resultados da simulação para os parâmetros hidrodinâmicos de termodinâmicos do reator.

Parâmetros do reator de leito fluidizado	Unidade	Valor
Porosidade do leito expandido	adimensional	0,55
Porosidade do leito na mínima fluidização	adimensional	0,49
Altura do leito expandido	m	13,20
Altura do leito na mínima fluidização	m	11,74
Velocidade de mínima fluidização	m/s	$4,52 \cdot 10^{-4}$
Velocidade de ascensão da bolha	m/s	2,44
Diâmetro médio da bolha	m	0,64
Viscosidade dos gases no leito	kg/m.s	$2,08 \cdot 10^{-5}$
Condutividade térmica dos gases no leito	J/m.s.K	$4,16 \cdot 10^{-2}$
Calor específico da mistura na entrada do	J/kgmol.K	$3,38 \cdot 10^4$
Calor específico da mistura na saída do reator	J/kgmol.K	$4,81 \cdot 10^4$
Calor específico da mistura no leito	J/kgmol.K	$4,77 \cdot 10^4$
Densidade dos gases na entrada do reator	kg/m ³	5,61
Densidade dos gases na saída do reator	kg/m ³	3,88
Densidade dos gases no leito do reator	kg/m ³	3,92

6.3 - Análise paramétrica

A Seção 6.3.1 apresenta os resultados das simulações para as variáveis operacionais e de projeto. As variáveis operacionais e de projeto estudadas foram: pressão de operação, temperatura da água de resfriamento, temperatura de alimentação, altura de mínima fluidização, altura do leito expandido, diâmetro das partículas, diâmetro das bolhas, teor de cobre no catalisador, e diâmetro do reator.

6.3.1 - Influência das variáveis operacionais e de projeto

6.3.1.1 - Efeito da variação da pressão de operação na conversão do eteno

O Gráfico 1 mostra o efeito da variação da pressão de operação na taxa de conversão do eteno. Observa-se claramente que a elevação da pressão de operação provoca um aumento da conversão de eteno. Esse efeito ocorre até o valor de 300 kPa, quando então ocorre uma estabilização da conversão. Comportamento semelhante foi também observado por Aljodai et al (2001) e Moreira (2005).

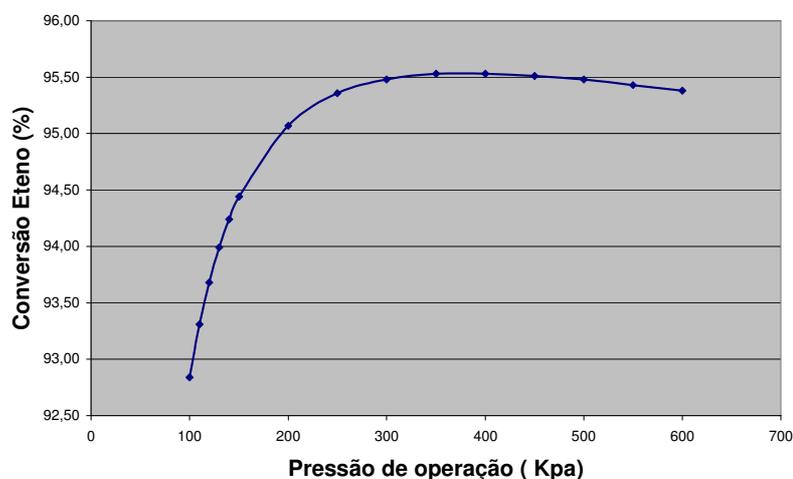


Gráfico 1: Efeito da pressão de operação na conversão de eteno

Um aumento de pressão de 100 kPa para 300 kPa resulta em uma elevação da conversão de 92,84% para 95,53%, ou seja, um aumento de 2,69%.

Dentre os diversos parâmetros envolvidos no reator, a pressão tem a sua maior influência na densidade dos gases. A densidade dos gases é um importante parâmetro para os reatores de leito fluidizado, uma vez que interfere diretamente na velocidade de mínima fluidização e na porosidade do leito na mínima fluidização. A pressão também exerce influência na taxa de reação, uma vez que, por ocorrer em fase gasosa, irá afetar a concentração do eteno. A pressão também afeta o equilíbrio da reação. A reação de oxicloração ocorre com redução de volume, assim, um aumento de pressão irá deslocar o equilíbrio na direção dos produtos, a fim de anular o efeito perturbador.

O aumento da pressão acima de 300 kPa praticamente não afeta a taxa de conversão do eteno. Esse fato se deve, possivelmente, pela formação de multicamadas na superfície do catalisador.

6.3.1.2 - Efeito da variação da temperatura da água de resfriamento na conversão de eteno e na temperatura da emulsão

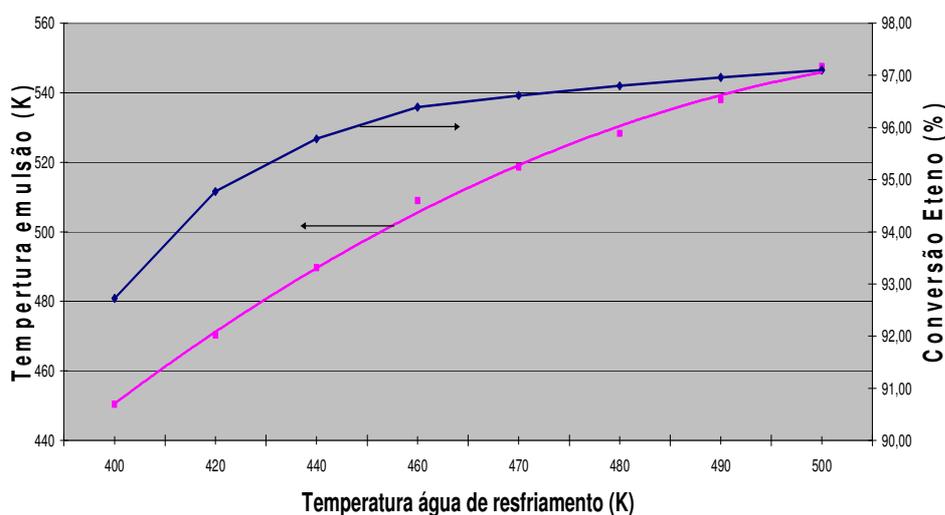


Gráfico 2: Efeito da temperatura da água de resfriamento na conversão do eteno e na temperatura da emulsão.

O Gráfico 2 mostra o efeito da elevação da temperatura da água de resfriamento na conversão do eteno e na temperatura da emulsão. Observa-se que a elevação da temperatura

da água de resfriamento de 100 K provoca um aumento significativo da conversão de 92,72% para 97,10% (4,38%). A variação da temperatura da água de resfriamento tem influência direta no balanço de energia do reator. Quanto mais elevada for essa temperatura menor será o calor trocado com o leito, e conseqüentemente mais elevada será a temperatura do meio reacional, contribuindo para um aumento da taxa de reação. O Gráfico 2 apresenta também a temperatura da emulsão em função da temperatura da água de resfriamento. Observa-se que a elevação da temperatura da água de resfriamento provoca uma elevação significativa da temperatura da emulsão, com um comportamento praticamente linear ($R^2 = 0,9972$).

6.3.1.3 - Efeito da variação da temperatura de alimentação na conversão do eteno

O Gráfico 3 mostra o efeito da temperatura dos gases de alimentação na taxa de conversão do eteno. Semelhantemente ao que ocorre com o aumento da temperatura da água de resfriamento, a temperatura da emulsão também é afetada pela variação da temperatura na alimentação. Desta forma, uma elevação da temperatura na alimentação irá provocar um aumento da temperatura na emulsão o que por sua vez provoca uma elevação da taxa de reação. Contudo, esse efeito se mostrou muito pouco significativo como pode ser observado no Gráfico 3.

A elevação da conversão, mesmo que em pequena extensão, se deve a elevação dos coeficientes de transferência de massa no leito pela elevação da temperatura da emulsão.

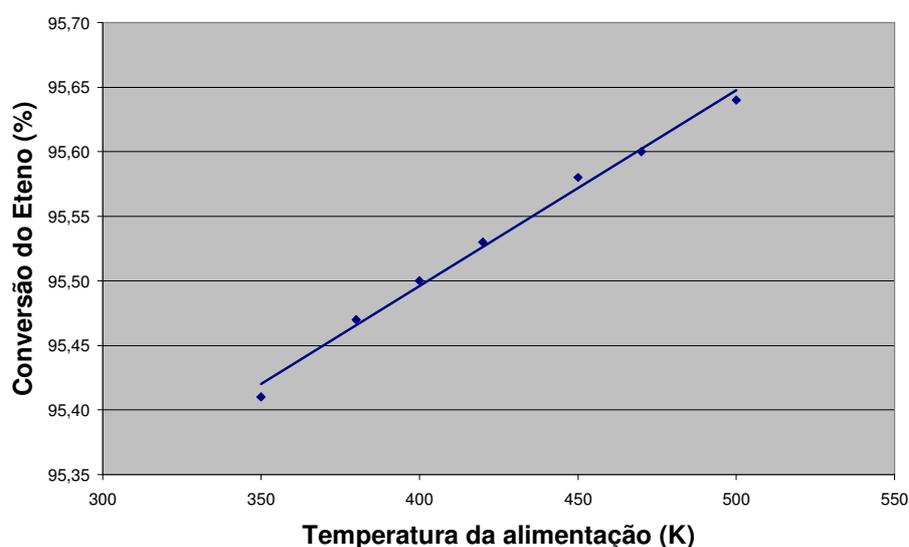


Gráfico 3: Efeito da temperatura de alimentação na conversão do eteno

6.3.1.4 - Efeito da variação da altura de mínima fluidização e da altura do leito expandido na conversão do eteno.

A altura de mínima fluidização foi variada de 2 a 13 metros mantendo-se constante a velocidade superficial dos gases (u_0) e o diâmetro do reator. A elevação da altura de mínima fluidização irá proporcionar um aumento do tempo de residência no leito elevando a taxa de conversão do eteno, como mostra o Gráfico 4. O aumento da altura de mínima fluidização pode ser conseguido com um aumento no volume de catalisador ou uma redução do diâmetro do reator.

O efeito do aumento da altura de mínima fluidização é bastante significativo até uma altura de aproximadamente 8 m. Acima dessa altura passa a não ser economicamente viável um aumento no volume de catalisador para elevação da conversão.

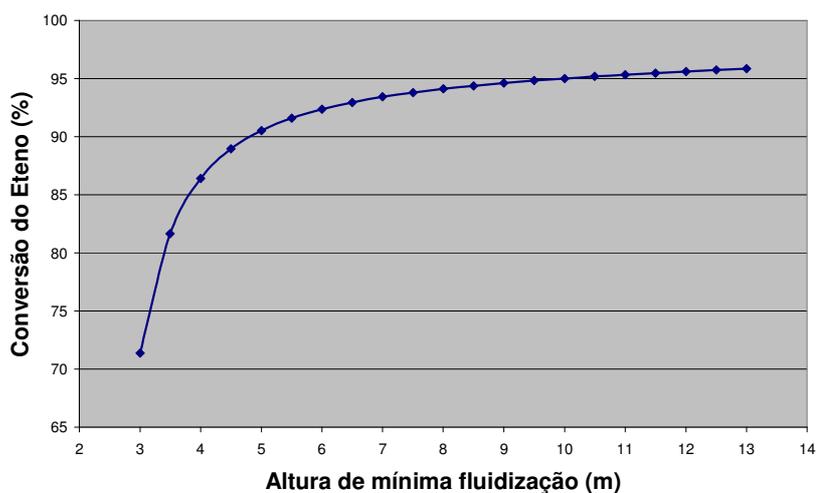


Gráfico 4: Efeito da variação da altura de mínima fluidização na conversão do eteno

O Gráfico 5 mostra o efeito da variação do leito expandido na taxa de conversão do eteno. Tendo em vista a altura do leito expandido ser função direta da altura de mínima fluidização, os mesmos efeitos observados para o aumento da altura de mínima fluidização também ocorrerão com o aumento da altura do leito expandido. Observa-se com isso comportamento gráfico bastante semelhante.

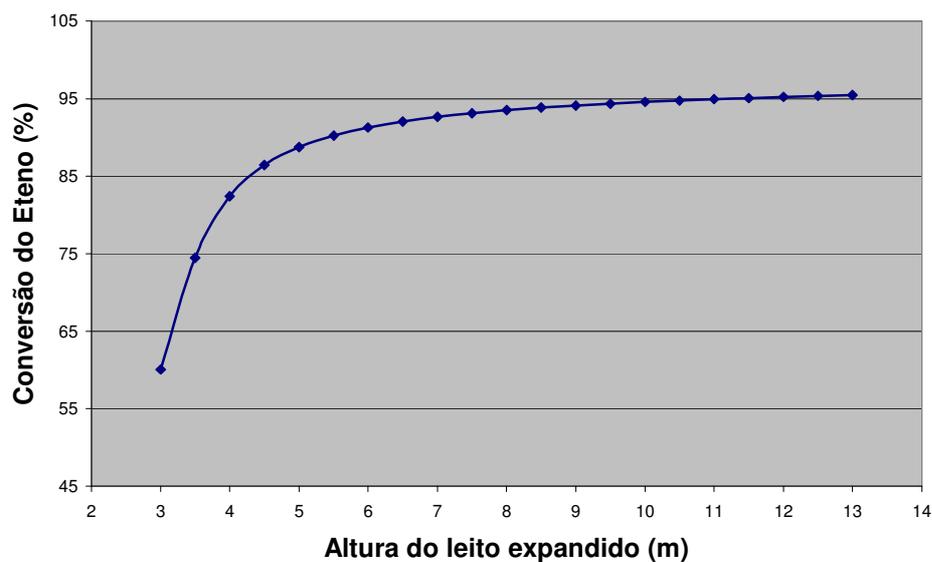


Gráfico 5: Efeito da variação da altura do leito expandido na conversão do eteno

6.3.1.5 - Efeito da variação do diâmetro das partículas na conversão do eteno

O efeito da variação do diâmetro das partículas de catalisador na conversão do reator é apresentado no Gráfico 6. Observa-se um aumento significativo da taxa de conversão do eteno com o aumento do diâmetro das partículas de catalisador.

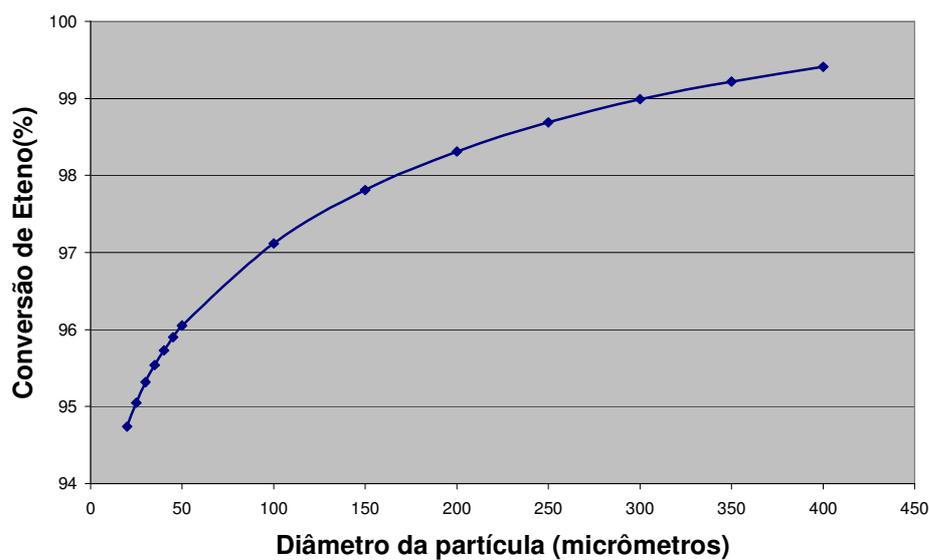


Gráfico 6: Efeito do diâmetro das partículas na conversão do eteno

O diâmetro das partículas de catalisador tem influência no tamanho médio das bolhas, uma vez que interfere na velocidade de mínima fluidização. Quanto maior for o diâmetro das partículas, menor será o tamanho médio das bolhas. Com essa redução maior será a taxa de transferência interfacial de massa bolha/emulsão por unidade de volume da bolha, elevando a taxa de conversão do eteno.

O aumento do diâmetro das partículas também irá propiciar uma redução do tempo de residência no leito, ocasionado pela redução da altura do leito expandido. Esse efeito contrário parece ser compensado com vantagem pela redução do tamanho da bolha, ou seja, pelo efeito do aumento da transferência de massa no sistema.

A Tabela 6 mostra as inter-relações entre o diâmetro da partícula, o diâmetro da bolha e a altura do leito expandido e na mínima fluidização.

Tabela 6: Inter-relações entre o diâmetro das partículas, o diâmetro da bolha, a altura do leito expandido e na mínima fluidização.

Diam.Partícula (μm)	Diâmetro Bolha (m)	Z (m)	Z_{mf} (m)
20	0,66	13,8	12,3
30	0,65	13,3	11,8
40	0,64	13,0	11,6
50	0,63	12,8	11,4
80	0,62	12,3	11,0
100	0,61	12,2	10,8
140	0,60	11,9	10,6
180	0,59	11,7	10,4
220	0,58	11,5	10,3
250	0,58	11,4	10,2
300	0,57	11,3	10,1
350	0,55	11,2	10,0
400	0,54	11,1	10,0

6.3.1.6 - Efeito da variação do diâmetro das bolhas na conversão do eteno

Conforme descrito na Seção 6.3.1.5, quanto maior for o diâmetro das bolhas que ascendem no leito, menor será a taxa de transferência de massa bolha/emulsão, conseqüentemente menor será a taxa de conversão do eteno. O Gráfico 7 mostra esse efeito. Para uma bolha de 0,4 m de diâmetro, um aumento de 50% no seu diâmetro irá resultar em uma redução da conversão do eteno de 97,3% para 95,86%.

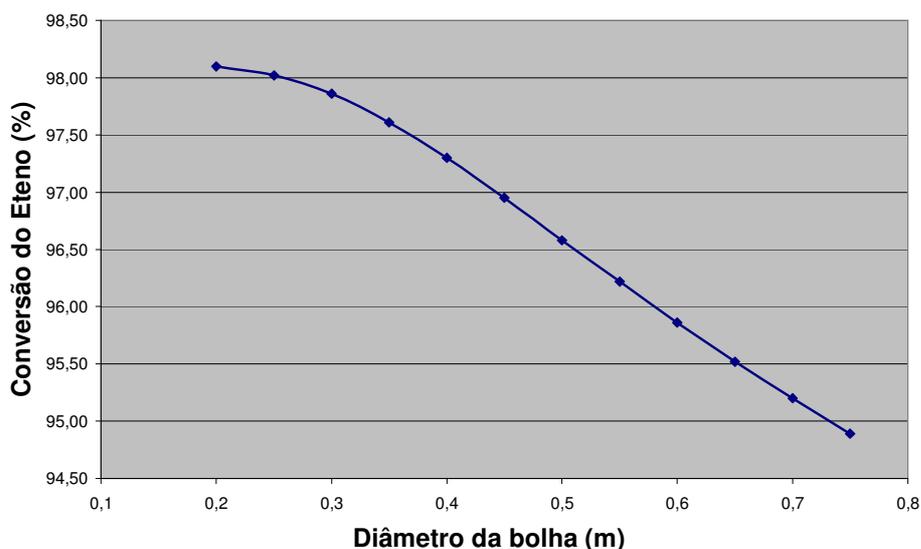


Gráfico 7: Efeito do tamanho na bolha na conversão do eteno

Desta forma, torna-se muito importante, na fase de projeto do reator, o projeto de distribuidores capazes de produzir bolhas pequenas. Além disso o reator deve operar a uma velocidade superficial dos gases suficientemente baixas a fim de gerarem bolhas de pequeno diâmetro médio.

Além de afetarem a conversão, reatores que operam com grandes diâmetros de bolhas correm grande risco da formação de *slugs*, causados principalmente pela coalescência de bolhas grandes. Os *slugs* irão prejudicar significativamente a fluidização geral do leito e o desempenho global do reator.

6.3.1.7 - Efeito da variação do teor de cobre no catalisador

O agente ativo no processo de oxicloração catalítica do eteno é o cobre presente no catalisador. Segundo o mecanismo atualmente aceito o cobre funciona como agente de cloração, reagindo com o *HCl* presente no meio reacional. O cobre presente no sítio ativo do catalisador sofre inicialmente redução do cobre(II) para cobre(I), e posteriormente oxidação a cloreto cúprico novamente (Wachi e Asai, 1994), se regenerando.

O Gráfico 8 mostra o efeito da variação da concentração de cobre na conversão do eteno. Como era de se esperar a conversão do eteno aumenta com o aumento do teor de cobre

no catalisador. Esse aumento é mais significativo até uma concentração em torno de 6%. A partir desse valor observa-se pequenos aumentos de conversão.

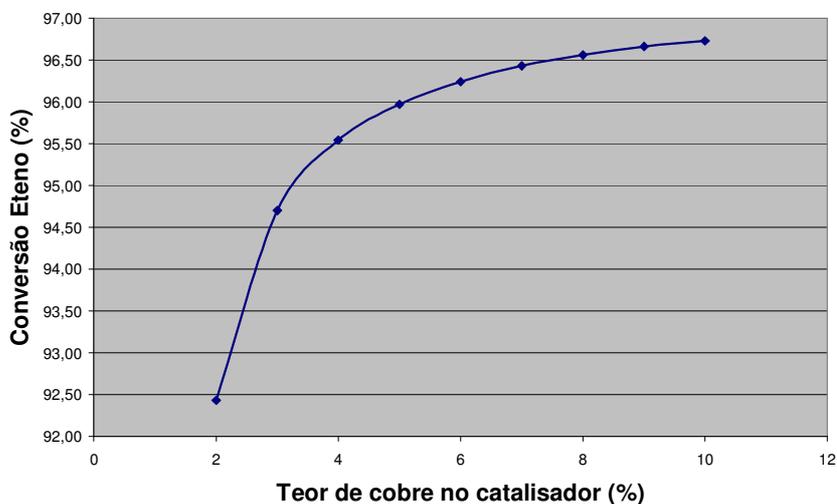


Gráfico 8: Efeito do teor de cobre no catalisador na conversão do eteno

6.3.1.8 - Efeito do diâmetro do reator na taxa de conversão do eteno

O efeito da variação do diâmetro do reator foi analisado mantendo-se a massa de catalisador, a área do distribuidor e a velocidade superficial dos gases constantes. O Gráfico 9 mostra esse efeito. O diâmetro do reator foi variado de 3 m a 6 m.

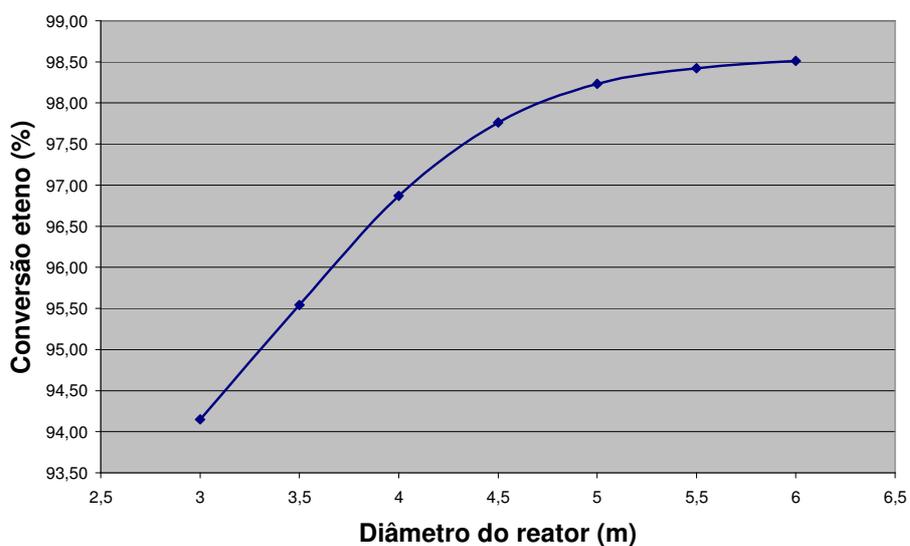


Gráfico 9: Efeito da variação do diâmetro do reator na conversão de eteno

Observa-se que uma variação de 3 m para 4,5 m de diâmetro provoca um aumento de conversão de 94,15% para 97,76% (3,61%). A partir desse valor um aumento do diâmetro do reator provoca elevação bem menos significativa da conversão.

O aumento do diâmetro do reator provoca uma redução do diâmetro efetivo das bolhas, favorecendo a difusão das espécies químicas na interface bolha/emulsão, provocando elevação da conversão do eteno.

Em sentido oposto, o aumento do diâmetro do reator também provoca redução da altura do leito expandido, resultando na redução do tempo de residência, o que deveria provocar uma diminuição da conversão no reator. Contudo, os efeitos dos fenômenos difusivos prevalecem sobre o efeito da redução do tempo de residência. A Tabela 7 mostra as inter-relações entre o diâmetro do reator, a altura do leito expandido, a altura de mínima fluidização e o diâmetro da bolha.

Tabela 7: Efeito da variação do diâmetro do reator na altura do leito expandido, altura de mínima fluidização e diâmetro da bolha.

Diâmetro do reator	Z (m)	Z_{mf} (m)	Diâmetro da bolha (m)
3,0	20,59	17,62	0,83
3,5	13,50	11,74	0,64
4,0	9,28	8,48	0,48
4,5	6,93	6,45	0,35
5,0	5,39	5,09	0,26
5,5	4,33	4,12	0,20
6,0	3,56	3,42	0,15

6.4 - Estudo da influência dos coeficientes de transferência de massa no desempenho do reator

A presente Seção faz um estudo dos coeficientes de transferência de massa das espécies químicas envolvidas no desempenho do reator. Efetuou-se diversas simulações considerando a ausência de transferência de massa no leito para cada um dos componentes, observando-se a sua influência na taxa de conversão do eteno. A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 8: Efeito dos coeficientes de transferência de massa no desempenho do reator

Coeficientes de Transf. de Massa	Conversão do eteno (%)
a) $(K_{be})_i \neq 0$	95,54
b) $(K_{be})_i = 0$	89,84
c) $(K_{be})_{C_2H_4} = 0$	89,54
d) $(K_{be})_{O_2} = 0$	95,54
e) $(K_{be})_{HCl} = 0$	95,54
f) $(K_{be})_{C_2H_4, O_2, HCl} \neq 0$	95,48
g) $(K_{be})_{CH_2CH_2Cl_2, H_2O} \neq 0$	89,52
h) $(K_{be})_{N_2} = 0$	95,47

- a) Os coeficientes de transferência de massa de todos os componentes (C_2H_4 , O_2 , HCl , $CH_2CH_2Cl_2$, H_2O e N_2) foram considerados diferente de zero ($(K_{be})_i \neq 0$), o que representa o comportamento normal do sistema. Nesse caso obteve-se o valor de 95,54% de conversão do eteno (valor de operação para o regime estacionário).
- b) Os coeficientes de transferência de massa para todos os componentes foram considerados iguais a zero ($(K_{be})_i = 0$). Neste caso, em que não há fenômenos difusionais no leito, a conversão caiu para 89,84%, evidenciando a grande influência dos fenômenos de transferência de massa no desempenho do reator.
- c) Apenas o coeficiente de transferência de massa do eteno foi considerado zero ($(K_{be})_{C_2H_4} = 0$). Com isso a taxa de conversão caiu para 89,54%, o que mostra um efeito pronunciado da transferência de massa devido ao eteno. Isso se deve ao fato de que a equação cinética da velocidade para a reação de oxicloração é função direta da concentração de eteno, conforme demonstrado pela Equação (149). Desta forma, não há transferência de moléculas da fase bolha para a fase emulsão, o que reduz a concentração de eteno na superfície do catalisador. É conveniente salientar que para o caso da reação de oxicloração com partículas de catalisadores de pequeno diâmetro, a etapa limitante é a reação química na superfície do catalisador e não a difusão através dos poros catalíticos (Wachi e Asai, 1994). Caso a difusividade fosse a etapa limitante o valor da conversão para o presente caso seria ainda menor.

d,e) Observou-se que a difusão do oxigênio e do ácido clorídrico não afetam a conversão da reação ($(K_{be})_{O_2} = 0$ e $(K_{be})_{HCl} = 0$), o que demonstra efeito pouco significativo no processo. Isso se deve mais uma vez ao fato de a taxa de reação não ser função direta da concentração desses componentes.

f,g) Inicialmente os coeficientes de transferência de massa dos reagentes (C_2H_4 , O_2 , HCl) foram considerados diferentes de zero, enquanto que os coeficientes de transferência de massa dos produtos foram considerados iguais a zero, ou seja, permitiu-se apenas a difusão dos reagentes. Neste caso observou-se um discreto decréscimo da taxa de conversão. Posteriormente os coeficientes de transferência de massa dos reagentes (C_2H_4 , O_2 , HCl) foram considerados iguais a zero, permitindo-se apenas a difusão dos produtos ($CH_2CH_2Cl_2$, H_2O). Observou-se neste caso um decréscimo significativo da taxa de conversão da reação. Desta forma conclui-se que o efeito da transferência de massa da fase bolha para a fase emulsão é bem mais pronunciado que o efeito da transferência de massa da fase emulsão para a fase bolha, ou seja, a transferência de massa da fase bolha para a fase emulsão exerce papel mais importante no processo de oxicloração em reatores de leito fluidizado do que a transferência de massa da fase emulsão para a fase bolha.

h) Finalmente consideramos como zero o coeficiente de transferência de massa do nitrogênio ($(K_{be})_{N_2} = 0$), permitindo a difusão de todos os demais componentes. Observou-se um discreto decréscimo da taxa de conversão do eteno com relação a letra *a*). Isso se deve provavelmente ao efeito da redução da pressão parcial do eteno na fase emulsão (diluição) pelo nitrogênio não difundido para a fase bolha.

O Gráfico 9 mostra os efeitos dos coeficientes de transferência de massa para os casos *a*), *b*), *c*), *d*), e *e*). O Gráfico 10 mostra os efeitos dos coeficientes de transferência de massa para os casos *f*) e *g*). O Gráfico 11 mostra o efeito da diluição provocada pelo nitrogênio na ausência de difusão para este elemento. Observa-se que com a elevação da temperatura esses efeitos se tornam menos pronunciados

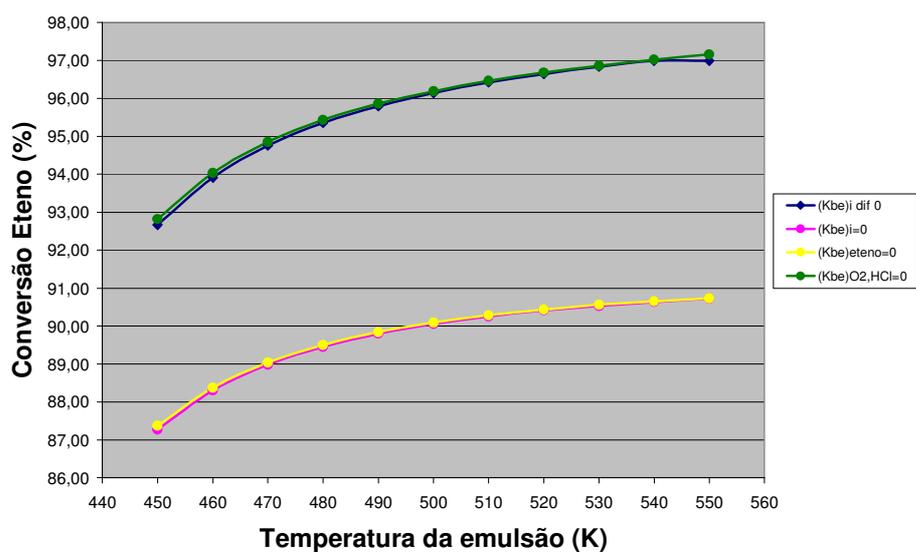


Gráfico 10: Efeito dos coeficientes de transferência de massa das espécies químicas. Casos a), b), c), d), e).

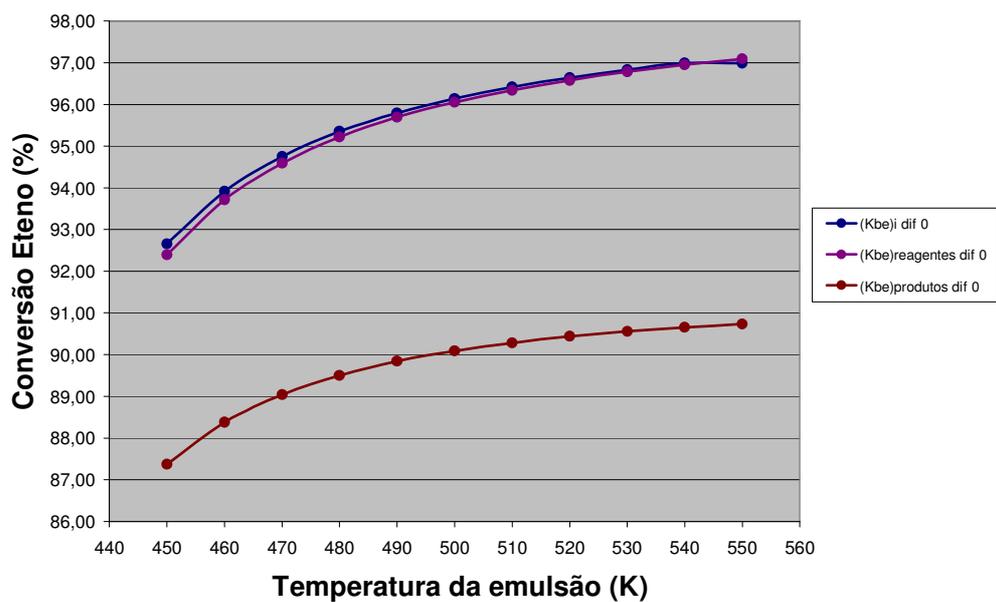


Gráfico 11: Efeito dos coeficientes de transferência de massa das espécies químicas. Casos f) e g).

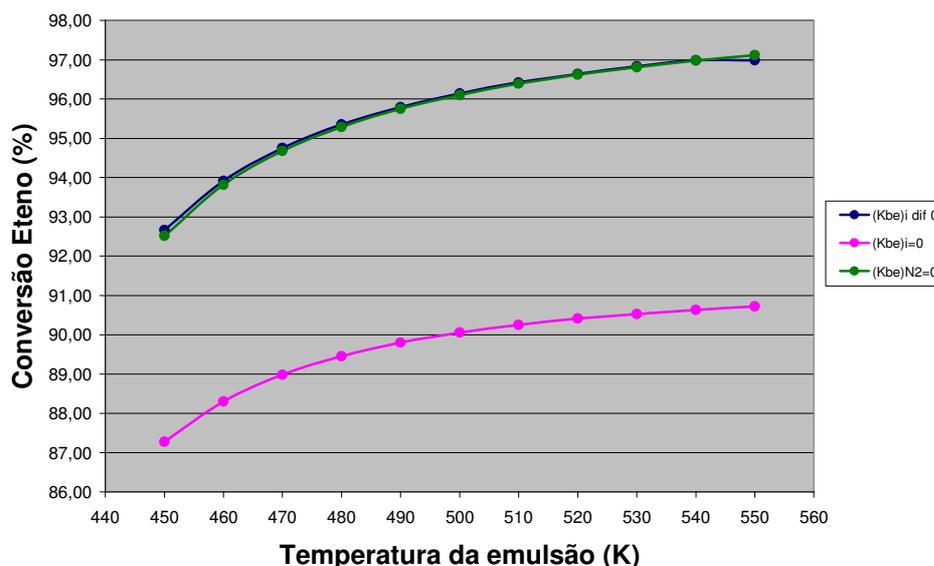


Gráfico 12: Efeito dos coeficientes de transferência de massa das espécies químicas. Caso *h*).

6.5 - Resultados para a região de *freeboard*

A região de *freeboard* de um reator de leito fluidizado, ou seja, o espaço acima da região do leito onde ocorre o arrasto de partículas sólidas de catalisador é uma região onde ocorre reação química adicional, contribuindo para o rendimento final da reação iniciada no leito. A grande maioria dos trabalhos de modelagem envolvendo esse tipo de reator desprezam a reação adicional que ocorre no *freeboard*, considerando que não há o arrasto de partículas no reator. A maioria dos trabalhos envolvendo *freeboard* encontrados na literatura se relacionam ao estudo puramente hidrodinâmico dessa região, ou aplicados a reatores de leito fluidizado para combustão.

O arrasto de partículas para o *freeboard* é função de diversos fatores como o tamanho das partículas, o tamanho e a frequência das bolhas que se rompem na superfície do leito, além é claro da velocidade superficial dos gases, dentre outros. Desta forma torna-se necessário uma análise mais aprofundada dessa região para avaliação da sua contribuição no rendimento final do processo, mesmo em reatores que operam em condições de operação menos severas. Esse fato torna-se ainda mais significativo quando trabalhamos com plantas industriais reais que operam com elevadas vazões de produção.

Na presente Seção iremos analisar a região de *freeboard* do reator para avaliação da sua importância no rendimento final do processo.

6.5.1 - Resultados para o estado estacionário

A Tabela 9 mostra os resultados da simulação na região do leito, na região de *freeboard* e no processo global (Leito + *freeboard*), bem como os desvios em relação aos valores reais da planta.

Tabela 9: Resultados da simulação na região do leito, na região de *freeboard* e no processo global

	Leito	<i>Freeboard</i>	Leito + <i>Freeboard</i>	Planta	Desvio(%)
Conv. Eteno (%)	95,54	2,33	97,88	98,38	0,51
Conv. HCl (%)	97,55	2,45	99,99	99,66	0,33
Temp (K)	483,87	483,87	483,87	511	5,31

Observa-se um desvio de 0,51% para a conversão do eteno e de 0,33% para a conversão do *HCl*. Tais resultados apresentam uma excelente concordância com os dados reais da planta.

Observa-se também que a região do leito é responsável por 95,54% da conversão do eteno, enquanto que a região de *freeboard* contribui com 2,33% da conversão final. Para o *HCl* temos que 97,55% de conversão se deve a região do leito e 2,45% a região de *freeboard*.

O Gráfico 13 mostra o efeito do *freeboard* na conversão global do eteno em função da temperatura da emulsão. Observa-se claramente uma maior conversão considerando-se a participação do *freeboard* no processo.

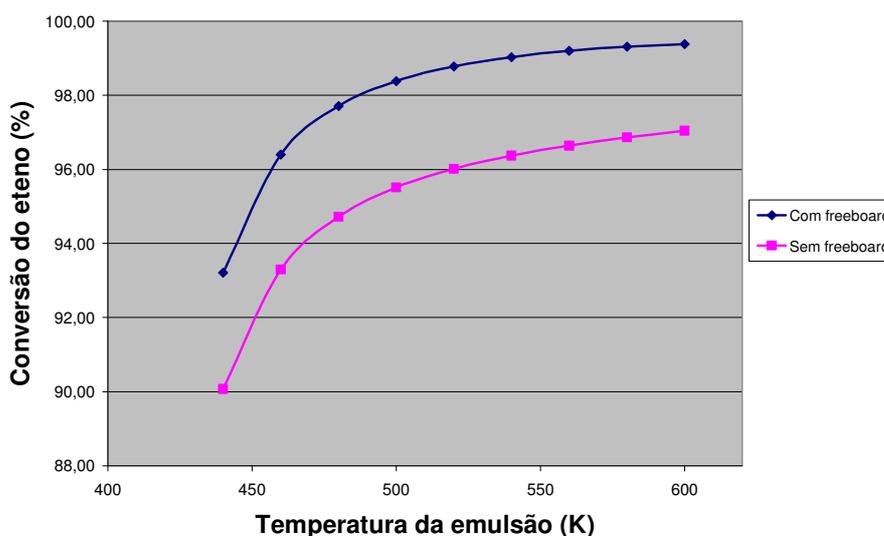


Gráfico 13: Conversão de eteno versus temperatura da emulsão com e sem *freeboard*

O Gráfico 14 mostra a conversão de eteno em função da altura do *freeboard* em função da altura do reator. Observa-se que a conversão ocorre, para as condições de operação, até uma altura de $Z = 14,03$ m, ou seja, até uma altura de 0,83 m acima do leito expandido. A partir dessa altura cessa a reação tendo em vista o consumo total do *HCl* presente.

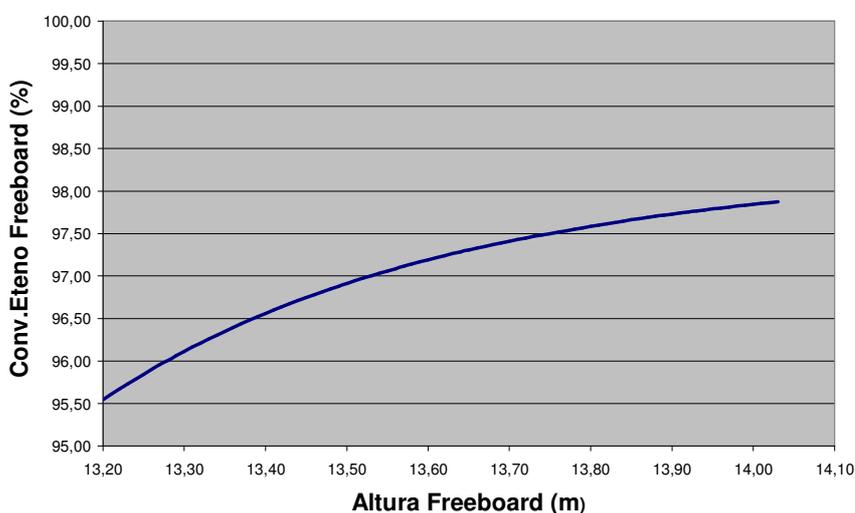


Gráfico 14: Conversão do eteno na região de *freeboard* em função da altura

Os Gráficos 15 e 16 mostram respectivamente a conversão de *HCl* e de oxigênio na região de *freeboard*.

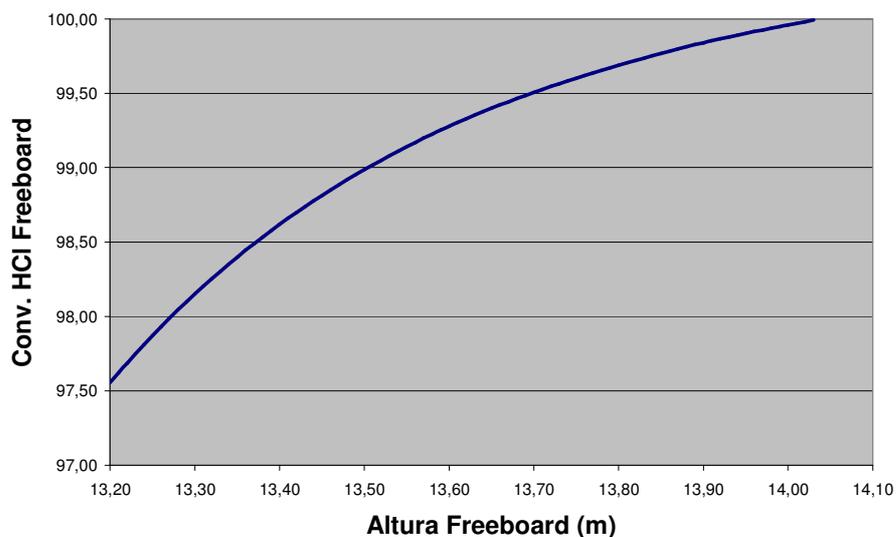


Gráfico 15: Conversão de HCl na região de *freeboard* em função da altura

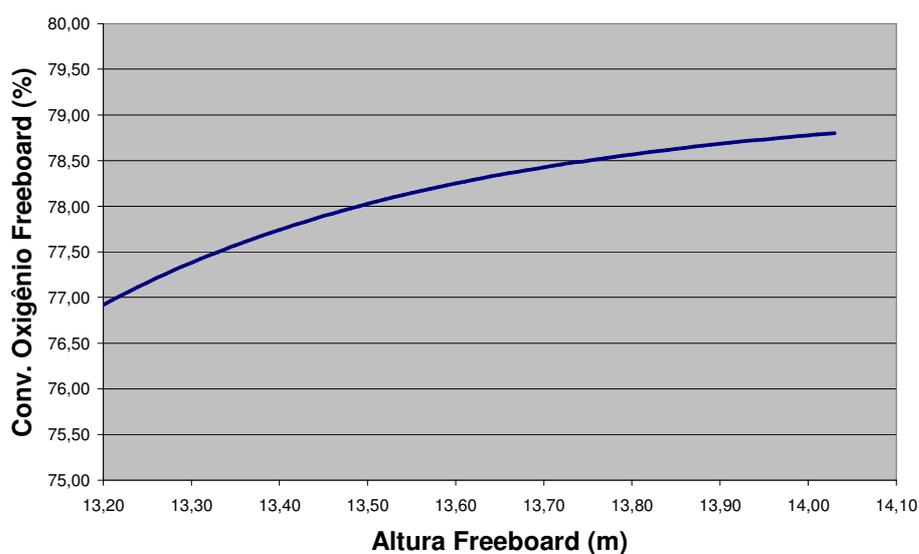


Gráfico 16: Conversão de oxigênio na região de *freeboard* em função da altura

Observa-se no Gráfico 15 o consumo total de HCl em uma altura de aproximadamente 14,03m. O Gráfico 16 mostra a conversão do oxigênio. Nota-se o oxigênio em excesso utilizado no processo.

Conforme apresentando na Seção 3.7.5, a densidade do catalisador cai exponencialmente na região de *freeboard* de acordo com a Equação (128). O Gráfico 17 mostra o grau de conversão do eteno pontualmente ao longo da altura do *freeboard*. Nota-se

claramente a queda do grau de conversão (extensão da reação) a medida que avançamos na direção axial no *freeboard*, devido ao efeito do decréscimo da densidade do catalisador.

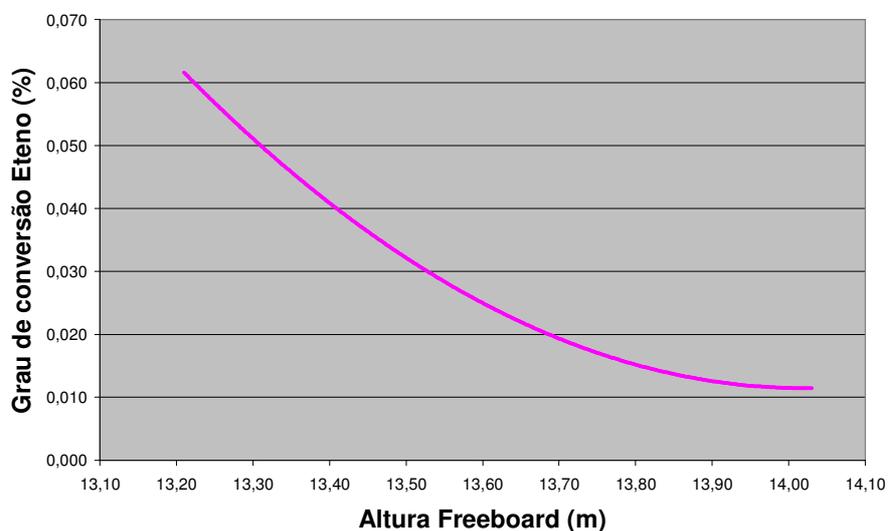


Gráfico 17: Grau de conversão do eteno em função da altura do *freeboard*

6.5.2 - Influência das variáveis operacionais e de projeto

Na presente Seção iremos analisar a influência das seguintes variáveis operacionais e de projeto: temperatura da água de resfriamento, diâmetro das partículas, diâmetro do reator e teor de cobre no catalisador.

6.5.2.1 - Efeito da temperatura da água de resfriamento na taxa de conversão do eteno

O Gráfico 18 apresenta a variação da conversão de eteno em função da temperatura da água de resfriamento com e sem reação no *freeboard*. Observa-se claramente um comportamento bem semelhante entre as curvas.

A elevação da conversão se dá devido aos mesmos efeitos observados na Seção 6.3.1.2. Observa-se também uma conversão mais elevada quando é considerada a participação da região de *freeboard* no processo.

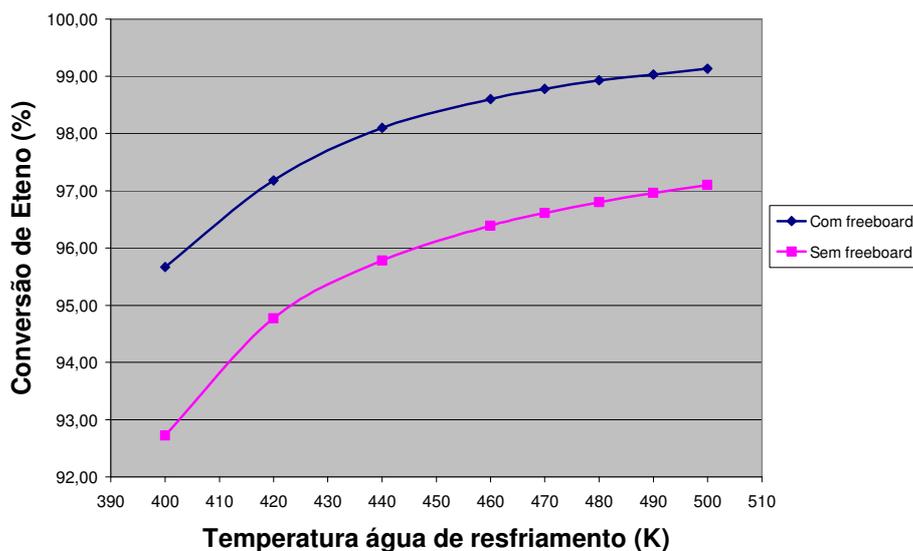


Gráfico 18: Efeito da temperatura da água de resfriamento na conversão do eteno com e sem reação no *freeboard*.

6.5.2.2 - Efeito do diâmetro das partículas na conversão do eteno

O Gráfico 19 mostra a influência do diâmetro das partículas na taxa de conversão do eteno, com e sem *freeboard*. Observa-se que a diferença da conversão vai diminuindo à medida que o diâmetro das partículas aumenta. Este comportamento se deve ao fato de que quanto maior for o diâmetro das partículas, menor será a taxa de arrasto para a região de *freeboard*. Além disso, partículas de maior dimensão também irão provocar uma taxa de decaimento mais elevada.

A conversão nesse caso sofre influência de duas variáveis principais, que concorrem entre si de forma contrária: o diâmetro médio das partículas, que conforme comentado na Seção 6.3.1.5, atua no sentido de elevar a taxa de conversão do eteno; e o efeito do arrasto, que diminui à medida que o diâmetro das partículas aumenta. Este último efeito prevalece sobre o primeiro e torna-se cada vez mais intenso à medida que o tamanho das partículas aumenta. Desta forma, os gráficos tendem a se encontrar à medida que elevamos o tamanho médio das partículas de catalisador, reduzindo o efeito do *freeboard* no processo global.

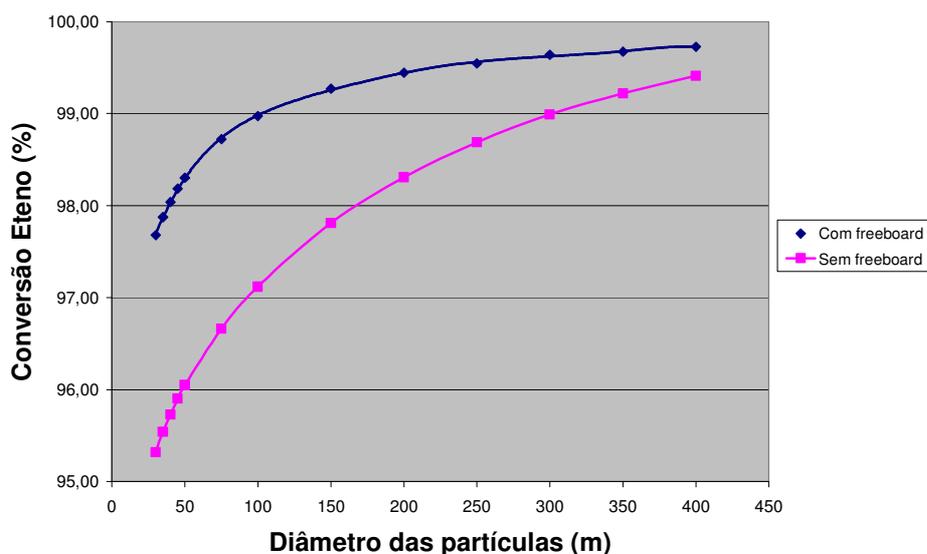


Gráfico 19: Efeito do diâmetro das partículas na conversão do eteno com e sem freeboard

6.5.2.3 - Efeito do diâmetro do reator na conversão do eteno

O Gráfico 20 mostra a conversão do eteno em função do diâmetro do reator considerando reação no *freeboard* e apenas no leito.

Observa-se para caso do *freeboard* + leito que o aumento do diâmetro tem efeito bem menos significativo na conversão do eteno em relação a região do leito. Uma elevação do diâmetro do reator de 3 m para 6 m (100% de aumento) resulta para região do leito em uma elevação da conversão de 94,15% para 98,51% (4,36%). Já para o caso *freeboard* + leito, essa mesma variação do diâmetro resulta em uma elevação de 97,49% a 98,52, ou seja de apenas 1,03% .

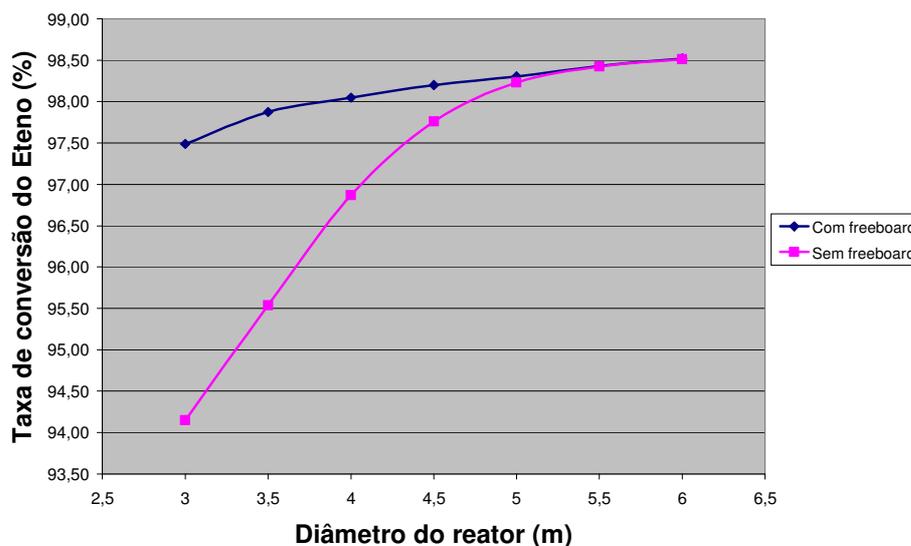


Gráfico 20: Efeito do diâmetro do reator na conversão do eteno com e sem *freeboard*

Observa-se também que a partir de 5 m, praticamente não há diferença entre a conversão na região do leito e a conversão na região leito + *freeboard*, ou seja, a conversão no *freeboard* é praticamente inexistente. Vários fatores contribuem para esse resultado. A taxa de reação no *freeboard* depende essencialmente da densidade de sólidos presentes nessa região e da taxa de decaimento desses sólidos.

Diâmetros grandes propiciam a formação de bolhas pequenas que possuem não só um volume menor de sólidos no seu interior, mas regiões de esteira menores. Com isso lançam volumes bem menores de sólidos no *freeboard*. A Tabela 7 mostra que para um diâmetro de 6 m, o diâmetro das bolhas é de 0,15 m, ou seja 76,56% menores que as bolhas formadas na operação normal do reator (3,5 m).

Além disso diâmetros maiores resultam em menor velocidade superficial do gás, diminuindo o arrasto das partículas para o *freeboard*. Finalmente, menores velocidades superficiais elevam a taxa de decaimento dos sólidos, o que também contribui para redução da extensão da reação no *freeboard*.

6.5.2.4 - Efeito do teor de cobre no catalisador na conversão do eteno

Semelhantemente a análise realizada na Seção 6.3.1.7, simulamos a variação do teor de cobre presente no catalisador frente a conversão do eteno. O Gráfico 21 mostra esse efeito.

Como era de se esperar observa-se que a conversão de eteno considerando reação na região de *freeboard* resulta em uma taxa de conversão sempre mais elevada. Nota-se também um comportamento bem semelhante entre as duas curvas.

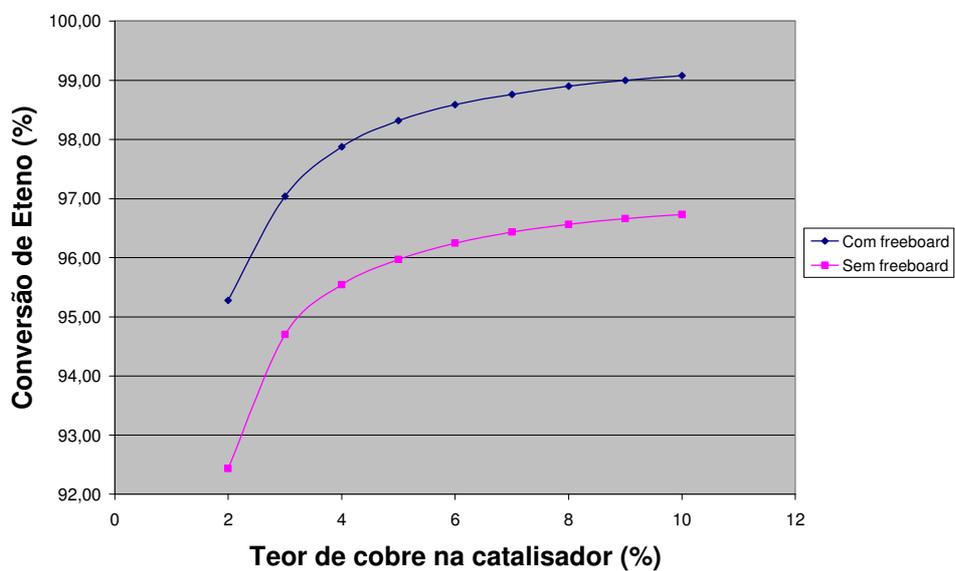


Gráfico 21: Efeito do teor de cobre no catalisador na conversão do eteno

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo fenomenológico para o reator de oxicloração em leito fluidizado para a produção do 1,2-dicloroetano em regime estacionário, a partir das equações do balanço de massa e energia apresentadas nas Seções 4.1.4 e 4.1.5, e das equações fluidodinâmicas e de transferência apresentadas na Tabela 3 da Seção 4.1.3.

Os resultados obtidos indicam que o modelo representa de forma adequada o reator industrial estudado, tendo em vista os baixos valores dos desvios percentuais obtidos, de 2,89% em relação a conversão e 5,31% em relação a temperatura, considerando-se apenas a região do leito (Tabela 4). Considerando-se a região do leito + *freeboard* a comparação entre os valores reais da planta e os obtidos a partir do modelo proposto se mostram ainda menores: 0,51% em relação a conversão.

Os resultados obtidos também indicam que as hipóteses simplificadoras adotadas foram adequadamente aplicadas tendo em vista que, apesar de tornar o sistema mais simples, não influenciaram nos resultados obtidos, permitindo que o modelo continuasse a representar adequadamente o comportamento do sistema. Dentre essas hipóteses destacamos a consideração do leito como sendo pseudo-homogêneo, comportamento ideal para o gás, inexistência de sólidos no interior das bolhas, resistência a transferência de massa e calor entre a partícula de catalisador e a fase emulsão desprezível, e reação na fase nuvem desprezível tendo em vista sua pequena espessura.

A metodologia proposta por Chung et al (1984, 1988) se mostrou adequada para a estimativa da viscosidade e da condutibilidade térmica do leito em reatores de leito fluidizado que operam a baixas pressões, não incorporando desvios significativos aos resultados obtidos.

A cinética da reação proposta por Wachi e Asai (1994) e apresentada na Seção 3.8, se mostrou adequada para representar a reação de oxicloração, tendo em vista os bons resultados obtidos no modelo.

As reações secundárias que ocorrem no processo de oxicloração são todas de pequena extensão, tendo em vista que, a consideração da ocorrência apenas da reação principal em nosso modelo não afetou significativamente os resultados obtidos.

A análise paramétrica das variáveis operacionais e de projeto indica que o processo é bastante sensível a pressão de operação, temperatura da água de resfriamento, altura de mínima fluidização, variação do diâmetro das partículas, variação do diâmetro das bolhas e variação do diâmetro do reator. A elevação desses parâmetros provoca uma elevação da conversão de eteno no reator, a exceção do diâmetro das bolhas que provoca redução na taxa de conversão a medida que aumentamos este diâmetro. A temperatura de alimentação exerce efeito muito pouco significativo no desempenho do reator.

O tempo de residência exerce papel importante na taxa de conversão do eteno, uma vez que a variação da altura de mínima fluidização, provocando significativa elevação na taxa de conversão.

A análise da variação do diâmetro do reator aponta que os fenômenos difusivos exercem um papel mais importante do que o tempo de residência na conversão do reator. O aumento do diâmetro do reator provoca sensível redução da altura do leito expandido (Tabela 7). Contudo ao invés de observarmos uma redução na conversão, foi verificado um aumento significativo da conversão do eteno com a variação do diâmetro de 3 a 6 metros, tendo em vista uma maior difusão das espécies na interface bolha/emulsão ocasionada pela redução do diâmetro das bolhas.

A variação do teor de cobre no catalisador não provoca efeito significativo no desempenho do reator a partir de uma concentração de cobre em torno de 5%. Uma elevação bastante acentuada na conversão foi observada na faixa entre 2% a 5% de teor de cobre.

O tamanho das bolhas exerce um efeito bastante significativo no desempenho do reator, causando redução na conversão com a elevação do seu tamanho (Gráfico 7).

O projeto do distribuidor se mostra uma importante etapa do projeto dos reatores de leito fluidizado tendo em vista sua influência direta no tamanho das bolhas. Os distribuidores devem ser projetados no sentido de produzirem bolhas de pequeno diâmetro inicial e baixas velocidades superficiais dos gases a fim de garantir bolhas de pequeno diâmetro médio, favorecendo a transferência de massa na interface bolha/emulsão.

O diâmetro das partículas de catalisador afetam de forma mais significativa a conversão do eteno até um diâmetro em torno de 250 micrômetros, elevando a conversão. O aumento do diâmetro das partículas causam redução do tamanho das bolhas e redução da altura do leito expandido e da altura de mínima fluidização.

A pressão de operação tem sensível influência na conversão do eteno até uma pressão em torno de 300 kPa. A partir dessa pressão ocorre uma estabilização da taxa de conversão.

Os estudos realizados envolvendo os coeficientes de transferência de massa mostram que os efeitos difusionais exercem sensível influência no processo. Obteve-se uma redução de 6% na conversão do eteno (de 95,54% a 89,54%) quando a simulação foi realizada sem a ocorrência de processos difusionais no leito.

Dentre os diversos efeitos difusionais existentes, a difusão do eteno é o que afeta de forma mais significativa o desempenho do reator, provocando redução na conversão do eteno quando não ocorre difusão dessa espécie. Os efeitos difusionais do oxigênio e do ácido clorídrico contribuem de forma muito pouco significativa para desempenho do reator.

Os estudos realizados envolvendo os coeficientes de transferência de massa de reagentes e produtos mostram que o efeito da transferência de massa da fase bolha para a fase emulsão é bem mais pronunciado que o efeito da transferência de massa da fase emulsão para a fase bolha, ou seja, a transferência de massa da fase bolha para a fase emulsão exerce papel mais importante no processo de oxidação em reatores de leito fluidizado do que a transferência de massa da fase emulsão para a fase bolha.

A transferência de massa do gás nitrogênio (inerte) apresentou discreta influência no desempenho do reator, com uma redução na conversão de 0,07% (de 95,54% a 95,47%), quando simulado a ausência de difusão deste gás no leito do reator.

Os resultados obtidos para a região de *freeboard* mostram claramente a importância dessa região no desempenho global do reator, e não deve ser desprezada em trabalhos de modelagem de reatores de leito fluidizado, principalmente em se tratando de plantas industriais reais que operam em geral com elevadas vazões.

Os resultados obtidos mostram que a região de *freeboard* é responsável por 2,33 % da conversão de eteno, resultando em uma conversão global (leito + *freeboard*) de 97,88%, contra 95,54% considerando-se a ocorrência de reação apenas na região do leito (Tabela 9).

A análise paramétrica das variáveis de operação e de projeto considerando-se a região de *freeboard* mostram claramente a contribuição dessa região no desempenho global do reator (Gráficos 18, 19, 20 e 21).

O diâmetro das partículas exerce um papel importante na conversão na região de *freeboard*. Partículas menores são mais facilmente arrastadas para esta região, resultando em taxas de conversão maiores. Para partículas de diâmetro mais elevado, em torno de 250 micrômetros ou maiores, a contribuição da região de *freeboard* passa a ser menos significativa (Gráfico 19).

CAPÍTULO 8

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolvimento de modelo fenomenológico considerando regime transiente para aplicação em sistemas de controle;
- Desenvolvimento de modelo fenomenológico considerando a existência de catalisador no interior das bolhas (reação no interior das bolhas);
- Otimização do reator a partir do modelo desenvolvido para o estado estacionário;
- Desenvolvimento de modelo fenomenológico considerando a ocorrência de reações paralelas para estudo de rendimento e seletividade das reações;
- Aplicação de outros modelos cinéticos para teste de sua validade/aplicabilidade no processo de oxidação em reatores de leito fluidizado;

Referências Bibliográficas

ABASHAR, M. M. E., *Implementation of mathematical and computer modelling to investigate the characteristics of isothermal ammonia fluidized bed catalytic reactors*. Mathematical and Computer Modelling, v. 37, p. 439 – 456, 2003

ALJODAI, A. M.; AL-ZAHRANI; WAGIALLA. K. M. *Modelling and simulation of 1,2-dichloroethane production by ethylene oxychlorination in fluidized-bed reactor*. Chemical Engineering Science, v. 56, p. 621-626, 2001.

ARGANBRIGHT, R. P.; YATES, W. F. *Chlorination with cupric chlorine*. J. Org. Chem, v. 27, p. 1205-1208, 1962.

BUKUR, D. B.; NASIF, N. *The effect of bubble size variation on the performance of fluidized bed reactors*. Chemical Engineering Science, v. 40, p. 1925 – 1933, 1985.

BASKAKOV, A. P.; BERG, B. V.; VITT, O. K.; FILIPPOVSKY, N. F.; KIRAKOSYAN, V.A.; GOLDOBIN, J. M.; MASKAEV, V. K. *Heat transfer to objects immersed in fluidized beds*. Powder Technology, v. 8, p. 273 – 282, 1973, em *fluidization and its applications*, Cepadues, Toulouse, 1974.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. *Transport phenomena*. 1.ed. USA: Jonh Wiley & Sons, 1960.

BROADHURST, T. E.; BECKER, H. A. *Onset of fluidization in slugging beads of uniform particles*. AIChE J., v. 21, p. 238-247, 1975.

BROWN, G. G. et al. *Unit Operation*. New York: Wiley, 1950.

BUTT, J. B. *Reaction Kinetics and Reactor Design*. 2nd ed., revised and expanded. New York, Marcel Dekker, Inc, 2000.

CALDERBANK, P. H.; PEREIRA, J.; BURGESS, J. M. *Fluidization technology*. Washington D.C.: ed. D.L. Keairns, 1975.

CARRUBA, R. V.; SPENCER, J. L. *Kinetics of the Oxychlorination of Ethylene*. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., v. 9(3); p. 414-419, 1970.

CHIBA, T.; KOBAYASHI, H. *Behavior of bubbles in gas-solid fluidized beds, initial formation of bubbles*, Chem. Eng. Sci., v. 27, p. 965-972, 1972.

CHIBA, T.; KOBAYASHI, H. *Gas exchange between the bubble and emulsion phases in gas-solid fluidized beds*. Chemical Engineering Science, v. 25, p. 1375 - 1385, 1970.

CHITESTER, D. C.; KORNOSKY, R. M.; FAN, L.S.; DANKO, J. P. *Characteristics of fluidization at high pressure*. Chem.Eng.Sci, v. 39, p. 253-261,1984.

CHUNG, T.; AJLAN, M.; LEE L. L.; STARLING, K. E. *Generalized multiparameter correlation for nonpolar and polar fluid transport properties*. Ind. Eng. Chem. Res, v. 27, p. 671-679, 1988.

CHUNG, T.; LEE L. L.; STARLING, K. E. *Applications of kinetic gas theories and multiparameter correlation for prediction of dilute gas viscosity and thermal conductivity*. Ind. Eng. Chem. Fundam, v. 23, p. 8-13, 1984

COLAKYAN, M.; LEVENSPIEL, O., *Elutriation from fluidized beds* Powder Technol., v.38, p.223-232, 1984.

CUSSLER, E. L. *Mass transfer in fluid systems*. 2.ed. USA: Cambridge University Press, 1997.

DARTON R. C.; LANAUZE R. D.; DAVIDSON J. F.; HARRISON D. *Bubble growth due to coalescence in fluidized beds*. Trans. Inst. Chem. Eng., v. 55, p. 274 – 280, 1977.

DAVIDSON, J. F.; HARRISON, D. *Fluidized Particles*, Cambridge Univ. Press, New York, 1963.

DAVIDSON, J. F; PAUL, R. C.; SMITH, M. J. S.; DUXBURY, H. A. *The rise of bubbles in a fluidized bed*. Trans. Inst. Chem. Eng., v. 37, p.323-328, 1959.

DAVIDSON, J. F. et al. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, v. 37, p.323, 1959.

DAVIDSON, J. F. et al. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, v. 9, p.55, 1977.

DAVIES, L.; RICHARDSON, F. J. *Gas interchange between bubbles and the continuous phase in a fluidized bed* Trans. Inst. Chem. Eng., v. 44, p.293-305, 1966.

DAVIES, R.M.; TAYLOR, G.I. *Proc. Roy. Soc.*, A200, 375, 1950.

ERGUN, S. *Fluid Flow through Packed Columns*. Chem. Eng. Prog., v. 48, p. 89-94, 1952.

FOGLER, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 3.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

FOURNOL, A. B.; BERGOUGNOU, M. A.; BAKER, C. G. J. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 51, p. 401, 1973.

GEL'PERIN, E. I et al., *Modelo cinético de oxicloração de eteno a monocloreto de vinila II*. *Kinetica i kataliz.*, v. 20, p. 129-138, 1979.

GEL'PERIN, E. I et al., *Modelo cinético de oxicloração de eteno a monocloreto de vinila III*. *Kinetica i kataliz.*, v. 24, p. 633, 1979.

GELDART, D. *The effect of particles size and size distribution on the behavior of gas-fluidized beds*. *Powder Technol*, v. 6, p. 201-215, 1972.

GELDART, D. *Types of Gas Fluidization*, *Powder Technol*, v. 7, p. 285-292, 1973.

GELDART, D.; CULLINAN, J.; GEORGHIADES, S.; GILVRAY, D.; POPE, D. J. *The effect of fines on entrainment from gas fluidized beds*. *Trans. Inst Chem. Eng.*, V. 57,P. 269-275, 1979.

GOLFERS, *Behavior of a 1-m square gas-fluidized bed.*, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, v.8, p.464-469, 1982.

GOMIDE, R. *Operações Unitárias, 1º Volume: Operações com Sistema de Sólidos Granulares*. São Paulo, 1983.

GRACE, J. R. *Contacting modes and behaviors classification of gas - solid and other two-phase suspensions*. *Can. J. Chem. Eng.* v.64, p.353-363, 1986.

HAIDER A.; LEVENSPIEL O. *Drag coefficient and terminal velocity of spherical and nonspherical particles*. Powder Technology, v. 58, p.63-70, 1989.

HARRISON, D.; LEUNG, L. S. *Bubble formation at an orifice in a fluidized bed*. Trans. Inst. Chem. Eng., v. 39, p. 409-414, 1961.

HARRISON, D.; LEUNG, L. S. *The rate of rise of bubbles in fluidized beds* Trans. Inst. Chem. Eng., v. 40, p. 146-151, 1962.

HIGBIE, R., Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 31,365, 1935.

HORIO, M.; NONAKA, A. *A generalized bubble diameter correlation for gas-solid fluidized beds* AIChE Journal, v. 33, p. 1865-1872, 1987.

JOHNSTONE, H. F.; BATCHELOR, J. D.; SHEN, C. Y. *Low-Temperature oxidation of ammonia in fixed and fluidized beds*. AIChE J., v. 1, p.318, 1955.

JOHNSTONE, H. F.; SHEN, C. Y., *Gas-Solid contact in fluidized beds*. AIChE J., v.1, p.349, 1955.

JUNIOR, A. R.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. *Tecnologia do PVC*. 2.ed. São Paulo: Pró Editores, 2006.

KATO K.; WEN C. Y. *Bubble assemblage model for fluidized bed catalytic reactors*. Chemical Engineering Science, v. 24, p. 1351 – 1367, 1969.

KREITH, F. *Princípios da transmissão de calor*. 3.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1977.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. *Bubbling Bed Model for Kinetic Processes in Fluidized Beds. Gas-Solid Mass and Heat Transfer and Catalytic Reactions*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development Transfer and Catalytic Reactions., v. 7, p. 481-492, 1968.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. *Fluidization Engineering*. 1.ed. New York: McGraw-Hill, 1969.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. *Fluidized reactor models. 1. For bubbling beds of fine, intermediate, and large particles. 2. For the lean phase: freeboard and fast fluidization..* Ind. Eng. Chem. Res., v. 29, p. 1226-1234, 1990.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. *Entrainment of solids from fluidized beds I. Hold-up of solids in the freeboard II. Operation of fast fluidized beds.* Powder Technology, v.61, p.193-206, 1990.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. *Fluidization Engineering.* 2.ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 1991.

KUNII, D.; SMITH, J. M. *Heat transfer characteristics of porous rocks.* AIChE Journal, v.6, p. 71 – 78, 1960.

LEOFANTI, G.; PANDOVAN, M.; GARILLI, M.; CARMELLO, D.; ZECCHINA, A.; SPOTO, G.; BORDIGA, S.; PALOMINO, G. T.; LAMBERTI, C. *Alumina-supported copper chloride – characterization of freshly prepared catalyst.* Journal of catalysis, v. 189, p. 91-104, 2000.

LEVENSPIEL, O. *Engenharia das reações Químicas.* 3.ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 2000.

LEWIS, W. K.; GILLILAND, E. R.; LANG, P. M. *Chem. Eng. Prog. Symp. Series., v. 58 (38), p. 65, 1962.*

MARTIN, H. *Heat transfer between gas fluidized beds of solid particles and the surfaces of immersed heat exchanger elements, Part II.* Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 18, p. 199-223, 1984.

MERRICK, D.; HIGHLEY, J.; *AIChE symp. Series., 70 (137), 366(1974).*

MIWA, K.; MORI, S.; KATO, T.; MUCHI, I., *Int. Chem. Eng., v.12, p. 187, 1972.*

MICKLEY, H. S.; FAIRBANKS, C. A.; HAWTHORN, R. D., *The relation between the transfer coefficient and thermal fluctuations in fluidized-bed heat transfer.* Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., v. 57 (32), p. 51-60, 1961.

MISSEN, R. W.; MIMS, C. A.; SAVILLE, B. A. *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics.* New York, 1999.

MOREIRA, J. C. S. *Modelagem e simulação de um reator de oxicloração em leito fluidizado*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia – Escola Politécnica. Salvador – Bahia, 2005.

MORI, S.; MORIYAMA, A. *Int. Chem. Eng.*, v. 18, p. 245, 1978.

MORI, S.; WEN, C.Y. *Estimation of bubble diameter in gaseous fluidized beds* *AIChE Journal*, v. 21, p. 109-115, 1975.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *The properties of gases and liquids*. 5.ed. New York: Mcgraw-Hill, 2001.

RANADE, V. V. *Computational flow modeling for chemical reactor engineering*. Londres: Academic Press, 2002.

GOMIDE, R. *Operações Unitárias: operações com sistemas sólidos granulares*. Volume 1. São Paulo: Edição do autor, 1983.

RHODES, M. J., *Introduction to particle technology*. England: Wiley Chichester, 1998.

RODRIGUEZ, J. A., *Introducción a la termodinámica con algunas aplicaciones de ingeniería*. Primeira edição.

ROMERO, J. B.; JOHANSON, L.N. *Chem. Eng. Prog. Symp. Series*, v. 58(38), p. 28, 1962.

ROWE, P. N.; PARTRIDGE, B. A; LYALL, E., *Cloud formation around bubbles in gas fluidized beds*. *Chemical Engineering Science*, v.19,, p. 973-985, 1964.

ROWE, P. N.; PARTRIDGE, B. A, *An x-ray study of bubbles in fluidized beds*. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, v.43, p.157-175, 1965.

SAXENA, S. C. *Advances in heat transfer*. Academic Press, 1989, v. 19, p. 97-190.

TANAKA, I. et al. *J. Chem. Eng. Japan*, v. 5, p. 51, 1972.

STEPHENS, G. K.; SINCLAIR, R. J.; POTTER, O . E. *Gas exchange between bubbles and dense phase in a fluidized bed*. *powder technol*, v.1, p.157-166, 1967.

VAN NESS, H.C.; SMITH, J.M. *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. 3.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1980.

WACHI, S.; ASAI, Y. *Kinetics of 1,2-Dichloroethane Formation from Ethylene and Cupric Chloride*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 33(2), p. 259-264, 1994.

WEN, C. Y.; DEOLE, N. R.; CHEN, L. H. *A study of jets in a Three-Dimensional Gas Fluidized Bed*, v. 31, p. 175-184, 1982.

WEN, C. Y.; HASHINGER, R. F. *Elutriation of solid particles from a dense-phase fluidized bed*. *AIChE Journal*, v. 6, p.220-226, 1960.

WEN, C. Y.; YU, Y.H. *A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity*. *AIChE Journal*, v. 12, p. 610-612, 1966.

WERTHER, J. *Effect of gas distributor on the hydrodynamics of gas fluidized beds*. *Ger. Chem. Eng.*, v. 1, p. 166 – 174, 1978.

WERTHER, J. *Effect of gas distributor on the hydrodynamics of gas fluidized beds*. *German Chem. Eng.*, v.1, p.166-174, 1978.

WERTHER, J.; HARTGE, E. U. *Modelling of Industrial Fluidized-Bed Reactors*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, p.5593-5604, 2004.

WILHELM, R. H.; KWAUK, M. *Chem. Eng. Prog.*, v. 44, p. 201, 1948.

YAGI, S. KUNII, D. *Studies on heat transfer near wall surface in packed beds*. *AIChE J.* , v.6, p.97-104, 1960.

YATES, J. G. *Fundamentals of fluidized bed chemical process*. London: Butterworths, 1983, p. 17 – 78.

ZENZ F.A. *Petrol. Refiner*, v. 36, p. 321, 1957.

ZENZ, F. A.; WEIL, N. A. *A theoretical-empirical approach to the mechanism of particle entrainment from fluidized beds*. *AIChE Journal*, v. 4, p. 472-479, 1958.

ZENZ, F. A.;OTHMER, D. F. *Fluidization and fluid particle systems*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1960.

Anexo A – Tabelas com os parâmetro hidrodinâmicos, de transporte e físicos para reatores de leito fluidizados utilizadas por Aljodai et al (2001) e por Abashar (2003) .

Tabela 10: Parâmetros hidrodinâmicos, de transporte e físicos para reatores de leito fluidizados, Aljodai (2001).

Parâmetro	Expressão teoria ou empírica
Porosidade do leito na mínima fluidização	$\varepsilon_{mf} = 0,585 \cdot \psi^{-0,72} \left(\frac{\mu^2}{\rho_g \cdot g (\rho_s - \rho_g) d_p^3} \right)^{0,029} \cdot \left(\frac{\rho_g}{\rho_s} \right)^{0,021}$
Velocidade superficial na mínima fluidização	$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3} \cdot \text{Re}_{mf}^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \cdot \text{Re}_{mf} - \frac{d_p^3 \cdot \rho_g (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\mu^2} = 0$ $\text{Re}_{mf} = \frac{\rho \cdot d_p \cdot u_{mf}}{\mu}$
Diâmetro das bolhas	$d_b = d_{BM} - (d_{BM} - d_{B0}) \cdot e^{-0,3 \cdot h / d_i}$ $d_{BM} = 0,652 \cdot [A \cdot (u_0 - u_{mf})]^{0,4}$ $d_{B0} = 0,00376 (u_0 - u_{mf})^2$
Velocidade de ascensão das bolhas	$u_b = u_0 - u_{mf} + (0,71) \cdot (g \cdot d_b)^{1/2}$
Fração das bolhas no leito	$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b}$
Coefficiente de transferência de massa global	$\frac{1}{(K_{be})_i} = \left(\frac{1}{(K_{bc})_i} + \frac{1}{(K_{ce})_i} \right)$
Coefficiente de transferência de massa bolha/nuvem	$K_{bc} = 4,5 \cdot \left(\frac{u_{mf}}{d_b} \right) + 5,85 \left(\frac{D_i^{1/2} \cdot g^{1/4}}{d_b^{5/4}} \right)$
Coefficiente de transferência de massa nuvem/partícula	$K_{ce} = 6,78 \cdot \left(\frac{\varepsilon_{mf} \cdot D_i \cdot u_b}{d_b^3} \right)^{1/2}$
Coefficiente de transferência de calor bolha/emulsão	$H_{be} = 4,5 \left(\frac{u_{mf} \cdot \rho_g \cdot C_{pg}}{d_b} \right) + 5,85 \frac{(k_g \cdot \rho_g \cdot C_{pg})^{1/2} \cdot g^{1/4}}{d_b^{5/4}}$
Coefficiente de película	$h_w = 0,88 \frac{k_g}{d_p} \left(\frac{\rho_g (\rho_s - \rho_g) \cdot g \cdot d_p^3}{\mu^2} \right)^{0,213}$
Difusividade binária	$D_{ji} = \frac{10^{-3} \cdot T^{1,75} (1/M_i + 1/M_j)^{0,5}}{P_T (V_i^{0,33} + V_j^{0,33})^2}$

Difusividade da mistura

$$D_{im} = \frac{(1 - Y_j)}{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^m \left(\frac{Y_j}{D_{ji}} \right)}$$

Tabela 11: Parâmetros hidrodinâmicos, de transporte e físicos para reatores de leito fluidizados, Abashar (2003).

Parâmetro	Expressão teoria ou empírica
Velocidade superficial na mínima fluidização	$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3} \cdot \text{Re}_{mf}^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \cdot \text{Re}_{mf} - \frac{d_p^3 \cdot \rho_g (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\mu^2} = 0$
Diâmetro das bolhas	$d_b = d_{BM} - (d_{BM} - d_{B0}) \cdot e^{-0,3 \cdot h/d_i}$ $d_{BM} = 1,633 \cdot \left[\frac{\pi \cdot d^2}{4} (u_0 - u_{mf}) \right]^{0,4}$ $d_{B0} = \frac{2,78}{g} (u_0 - u_{mf})^2$
Velocidade de ascensão das bolhas	$u_b = u_0 - u_{mf} + (0,71) \cdot (g \cdot d_b)^{1/2}$
Fração das bolhas no leito	$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b}$
Velocidade do gás na fase emulsão	$u_e = \frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf} \cdot (1 - \delta)}$
Vazão volumétrica inicial das bolhas	$Q_{bo} = \psi \cdot (u_0 - u_{mf}) \cdot A$
Coefficiente de transferência de massa global	$\frac{1}{(K_{be})_i} = \left(\frac{1}{(K_{bc})_i} + \frac{1}{(K_{ce})_i} \right)$
Coefficiente de transferência de massa bolha/nuvem	$K_{bc} = 4,5 \cdot \left(\frac{u_{mf}}{d_b} \right) + 5,85 \cdot \left(\frac{D_i^{1/2} \cdot g^{1/4}}{d_b^{5/4}} \right)$
Coefficiente de transferência de massa nuvem/partícula	$K_{ce} = 6,77 \cdot \left(\frac{\varepsilon_{mf} \cdot D_i \cdot u_b}{d_b^3} \right)^{1/2}$
Difusividade binária	$D_{ji} = \frac{10^{-7} \cdot T^{1,75} (1/M_i + 1/M_j)^{0,5}}{P_T (V_i^{0,33} + V_j^{0,33})^2}$

Difusividade da mistura

$$D_{im} = \frac{(1 - Y_j)}{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^m \left(\frac{Y_i}{D_{ji}} \right)}$$

Anexo B – Estimativas dos parâmetros físico-químicos e termodinâmicos do leito.

- **Capacidade calorífica da mistura gasosa (C_p)**

As capacidades caloríficas dos componentes da mistura reacional foram calculadas com o uso das regras de misturas abaixo:

$$C_p = \sum_{i=1}^n y_i \cdot C_{pi}$$

$$C_p / R = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3 + a_4 \cdot T^4$$

- **Peso molecular médio da mistura gasosa (MM)**

$$MM = \sum_{i=1}^n y_i \cdot PM_i$$

- **Massa específica da mistura gasosa (ρ_g)**

$$\rho_g = \frac{P \cdot MM}{R \cdot T}$$

- **Fator de compressibilidade da mistura gasosa (Z);**

O fator de compressibilidade foi calculado a partir da correlação de Redlich-Kwong e com as seguintes regras de mistura para o cálculo dos coeficientes da equação (Rodriguez, J. A):

$$\left[P + \frac{a}{\sqrt{T} \cdot (V + b) \cdot V} \right] \cdot (V - b) = R \cdot T$$

$$a = 0,42748 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^{2,5}}{P_c} \quad b = 0,08664 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c}$$

$$a_m = \left(\sum_{i=1}^n y_i \cdot \sqrt{a_i} \right)^2 \quad b_m = \sum_{i=1}^n y_i \cdot b_i$$

- **Difusividade binária dos componentes da mistura (D_i);**

A Difusividade binária dos componentes foi calculada pela equação proposta por Fuller, Schettler e Giddings (Cussler, 1997):

$$D_{ij} = 10^{-3} \cdot \frac{T^{1,75} \cdot (1/M_i + 1/M_j)^{0,5}}{P \cdot (V_i^{1/3} + V_j^{1/3})}$$

- **Difusividade dos componentes na mistura (D_{im})**

De acordo com a equação de Stefan-Maxwell temos que:

$$\nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{1}{D_{ij}} (x_i \cdot N_j - x_j \cdot N_i)$$

O coeficiente de difusão binário de um componente A em um componente B é dado por:

$$N_A = -D_{AB} \cdot \nabla x_A + x_A \cdot (N_A + N_B)$$

Analogamente teremos para o fluxo difusional de um componente i na mistura:

$$N_i = -D_{im} \cdot \nabla x_i + x_i \cdot \sum_{j=1}^n N_j$$

Resolvendo esta equação para ∇x_i e substituindo na equação de Stefan-Maxwell termos:

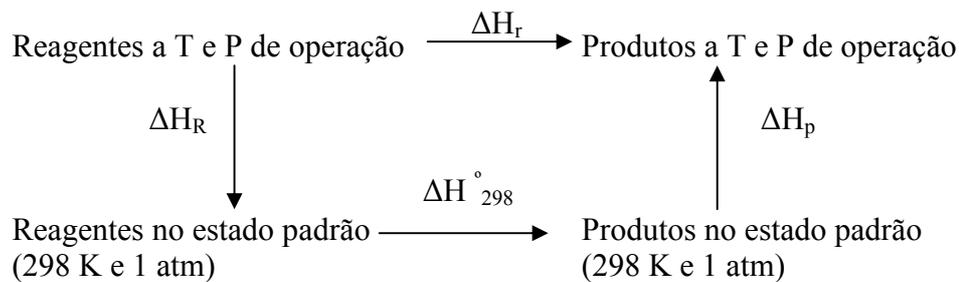
$$\frac{1}{D_{im}} = \frac{\sum_{j=1}^n (1/D_{ij}) \cdot (x_j \cdot N_i - x_i \cdot N_j)}{N_i - x_i \cdot \sum_{j=1}^n N_j}$$

Para sistemas onde os componentes se movem a mesma velocidade, ou em regime estacionário, a equação acima pode ser simplificada para (Bird et al, 1960):

$$D_{im} = \frac{1 - x_i}{\sum_{j=1}^n \frac{x_j}{D_{ij}}}$$

- **Calor de reação (ΔH);**

Tendo em vista ser a entalpia uma função de estado e de acordo com Van Ness e Smith (1980), podemos escrever:



Desta forma temos:

$$\Delta H_r(\text{reação}) = \Delta H_R + \Delta H^{\circ}_{298}(\text{formação}) + \Delta H_p$$

Sabemos ainda que :

$$\Delta H_r = \sum_{\text{reagentes}} \left(n \cdot \int_T^{298} C_p \cdot dt \right)$$

$$\Delta H_p = \sum_{\text{produtos}} \left(n \cdot \int_{298}^T C_p \cdot dt \right)$$

Substituindo teremos:

$$\Delta H_r = \Delta H^{\circ}_{298} + \sum_{\text{produtos}} \left(n \cdot \int_{298}^T C_p \cdot dt \right) - \sum_{\text{reagentes}} \left(n \cdot \int_{298}^T C_p \cdot dt \right)$$

$$\Delta H_r = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dt$$

Onde:

$$C_p / R = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3 + a_4 \cdot T^4$$

$$\Delta C_p = \sum_{\text{produtos}} n \cdot C_p - \sum_{\text{reagentes}} n \cdot C_p$$

$$\Delta C_p / R = \Delta a_0 + (\Delta a_1) \cdot T + (\Delta a_2) T^2 + (\Delta a_3) \cdot T^3 + (\Delta a_4) \cdot T^4$$

Para cada espécie i envolvida teremos a variação do poder calorífico. Generalizando termos:

$$\Delta C_{pi} / R = \Delta a_{0i} + (\Delta a_{1i}) \cdot T + (\Delta a_{2i}) T^2 + (\Delta a_{3i}) \cdot T^3 + (\Delta a_{4i}) \cdot T^4$$

- **Viscosidade do leito (μ);**

A viscosidade da mistura gasosa foi calculada pelo método dos estados correspondentes, utilizando-se as correlações/metodologia propostas por Chung et al (Chung et al, 1984, 1988. apud Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P., 2001, p.9.25).

$$T_{cm} = \sum_i y_i \cdot T_{ci}$$

$$P_{cm} = R \cdot T_{cm} \cdot \frac{\sum_i y_i \cdot Z_{ci}}{\sum_i y_i \cdot V_{ci}}$$

$$M_m = \sum_i y_i \cdot M_i$$

$$F_{pm}^o = \sum_i y_i \cdot F_{pi}^o$$

$$F_{Qm}^o = \left(\sum_i y_i \cdot F_{Qi}^o \right) \cdot A$$

$$\xi = 0,176 \cdot \left(\frac{T_c}{M^3 \cdot P_c^4} \right)^{1/6}$$

$$\Phi_r = 52,46 \cdot \frac{\mu^2 \cdot P_c}{T_c^2}$$

$$\begin{aligned}
F_p^0 &= 1 & 0 \leq \Phi_r < 0,022 \\
F_p^0 &= 1 + 30,55.(0,292 - Z_c)^{1,72} & 0,022 \leq \Phi_r < 0,075 \\
F_p^0 &= 1 + 30,55.(0,292 - Z_c)^{1,72} \cdot |0,96 + 0,1.(T_r - 0,7| & 0,075 \leq \Phi_r \\
\eta \cdot \xi &= \left[0,807.T_r^{0,618} - 0,357.\exp(-0,449.T_r) + 0,340.\exp(-4,058.T_r) + 0,018 \right] F_p^0 \cdot F_Q^0 \\
F_Q^0 &= 1
\end{aligned}$$

- **Condutibilidade térmica do leito (k_g);**

A condutibilidade térmica da mistura gasosa no leito foi calculada pelo método dos estados correspondentes, utilizando-se as correlações/metodologia propostas por Chung et al (Chung et al, 1984, 1988. apud Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P., 2001, p.10.32). Esse método tem a vantagem de não necessitar dos valores de condutividade térmica dos componentes puros. As correlações utilizadas pelo método são:

$$\begin{aligned}
k_g &= \frac{\eta_m \cdot R}{M_m} \cdot (3,75 \cdot \gamma_m) \\
\eta_m &= \frac{26,69 \cdot F_{cm} \cdot (M_m \cdot T)^{1/2}}{\sigma_m^2 \cdot \Omega_v} \\
F_{cm} &= 1 - 0,275 \cdot \omega_m + 0,059035 \cdot \Phi_{rm}^4 + \chi_m \\
\Phi_{rm} &= \frac{131,3 \cdot \mu_m}{(V_{cm} \cdot T_{cm})^{1/2}} \\
V_{cm} &= \left(\frac{\sigma_m}{0,0809} \right)^3 \\
T_{cm} &= 1,2593 \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k} \right)_m \\
\Omega_v &= \left[A(T^*)^{-B} \right] + C \cdot [\exp(-D \cdot T^*)] + E \cdot [\exp(-F \cdot T^*)] \\
T^* &= \frac{k \cdot T}{\varepsilon} \\
A &= 1,16145 \\
B &= 0,14874 \\
C &= 0,52487 \\
D &= 0,77320 \\
E &= 2,16178 \\
F &= 2,43787
\end{aligned}$$

$$\gamma_m = 1 + \frac{\alpha_m [0,215 + 0,28288 \cdot \alpha_m - 1,061 \cdot \beta_m + 0,26665 \cdot Z_m]}{0,6366 + \beta_m \cdot Z_m + 1,061 \cdot \alpha_m \cdot \beta_m}$$

$$C_{vm} = \sum_i y_i \cdot C_{vi}$$

$$\alpha_m = \left(\frac{C_{vm}}{R} \right) - \frac{3}{2}$$

$$\beta e_m = 0,7862 - 0,7109 \cdot \omega_m + 1,316 \cdot \omega_m^2$$

$$Z_m = 2 + 10,5 \cdot T_{rm}^2$$

$$T_{rm} = \frac{T}{T_{cm}}$$

Regras de mistura utilizadas:

$$\sigma_m^3 = \sum_i \sum_j y_i \cdot y_j \sigma_{ij}^3$$

$$\left(\frac{\lambda}{\kappa} \right)_m = \frac{\sum_i \sum_j y_i \cdot y_j \cdot (\lambda_{ij} / \kappa) \cdot \sigma_{ij}^3}{\sigma_m^3}$$

$$M_m = \left[\frac{\sum_i \sum_j y_i \cdot y_j \cdot (\lambda_{ij} / \kappa) \sigma_{ij}^2 \cdot M_{ij}^{1/2}}{(\lambda / \kappa)_m \cdot \sigma_m^2} \right]^2$$

$$\omega_m = \frac{\sum_i \sum_j y_i \cdot y_j \omega_{ij} \sigma_{ij}^3}{\sigma_m^3}$$

$$\Phi_m^4 = \sigma_m^3 \cdot \sum_i \sum_j \left(\frac{y_i \cdot y_j \cdot \mu_i^2 \cdot \mu_j^2}{\sigma_{ij}^3} \right)$$

Regras de combinação utilizadas

$$\sigma_{ii} = \sigma_i = 0,809 \cdot V_{ci}^{1/3}$$

$$\sigma_{ij} = \xi_{ij} \cdot (\sigma_i \cdot \sigma_j)^{1/2}$$

$$\frac{\lambda_{ii}}{\kappa} = \frac{\lambda_i}{\kappa} = \frac{T_{ci}}{1,2593}$$

$$\frac{\lambda_{ij}}{\kappa} = \zeta_{ij} \cdot \left(\frac{\varepsilon_i}{k} \cdot \frac{\varepsilon_j}{k} \right)^{1/2}$$

$$\omega_{ii} = \omega_i$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2}$$

$$M_{ij} = \frac{2.M_i.M_j}{M_i + M_j}$$

Anexo C – Programa *Simulador*

```

% Arquivo de script: simulador.m
%
% Propósito: Este programa tem como objetivo simular um reator de leito
% fluidizado borbulhante na região do leito e na região do freeboard
%
% Especies envolvidas
%
% 1 - Eteno
% 2 - Acido Clorídrico
% 3 - Água
% 4 - Oxigênio
% 5 - Dicloreto
% 6 - Nitrogenio
%
%-----
% Definaçao das constantes/propriedades fisicas
%-----
% N1F,N2F,N3F,N4F,N5F ---- Vazoes molares dos componentes na entrada do
% reator (Kgmol/s)
% N1e,N2e,N3e,N4e,N5e ---- Vazoes molares dos componentes na fase emulsão
% (Kgmol/s)
% N1b,N2b,N3b,N4b,N5b ---- Vazoes molares dos componentes na fase bolha
% (kgmol/s)
% Te ---- Temperatura da fase emulsao (K)
% R ---- Constante universal dos gases 8314 (J/Kgmol.K)=(pa.m3/Kgmol.K)
% Ka ---- Constante de equilibrio da adsorcao (m3/Kgmol);
% Cc ---- Concentraçao de cloreto cuprico no catalisador (Kgmol/m3.cat)
% Psi ---- Esfericidade da particula de catalisador (adimensional)
% g ---- Acelaracao da gravidade (m/s2)
% m ---- Vazões mássicas dos reagentes (Kg/s)
% M ---- Peso moleculares dos reagentes e produtos (Kgmol)
% DENS ---- Massa especifica do catalisador (Kg/m3)
% dp ---- Diametro da particula de catalisador (m)
% Tref ---- Temperatura de referencia (K)
% Tc ---- Temperaturas criticas dos componentes (K)
% Pc ---- Pressoes criticas dos componentes (Pa)
% Zc ---- Fator de compressibilidade critico(adimensional)
% Vc ---- Volume crítico (m3/Kgmol);
% Dp ---- Momento dipolar (adimensional);
% At ---- Area da secao transversal do leito (m2)
% uo ---- Velocidade superficial do gas (m/s)
% P ---- Pressao no interior do reator (Pa)
% TMF ---- Temperatura média da corrente de alimentacao (K)
% Tref ---- Temperatura de referência (K)
% Aw ---- Area da serpentina para troca termica (m2)
% V ---- Volumes atômicos difusionais(Angstrom)
% Kg ---- Condutividade termica do fluido na emulsão (J/m.s.K)
% hw ---- Coeficiente de pelicula emulsão (J/m2.s.K);
% r1 ---- Velocidade da reação principal baseado no vol.de catalisador
% (Kgmol/s.m3cat)
% hi ---- Coeficiente de pelicula no interior do tubo (J/m2.s.K);
% L ---- Comprimento do tubo de troca termica (m);
% ri ---- Raio interno do tubo de troca térmica (m);
% re ---- Raio externo do tubo de troca térmica (m);
% Kt ---- Condutividade termica do tubo (?);
% U ---- Coeficiente global de troca termica (J/m2.s.K);
% Tw ---- Temperatura media da agua de resfriamento (K);
% w ---- Massa do catalisador (Kg);
%
%-----
% Definaçao das variaveis fisico-quimicas e termodinamicas
%-----
% y1F,y2F,y3F,y4F,y5F ---- Fracao molar dos componentes na entrada
% (adimensional)
% y1e,y2e,y3e,y4e,y5e ---- Fracao molar dos componentes na emulsao
% (adimensional)
% DENGf ---- Densidade media dos gases na entrada do reator (Kg/m3)
% DENGg ---- Densidade media dos gases na saida do reator (Kg/M3)
% DENGl ---- Densidade meida dos gases no leito fluidizado (Kg/m3)
% CpgF ---- Capacidade calorifica molar media do gas na entrada do reator
% (J/Kgmol.K)
% Cpgg ---- Capacidade calorifica molar media do gas na saida do reator
% (J/Kgmol.K)
% Cpgl ---- Capacidade calorifica molar media dos gases no leito
% fluidizado (J/Kgmol.K);
% mi ---- Viscosidade dos gases no leito fluidizado (Pa.s)
% DH ---- Calor da reacao (J/Kgmol.)
% Di ---- Difusividade dos componentes na mistura (m2/s)
%
%-----
% Definaçao dos parametros hidrodinamicos e coeficientes de trasferência
%-----
% Qo ---- Vazao volumetrica na saida da fase emulsao (m3/s)
% Qb ---- Vazao volumetrica na regioao de bolha (m3/s)

```

```

% QF ---- Vazao volumetrica de alimentacao (m3/s)
% z ---- Altura do leito expandido (m)
% Ab ---- Area da secas transversal da fase bolha (m2)
% At ---- Area da secas transversal do reator (m2)
% teta ---- Constante equacao balanço de massa
% Vol ---- Volume do leito fluidizado (m3)
% delta ---- Fracao do leito ocupado pelas bolhas (adimensional)
% emf ---- Porosidade do leito na minima fluidização (adimensional)
% ef ---- Porosidade do leito fluidizado (adimensional)
% beta ---- Variavel Beta (1/m)
% Re ---- Numero de Raynolds (adimensional)
% umf ---- Velocidade de minima fluidizacao (m/s)
% db ---- Diametro das bolhas (m)
% dbm ---- Diametro maximo das bolhas (m)
% dbo ---- Diametro minimo das bolhas (m)
% ub ---- Velocidade de ascensao das bolhas (m/s)
% Kbc ---- Coeficiente de transferencia de massa bolha/nuvem (m/s)
% Kce ---- Coeficiente de transferencia de massa nuvem/particula (m/s)
% Kr ---- Constante cinetica da reacao de oxicloração (1/s);
% Hbe ---- Coeficiente de transferencia de calor bolha/emulsao (J/m3.s.K)

%
%
%-----INÍCIO DO PROGRAMA-----

% Estimativas iniciais
N1e=1.11*10^-3; N2e=0.00118; N3e=0.0538; N4e=4.38*10^-5; N5e=0.0493;
N6e=0.131 ; Te=450;
Nout(1)=1.11*10^-3; Nout(2)=0.0118; Nout(3)=0.0538; Nout(4)=4.38*10^-5
Nout(5)=0.0493; Nout(6)=0.131

% Contadores
conta_energia=0;
conta_massa=0;
loop_energia=1;

while loop_energia==1

% Constantes e parâmetros de entrada
CP=[4.221 -8.782 5.795 -6.729 2.511;
3.827 -2.936 0.879 -1.031 0.439;
4.395 -4.186 1.405 -1.564 0.632;
3.63 -1.794 0.658 -0.601 0.179;
2.99 23.197 -0.404 -1.133 0.617;
3.539 -0.261 0.007 0.157 -0.099]
Tref=298 % Temperatura de referencia (K) ;
m1= ; m2= ; mar= ; % Vazoes massicas de alimentacao (Kg/s);
M=[28.02 36.45 18 32 98.92 28]; % Pessos moleculares dos componentes ;
V=[41.04 23.31 10.73 12.22 83.04 9.08]; % Volumens atomicos difusionais;
Tc=[282.34 324.61 647.14 154.58 561.00 126.2]; % Temperaturas criticas (K);
Pc =[5041000 8310000 22064000 5043000 5400000 3394387] ;% Pressoes criticas (Pa);
Zc=[0.282 0.249 0.229 0.288 0.255 0.290]; % Fator de compressibilidade critico ;
Vc=[0.131 0.081 0.0559 0.0734 0.220 0.0895]; % Volumens criticos (m3);
Dp=[0 1.1 1.8 0 1.8 0]; % Momento dipolar ;
k=[0 0 0 0 0 0]; % Fator correcao cond.termica (adm);
omega=[0.087 0 0.344 0 0 0.037] % Fator acentrico;
R=8314; % Constante dos gases ((J/Kgmol.K);
Ka=630; % Constate de equilibrio de adsorcao (m3/Kgmol);
g=9.81; % Aceleracao da gravidade (m2/s);
DENS=1300; % Desidade da particula de catalisador (Kg/m3);
DI=3.5; % Diametro interno do reator (m);
Ao=1.193*10^-4; % area do distribuidor (m);
EAP=110; % Area superficial da particula (m2/Kg);
P= 372652.7; % pressao de operacao no reator (Pa) ;
Tw=434; % temperatura da agua de resfriamento (K);
dp=35*10^-6; % diametro da particula (m);
w= 58780; % Massa do catalisador no leito(Kg);

% Calculo das frações molares na entrada
N1F=m1/M(1) ;
N2F=m2/M(2) ;
N3F=0 ;
N4F=0.21*mar/28.95 ;
N5F=0 ;
N6F=0.79*mar/28.95;
Nar=mar/28.95 ;
NTF=N1F+N2F+Nar;
y1F=N1F/NTF; y2F=N2F/NTF; y3F=N3F/NTF; y4F=N4F/NTF; y5F= N5F/NTF;
y6F=N6F/NTF; yar=Nar/NTF;

```

% Cálculo das frações molares na emulsão

```
NTe=N1e+N2e+N3e+N4e+N5e+N6e;
y1e=N1e/NTe; y2e=N2e/NTe; y3e=N3e/NTe; y4e=N4e/NTe; y5e=N5e/NTe;
y6e=N6e/NTe;
```

% Cálculo das frações molares na saída

```
NoutTot=Nout(1)+Nout(2)+Nout(3)+Nout(4)+Nout(5)+Nout(6)
y1o=Nout(1)/NoutTot; y2o=Nout(2)/NoutTot; y3o=Nout(3)/NoutTot;
y4o=Nout(4)/NoutTot; y5o=Nout(5)/NoutTot; y6o=Nout(6)/NoutTot;
```

% Cálculo das vazão volumétrica de entrada

```
Tar=428.45 ; Tet=402.65 ; Thc1= 433.35 ;
Par=549172.4 ; Pet=666852.2 ; Phc1=666852.2;
Qar=Nar*R*Tar/Par;
Qet=N1F*R*Tet/Pet;
Qhc1=N2F*R*Thc1/Phc1;
QF=(Qet+Qhc1+Qar);
```

% cálculo da temperatura e pressão na entrada

```
TMF = (Tar+Thc1+Tet)/3 ;
PMF = (Pet+Par+Phc1)/3 ;
MMF = y1F*M(1)+y2F*M(2)+yar*28.95;
MMe = M(1)*y1e+M(2)*y2e+M(3)*y3e+M(4)*y4e+M(5)*y5e+M(6)*y6e;
MMo = M(1)*y1o+M(2)*y2o+M(3)*y3o+M(4)*y4o+M(5)*y5o+M(6)*y6o;
```

% Cálculo do fator de compressibilidade

```
for i=1:6
    a(i)=0.42748*(RA^2*Tc(i)^2.5/Pc(i));
    b(i)=0.08664*(R*Tc(i)/Pc(i));
end
bmF=y1F*b(1)+y2F*b(2)+y3F*b(3)+y4F*b(4)+y5F*b(5)+y6F*b(6);
bme=y1e*b(1)+y2e*b(2)+y3e*b(3)+y4e*b(4)+y5e*b(5)+y6e*b(6);

amF=(y1F*(a(1)^0.5)+y2F*(a(2)^0.5)+y3F*(a(3)^0.5)+y4F*(a(4)^0.5)+y5F*(a(5)^0.5)+y6F*(a(6)^0.5))^2;
ame=(y1e*(a(1)^0.5)+y2e*(a(2)^0.5)+y3e*(a(3)^0.5)+y4e*(a(4)^0.5)+y5e*(a(5)^0.5)+y6e*(a(6)^0.5))^2;
VidF=R*TMF/PMF;
Vide=R*Te/P;
Vcalcf=@(VF)(PMF+amF/(TMF^0.5*(VF^2+bmF*VF)))*(VF-bmF)-R*TMF;
Vcalce=@(Ve)(P +ame/(Te ^0.5*(Ve^2+bme*Ve)))*(Ve-bme)-R*Te;
VrF=fzero(Vcalcf,VidF);
Vre=fzero(Vcalce,Vide);
ZF=VrF/VidF;
Ze=Vre/Vide;
```

% Cálculo das densidades na entrada, saída e leite

```
DENGf = PMF*MMF/(ZF*R*TMF);
DENGl = P*MMe/(Ze*R*Te);
DENGo = P*MMo/(Ze*R*Te);
```

% Cálculo da difusividade dos componentes na mistura

```
for i=1:6;
    for j=1:6;
        D(i,j)= (0.001*Te^1.75*(1/M(1,i)+1/M(1,j))^0.5)/(P*9.869*10^-6*((V(1,i)^0.33+V(1,j)^0.33))^2) ;
    end
end
Di(1)=(1-y1e)*10^-4/((y2e/D(1,2))+(y3e/D(1,3))+(y4e/D(1,4))+(y5e/D(1,5))+(y6e/D(1,6)));
Di(2)=(1-y2e)*10^-4/((y1e/D(2,1))+(y3e/D(2,3))+(y4e/D(2,4))+(y5e/D(2,5))+(y6e/D(2,6)));
Di(3)=(1-y3e)*10^-4/((y1e/D(3,1))+(y2e/D(3,2))+(y4e/D(3,4))+(y5e/D(3,5))+(y6e/D(3,6)));
Di(4)=(1-y4e)*10^-4/((y1e/D(4,1))+(y2e/D(4,2))+(y3e/D(4,3))+(y5e/D(4,5))+(y6e/D(4,6)));
Di(5)=(1-y5e)*10^-4/((y1e/D(5,1))+(y2e/D(5,2))+(y3e/D(5,3))+(y4e/D(5,4))+(y6e/D(5,6)));
Di(6)=(1-y6e)*10^-4/((y1e/D(6,1))+(y2e/D(6,2))+(y3e/D(6,3))+(y4e/D(6,4))+(y5e/D(6,5)));
```

% cálculo das capacidades caloríficas na entrada, saída e emulsão

```
for i=1:6;
    CPF(i)=(CP(i,1)+CP(i,2)*10^-3*TMF+CP(i,3)*10^-5*TMF^2+CP(i,4)*10^-8*TMF^3+CP(i,5)*10^-11*TMF^4)*R;
end
for i=1:6;
```

```

    CPo(i)=(CP(i,1)+CP(i,2)*10^(-3)*512.15+CP(i,3)*10^(-5)*512.15^2+CP(i,4)*10^(-8)*512.15^3+CP(i,5)*10^(-11)*512.15^4)*R;
    end
    for i=1:6;
        CP1(i)=(CP(i,1)+CP(i,2)*10^(-3)*Te+CP(i,3)*10^(-5)*Te^2+CP(i,4)*10^(-8)*Te^3+CP(i,5)*10^(-11)*Te^4)*R;
    end
    CPFar= (3.355+0.575*10^(-3)*TMF-0.016*10^5*TMF^(-2))*R;

    CpgF=(CPF(1)*y1F+CPF(2)*y2F+CPFar*yar);
    CpgO=(CPO(1)*y1O+CPO(2)*y2O+CPO(3)*y3O+CPO(4)*y4O+CPO(5)*y5O+CPO(6)*y6O);
    CpgI=(CP1(1)*y1e+CP1(2)*y2e+CP1(3)*y3e+CP1(4)*y4e+CP1(5)*y5e+CP1(6)*y6e);

% Cálculo da viscosidade no leiteo

    Mm=y1e*M(1)+y2e*M(2)+y3e*M(3)+y4e*M(4)+y5e*M(5)+y6e*M(6);
    Tcm=y1e*Tc(1)+y2e*Tc(2)+y3e*Tc(3)+y4e*Tc(4)+y5e*Tc(5)+y6e*Tc(6);
    Zcm=y1e*Zc(1)+y2e*Zc(2)+y3e*Zc(3)+y4e*Zc(4)+y5e*Zc(5)+y6e*Zc(6);
    Vcm=(y1e*Vc(1)+y2e*Vc(2)+y3e*Vc(3)+y4e*Vc(4)+y5e*Vc(5)+y6e*Vc(6))*1000;
    Pcm=R*10^(-2)*Tcm*(Zcm/Vcm);
    Trm=Te/Tcm;
    Prm=P*10^(-5)/Pcm;
    zeta=0.176*(Tcm/(Mm^3*Pcm^4))^0.16667;
    for i=1:6
        Tr(i)=Te/Tc(i);
    end
    for i=1:6
        Dpr(i)=(52.46*Dp(i)^2*Pc(i))/Tc(i)^2;
    end
    for i=1:6
        if Dpr(i)>=0 & Dpr(i)<0.022;
            Fpo(i)=1;
        elseif Dpr(i)>=0.022 & Dpr(i)<0.075;
            Fpo(i)=1+30.55*(0.292-Zc(i))^1.72;
        elseif Dpr(i)>=0.075;
            Fpo(i)=1+30.55*(0.292-Zc(i))^1.72*abs((0.96+0.1*(Tr(i)-0.7)));
        end
    end
    Fpom=y1e*Fpo(1)+y2e*Fpo(2)+y3e*Fpo(3)+y4e*Fpo(4)+y5e*Fpo(5)+y6e*Fpo(6);
    Z1=((0.807*Trm^0.618-0.357*exp(-0.449*Trm)+0.340*exp(-4.058*Trm)+0.018))*Fpom;
    visco=Z1/zeta;
    mi=visco*10^(-7);

% Cálculo da Constante de Arrhenius;
    Kr=269*exp(-37.8/(R*Te*10^(-6)));

% Cálculo da condutividade térmica do leiteo;

    y=[y1e y2e y3e y4e y5e y6e];
    for i=1:6
        p(i)=0.809*(10^3*vc(i))^0.333;
    end
    for i=1:6
        for j=1:6
            pp(i,j)=(p(i)*p(j))^0.5;
        end
    end
    for i=1:6
        for j=1:6
            t(i,j)=y(i)*y(j)*pp(i,j)^3;
        end
    end
    pmtres=sum(t)
    pmtres=sum(pmtres)
    pm=(pmtres)^0.333
    for i=1:6
        sk1(i)=Tc(i)/1.2593;
    end
    for i=1:6
        for j=1:6
            sk(i,j)=(sk1(i)*sk1(j))^0.5;
        end
    end
    for i=1:6
        for j=1:6
            t(i,j)=y(i)*y(j)*pp(i,j)^3*sk(i,j);
        end
    end
    c=sum(t);
    c=sum(c);
    skm=c/pmtres;
    for i=1:6
        for j=1:6
            M1(i,j)=(2*M(i)*M(j))/(M(i)+M(j))

```

```

end
end
for i=1:6
    for j=1:6
        t(i,j)=y(i)*y(j)*pp(i,j)^2*M1(i,j)^0.5*sk(i,j)
    end
end
d=sum(t)
d=sum(d)
e=skm*pm^2
Mmm=(d/e)^2
for i=1:6
    for j=1:6
        omega1(i,j)=(omega(i)+omega(j))/2;
    end
end
for i=1:6
    for j=1:6
        t(i,j)=y(i)*y(j)*omega1(i,j)*pp(i,j)^3
    end
end
f=sum(t)
f=sum(f)
omegam=f/pm^3;
for i=1:6
    for j=1:6
        t(i,j)=(y(i)*y(j)*Dp(i)^2*Dp(j)^2/pp(i,j)^3)
    end
end
h=sum(t)
h=sum(h)
Dpm=(pm^3*h)^0.25
Vcmm=(pm/0.809)^3;
Tcmm=1.2593*skm
Dprm=131.3*Dpm/(Vcmm*Tcmm)^0.5
for i=1:6
    for j=1:6
        k(i,j)=(k(i)*k(j))^0.5
    end
end
for i=1:6
    for j=1:6
        t(i,j)=y(i)*y(j)*k(i,j)
    end
end
km=sum(t)
km=sum(km)
Fcm=1-0.275*omegam+0.059035*(Dprm)^4;
Tam=Te/skm
ww=1.16145*Tam^-0.14874+0.52487*exp(-0.77320*Tam)+2.16178*exp(-2.43787*Tam);
nm=26.69*Fcm*(Mmm*Te)^0.5/(pm^2*ww);

for i=1:6
    CV(i)=(CP1(i)*10^3)-(R*10^3)
end
CVM=y1e*CV(1)+y2e*CV(2)+y3e*CV(3)+y4e*CV(4)+y5e*CV(5)+y6e*CV(6);
Trmm=Te/Tcmm
M1m=Mmm/1000;
alfam=(CVM/(R*10^3))-0.6667
betam=0.7862-0.7109*omegam+1.3168*omegam^2
Zm=2+10.5*Trmm^2
td=1+alfam*((0.215+0.28288*alfam-
1.061*betam+0.26665*Zm)/(0.6366+betam*Zm+1.061*alfam*betam))
Kg=nm*10^7*(R*10^3)^3.75*td/M1m;

% Calculo dos parametros hidrodinamicos

Dex=114.3*10^-3
At=(pi*DI^2/4)-(pi*192*Dex^2/4);
Ar=dp^3*DENG1*(DENS-DENG1)*g/mi^2;
Remf=((33.7)^2+0.0408*Ar)^0.5-33.7;
umf=(Remf*mi)/(DENG1*dp);
esf=6/(dp*DENS*EAP);
emf=0.586*(mi^2/(DENG1*g*(DENS-DENG1)*dp^3))^0.029*(DENG1/DENS)^0.021;
uo=QF/(pi*DI^2/4);
dbo=0.347*(Ao*(uo-umf))^0.4;
dbm=0.374*(pi*DI^2*(uo-umf))^0.4;
Zmf=W/(At*(1-emf)*(DENS-DENG1));
ub=uo-umf+0.711*(g*dbm)^0.5;
delta=(uo-umf)/(ub-umf);
ef=1-((1-delta)*(1-emf));
Z=Zmf*(1-emf)/(1-ef);
db=dbm-(dbm-dbo)*exp(-0.3*Z/DI);
Ab=delta*At;
Qb=(uo-umf)*Ab;
Qe=QF-Qb;
QeF=Qe;

```

```

V=At*Z;
Re=(DENg1*dp*umf)/mi;
Tres2=(At*Z)/QF
UU=uo/umf;
Dleito=4*W/(pi*DI^2*Z);
Cc=0.04*DENS/134.4;

% calculo dos coeficientes de transferencia de massa
for i=1:6
Kbc(i)=4.5*(umf/db)+5.85*((Di(i)^0.5*g^0.25)/db^1.25)
end
for i=1:6
Kce(i)=6.78*(emf*Di(i)*ub/db^3)^0.5
end
for i=1:6
Kb(i)=(1/Kbc(i))+(1/Kce(i));
Kbe(i)=1/Kb(i);
end

Hbc=4.5*(umf*DENG1*Cpg1/db)+5.85*((Kg*DENG1*Cpg1)^0.5*g^0.25)/db^1.25; %OK
Hce=6.78*((DENG1*Cpg1*Kg)^0.5)*(emf*ub/(db^3))^0.5
Hbe=1/(1/Hbc+1/Hce);

for i=1:6
teta(i)=Kbe(i)/(uo-umf);
end
teta1=teta(1);
teta2=teta(2);
teta3=teta(3);
teta4=teta(4);
teta5=teta(5);
teta6=teta(6);

% calculo da variavel beta
beta=Hbe/(ub*DENG1*Cpg1);

% Resolucao do sistema de equações não lineares
x0=[N1e,N2e,N3e,N4e,N5e,N6e];
options=optimset('Display','iter','NonlEqnAlgorithm','gn');
[x,fval,exitflag,algorithm]=
fsolve(@sistemasimples5,x0,options,Qe,QF,N1F,N2F,N3F,N4F,N5F,N6F,Te,ub,uo,umf,Ab,
Z,V,teta1,teta2,teta3,teta4,teta5,teta6,ef,Kr,Ka,Cc,P,R,DENgF,CpgF,DENgo,Cpgo,bet
a,delta)

erro=(abs(x(1)-N1e)+abs(x(2)-N2e)+abs(x(3)-N3e)+abs(x(4)-N4e)+abs(x(5)-
N5e)+abs(x(6)-N6e))/6;

if erro > 0.01;
N1e=x(1);N2e=x(2);N3e=x(3);N4e=x(4);N5e=x(5);N6e=x(6);
conta_massa=conta_massa+1
erro1=erro
continue
end

if conta_massa >10
N1e=x(1);N2e=x(2);N3e=x(3);N4e=x(4);N5e=x(5);N6e=x(6);
break
end

erro2=erro
N1e=x(1);N2e=x(2);N3e=x(3);N4e=x(4);N5e=x(5);N6e=x(6)
if N2e<0
N2e=0
end

% Recalculo da viscosidade, densidade e Cp no leite e na saida do reator
% para uso no balanço de energia
for i=1:6
a(i)=0.42748*(R^2*Tc(i)^2.5/Pc(i));
b(i)=0.08664*(R*Tc(i)/Pc(i));
end
bmF=y1F*b(1)+y2F*b(2)+y3F*b(3)+y4F*b(4)+y5F*b(5)+y6F*b(6);
bme=y1e*b(1)+y2e*b(2)+y3e*b(3)+y4e*b(4)+y5e*b(5)+y5e*b(6);

amF=(y1F*(a(1)^0.5)+y2F*(a(2)^0.5)+y3F*(a(3)^0.5)+y4F*(a(4)^0.5)+y5F*(a(5)^0.5)+y
6F*(a(6)^0.5))^2;
ame=(y1e*(a(1)^0.5)+y2e*(a(2)^0.5)+y3e*(a(3)^0.5)+y4e*(a(4)^0.5)+y5e*(a(5)^0.5)+y
6e*(a(6)^0.5))^2;

```

```

VidF=R*TMF/PMF;
Vide=R*Te/P;
VcalCF=@(VF) (PMF+amF/(TMF^0.5*(VF^2+bmF*VF)))*(VF-bmF)-R*TMF;
Vcalce=@(Ve) (P +ame/(Te ^0.5*(Ve^2+bme*Ve)))*(Ve-bme)-R*Te;
VrF=fzero(VcalCF,VidF);
Vre=fzero(Vcalce,Vide);
ZF=VrF/VidF;
Ze=Vre/Vide;

Mm=y1e*M(1)+y2e*M(2)+y3e*M(3)+y4e*M(4)+y5e*M(5)+y6e*M(6);
Tcm=y1e*Tc(1)+y2e*Tc(2)+y3e*Tc(3)+y4e*Tc(4)+y5e*Tc(5)+y6e*Tc(6);
Zcm=y1e*Zc(1)+y2e*Zc(2)+y3e*Zc(3)+y4e*Zc(4)+y5e*Zc(5)+y6e*Zc(6);
Vcm=(y1e*Vc(1)+y2e*Vc(2)+y3e*Vc(3)+y4e*Vc(4)+y5e*Vc(5)+y6e*Vc(6))*1000;
Pcm=R*10^-2*Tcm*(Zcm/Vcm);
Trm=Te/Tcm;
Prm=P*10^-5/Pcm;
zeta=0.176*(Tcm/(Mm^3*Pcm^4))^0.16667;
for i=1:6
    Tr(i)=Te/Tc(i);
end
for i=1:6
    Dpr(i)=(52.46*Dp(i)^2*Pc(i))/Tc(i)^2;
end
for i=1:6
    if Dpr(i)>=0 & Dpr(i)<0.022;
        Fpo(i)=1;
    elseif Dpr(i)>=0.022 & Dpr(i)<0.075;
        Fpo(i)=1+30.55*(0.292-Zc(i))^1.72;
    elseif Dpr(i)>=0.075;
        Fpo(i)=1+30.55*(0.292-Zc(i))^1.72*abs((0.96+0.1*(Tr(i)-0.7)));
    end
end
Fpom=y1e*Fpo(1)+y2e*Fpo(2)+y3e*Fpo(3)+y4e*Fpo(4)+y5e*Fpo(5)+y6e*Fpo(6);
Z1=((0.807*Trm^0.618-0.357*exp(-0.449*Trm)+0.340*exp(-
4.058*Trm)+0.018))*Fpom;

Visco=Z1/zeta;
mi=Visco*10^-7;

for i=1:6;
    CPF(i)=(CP(i,1)+CP(i,2)*10^-3*TMF+CP(i,3)*10^-5*TMF^2+CP(i,4)*10^-
8*TMF^3+CP(i,5)*10^-11*TMF^4)*R;
end
for i=1:6;
    CPo(i)=(CP(i,1)+CP(i,2)*10^-3*512.15+CP(i,3)*10^-5*512.15^2+CP(i,4)*10^-
8*512.15^3+CP(i,5)*10^-11*512.15^4)*R;
end
for i=1:6;
    CP1(i)=(CP(i,1)+CP(i,2)*10^-3*Te+CP(i,3)*10^-5*Te^2+CP(i,4)*10^-
8*Te^3+CP(i,5)*10^-11*Te^4)*R;
end
CPFar=(3.355+0.575*10^-3*TMF-0.016*10^5*TMF^2)*R;

CpgF=(CPF(1)*y1F+CPF(2)*y2F+CPFar*yar);
Cpgo=(CPo(1)*y1o+CPo(2)*y2o+CPo(3)*y3o+CPo(4)*y4o+CPo(5)*y5o+CPo(6)*y6o);
Cpg1=(CP1(1)*y1e+CP1(2)*y2e+CP1(3)*y3e+CP1(4)*y4e+CP1(5)*y5e+CP1(6)*y6e);

N1b=((N1F/QF - N1e/Qe)*exp(-teta1*Z) + N1e/Qe)*Qb
N2b=((N2F/QF - N2e/Qe)*exp(-teta2*Z) + N2e/Qe)*Qb
N3b=((N3F/QF - N3e/Qe)*exp(-teta3*Z) + N3e/Qe)*Qb
N4b=((N4F/QF - N4e/Qe)*exp(-teta4*Z) + N4e/Qe)*Qb
N5b=((N5F/QF - N5e/Qe)*exp(-teta5*Z) + N5e/Qe)*Qb
N6b=((N6F/QF - N6e/Qe)*exp(-teta6*Z) + N6e/Qe)*Qb

Nout(1)=N1b+N1e;
Nout(2)=N2b+N2e;
Nout(3)=N3b+N3e;
Nout(4)=N4b+N4e;
Nout(5)=N5b+N5e;
Nout(6)=N6b+N6e;

MMe = M(1)*y1e+M(2)*y2e+M(3)*y3e+M(4)*y4e+M(5)*y5e+M(6)*y6e;
MMo = M(1)*y1o+M(2)*y2o+M(3)*y3o+M(4)*y4o+M(5)*y5o+M(6)*y6o;
DENG1 = P*MMe/(Ze*R*Te);
DENGo = P*MMo/(Ze*R*Te);

% cálculo do calor de reação

Da=(CP(3,1)+CP(5,1)-2*CP(2,1)-0.5*CP(4,1)-CP(1,1))*R;
Db=(CP(3,2)+CP(5,2)-2*CP(2,2)-0.5*CP(4,2)-CP(1,2))*R*10^-3;
Dc=(CP(3,3)+CP(5,3)-2*CP(2,3)-0.5*CP(4,3)-CP(1,3))*R*10^-5;
Dd=(CP(3,4)+CP(5,4)-2*CP(2,4)-0.5*CP(4,4)-CP(1,4))*R*10^-8;
De=(CP(3,5)+CP(5,5)-2*CP(2,5)-0.5*CP(4,5)-CP(1,5))*R*10^-11;
DH=(-2.39*10^8+Da*(Te-Tref)+Db*0.5*(Te^2-Tref^2)+Dc*0.33*(Te^3-
Tref^3)+Dd*0.25*(Te^4-Tref^4)+De*0.2*(Te^5-Tref^5));

```

```
r1=(Kr*Ka*Cc*N1e*P/(N1e+N2e+N3e+N4e+N5e+N6e))/(R*Te+(Ka*N1e*P/(N1e+N2e+N3e+N4e+N5e+N6e)));
```

```
% Cálculo do coeficiente global de troca térmica
```

```
Dex=114.3*10^-3; Din=97.18*10^-3; L=12.4*192; Kt=60.5;Cr=0.05; Pr=0.902;
magua=98.05;
Ain=(pi*Din*L);
Aw=(pi*Dex*L);
Rew=(4*magua)/(pi*Din*151*10^-6);
Nu=0.023*(Rew^0.8)*(Pr^0.33);
hi=(Nu*0.647)/Din;
hw=0.01844*Cr*(Kg/dp)*(1-ef)*(DENG1*Cpg1/Kg)^0.43*((dp*DENG1*uo)/mi)^0.23*(417/Cpg1)^0.8*(DENS/DENG1)^0.66;
rt=(1/(hi*Ain))+(log(Dex/Din)/(2*pi*Kt*L))+(1/(hw*Aw));
U=1/(rt*Aw);
```

```
% Balanço de energia na fase emulsão
```

```
Qo=QF;
Qeo=Qo-Qb;
```

```
Energia = QeF*DENGf*(CpgF/MMF)*(TMF-Tref)-Qeo*DENgo*(Cpgo/MMo)*(Te-Tref)+ub*DENG1*Ab*(Cpg1/MMe)*TMF*(1-(exp(-beta*Z)))+At*Z*(1-delta)*(1-ef)*(-1)*DH*r1+U*Aw*(Tw-Te);
```

```
if abs(Energia)> 1
```

```
    Energia
    Te=(QeF*DENGf*(CpgF/MMF)*(TMF-Tref)-Qeo*DENgo*(Cpgo/MMo)*(-Tref)+ub*DENG1*Ab*(Cpg1/MMe)*TMF*(1-(exp(-beta*Z)))+At*Z*(1-delta)*(1-ef)*(-1)*DH*r1+U*Aw*Tw)/(Qeo*DENgo*(Cpgo/MMo)+ub*DENG1*Ab*(Cpg1/MMe)*(1-(exp(-beta*Z)))+U*Aw);
    loop_energia=1;
    Te
```

```
end
```

```
if abs(Energia)< 1
```

```
    Energia
    loop_energia=0;
    Te
```

```
end
```

```
if conta_energia == 10
    loop_energia=0;
```

```
end
```

```
conta_energia=conta_energia+1;
```

```
end % end correspondente ao while
```

```
Conv. eteno1eito=((N1F-Nout(1))/N1F)*100;
Conv. HCL1eito =((N2F-Nout(2))/N2F)*100;
Conv. O21eito =((N4F-Nout(4))/N4F)*100;
```

```
% Rotina para o cálculo na região de freeboard
```

```
N6=Nout(6)
a= 1.39
A=(pi*DIA^2)/4;
s1=Nout(1);s2=Nout(2);s3=Nout(3);s4=Nout(4);s5=Nout(5);s6=Nout(6);
```

```
% Resolução dos sistema de equações diferenciais
```

```
options = odeset('RelTol',1e-4,'AbsTol',[1e-4]);
Zfinal=24-Z;
altfreeboard=0:0.01:Zfinal;
[Zf,N]=ode15s(@sistemafreeboard100,[altfreeboard],[s1 s2 s3 s4 s5 s6],options,A,a,Kr,Ka,Cc,P,R,Te,W,Z,DENS);
```

```
linha=length(N);
```

```
for i=1:linha
    if N(i,2)<0
        matN=i-1;
        break
    end
```

```
end
```

```
N1saida=N(matN,1);
N2saida=N(matN,2);
N3saida=N(matN,3);
N4saida=N(matN,4);
N5saida=N(matN,5);
N6saida=N(matN,6);
```

```
Conv. etenofreeboard=((N1F-N1saida)/N1F)*100;
Conv. HCLfreeboard =((N2F-N2saida)/N2F)*100;
Conv. O2freeboard =((N4F-N2saida)/N4F)*100;
```

% Impressão dos resultados

```

fprintf('%s\n', '-----')
fprintf('%s\n', 'Resultados para o leito')
fprintf('%s\n', '-----')
fprintf('Concentração de eteno           : Bolha, Emulsão, Saida leito: %6.5f
%6.5f %6.5f \n', N1b, N1e, Nout(1) )
fprintf('Concentração de HCl           : Bolha, Emulsão, Saida leito: %6.5f
%6.5f %6.5f \n', N2b, N2e, Nout(2) )
fprintf('Concentração de Água           : Bolha, Emulsão, Saida leito: %6.5f
%6.5f %6.5f \n', N3b, N3e, Nout(3) )
fprintf('Concentração de Oxigênio        : Bolha, Emulsão, Saida leito: %6.5f
%6.5f %6.5f \n', N4b, N4e, Nout(4) )
fprintf('Concentração de Dicloreto       : Bolha, Emulsão, Saida leito: %6.5f
%6.5f %6.5f \n', N5b, N5e, Nout(5) )
fprintf('Concentração de Nitrogênio      : Bolha, Emulsão, Saida leito: %6.5f
%6.5f %6.5f \n', N6b, N6e, Nout(6) )
fprintf('Taxa de conversao do eteno       : %6.2f\n', Conv. eteno leito )
fprintf('Taxa de conversao do HCL        : %6.2f\n', Conv. HCL leito )
fprintf('Taxa de conversao do Oxigênio    : %6.2f\n', Conv. O2 leito )
fprintf('Temperatura no leito             : %6.2f \n', Te)
fprintf('%s\n', '-----')
fprintf('%s\n', 'Resultados para o leito + freeboard')
fprintf('%s\n', '-----')
fprintf('Concentração de eteno saída do reator : %6.5f \n', N1saida )
fprintf('Concentração de HCl saída do reator  : %6.5f \n', N2saida )
fprintf('Concentração de Água saída do reator : %6.5f \n', N3saida )
fprintf('Concentração de Oxigênio saída do reator : %6.5f \n', N4saida )
fprintf('Concentração de Dicloreto saída do reator: %6.5f \n', N5saida )
fprintf('Concentração de Nitrogênio saída do reator : %6.5f \n', N6saida )
fprintf('Taxa de conversao do eteno           :
%6.2f\n', Conv. eteno freeboard )
fprintf('Taxa de conversao do HCL             : %6.2f\n', Conv. HCL freeboard )
fprintf('Taxa de conversao do Oxigênio       : %6.2f\n', Conv. O2 freeboard )
fprintf('%s\n', '-----')
fprintf('%s\n', 'Resultados parametros hidrodinamicos e termodinamicos do leito')
fprintf('%s\n', '-----')
fprintf('Porosidade do leito expandido       : %6.2f\n', ef )
fprintf('Porosidade do leito na minima fluidizacao : %6.2f\n', emf )
fprintf('Altura do leito expandido           : %6.2f\n', Z )
fprintf('Altura do leito na minima fluidizacao : %6.2f\n', Zmf )
fprintf('Velocidade de minima fluidizacao    : %6.2e\n', umf )
fprintf('Velocidade de ascenção da bolha     : %6.2f\n', ub )
fprintf('Diametro medio da bolha             : %6.2f\n', db )
fprintf('Viscosidade dos gases no leito      : %6.2e\n', mi )
fprintf('Condutividade termica dos gases no leito : %6.2e\n', Kg )
fprintf('Calor especifico da mistura entrada reator : %6.2e\n', Cpgo )
fprintf('Calor especifico da mistura saída reator : %6.2e\n', Cpgl )
fprintf('Calor especifico da mistura no leito : %6.2e\n', Cpgl )
fprintf('Densidade dos gases na entrada do reator : %6.2f\n', DENGf )
fprintf('Densidade dos gases na saída do reator : %6.2f\n', DENGg )
fprintf('Densidade dos gases no leito do reator : %6.2f\n', DENGl )

```

Anexo D – Sistema leito e Sistema *Freeboard*

```

function F =
sistemaleito(x,Qe,QF,N1F,N2F,N3F,N4F,N5F,N6F,Te,ub,uo,umf,Ab,Z,V,teta1,teta2,teta3,teta4
,teta5,teta6,ef,Kr,Ka,Cc,P,R,DEngF,CpgF,DEngo,Cpgo,beta,delta)
F = [x(1)-(Qe/QF)*N1F-(uo-umf)*Ab*(N1F/QF-x(1)/Qe)*(1-exp(-teta1*Z))+ v*(1-delta)*(1-
ef)*((Kr*Ka*Cc*x(1)*P)/(x(1)+x(2)+x(3)+x(4)+x(5)+x(6)))/((R*Te)+(Ka*x(1)*P)/(x(1)+x(2)+x
(3)+x(4)+x(5)+x(6)));
x(2)-(Qe/QF)*N2F-(uo-umf)*Ab*(N2F/QF-x(2)/Qe)*(1-exp(-teta2*Z))+2* v*(1-delta)*(1-
ef)*((Kr*Ka*Cc*x(1)*P)/(x(1)+x(2)+x(3)+x(4)+x(5)+x(6)))/((R*Te)+(Ka*x(1)*P)/(x(1)+x(2)+x
(3)+x(4)+x(5)+x(6)));
x(3)-(Qe/QF)*N3F-(uo-umf)*Ab*(N3F/QF-x(3)/Qe)*(1-exp(-teta3*Z))- v*(1-delta)*(1-
ef)*((Kr*Ka*Cc*x(1)*P)/(x(1)+x(2)+x(3)+x(4)+x(5)+x(6)))/((R*Te)+(Ka*x(1)*P)/(x(1)+x(2)+x
(3)+x(4)+x(5)+x(6)));
x(4)-(Qe/QF)*N4F-(uo-umf)*Ab*(N4F/QF-x(4)/Qe)*(1-exp(-teta4*Z))+0.5*v*(1-delta)*(1-
ef)*((Kr*Ka*Cc*x(1)*P)/(x(1)+x(2)+x(3)+x(4)+x(5)+x(6)))/((R*Te)+(Ka*x(1)*P)/(x(1)+x(2)+x
(3)+x(4)+x(5)+x(6)));
x(5)-(Qe/QF)*N5F-(uo-umf)*Ab*(N5F/QF-x(5)/Qe)*(1-exp(-teta5*Z))- v*(1-delta)*(1-
ef)*((Kr*Ka*Cc*x(1)*P)/(x(1)+x(2)+x(3)+x(4)+x(5)+x(6)))/((R*Te)+(Ka*x(1)*P)/(x(1)+x(2)+x
(3)+x(4)+x(5)+x(6)));
x(6)-(Qe/QF)*N6F-(uo-umf)*Ab*(N6F/QF-x(6)/Qe)*(1-exp(-teta6*Z))- v*(1-delta)*(1-
ef)*0;];

```

```

function dN = sistemafreeboard(Z,N,ef,A,a,Kr,Ka,Cc,P,R,T,N6)
dN = zeros(5,1);

dN(1)=(1-ef)*A*exp(-a*Z)*(((1-
Kr*Ka*Cc*N(1)*P)/(N(1)+N(2)+N(3)+N(4)+N(5)+N6))/(((R*T)+(Ka*N(1)*P))/(N(1)+N(2)+N(3)+N
(4)+N(5)+N6)))
dN(2)=(1-ef)*A*exp(-a*Z)*(((2-
Kr*Ka*Cc*N(1)*P)/(N(1)+N(2)+N(3)+N(4)+N(5)+N6))/(((R*T)+(Ka*N(1)*P))/(N(1)+N(2)+N(3)+N
(4)+N(5)+N6)))
dN(3)=(1-ef)*A*exp(-
a*Z)*(((Kr*Ka*Cc*N(1)*P)/(N(1)+N(2)+N(3)+N(4)+N(5)+N6))/(((R*T)+(Ka*N(1)*P))/(N(1)+N(2)+
N(3)+N(4)+N(5)+N6)))
dN(4)=(1-ef)*A*exp(-a*Z)*(((0.5-
Kr*Ka*Cc*N(1)*P)/(N(1)+N(2)+N(3)+N(4)+N(5)+N6))/(((R*T)+(Ka*N(1)*P))/(N(1)+N(2)+N(3)+
N(4)+N(5)+N6)))
dN(5)=(1-ef)*A*exp(-
a*Z)*(((Kr*Ka*Cc*N(1)*P)/(N(1)+N(2)+N(3)+N(4)+N(5)+N6))/(((R*T)+(Ka*N(1)*P))/(N(1)+N(2)+
N(3)+N(4)+N(5)+N6)))

```