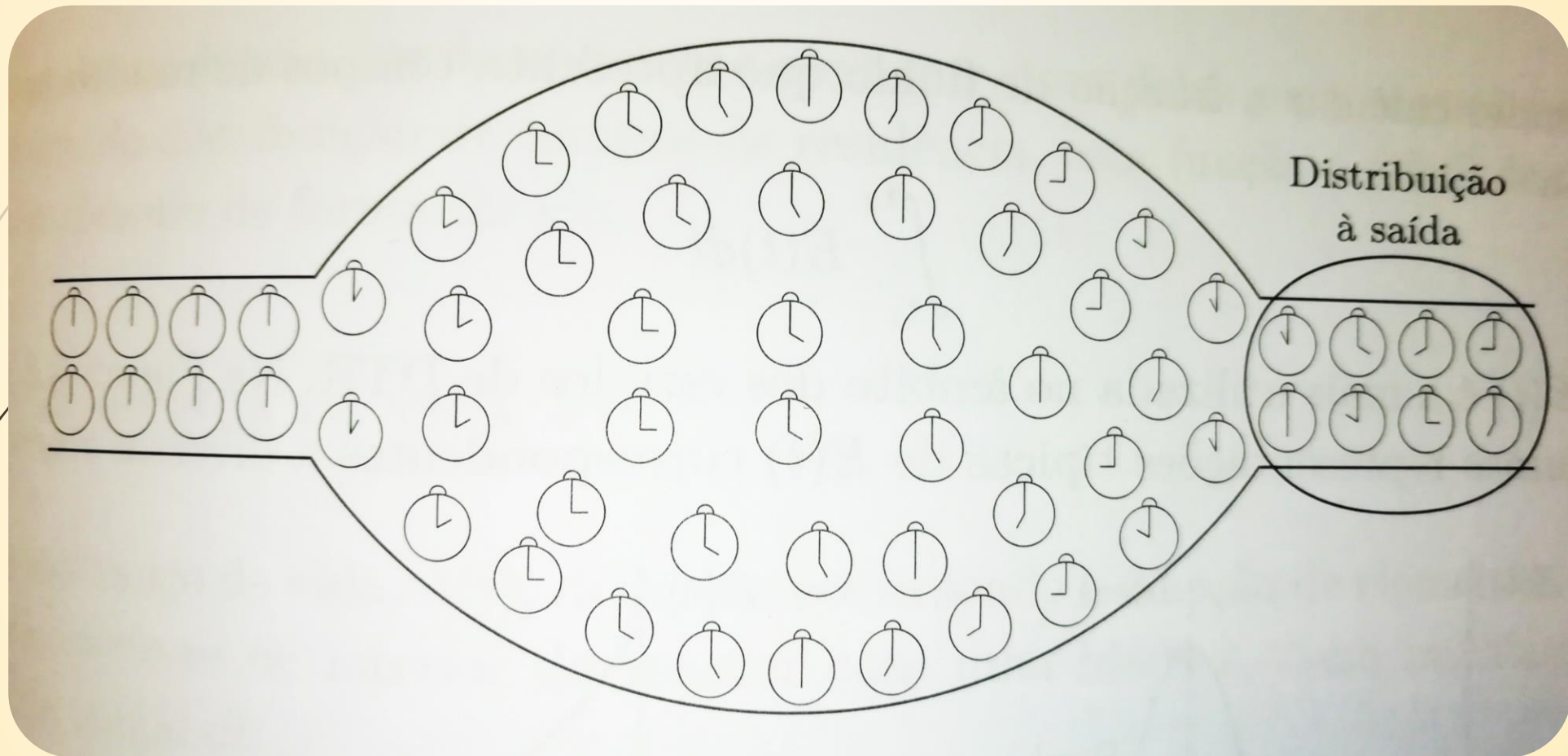


Para caracterizar e fazer a modelação de reatores não ideais

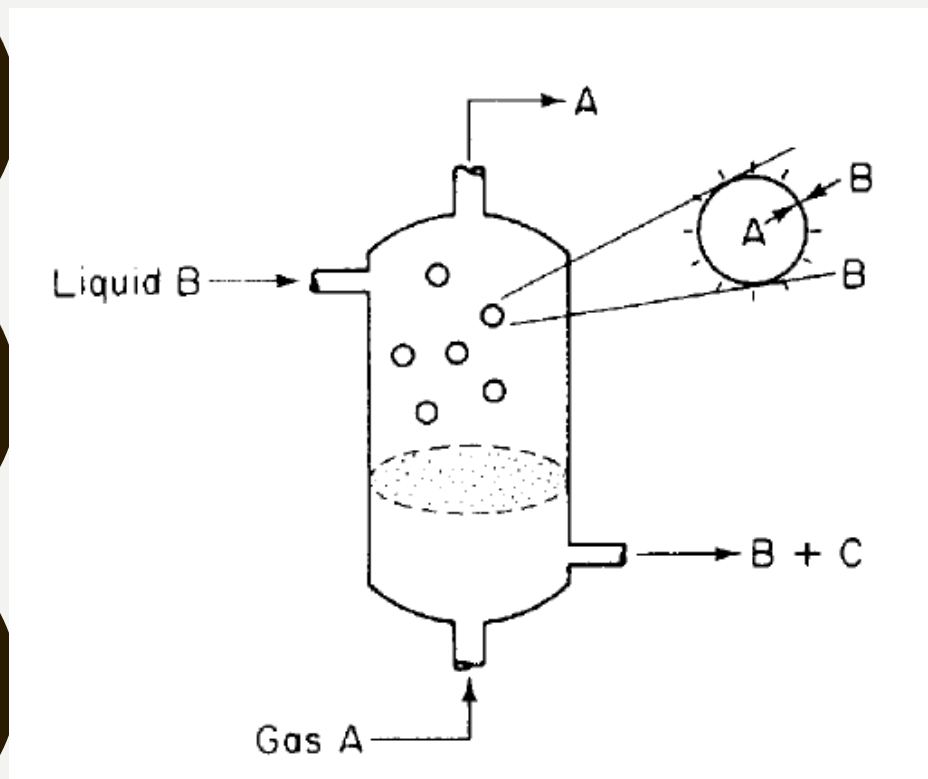
Distribuição dos tempos de residência

- Diagnóstico de problemas no funcionamento dos reatores.
- Prever a conversão ou concentração efluente do reactor quando uma nova reacção é realizada no reactor.

Conceito de Distribuição de Tempo de residência



CSTR Continuous-stirred tank reactor Gás-Líquido



Num CSTR Gás-Líquido contínuo o reagente gasoso A é borbulhado no reator enquanto o reagente líquido B é adicionado de lado no reator.

A reação dá-se na interface Gás-Líquido das bolhas e o produto é um líquido.

Se considerarmos que é perfeitamente agitado a velocidade da reação é proporcional à área superficial total das bolhas.

A área superficial de cada bolha depende do tempo que passa dentro do reator.

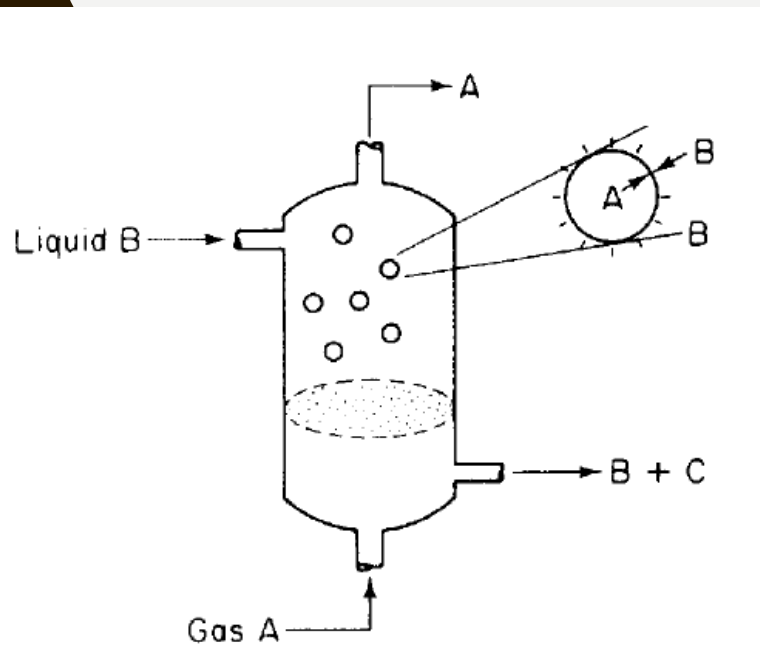
CSTR Continuous-stirred tank reactor

As bolhas têm diferentes tamanhos, logo algumas saem do reator quase imediatamente enquanto outras permanecem muito mais tempo e por isso o reagente A é quase totalmente consumido.

O tempo que a bolha permanece no reator chama-se **tempo de residência da bolha**.

O que é importante para analisar o funcionamento do reator não é o tempo de residência médio das bolhas mas sim o tempo de residência de cada bolha- **distribuição dos tempos de residência**.

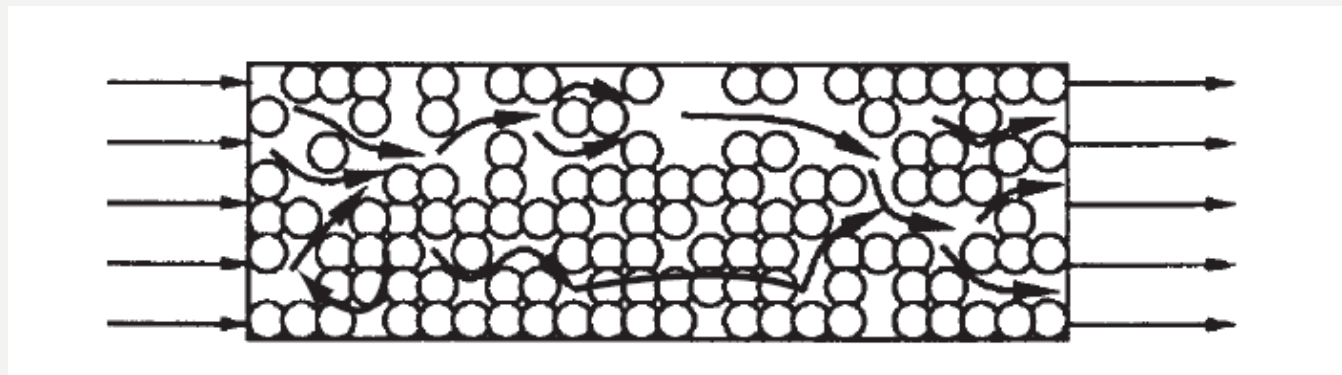
A velocidade total da reação é obtida somando todas as bolhas do reator, ou seja é necessário a **distribuição dos tempos de residência das bolhas que saem do reator**.



Distribuição dos Tempos de Residência DTR (RTD- Residence-time distribution)

Reactor de Leito Fixo *Packed-bed Reactor*

Quando o reator está cheio de catalisador o fluido reagente não flui uniformemente através do reator.

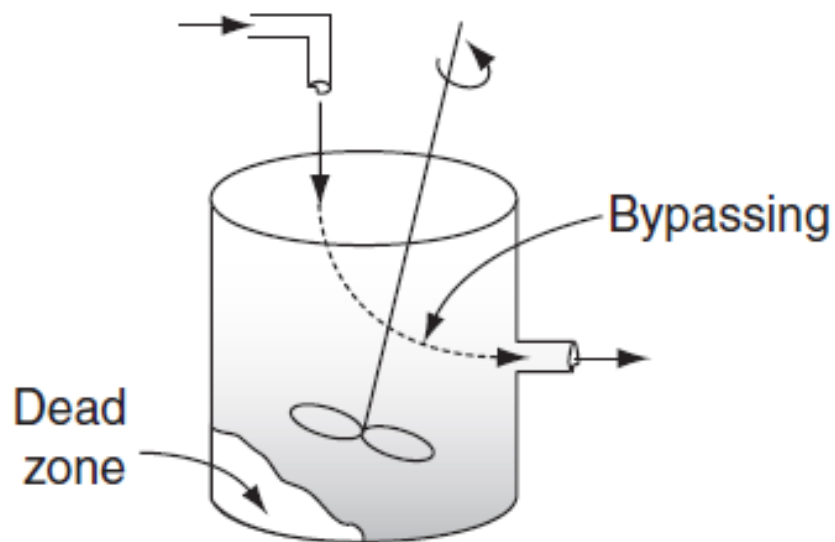


Há partes do enchimento que oferecem menor resistência à passagem do fluido o que pode levar a canais de passagem preferencial.

As moléculas que seguem por estes canais não permanecem tanto tempo no reator do que aquelas que passam pelo enchimento com maior resistência ao fluxo.

Há uma **distribuição de tempos de residência**, em que o fluido está em contacto com o catalisador.

CSTR Continuous-stirred tank reactor



Em muitos CSTR a entrada e a saída do reator estão muito próximas.

Pode ocorrer **Bypass**.

Podem existir no reator **zonas estagnadas** (ou *zonas mortas*). Nestas zonas não há trocas de material com as regiões bem agitadas, logo nestas zonas não ocorre reação.



Determinar o volume morto e a quantidade de *bypassing*.

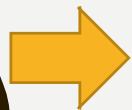
Reatores não ideais

3 conceitos para descrever o desvio à idealidade:

- Distribuição dos tempos de residência
- Qualidade da agitação
- Modelo usado para descrever o sistema.

Modelação dos padrões de escoamento como CSTRs e PFRs ideais, como primeira aproximação.

Nos reatores não ideais existem problemas de escoamento que levam a tempos de contacto ineficientes e baixas conversões.

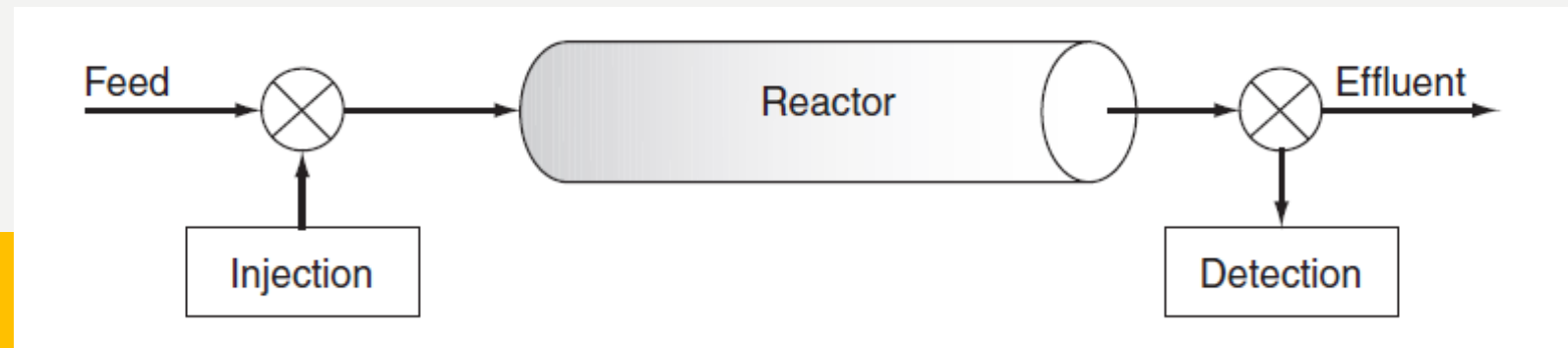


Descrever a não idealidade usando informação da macromistura
Função de distribuição dos Tempos de Residência –DTR

A **Distribuição dos tempos de residência -DTR-** é uma característica da mistura que ocorre no reactor químico.

Como se mede a DTR?

É determinada experimentalmente injetando um **“traçador”** (*tracer*) no reator a um determinado tempo ($t=0$) e medindo a concentração do traçador C , no efluente do reator em função do tempo.



Características do traçador:

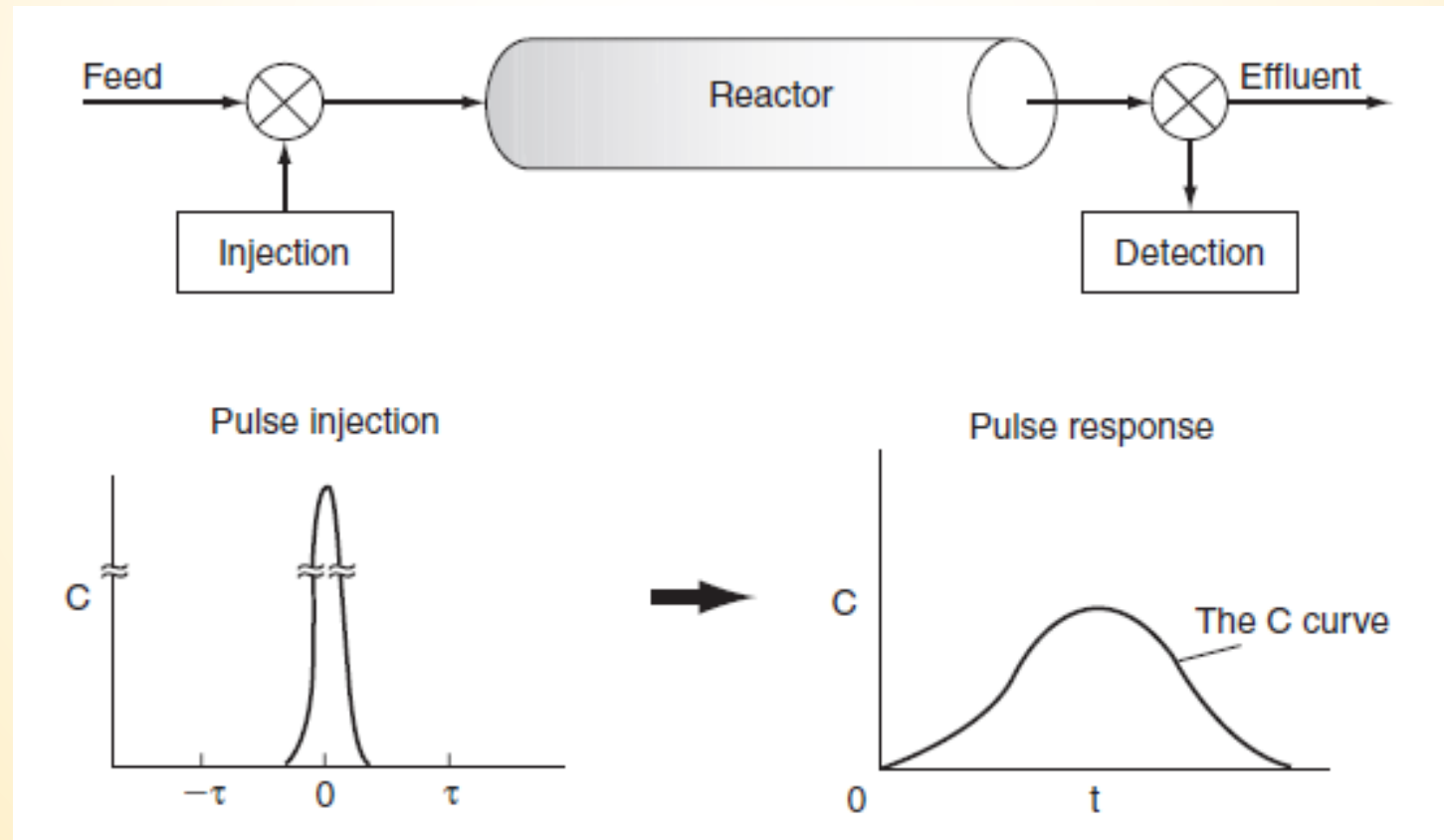
- Espécie não reativa
- Facilmente detetada
- Propriedades físicas semelhantes às da mistura reacional
- Completamente solúvel na mistura.
- Não deve adsorver nas paredes do reator

Para que o seu comportamento descreva o melhor possível o escoamento de material no reator.

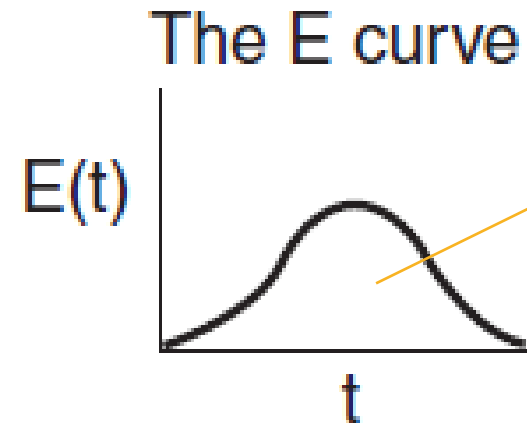
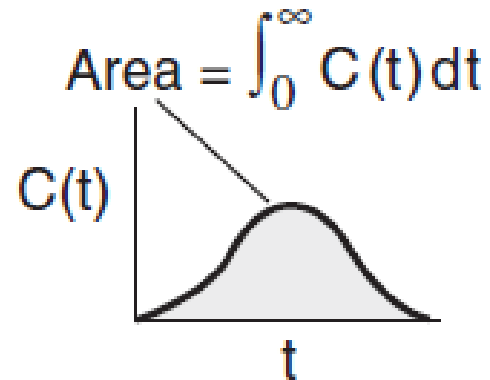
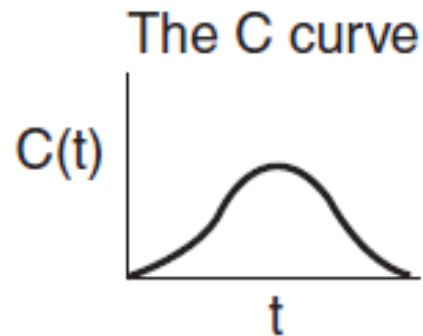
Introdução de um *tracer* por Impulso

Alimentando-se solvente continuamente introduz-se de uma só vez, uma determinada quantidade de traçador.

A concentração do traçador é medida à saída do reactor em função do tempo. A curva obtida de concentração em função do tempo $C(t)$ é chamada a **curva C** na análise de DTR.



Normalização da Curva C



$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1$$

Corresponde à totalidade das moléculas de traçador introduzidas no reator.

$E(t)$ é a **função distribuição de tempos de residência**

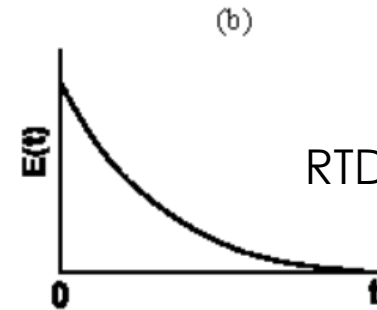
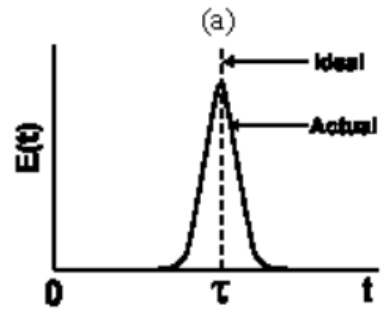
Descreve quantitativamente quanto tempo, diferentes elementos permaneceram no reator.

A quantidade $E(t)dt$ é a fração de fluido que sai do reator que permaneceu entre t e $t+dt$ dentro do reator.

Na prática dá-nos a **probabilidade de uma molécula de traçador permanecer no reator um tempo t .**

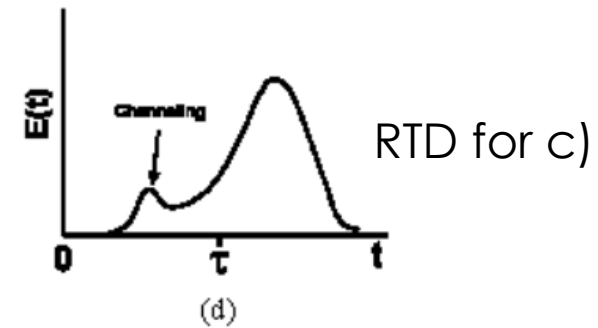
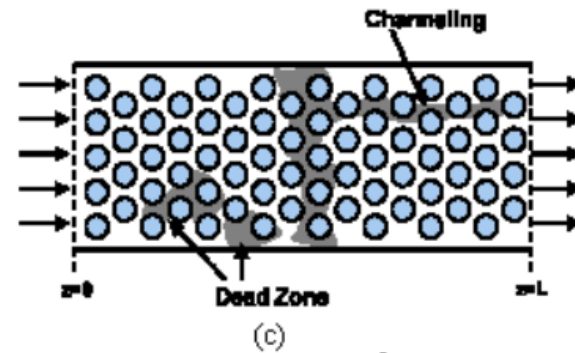
$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt}$$

RTD for PFR

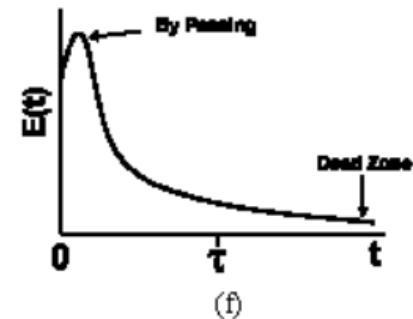
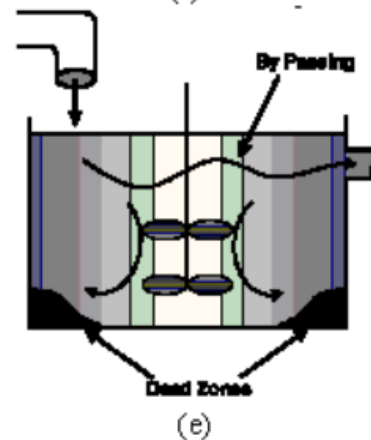


RTD for CSTR

Packed bed reactor
(Reator de Leito Fixo)
with dead zones and
channeling



RTD for CSTR) with dead
zones and bypassing



RTD for e)

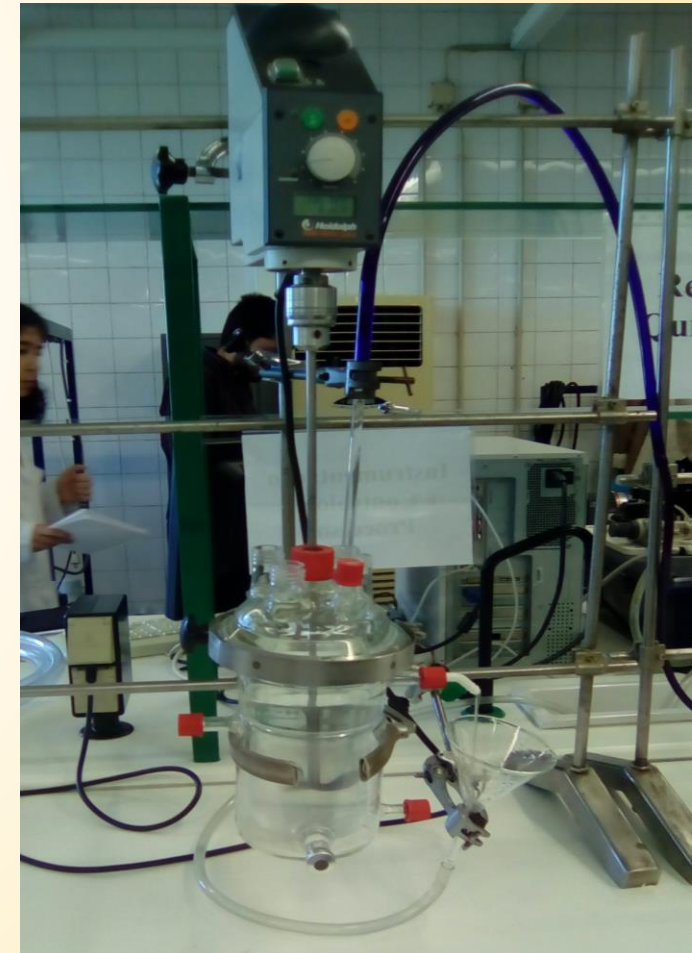
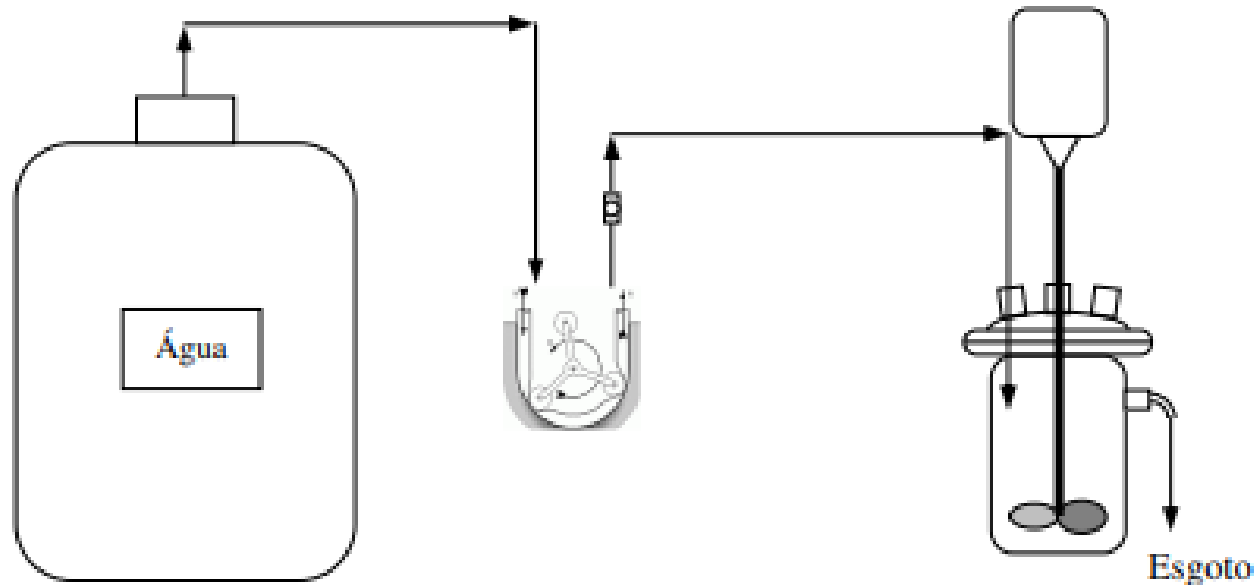
Trabalho 1


Objectivos: Avaliação dos desvios à idealidade num reactor CSTR laboratorial, através da determinação da distribuição da distribuição de tempos de residência.

Proposta de modelos de escoamento que expliquem o comportamento observado e ajuste desses modelos aos valores experimentais..

Traçador: murexida

Características: $\lambda_{\max} = 522 \text{ nm}$



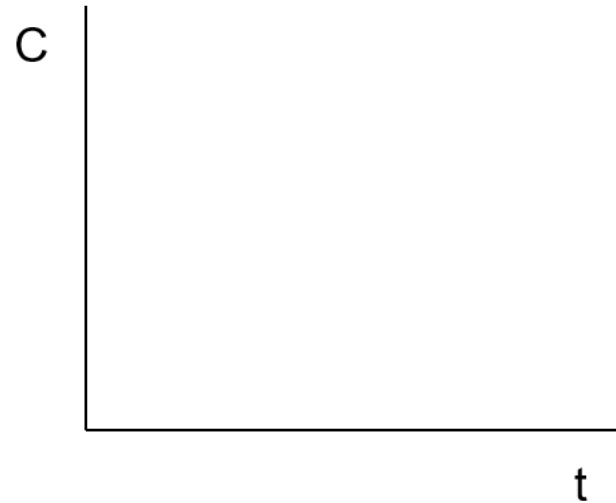
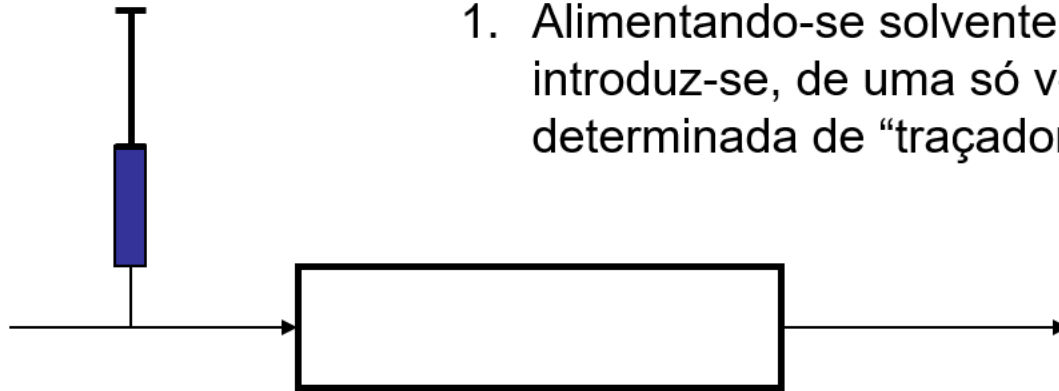


Num **CSTR**, a alimentação introduzida no reactor num determinado momento vai misturar-se com o material ainda dentro do reator. Algumas moléculas saem quase imediatamente do reator porque o produto está a ser continuamente retirado do reator.

Outras moléculas ficam para sempre no reator porque o material nunca é totalmente retirado do reator. Outras saem perto de um **tempo médio**.

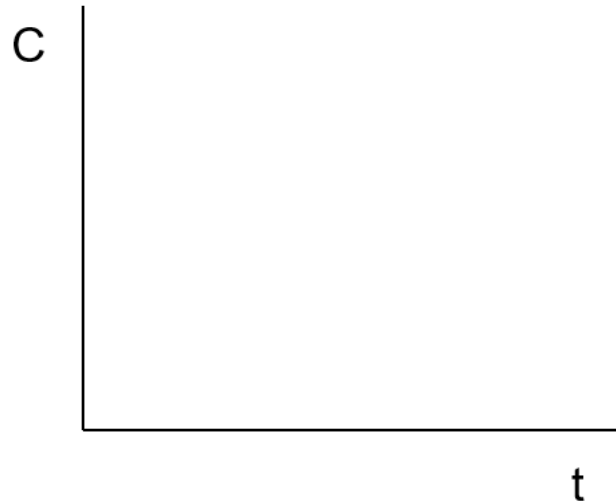
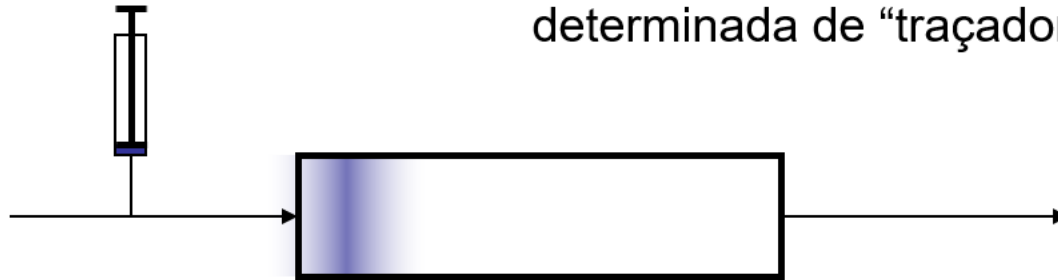
Impulso

1. Alimentando-se solvente continuamente, introduz-se, de uma só vez, uma quantidade determinada de “traçador”.



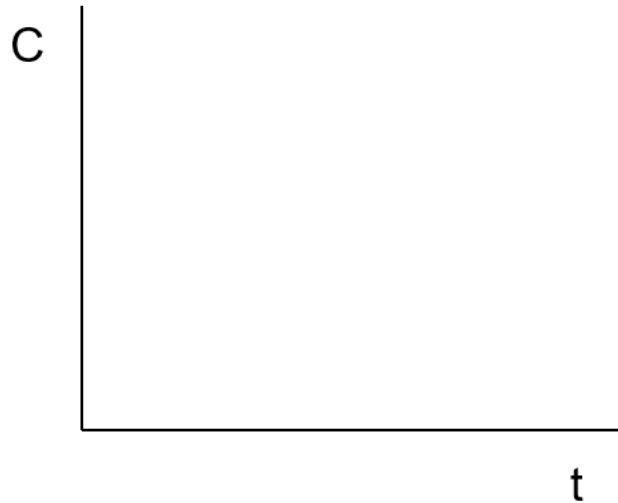
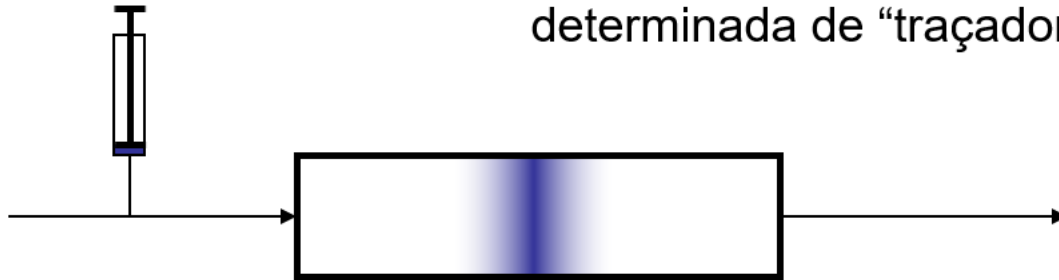
Impulso

1. Alimentando-se solvente continuamente, introduz-se, de uma só vez, uma quantidade determinada de “traçador”.



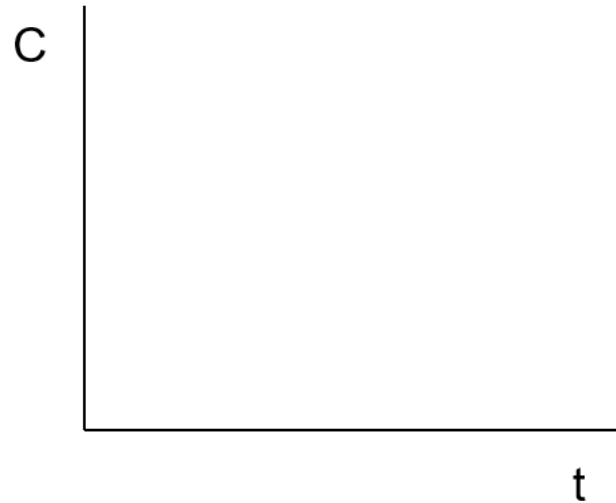
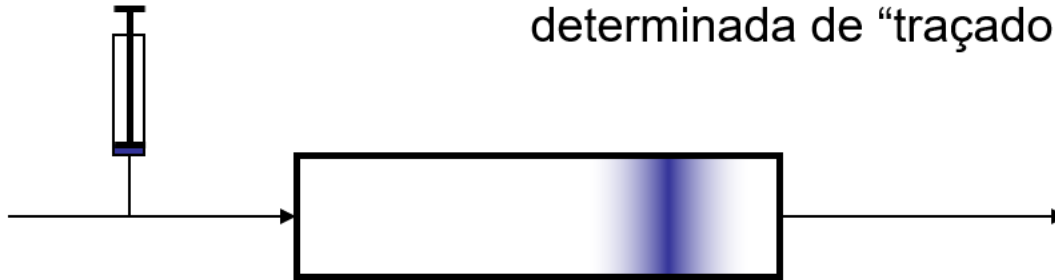
Impulso

1. Alimentando-se solvente continuamente, introduz-se, de uma só vez, uma quantidade determinada de “traçador”.



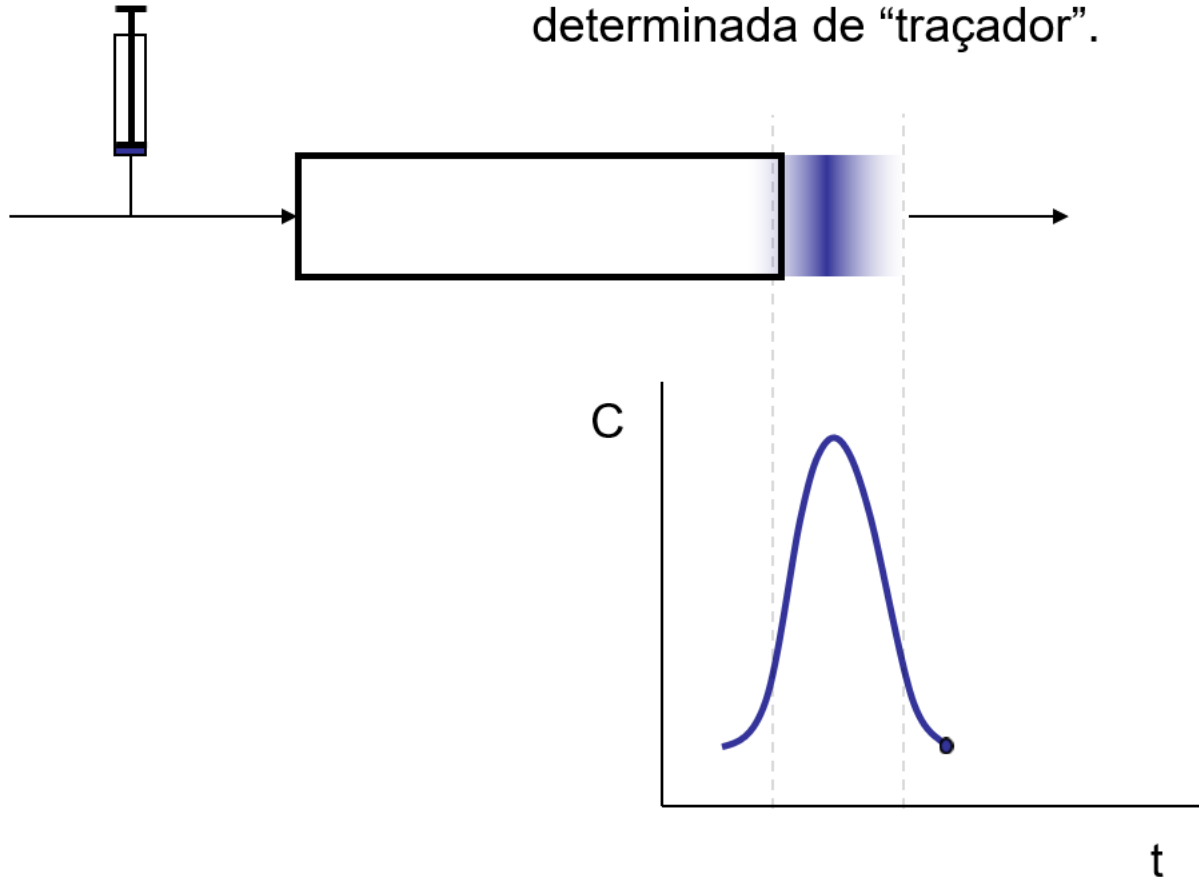
Impulso

1. Alimentando-se solvente continuamente, introduz-se, de uma só vez, uma quantidade determinada de “traçador”.



Impulso

1. Alimentando-se solvente continuamente, introduz-se, de uma só vez, uma quantidade determinada de “traçador”.



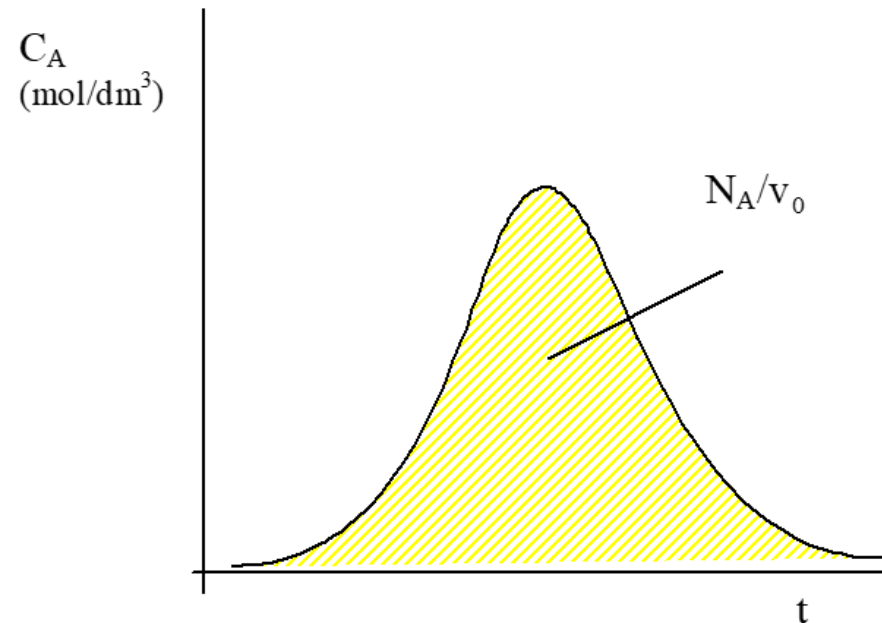
Quantidade total introduzida (número de moles): N_A

Em cada intervalo de tempo dt , o número de moles introduzido é o produto do caudal molar pelo tempo:

$$dN_A = F_A \cdot dt$$

A quantidade total será a soma das quantidades dN_A para todos os intervalos de tempo dt :

$$N_A = \int_0^{\infty} F_A dt = \int_0^{\infty} C_A \cdot v_0 dt \quad \therefore \int_0^{\infty} C_A dt = N_A/v_0$$

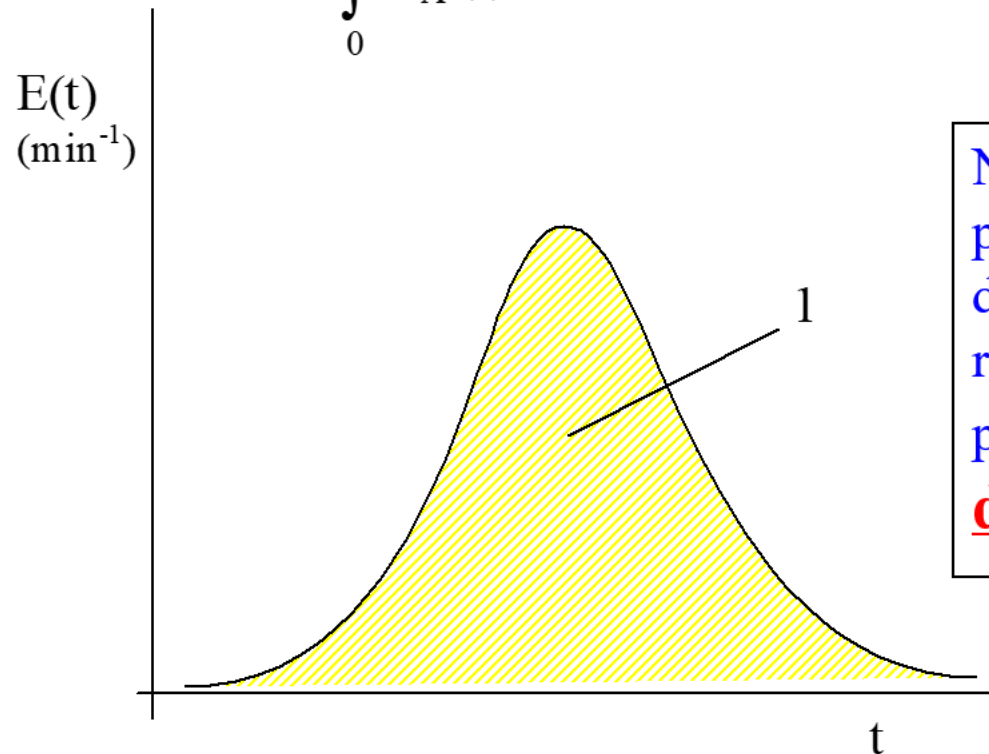


Normalização da curva C

Impulso:

$$E(t) = \frac{C_A(t)}{\int_0^{\infty} C_A(t) dt}$$

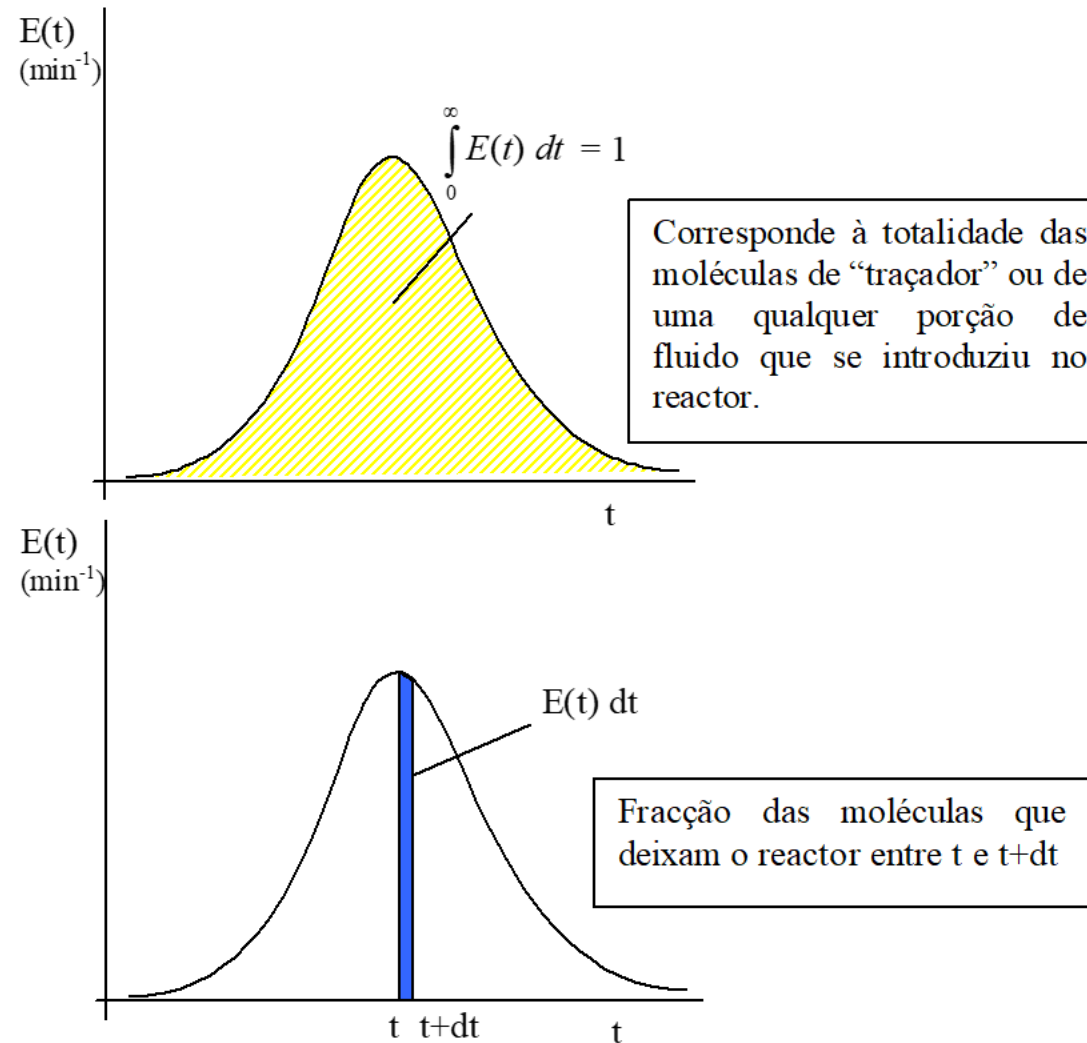
A Distribuição de Tempos de Residência (DTR), $E(t)$



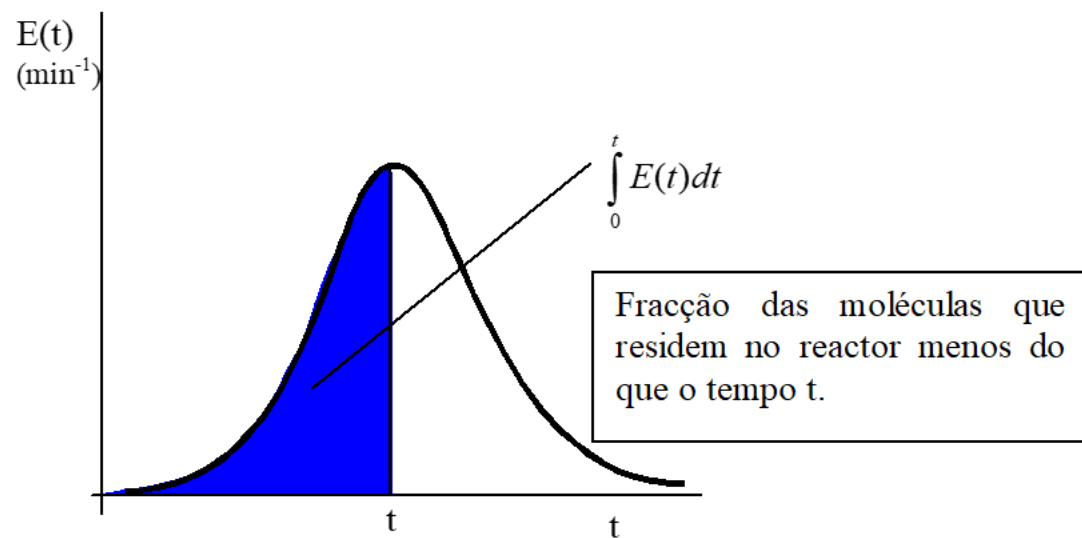
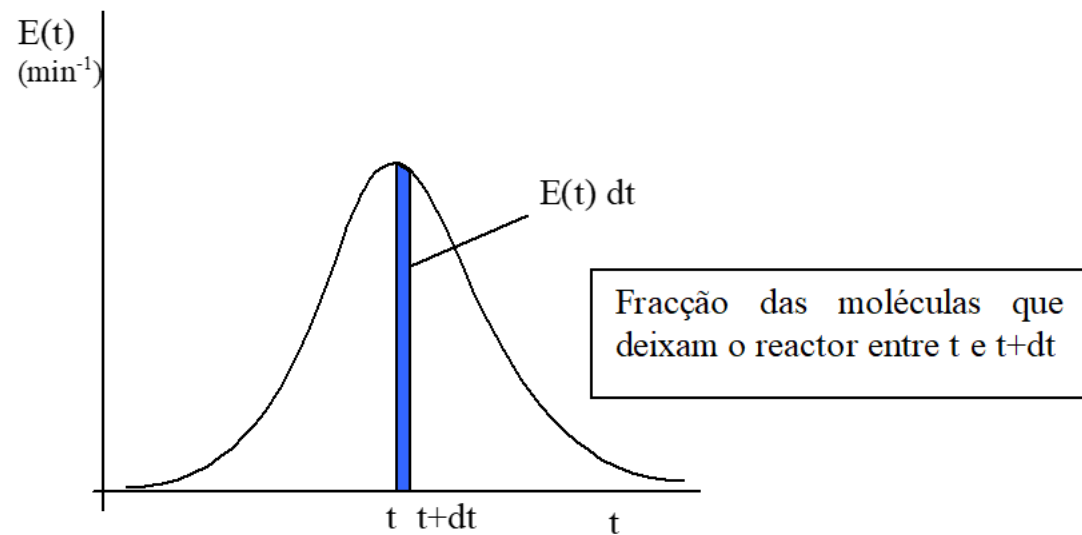
Na prática, a função $E(t)$ dá-nos a probabilidade de uma molécula do “traçador” permanecer no reactor um tempo t . Trata-se, portanto, de uma **função de distribuição**.

Que relação existe entre a DTR e a curva cumulativa, F?

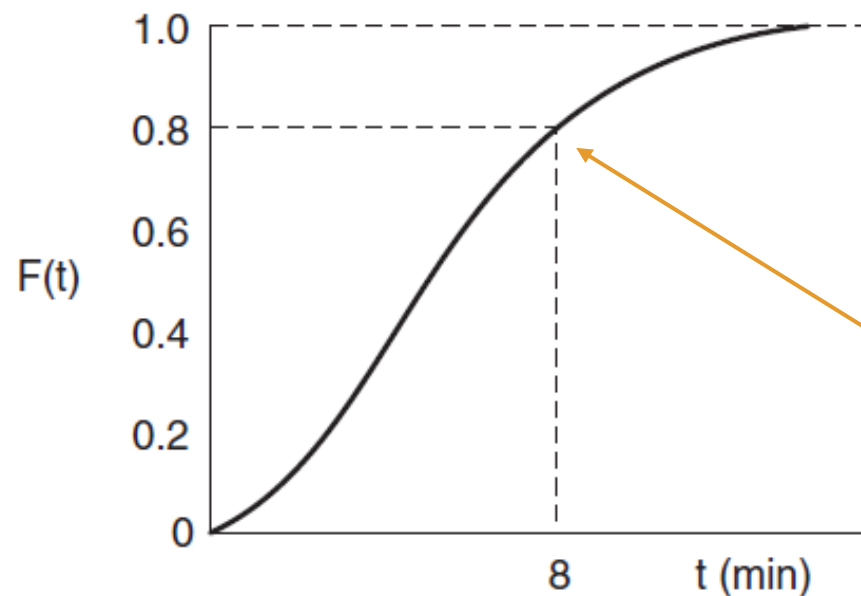
Impulso:



Impulso:



Função Cumulativa $F(t)$



80% [$F(t)=0.8$] das moléculas demoram 8 minutos ou menos no reactor
ou seja
20% das moléculas [$1-F(t)=0.2$] demoram mais do que 8 minutos dentro do reactor.

$$\int_0^t E(t) dt = \left[\begin{array}{l} \text{Fraction of effluent} \\ \text{that has been in reactor} \\ \text{for less than time } t \end{array} \right] = F(t)$$

$$\int_t^\infty E(t) dt = \left[\begin{array}{l} \text{Fraction of effluent} \\ \text{that has been in reactor} \\ \text{for longer than time } t \end{array} \right] = 1 - F(t)$$

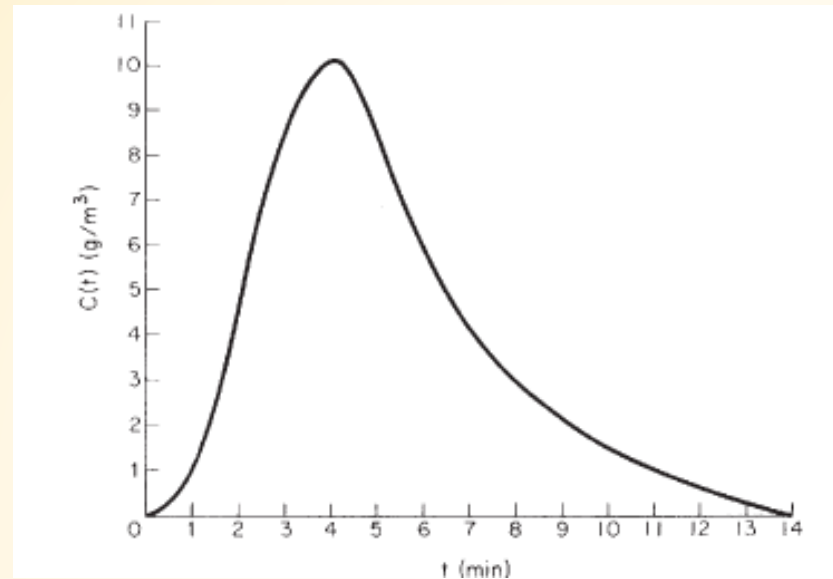
EXEMPLO

Uma amostra de tracer foi injectada por impulso num reactor e a sua concentração medida em função do tempo:

t (min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
C (g/m ³)	0	1	5	8	10	8	6	4	3.0	2.2	1.5	0.6	0

- Construir gráficos das funções $C(t)$ e $E(t)$ em função do tempo.
- Determinar a fracção de material que permaneceu entre 3 e 6 minutos no reactor e a fracção de material que levou entre 7.75 e 8.25 minutos no reactor.
- Determinar a fracção de material que permaneceu 3 minutos ou menos no reactor.

a) Gráfico da concentração do *tracer* por tempo- CURVA C



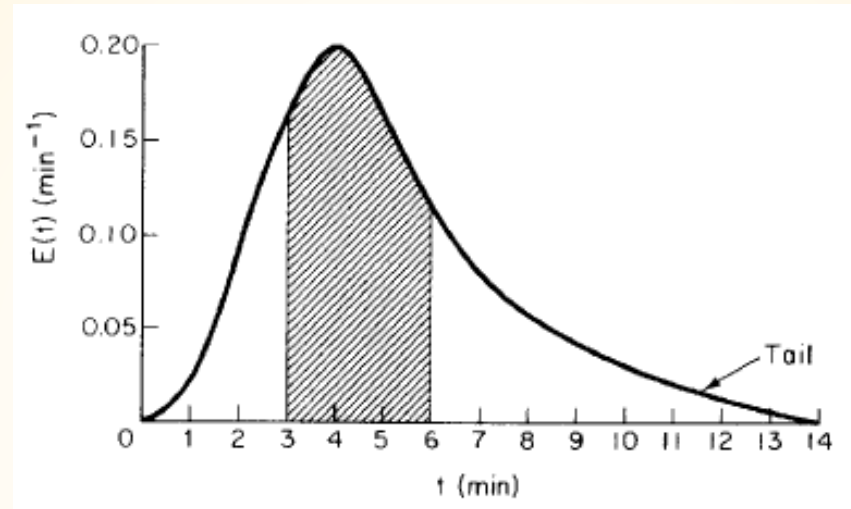
Utilizando integração numérica
(regra dos trapézios, fórmula de
Simpson etc)

$$\int_0^{\infty} C(t) dt = 50.0 \text{ g} \cdot \text{min} / \text{m}^3$$

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} = \frac{C(t)}{50 \text{ g} \cdot \text{min} / \text{m}^3}$$

t (min)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
$C(t)$ (g/m ³)	1	5	8	10	8	6	4	3	2.2	1.5	0.6	0
$E(t)$ (min ⁻¹)	0.02	0.1	0.16	0.2	0.16	0.12	0.08	0.06	0.044	0.03	0.012	0

b) Representação gráfica de $E(t)$. A fração a sombreado representa o material a sair do reator, que residiu no reator entre 3 e 6 minutos.



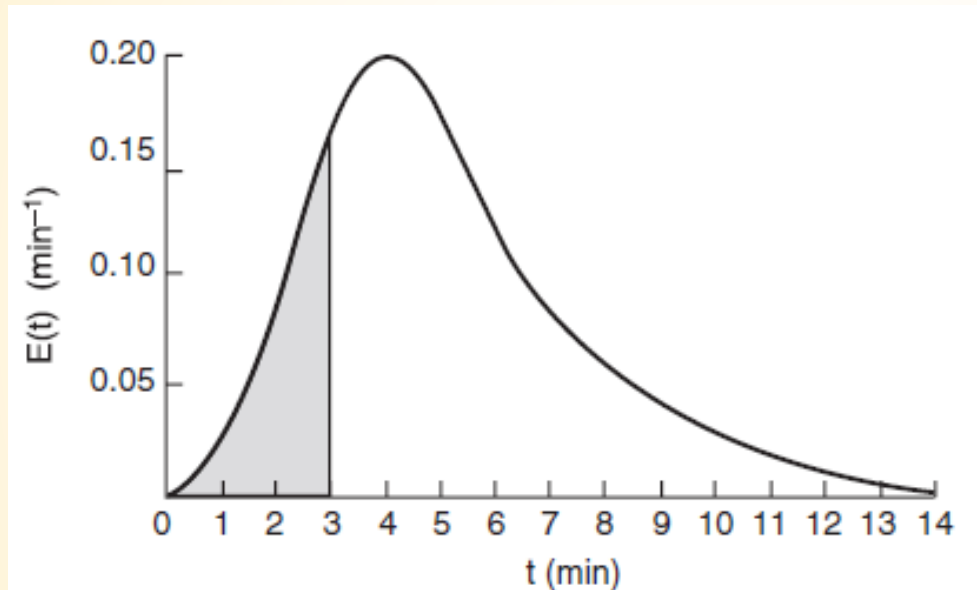
$$\int_3^6 E(t) dt = \text{shaded area} = 0.51$$

51% do material que sai do reactor permaneceu entre 3 e 6 minutos no reactor.

b) Como entre 7.75 e 8.25 min, é uma fração de tempo muito pequena comparativamente aos 14 minutos, podemos usar $E(t)dt = (0.06 \text{ min}^{-1})(0.5 \text{ min}) = 0.03$ ou seja apenas 3% do fluido a sair do reactor permaneceu neste intervalo de tempo

c) A fração que permaneceu no reator por um tempo inferior a 3 minutos ou seja entre 0 e 3 minutos.

Calcula-se a área abaixo da curva até $t=3$.



$$\left[\begin{array}{l} \text{Fraction of material leaving the reactor} \\ \text{that has resided in the reactor} \\ \text{for times between } t_1 \text{ and } t_2 \end{array} \right] = \int_{t_1}^{t_2} E(t) dt$$

$$\int_0^3 E(t) dt = 0.2$$

Ou seja, 20% do material permaneceu no reator por um tempo inferior a 3 minutos.

Para comparar DTRs, é comum usar os momentos de DTR em vez de comparar directamente as distribuições.

3 Momentos são usados:

1- Tempo de residência médio

2- Variância

3- Assimetria da distribuição “skewness”

$$s^3 = \frac{1}{\sigma^{3/2}} \int_0^{\infty} (t - t_m)^3 E(t) dt$$

A magnitude deste momento mede a extensão da assimetria da distribuição numa determinada direcção em relação à média.

Estes 3 momentos são considerados suficientes para caracterizar a DTR de um reactor.

Tempo de residência médio t_m e Tempo espacial τ

Primeiro momento da DTR

O τ é obtido dividindo o volume do reactor activo pelo caudal volumétrico que entra no reactor, em estado estacionário.

$$\tau = \frac{V}{v_0}$$

O tempo especial é o tempo necessário para processar um volume de fluido de reactor nas condições de entrada.

Na ausência de dispersão e para um caudal volumétrico constante $v_0 = v$ independentemente da DTR, num reactor ideal ou não ideal

$$t_m = \tau$$

Volume total de efluente que } $v dt$ Caudal volumétrico x tempo
deixa o reactor no tempo dt

Fracção do efluente correspondente } $1 - F(t)$
ao solvente a um tempo t

O volume de moléculas dV que estiveram no } $dV = (v dt) [1 - F(t)]$
reactor um tempo t ou superior, que deixam o
reactor a um tempo dt

O **volume do reactor** é igual **ao volume de todo o solvente**
que sai entre $t = 0$ e $t = \infty$.

$$V = \int_0^{\infty} (v dt) [1 - F(t)]$$

$$V = \int_0^{\infty} v [1 - F(t)] dt$$

As moléculas abandonam o reactor entre $0 < t < \infty$.

$$V = v \int_0^{\infty} [1 - F(t)] dt$$

O caudal volumétrico é constante

$$\frac{V}{v} = t[1 - F(t)] \Big|_0^{\infty} + \int_0^1 t dF$$

Fazendo integração por partes e dividindo pelo caudal volumétrico

$$\int x dy = xy - \int y dx$$

Como:

$$t = 0, F(t) = 0$$

$$t \rightarrow \infty \quad [1 - F(t)] = 0$$

$$\frac{V}{v} = \tau = \int_0^1 t \, dF$$

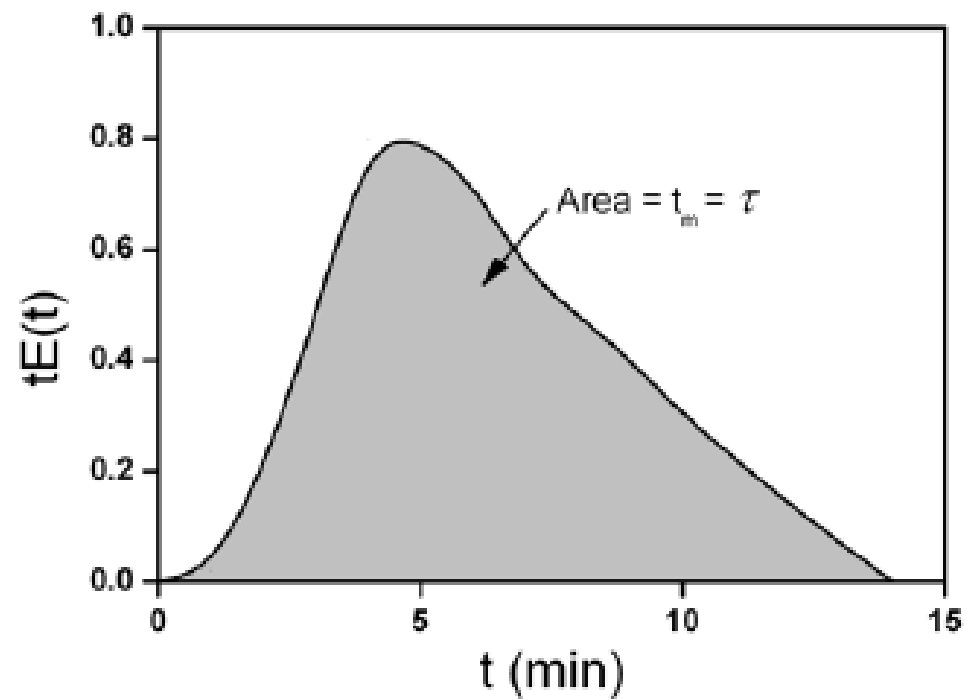
$$E(t) = \frac{dF}{dt} \Rightarrow dF = E(t) dt$$



$$\tau = \int_0^{\infty} t E(t) dt$$

Tempo espacial ou
Tempo de
residência médio

$$\tau_m = \tau$$

$$t_m = \int_0^{\infty} tE(t) dt$$



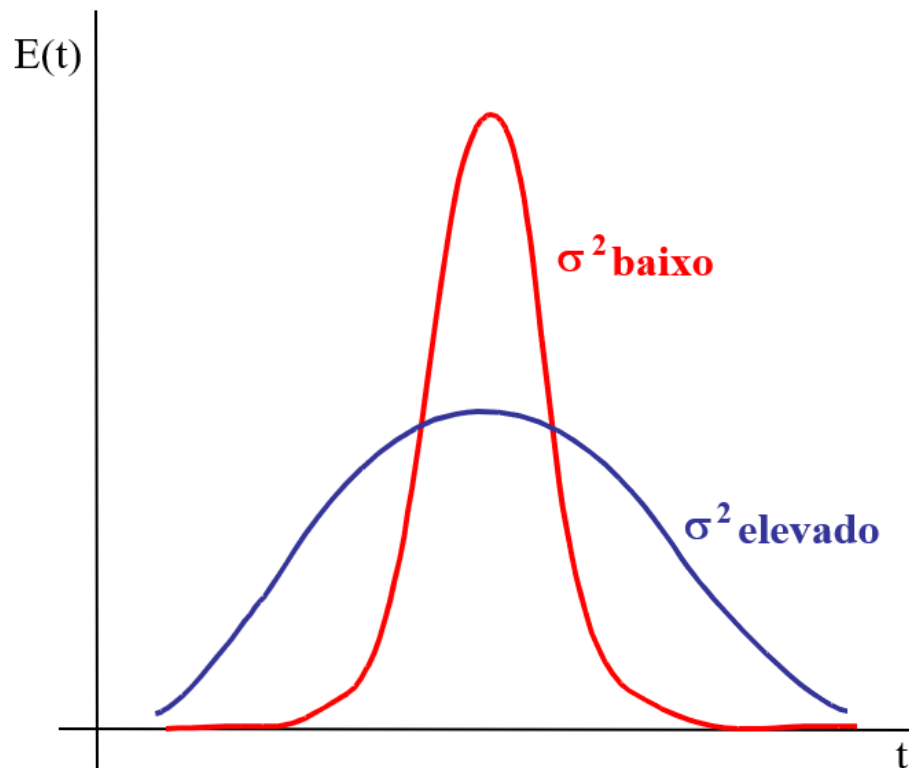

$$t_m = \tau$$

O **volume ativo** exacto do reactor pode ser determinado por

$$V = vt_m$$

O segundo momento da DTR: a variância

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - t_m)^2 E(t) dt$$



A magnitude da variância dá a indicação da amplitude da DTR. Quanto maior o seu valor maior a amplitude.

Tempo adimensional θ

Frequentemente a DTR é usada normalizada $E(\theta)$.

θ representa o número de volumes de reator de fluido, ns condições da entrada, que passaram através do reator num tempo t .

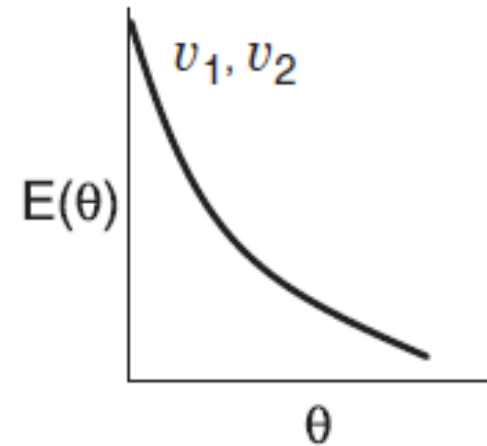
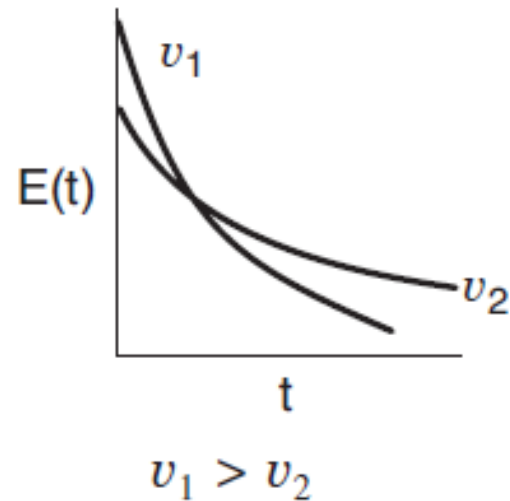
$$\theta = \frac{t}{\tau}$$

O objetivo de normalizar a função DTR é poder comparar a *performance* de fluxo dentro de diferentes reatores. $E(\theta)$ é uma função adimensional.

Diferentes reatores podem ser diretamente comparados.

$$E(\theta) = \tau E(t)$$

$E(t)$ for a CSTR



$$E(\Theta) = \tau E(t)$$

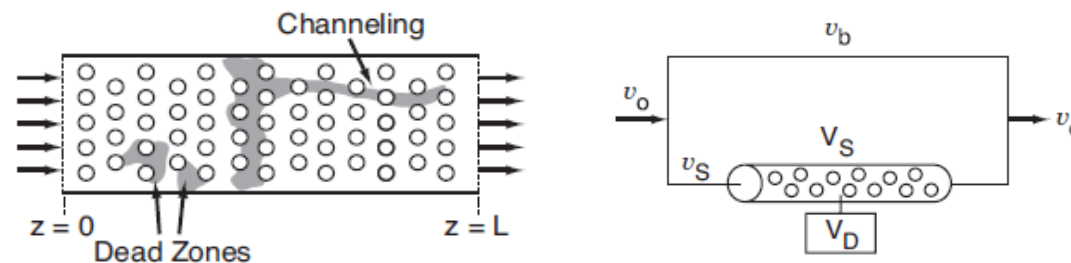
- Se for usada a $E(t)$ - Diferentes CSTRs podem apresentar $E(t)$ distintas.
- Se for usada a $E(\theta)$ - Todos os CSTR perfeitamente misturados têm numericamente a mesma DTR.

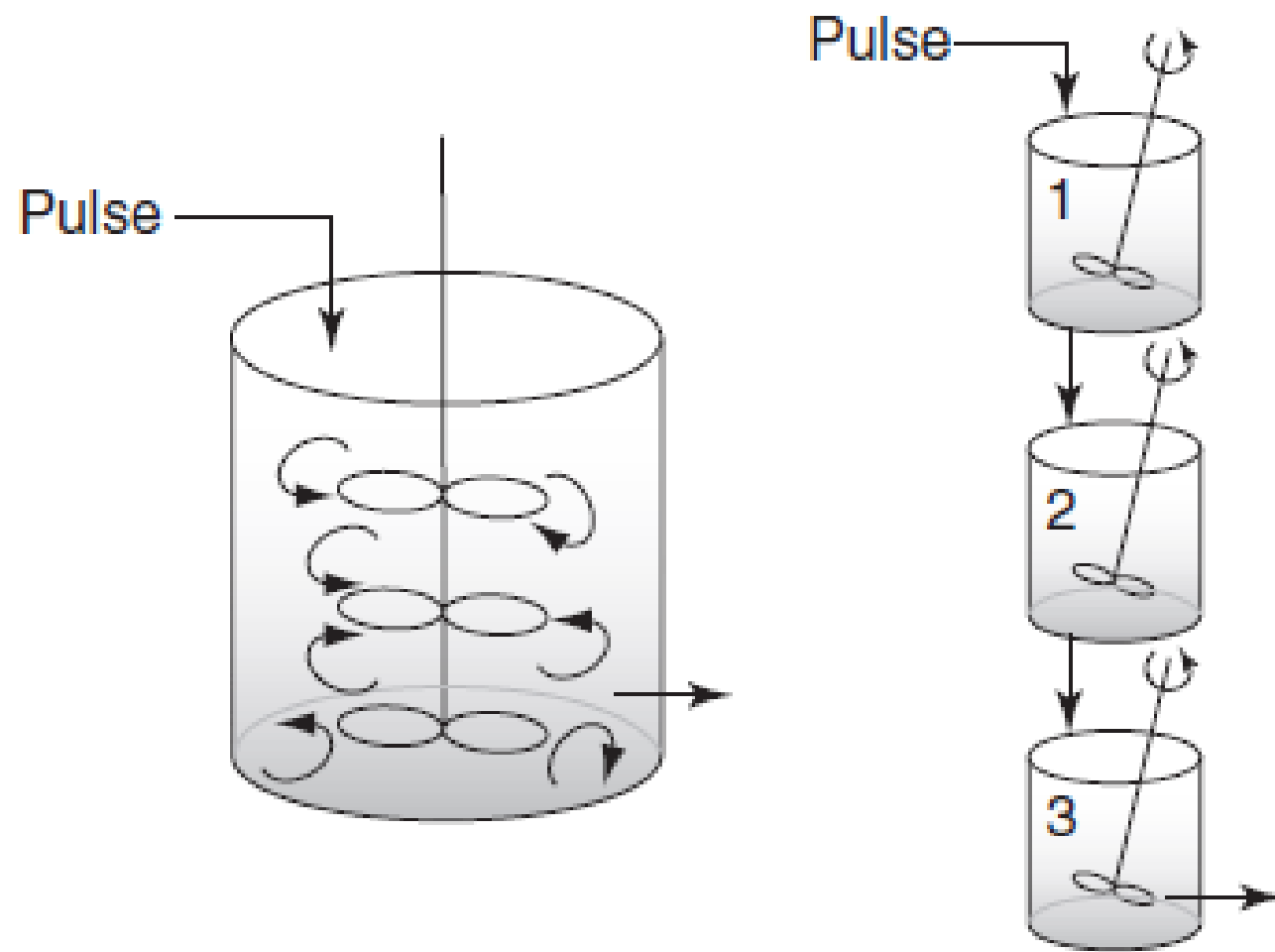
$E(\theta)$ é independente do tamanho do reactor.

Modelos para Reactores Não-ideais

- As equações utilizadas para descrever matematicamente o reator químico devem ser resolvidas com facilidade
- Devem realisticamente descrever as características do reactor não-ideal física, química e matematicamente.
- Devem ter poucos parâmetros ajustáveis

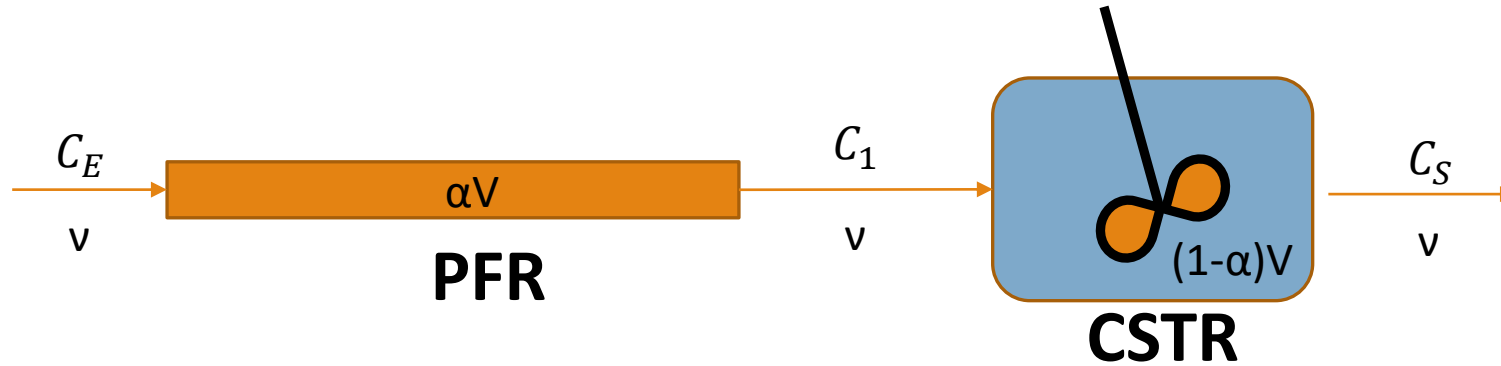
- Onde se encontram a entrada e saída do reator? By-passing é uma possibilidade?
- Como são os agitadores? Há possibilidade de haver zonas múltiplas de agitação?
- Qual a forma da $E(t)$? A curva é assimétrica com uma longa cauda? Zona estagnada?





Modelos de associação de reactores ideais

Modelo 1



In	-	Out	=	Accumulation
$\underbrace{vC_1}$		$\underbrace{vC_S}$		$\underbrace{V \frac{dC_S}{dt}}$

Reator PFR (dispersão axial): distribuição dos tempos de residência para um PFR

$$C_1 = E(t) = \alpha\tau \frac{\sqrt{Pe}}{2\alpha\tau \sqrt{\pi \left(\frac{t}{\alpha\tau}\right)^3}} e^{-\frac{Pe\alpha\tau}{4t} \left(\frac{t}{\alpha\tau} - 1\right)^2}$$

$$C_1 = E(t) = \frac{\sqrt{Pe}}{2\sqrt{\pi \left(\frac{t}{\alpha\tau}\right)^3}} e^{-\frac{Pe\alpha\tau}{4t} \left(\frac{t}{\alpha\tau} - 1\right)^2}$$

Balanço Molar ao CSTR

$$vC_1 = vC_S + (1 - \alpha)V \frac{dC_S}{dt} \Leftrightarrow C_1 = C_S + (1 - \alpha)\tau \frac{dC_S}{dt}$$

$$\Leftrightarrow \frac{dC_S}{dt} = \frac{C_1 - C_S}{(1 - \alpha)\tau}$$

Integração pelo método de Euler (integração numérica)

$$\frac{C_{Si+1} - C_{Si}}{\Delta t} = \frac{C_{1i} - C_{Si}}{(1 - \alpha)\tau} \Leftrightarrow C_{Si+1} = C_{Si} + \frac{C_{1i} - C_{Si}}{(1 - \alpha)\tau} \Delta t$$

$$C_1 = E(t) = \frac{\sqrt{Pe}}{2\sqrt{\pi\left(\frac{t}{\alpha\tau}\right)^3}} e^{-\frac{Pe\alpha\tau}{4t}\left(\frac{t}{\alpha\tau}-1\right)^2} ??$$

TRANSFORMAÇÃO DE LAPLACE

$$f(s) = \mathcal{L} [F(t)] = \int_0^{\infty} e^{-st} F(t) dt$$

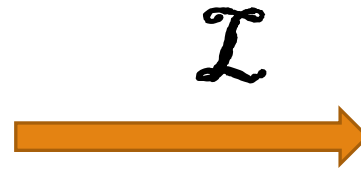
Transformada de Laplace

Função a ser transformada.

Transforma funções de t em s.

É usada para resolver funções que mudam em função do tempo.

Equações Diferenciais

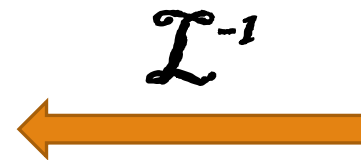


$$\mathcal{L}\{f(t)\}=F(s)$$

Equações Lineares

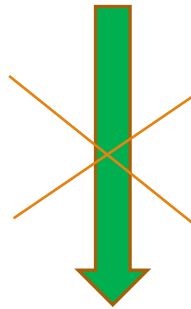


Solução (s)



Solução (t)

$$\mathcal{L}^{-1}\{F(s)\}=f(t)$$



Difícil resolução

Exemplo de tabela de transformadas

TABLE OF LAPLACE TRANSFORMS		
	$\tilde{f}(s)$	$f(t)$
1	$\frac{1}{s}$	1
2	$\frac{1}{s^2}$	t
3	$\frac{1}{s^n} (n = 1, 2, \dots)$	$\frac{t^{n-1}}{(n-1)!}$
4	$\frac{1}{\sqrt{s}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi t}}$
5	$s^{-\frac{1}{2}}$	$2\sqrt{\frac{t}{\pi}}$
6	$s^{-(n+\frac{1}{2})} (n = 1, 2, \dots)$	$\frac{2^n t^{n-\frac{1}{2}}}{1 \times 3 \times 5 \dots (2n-1)\sqrt{\pi}}$
7	$\frac{\Gamma(k)}{s^k} (k > 0)$	t^{k-1}
8	$\frac{1}{s-a}$	e^{at}
9	$\frac{1}{(s-a)^2}$	$t e^{at}$
10	$\frac{1}{(s-a)^n} (n = 1, 2, \dots)$	$\frac{1}{(n-1)!} t^{n-1} e^{at}$
11	$\frac{\Gamma(k)}{(s-a)^k} (k > 0)$	$t^{k-1} e^{at}$

Função DTR para Reactor PFR com dispersão axial

$$C_1 = E(t) = \frac{\sqrt{Pe}}{2\sqrt{\pi\left(\frac{t}{\alpha\tau}\right)^3}} e^{-\frac{Pe\alpha\tau}{4t}\left(\frac{t}{\alpha\tau}-1\right)^2}$$

$$E(\theta) = \frac{\sqrt{Pe}}{2\sqrt{\pi\theta^3}} e^{-\frac{Pe\theta^2 - 2Pe\theta + Pe}{4\theta}} = \frac{\sqrt{Pe}}{2\sqrt{\pi\theta^3}} e^{-\frac{Pe(\theta^2 - 2\theta + 1)}{4\theta}} = \frac{\sqrt{Pe}}{2\sqrt{\pi\theta^3}} e^{-\frac{Pe}{4\theta}(\theta - 1)^2}$$

Não precisam saber fazer esta dedução!

A ideia a reter: A Transformada de Laplace permite-nos resolver equações diferenciais em função de t , transformando a função numa função em s de fácil resolução numérica. A transformada de Laplace inversa permite-nos obter essa solução em t novamente.

Exemplo:

Proposta de modelos de escoamento. Associação de reatores ideais.

Modelo 1

Associação PFR+CSTR

Reator PFR (dispersão axial): distribuição dos tempos de residência para o PFR

$$C_1 = E(t) = \alpha \tau \frac{\sqrt{Pe}}{2\alpha \tau \sqrt{\pi \left(\frac{t}{\alpha \tau}\right)^3}} e^{-\frac{Pe \alpha \tau}{4t} \left(\frac{t}{\alpha \tau} - 1\right)^2}$$

Dá-nos a C1, concentração à saída do PFR

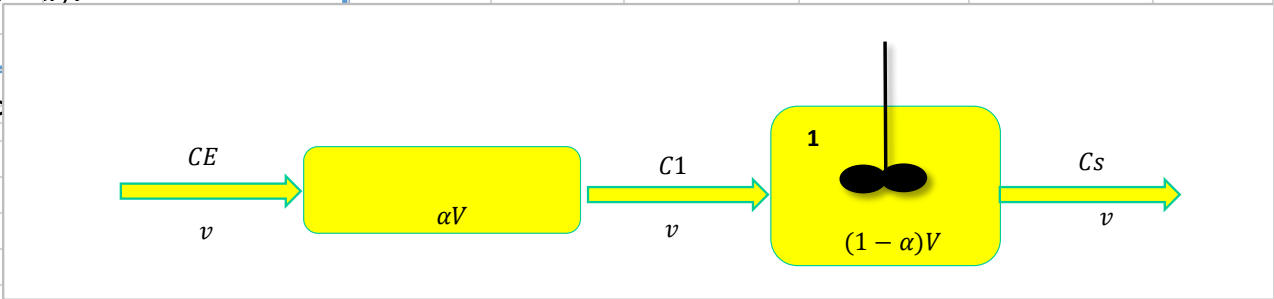
Balanço Molar ao CSTR (1)

$$vC_1 = vC_s + (1 - \alpha)V \frac{dC_s}{dt} \Leftrightarrow C_1 = C_s + (1 - \alpha)\tau \frac{dC_s}{dt} \Leftrightarrow \frac{dC_s}{dt} = \frac{C_1 - C_s}{(1 - \alpha)\tau}$$

Integração pelo método de Euler (integração numérica)

$$\frac{C_{si+1} - C_{si}}{\Delta t} = \frac{C_{1i} - C_{si}}{(1 - \alpha)\tau} \Leftrightarrow C_{si+1} = C_{si} + \frac{C_{1i} - C_{si}}{(1 - \alpha)\tau} \Delta t$$

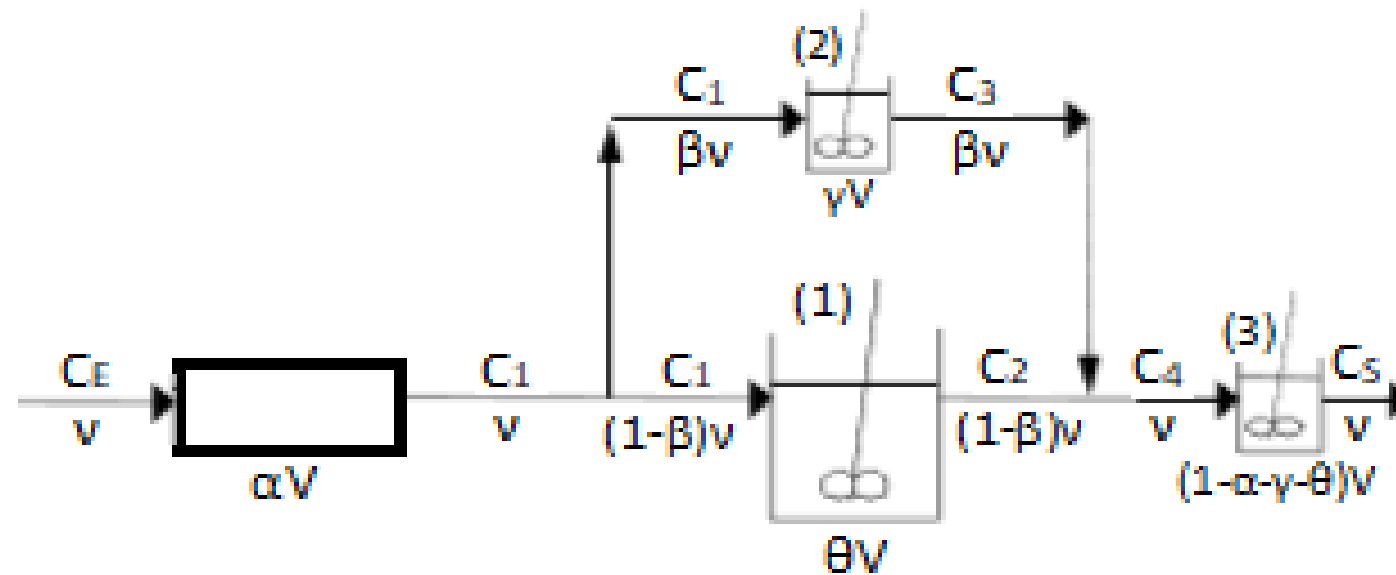
t cal (min)	C1 (M)	Cs(M)	Integral	Calculado
-------------	--------	-------	----------	-----------



Parâmetros:	
α	0,2337519
Pe	0,156254054
τ (min)	4,872839

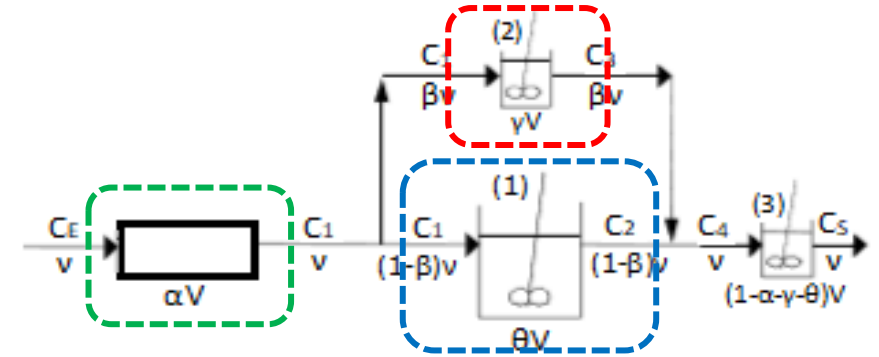
MODELO-EXEMPLO

PFR com CSTR com bypass (CSTR) seguido de outro CSTR (CSTRs com diferentes volumes)



PFR

$$C_1 = E(t) = \frac{\sqrt{Pe}}{2 \times \sqrt{\pi \left(\frac{t}{a\tau}\right)^3}} e^{-\frac{Pe a \tau}{4t} \left(\frac{t}{a\tau} - 1\right)^2}$$



CSTR 1

$$(1 - \beta)vC_1 = (1 - \beta)vC_2 + \theta V \frac{dC_2}{dt} \Leftrightarrow (1 - \beta)C_1 = (1 - \beta)C_2 + \theta \tau \frac{dC_2}{dt} \Leftrightarrow$$

$$\theta \tau \frac{dC_2}{dt} = (1 - \beta)(C_1 - C_2)$$

Aplicando o Método de Euler: $C_{2i+1} = C_{2i} + \frac{(1-\beta)(C_{1i}-C_{2i})}{\theta \tau} \Delta t$

CSTR 2

$$\beta v C_1 = \beta v C_3 + \gamma V \frac{dC_3}{dt} \Leftrightarrow \beta C_1 = \beta C_3 + \gamma \tau \frac{dC_3}{dt}$$

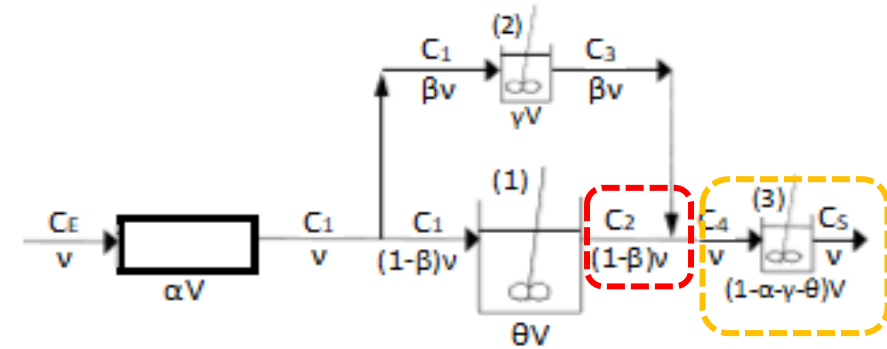
$$\Leftrightarrow \gamma \tau \frac{dC_3}{dt} = \beta(C_1 - C_3)$$

Aplicando o Método de Euler: $C_{3i+1} = C_{3i} + \frac{\beta(C_{1i}-C_{3i})}{\gamma \tau} \Delta t$

Balanço Molar ao **nó de adição**

$$(1 - \beta)vC_2 + \beta vC_3 = vC_4 \Leftrightarrow (1 - \beta)C_2 + \beta C_3 = C_4 \Leftrightarrow$$

$$C_{4i} = (1 - \beta)C_{2i} + \beta C_{3i}$$



CSTR 3

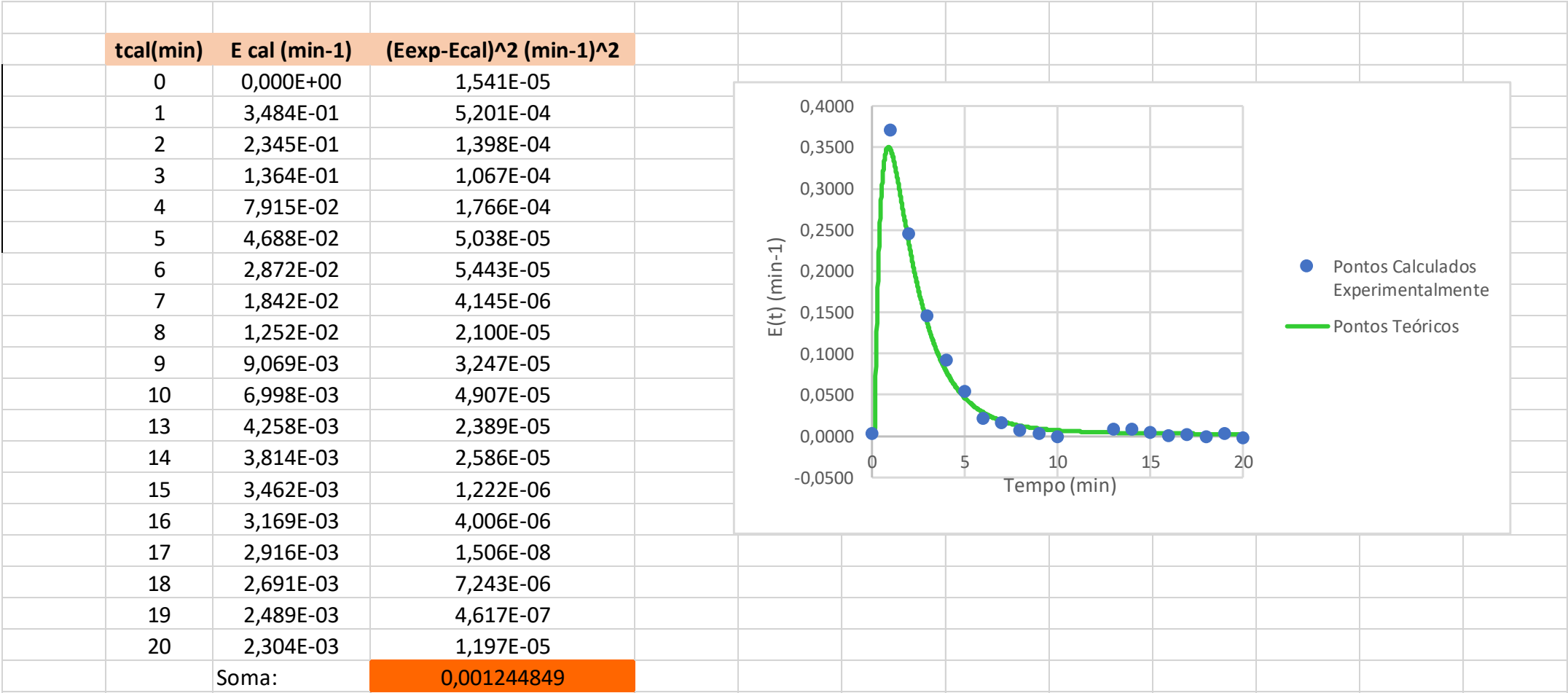
$$vC_4 = vC_S + (1 - \alpha - \gamma - \theta)V \frac{dC_S}{dt} \Leftrightarrow C_4 = C_S + (1 - \alpha - \gamma - \theta)\tau \frac{dC_S}{dt}$$

$$\Leftrightarrow (1 - \alpha - \gamma - \theta)\tau \frac{dC_S}{dt} = (C_4 - C_S)$$

$$\text{Método de Euler: } C_{Si+1} = C_{Si} + \frac{(C_{4i} - C_{Si})}{(1 - \alpha - \gamma - \theta)\tau} \Delta t$$

t cal (min)	C1 (M)	C2 (M)	C3 (M)	C4 (M)	CS (M)	Integral	E(t) calc (min-1)
0	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00
0,01	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00
0,02	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00
0,03	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00
0,04	4,393E-226	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00
0,05	4,087E-150	1,137E-227	3,308E-229	1,010E-227	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00
0,06	7,480E-102	1,058E-151	3,078E-153	9,397E-152	5,908E-230	2,954E-232	3,971E-229
0,07	2,030E-69	1,936E-103	5,633E-105	1,720E-103	5,497E-154	2,748E-156	3,695E-153
0,08	7,075E-47	5,252E-71	1,528E-72	4,666E-71	1,006E-105	5,030E-108	6,762E-105
0,09	6,299E-31	1,831E-48	5,328E-50	1,627E-48	2,729E-73	1,365E-75	1,835E-72
0,1	1,364E-19	1,630E-32	4,744E-34	1,448E-32	9,515E-51	4,758E-53	6,396E-50
0,11	1,304E-11	3,530E-21	1,027E-22	3,136E-21	8,472E-35	4,236E-37	5,695E-34
0,12	3,802E-06	3,375E-13	9,821E-15	2,998E-13	1,834E-23	9,172E-26	1,233E-22
0,13	1,288E-02	9,840E-08	2,863E-09	8,741E-08	1,754E-15	8,769E-18	1,179E-14
0,14	1,318E+00	3,335E-04	9,704E-06	2,962E-04	5,114E-10	2,557E-12	3,438E-09
0,15	8,209E+00	3,444E-02	1,002E-03	3,059E-02	1,733E-06	8,669E-09	1,165E-05
0,16	5,261E+00	2,460E-01	7,184E-03	2,185E-01	1,807E-04	9,121E-07	1,215E-03
0,17	5,184E-01	3,758E-01	1,114E-02	3,338E-01	1,458E-03	8,193E-06	9,801E-03
0,18	1,074E-02	3,795E-01	1,152E-02	3,371E-01	3,402E-03	2,430E-05	2,287E-02
0,19	5,979E-05	3,699E-01	1,152E-02	3,287E-01	5,355E-03	4,378E-05	3,600E-02
0,2	1,091E-07	3,603E-01	1,151E-02	3,202E-01	7,246E-03	6,300E-05	4,871E-02
0,21	7,644E-11	3,510E-01	1,150E-02	3,120E-01	9,077E-03	8,162E-05	6,102E-02

	Parâmetros		
	α	0,041	
	Pe	1000,000	
	τ (min)	3,732	
	β	0,115	
	γ	0,409	
	θ	0,092	



A DTR pode ser usada para diagnosticar a não idealidade- volumes mortos, bypassing etc, ou seja, casos em que a conversão não é a prevista num reactor ideal.

Como podemos usar a DTR para prever a conversão num reactor real?

A DTR não é suficiente para prever a conversão. Para além do tempo que cada molécula reside no reactor é necessário saber o grau de mistura das moléculas. -É necessário desenvolver modelos que tenham em conta a mistura das moléculas dentro do reactor.

A DTR dá-nos quanto tempo os vários elementos do fluido ficaram no reactor mas não nos diz como é a transferência de massa entre os elementos do fluido, ou seja, a sua **mistura**- A mistura das espécies regentes é um dos factores mais importantes de controlo do comportamento de um reactor químico.

$$\text{RTD} + \text{MODEL} + \text{KINETIC DATA} \Rightarrow \left\{ \frac{\text{EXIT CONVERSION and}}{\text{EXIT CONCENTRATION}} \right\}$$

Macromixing dá a distribuição de tempos de residência sem no entanto especificar como é que moléculas de diferentes idades se encontram no reator.

Micromixing descreve como é que as moléculas de diferentes idades se encontram no reator:

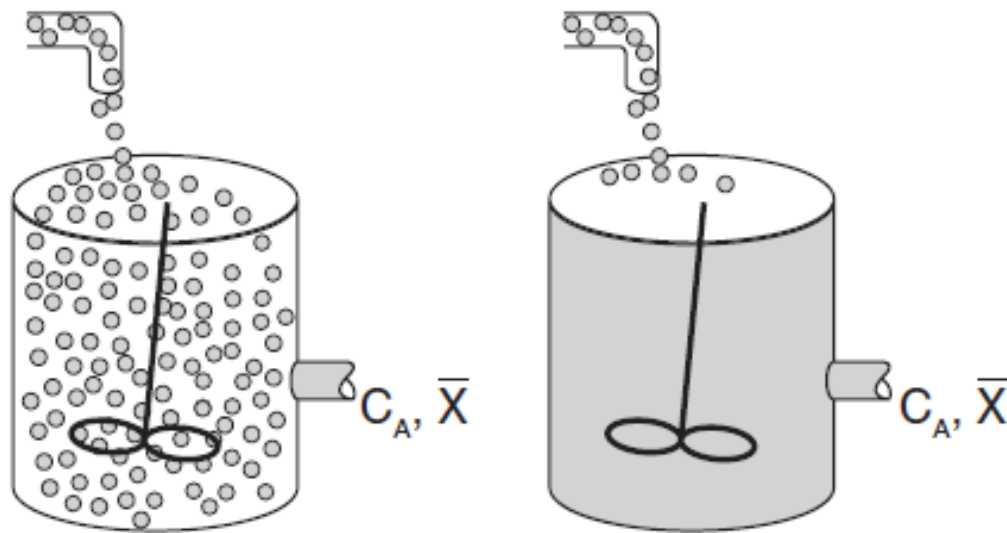
1) ou todas as moléculas da mesma idade se mantêm juntas e viajam juntas dentro do reator e não se misturam com moléculas de outras idades até saírem do reator –**segregação completa**.

ou

2) moléculas com diferentes idades estão completamente misturadas a nível molecular assim que entram no reactor-**micromixing completo**.

Noção de **glóbulo (elemento de volume)**- partícula de fluido contendo milhões de moléculas todas com a mesma idade.

Um fluido em que os glóbulos de uma determinada idade não se misturam com outros glóbulos é chamado de **macrofluido**, ou seja glóbulos não coalescentes onde todas as moléculas do mesmo glóbulo têm a mesma idade.



Um fluido em que as suas moléculas são livres de se misturar- **microfluido**.

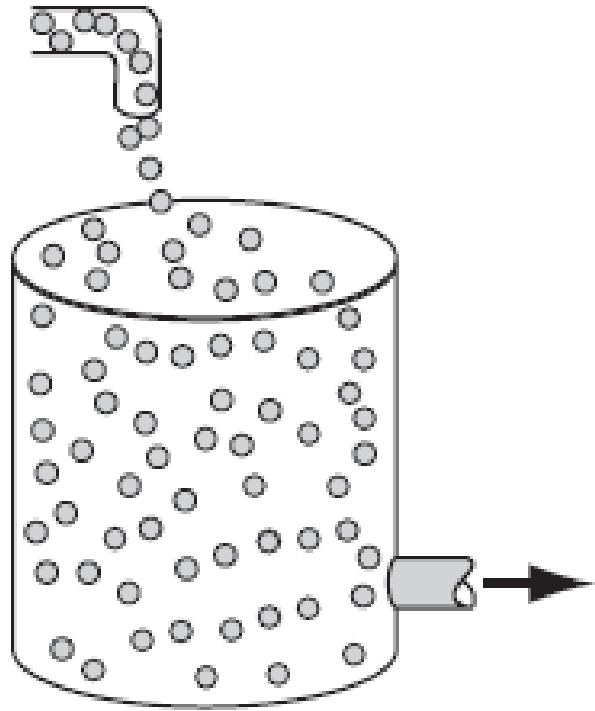
Há duas maneiras de misturar os glóbulos de um macrofluido para formar um microfluido:

- Completa segregação
- Máxima mistura

**Modelos para prevêr a conversão
num reactor a partir de dados de
DTR:**

- **Modelo de Segregação**
- **Modelo da Máxima Mistura**

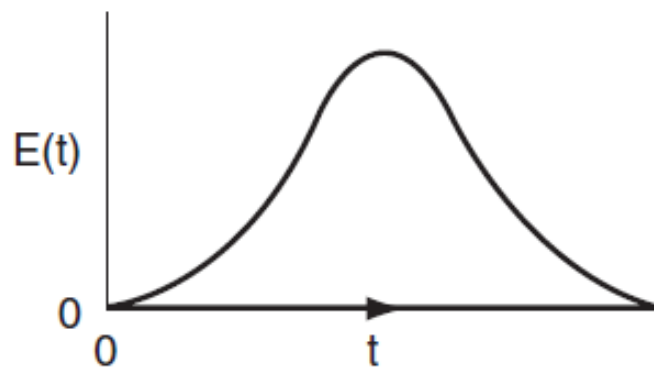
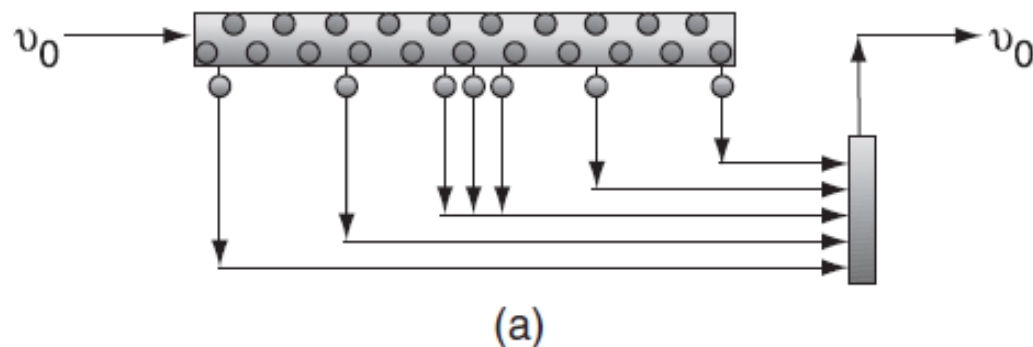
Modelo de segregação



No modelo de segregação os glóbulos comportam-se como reatores *batch* operados a diferentes tempos.

Os diferentes glóbulos residem tempos diferentes no reator. Nos que residem mais tempo, maior será a conversão.

Num reactor PFR



A distribuição $E(t)$ corresponde à remoção de reactores batch com diferentes tempos de residência

Cada saída corresponde a um determinado tempo de residência no reactor.

Diferentes *batches* de moléculas são retirados em diferentes comprimentos do reactor.

As moléculas removidas perto da entrada correspondem a tempos curtos de residência.

A mistura entre diferentes moléculas só ocorre quando o fluído deixa o reactor, ou seja, no ponto mais tardio para a mistura acontecer- Mistura Mínima

Para determinar a conversão média do efluente do reator, temos de fazer a média das conversões dos vários glóbulos.

$$\left[\begin{array}{c} \text{Mean} \\ \text{conversion} \\ \text{of those globules} \\ \text{spending between} \\ \text{time } t \text{ and } t + dt \\ \text{in the reactor} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Conversion} \\ \text{achieved in a globule} \\ \text{after spending a time } t \\ \text{in the reactor} \end{array} \right] \times \left[\begin{array}{c} \text{Fraction} \\ \text{of globules that} \\ \text{spend between } t \\ \text{and } t + dt \text{ in the} \\ \text{reactor} \end{array} \right]$$

$$d\bar{X} = X(t) \times E(t) dt$$

$$\boxed{\frac{d\bar{X}}{dt} = X(t)E(t)}$$

$$\boxed{\bar{X} = \int_0^{\infty} X(t)E(t) dt}$$

Somando as conversões de todos os glóbulos

Para uma reação de 1ª ordem



$$-\frac{dN_A}{dt} = -r_A V \quad \text{reator batch}$$

$$N_A = N_{A0}(1 - X) \quad \text{Para um volume constante}$$

$$N_{A0} \frac{dX}{dt} = -r_A V = kC_A V = kN_A = kN_{A0}(1 - X)$$

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X)$$

Resolvendo para X(t)

$$X(t) = 1 - e^{-kt}$$

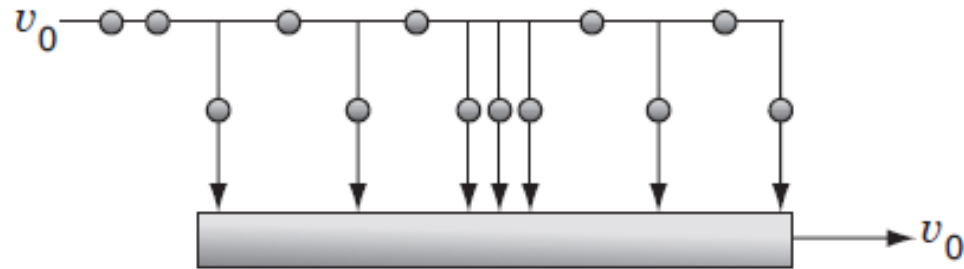
k- constante cinética

Conversão média para uma reação de 1ª ordem
num reator *batch*

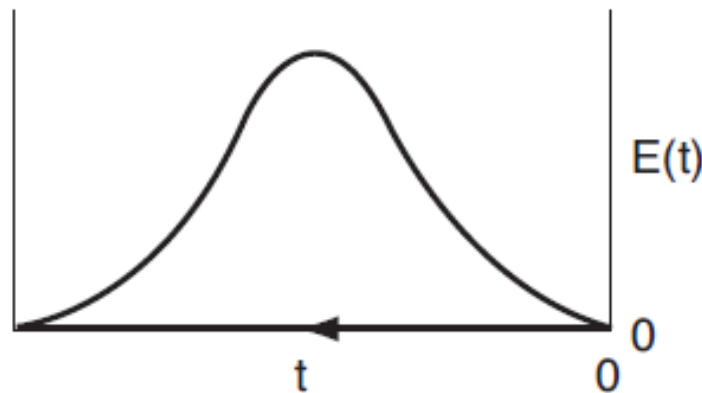
$$\bar{X} = \int_0^{\infty} X(t)E(t)dt = \int_0^{\infty} (1 - e^{-kt})E(t) dt = \int_0^{\infty} E(t) dt - \int_0^{\infty} e^{-kt}E(t) dt$$

$$\bar{X} = 1 - \int_0^{\infty} e^{-kt}E(t) dt$$

Modelo da Máxima Mistura



(a)



(b)

Considerando um PFR com entradas laterais: O fluido entra no reator ao longo do seu comprimento.

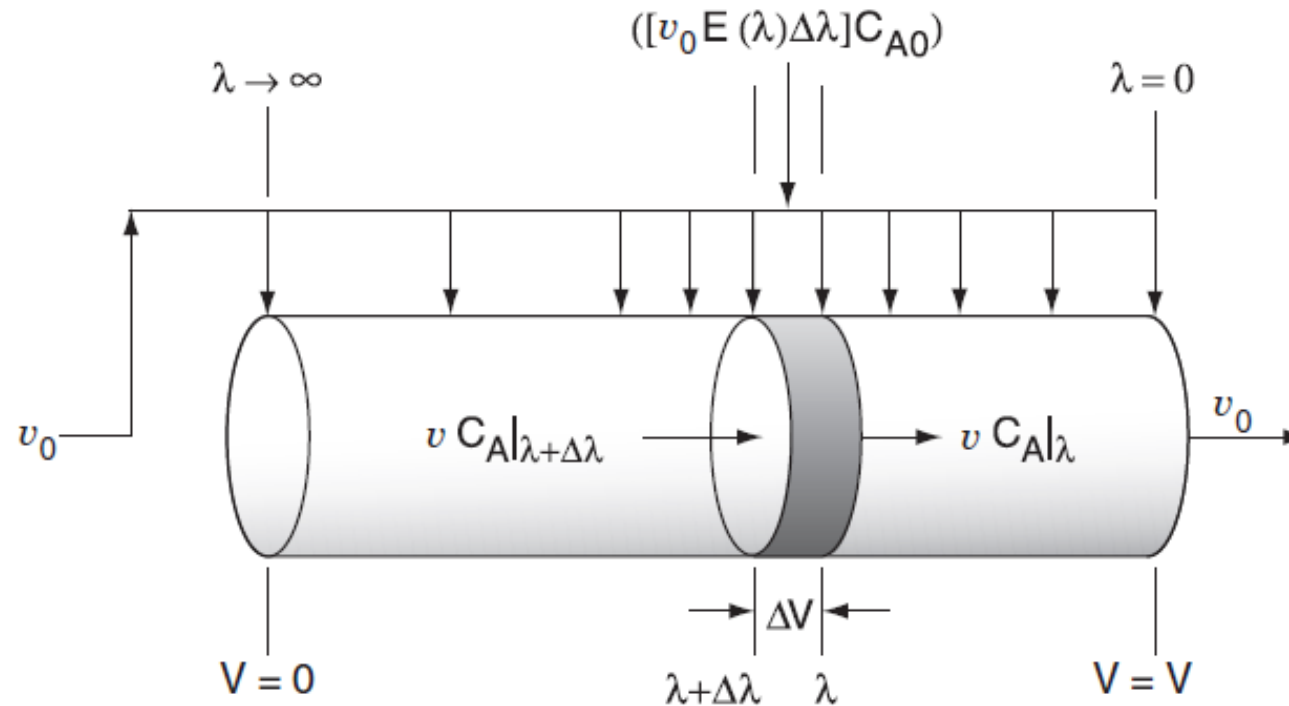
Assim que entra é completamente misturado radialmente mas não longitudinalmente com o fluido que já se encontra no reator.

O fluido é alimentado ao reator pela lateral de maneira que a DTR do PFR é idêntica à de um reator real.

Os glóbulos mais à esquerda correspondem aos que vão residir mais tempo no reator.

Maximum
mixedness:
mixing occurs
at the earliest
possible point

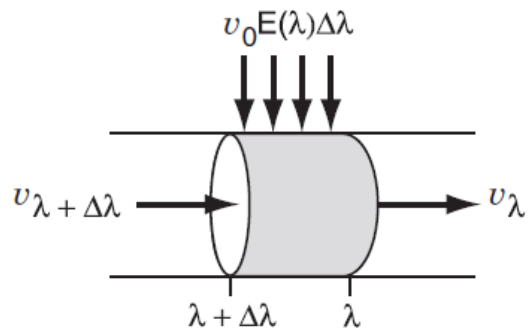
Modelo de Máxima Mistura num PFR com entradas laterais



λ é a **esperança média de vida**. É o tempo que o fluido leva a mover-se de um ponto dentro do reator até à saída.

Da esquerda para a direita λ diminui até ser zero à saída.

À esquerda do reator, λ tende para infinito, ou seja, o tempo de residência máximo.



Fazendo o balanço molar ao elemento de volume

$$v_{\lambda} = v_{\lambda + \Delta\lambda} + v_0 E(\lambda) \Delta\lambda$$

O caudal volumétrico tem duas contribuições, a que entra no elemento de volume no tempo $\lambda + \Delta\lambda$ e o que entra pela parede lateral

$$\Delta\lambda \rightarrow 0 \quad \frac{dv_{\lambda}}{d\lambda} = -v_0 E(\lambda)$$

O caudal volumétrico à entrada do reator ($X=0$) é zero porque o fluido só entra pela parede lateral ao longo do comprimento do reactor.

Integrando entre os limites

$$v_{\lambda} = 0 \quad \lambda = \infty$$

$$v_{\lambda} = v_{\lambda} \quad \lambda = \lambda$$

$$v_{\lambda} = v_0 \int_{\lambda}^{\infty} E(\lambda) d\lambda = v_0 [1 - F(\lambda)]$$

balanço molar $\left[\begin{array}{c} \text{In} \\ \text{at } \lambda + \Delta\lambda \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{In} \\ \text{through side} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Out} \\ \text{at } \lambda \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Generation} \\ \text{by reaction} \end{array} \right] = 0$

$$v_0 [1 - F(\lambda)] C_A|_{\lambda+\Delta\lambda} + v_0 C_{A0} E(\lambda) \Delta\lambda - v_0 [1 - F(\lambda)] C_A|_{\lambda} + r_A v_0 [1 - F(\lambda)] \Delta\lambda = 0$$

$$E(\lambda) C_{A0} + \frac{d\{[1 - F(\lambda)] C_A(\lambda)\}}{d\lambda} + r_A [1 - F(\lambda)] = 0 \quad \text{Dividindo por } v_0 \Delta\lambda$$

$$C_{A0} E(\lambda) + [1 - F(\lambda)] \frac{dC_A}{d\lambda} - C_A E(\lambda) + r_A [1 - F(\lambda)] = 0 \quad \text{Derivando}$$

$$\frac{dC_A}{d\lambda} = -r_A + (C_A - C_{A0}) \frac{E(\lambda)}{1 - F(\lambda)}$$

$$-C_{A0} \frac{dX}{d\lambda} = -r_A - C_{A0} X \frac{E(\lambda)}{1 - F(\lambda)}$$

Rescrevendo em termos de conversão

$$\frac{dX}{d\lambda} = \frac{r_A}{C_{A0}} + \frac{E(\lambda)}{1 - F(\lambda)} (X) \quad \lambda \rightarrow \infty \quad X = 0$$

**Conversão pelo modelo da Máxima
mistura para uma reacção de 1ª ordem**

$$X_{i+1} = X_i + \left(-k(1 - X_i) + \frac{E(\lambda_i)}{[1 - F(\lambda_i)]} X_i \right) \cdot \Delta\lambda$$

Utilizando o método de Euler