

Aula prática- Distribuição de Tempos de Residência

1. Introdução

São vários os fatores envolvidos num sistema reacional real e que influenciam na eficiência (rendimento x conversão) de uma reação química em sistemas não ideais: Tempo de residência ou espacial; Temperatura – Energia de ativação; Agitação – nível de mistura e interação molecular; Cinética química – natureza das moléculas envolvidas; Catalisadores e entre outros.

Dois tipos de escoamento ideais e sistema de agitação são conhecidos e empregados em projetos: o tubular empistonado e o de mistura perfeita. Os métodos de projeto baseados nestes modelos ideais são relativamente simples, e em grande parte dos casos, o escoamento se aproxima com erro desprezível do comportamento ideal. Por outro lado, os projetos que levam em conta os desvios da idealidade são mais complexos e ainda não estão bem desenvolvidos (Froment e Bischoff, 1979). Os desvios podem ser causados pela formação de canais, pelo reciclo de fluido, pelo aparecimento de regiões estagnantes no recipiente ou por outros fenômenos não considerados nas hipóteses dos modelos ideais.

Os problemas de escoamento não ideal estão intimamente ligados ao aumento de escala, pois a questão de partir ou não para as unidades piloto reside em grande parte em possuir o controle de todas as variáveis mais importantes envolvidas no processo. Geralmente, o fator não controlado no aumento de escala é a grandeza da não idealidade do escoamento, e esta, frequentemente, é muito diferente para unidades pequenas ou grandes. Portanto, o desconhecimento desse fator pode levar a erros grosseiros no projeto (Levenspiel, 2000).

No projeto do reator com escoamento não ideal é necessário saber o que está acontecendo dentro do sistema reacional. O ideal é ter um mapa completo da distribuição de velocidade para o fluido, o que é muito difícil de ser obtido. Para superar estas dificuldades, existe um número mínimo de parâmetros que devem ser determinados a fim de que o projeto seja possível. Em muitos casos, o conhecimento do tempo em que as moléculas individuais permanecem no recipiente, isto é, qual a distribuição do tempo de residência do fluido que está escoando, é suficiente para o projeto.

Uma informação importante na prática industrial em reatores químicos é o conhecimento da distribuição de tempos de residência (DTR). A determinação da (DTR) permite diagnosticar problemas de escoamento no reator (Figura 1).

Os principais defeitos são:

- Existência de zonas de estagnação do fluido ou zonas mortas;
- Curto circuito extremo e sub-passagem do fluido;
- Existência de canalização, especialmente em operações em contracorrente;
- Dispersão axial / caminhos preferências em reatores tubulares;
- Segregação, resultante das condições de mistura.

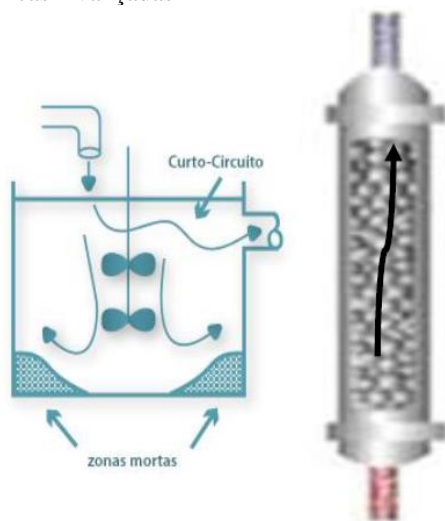


Figura 1. Escoamento não-ideal: curto-circuitos; zonas mortas ou estagnação e caminhos preferências

Outras técnicas além da DTR são necessárias para a previsão do comportamento para o projeto de um reator real, tais como, modelos matemáticos com parâmetros a serem ajustados a partir de informações experimentais. Esses parâmetros são correlacionados como funções de propriedades do fluido, do escoamento e da configuração do reator. Esses modelos são por natureza semi-empíricos. Em detrimento disto, usa-se certo modelo, preferencialmente à outro, para um certo tipo de escoamento. Por exemplo, um dos modelos que melhor representa fisicamente o escoamento em um reator com enchimento (leito fixo) é denominado modelo de dispersão axial. Reatores de escoamento em mistura em série são bem representados utilizando-se o modelo de tanques em série.

A forma mais simples e direta de se encontrar a distribuição de tempo de residência é utilizar um traçador físico ou não reativo, empregando a técnica de estímulo e resposta.

Vários tipos de experimentos podem ser usados com estímulos do tipo pulso, degrau, periódico ou randômico. Entre estes, o pulso e o degrau são os mais fáceis de serem interpretados. A Figura 2 apresenta o princípio do método.



Figura 2. Determinação DTR

É evidente que elementos de fluido que percorrem diferentes caminhos no reator podem gastar tempos diferentes para passarem através do recipiente. A distribuição destes tempos para a corrente que deixa o recipiente é chamado de distribuição do tempo de residência (DTR) do fluido. Portanto a DTR é uma função da concentração do traçador no fluido na saída do reator com o tempo.

1.1 Objetivos

Determinar experimentalmente Distribuições de tempos de residência (DTR) utilizando-se um corante, como traçador, seja em reator de mistura (CSTR) e/ou reatores tubulares (PFR) com ou sem recheio, e aplicar modelos teóricos adequados a fim de comparações.

2. Metodologia

2.1 Módulo didático

A Figura 3 apresenta o equipamento a ser utilizado no experimento.



Figura 3. Equipamento para experimento de reatores

O equipamento é constituído pelas seguintes partes e acessórios:

- Três (03) reatores de mistura, com volume aproximado de 400 ml, encamisados, que podem operar em batelada ou contínuo (CSTR), munidos de medidores de temperatura e com pontos para coleta de amostras entre reatores;
- Três (03) reatores tubulares (PFR), de volume aproximado de 500 ml, encamisados, que podem operar com recheio ou sem recheio, munidos de medidores de temperatura e com pontos para coleta de amostras entre reatores;
- Dois reservatórios (50 litros) para reagentes e dois tanques (100 litros) para os produtos da reação (resíduos)
- Duas bombas peristálticas;
- Módulo de agitação;
- Banho termostatizado;

2.2 Materiais

- Soluções: Azul de Metileno; preparo de corante traçador: Solução de Azul de metileno a 1,0 g/litro (1000 PPM ou 1000 mg/L)
- 30 Tubos de ensaio, Seringas de injeção de 1 ml, com agulhas especiais para injeções e coletas de amostras nos reatores;
- 01 Cronômetro;
- Recheios: anéis de Raschig (8mm) e esferas de vidro (4mm de diâmetro médio).
- Espectrofotômetro.

2.3 Procedimento experimental

- Serão realizados apenas em temperatura ambiente;
- A água será usada como fluido de transporte e utilizado azul de metileno como traçador;
- Para o método de perturbação em pulso; preparar uma solução de azul de metileno em água destilada, a 1,0 g/litro (0,10% em peso). Confeccionar uma curva colorimétrica padrão, com auxílio de um Espectrofotômetro comprimento de onda de 664 nm.

2.3.1 Ensaios com Reatores de Mistura (CSTR)

Realizar um ensaio com um único CSTR.

- Encher com água, de boa qualidade, o Reservatório (R1);
- Ligar a Bomba peristáltica N°2 abrindo as devidas válvulas de bloqueio; deixar encher todos os três reatores e, enquanto isto, proceder o ajuste ótimo e igual dos níveis de água em cada reator e ajustar e medir a vazão.
- Ligar os Agitadores em rotação escolhida;
- Preparar Cronômetro e os frascos de coleta, de 15 ml cada, para coleta de amostras no tempo, através da saída do reator;
- Preparar uma Seringa de injeção de com 1 ml de traçador azul de metileno e injetar na entrada do reator, o mais rápido possível para que se aproxime de um pulso teórico instantâneo;
- Coletar amostras nas saídas de cada reator, em tempos pré-definidos e proceder, o mais breve possível, as leituras das colorações no espectrofotômetro ou similar.
- Para esse ensaio o ideal é que sejam feitas no mínimo dois ensaios, analisado qual o melhor valor de vazão volumétrica e então fazer um ensaio final, e medir os valores de absorbância para cada coleta.

Nota: Para saber o tempo de coleta de amostra para que se possa construir uma boa curva, aconselha-se fazer um teste injetando o traçador antes de iniciar as medidas. Como sugestão, pode-se utilizar, a princípio, a tabela a seguir:

Concentração no tempo zero é zero, e começa a coletar quando observar que está saindo traçador, coletar até ter certeza que saiu toda a quantidade injetada.

Único CSTR

Avaliação de um cenário com defeitos

t (s)	Abs	Conc

Avaliação de um cenário com defeitos minimizados

t (s)	Abs	Conc

2.3.2 Ensaios com Reatores Tubulares (PFR)

Obs.: Estes ensaios podem ser realizados com o reator sem recheio ou com recheios de anéis de Raschig (8 mm). Realizar dois ensaios, com um único PFR (sem recheio) e com um único PFR(recheio de anéis de Raschig).

- Encher com água, de boa qualidade, o Reservatório (R2);
- Ligar a Bomba peristáltica N°1 abrindo as devidas válvulas de bloqueio e certificar se a válvula de esgotamento (que fica embaixo do Reator) está fechada; deixar encher o reator; ajustar e medir a vazão.
- Preparar Cronômetro e os frascos de coleta, de 15 ml cada, para coleta de amostras no tempo, através da saída de cada reator;
- Preparar uma Seringa de injeção de 1 ml com o mesmo volume de traçador azul de metileno e injetar na entrada do reator, o mais rápido possível para que se aproxime de um pulso teórico instantâneo;
- Coletar amostras na saída do reator, em tempos pré-definidos e proceder, o mais breve possível, as leituras das colorações no espectrofotômetro ou similar.

Nota: Para saber o tempo de coleta de amostra para que se possa construir uma boa curva, aconselha-se fazer um teste injetando o traçador antes de iniciar as medidas. Como sugestão, pode-se utilizar, a princípio, a tabela a seguir:

PFR sem recheio

Avaliação de um cenário com defeitos

Avaliação de um cenário com defeitos minimizados

t (s)	Abs	Conc

t (s)	Abs	Conc

PFR recheado com anéis de raschig

Avaliação de um cenário com defeitos

Avaliação de um cenário com defeitos minimizados

t (s)	Abs	Conc

t (s)	Abs	Conc

3. Cálculos e análises dos resultados:

- Construir, para cada experimento, as curvas de Concentração, $C(t)$ em função do tempo (t);
- Calcular a $\int_0^{\infty} C(t)dt$, ou seja, a área da curva, unidades (g.min/L) e também calcular a área teórica.

Analise e comente.

Área teórica = (Volume pulso*Concentração pulso)/vazão volumétrica = (g.min/L)

Comparar e medir o erro entre o teórico e o calculado experimentalmente.

- Calcular o tempo médio de residência (t_m) e o tempo espacial (τ), para cada caso. Analise e comente.

Comparar e medir o erro entre o teórico e o calculado experimentalmente.

- Calcular o tempo médio de residência (t_m) e o tempo espacial (τ), para cada caso. Analise e comente.

Comparar e medir o erro entre o teórico e o calculado experimentalmente.

- Calcular a variância e o desvio padrão. Analise e comente.

Discutir os resultados levando em conta os seguintes pontos:

- Grau de desvio da idealidade de cada caso;
- Apontar as prováveis causas da não idealidade em função das características das curvas e dos modelos utilizados;

5. Conclusões

Neste item deverá ser feita uma análise dos ensaios, resultados e conclusões assim como expressar a opinião do grupo sobre a experiência da aula prática.

5. Bibliografia

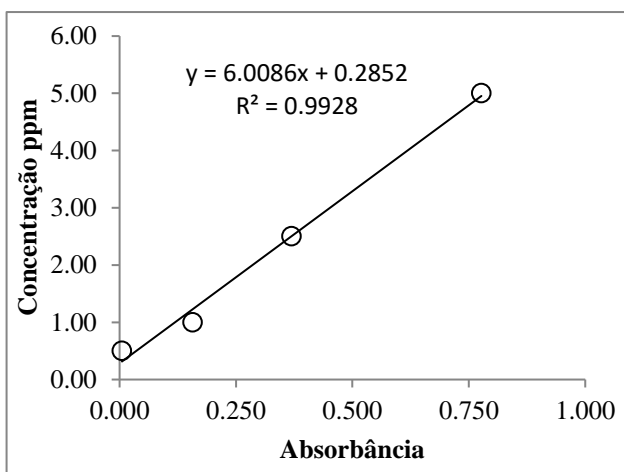
1. FOGLER, H. S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas, Tradução da 4a. edição, editora LTC, 2009.
2. LEVENSPIEL, Octave. Engenharia das Reações Químicas. Tradução da 3a. edição, editora Edgard Blücher, 2000.
3. Froment G.F. & K.B. Bischoff, "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley & Sons, N.York, 1979.

ANEXOS

1. Curva de calibração do corante azul de metileno

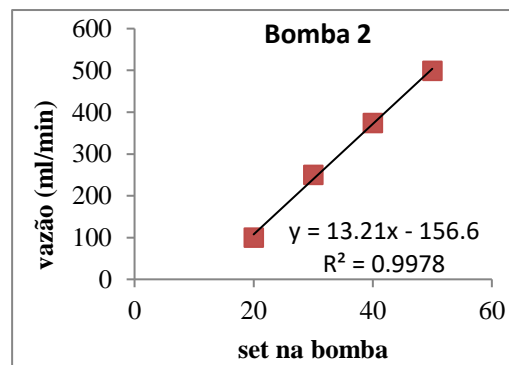
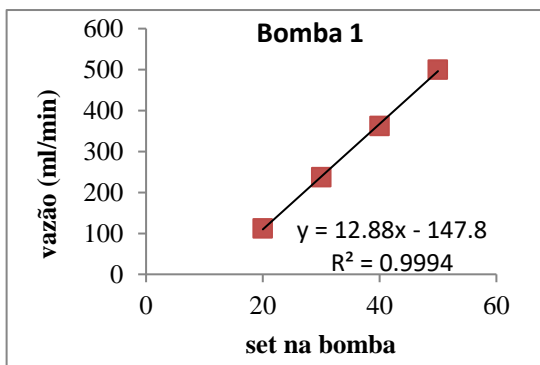
Concentração = coeficiente angular * valor da absorbância + coeficiente linear

Curva calibração azul de metileno	
lambda	664 nm



2. Curva de calibração das bombas

Vazão = coeficiente angular * valor do set + coeficiente linear



3. Informações sobre os reatores

Reator	Volume (ml)
CSTR	500
PFR	469
PFR esf.	165.3
PFR rasc.	334.4

4. Informações sobre o pulso do corante Azul de metileno

Volume do pulso	1 ml
Concentração da solução estoque (mg/L)	1000

5. Cálculo da área teórica da curva C

$$\text{Área} = \frac{(\text{Volume do pulso} * \text{concentração do pulso})}{(\text{vazão volumétrica utilizada no ensaio})} = \frac{(\text{mg} * \text{unidade de tempo})}{L}$$

6. Um exemplo, se usar 500 ml/min de vazão volumétrica (corresponde na bomba 50)

Reator	Tempo análise (min)
CSTR	aprox. 3
PFR	aprox. 1.5
PFR rasc.	aprox. 1

Porém para as coletas de amostra é muito rápido, se usar 30 como set da bomba por exemplo o CSTR único levará aproximadamente 10 min, então precisa de uma boa estratégia de coleta.