

Análise experimental da distribuição de tempo de residência do CO_2 em um reator trifásico de leito microempacotado

Anderson Rodrigo Geromel^{a*}, Jornandes Dias da Silva^a

^aEscola Politécnica - UPE, Laboratório de Tecnologia Ambiental e Energética; Rua Benfica - 455, Madalena, Recife - PE, Brasil, Cep: 50750-470; *autor correspondente: arg@poli.br

RESUMO

Este estudo investiga a distribuição de tempo de residência (DTR) em um reator TLM-E empregando CO_2 como traçador. Ensaios experimentais foram realizados na entrada e na saída do sistema, mediante a injeção controlada de uma fração de 3% de CO_2 na corrente de gás de arraste, permitindo a obtenção de curvas de resposta representativas. Um modelo dinâmico foi desenvolvido para descrever o comportamento de difusão-adsorção do traçador, incorporando resistências de transferência de massa externas e internas, bem como os efeitos de dispersão axial no leito microempacotado. A validação do modelo foi conduzida com base em dados experimentais independentes, evidenciando elevada concordância entre os perfis simulados e os resultados medidos na saída do reator. Esses resultados confirmam a robustez do modelo proposto e sua capacidade preditiva para descrever o transporte de espécies em sistemas reacionais similares.

Palavras-chave: DTR, Reator Trifásico, Traçador (CO_2), Transferência de Massa, Modelagem Dinâmica.

1. Introdução

Os reatores trifásicos de leito microempacotado (TLM-E) têm ganhado destaque como tecnologia promissora para intensificação de processos, sobretudo em sistemas com dois ou mais fluidos imiscíveis. Em comparação com reatores convencionais, apresentam elevada razão superfície-volume e alta eficiência na transferência de massa e calor. Diversos estudos exploram sua aplicação em processos catalíticos heterogêneos, em sistemas bifásicos e trifásicos (Yue, 2018; Moulijn et al., 2016). Contudo, a maioria dessas abordagens baseia-se em modelos simplificados, sem considerar de forma integrada as equações das fases gasosa, líquida e sólida. Este trabalho propõe o desenvolvimento de um modelo matemático mais completo, fundamentado na literatura, aplicado à análise da distribuição de tempo de residência (DTR) com CO_2 como traçador.

A análise da distribuição de tempo de residência (DTR) em reatores TLM-E fornece informações fundamentais sobre o desempenho global do sistema (Silva, 2011). Além disso, a DTR constitui uma ferramenta importante para o projeto e a avaliação desses reatores, especialmente na presença de desvios em relação ao escoamento ideal (Panariello et al., 2018). Experimentalmente, a DTR é obtida por meio da injeção de uma quantidade conhecida de traçador na entrada do reator, no instante $t = 0$, seguida do monitoramento da evolução da concentração do traçador na saída do leito microempacotado.

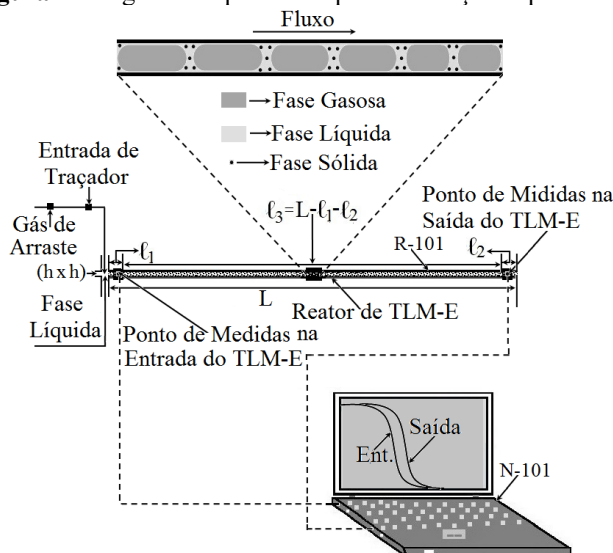
Nesta pesquisa, são realizadas simulações para investigar a distribuição de tempo de residência (DTR) do traçador CO_2 em um reator TLM-E. Um modelo matemático foi desenvolvido com o objetivo de reproduzir os dados experimentais de DTR na saída do reator. A validação do modelo é realizada por meio da comparação entre os perfis experimentais e simulados, com ajuste dos parâmetros baseado na minimização de uma função objetivo definida a partir do erro entre os perfis de concentração obtidos.

2. Formulação do problema

A caracterização hidrodinâmica do escoamento no leito microempacotado do reator TLM-E baseia-se na análise da distribuição de tempo de residência (DTR), empregando CO_2 como traçador na fase gasosa. Para esse fim, utiliza-se a metodologia de estímulo-resposta, na qual um pulso de traçador é injetado na corrente gasosa de entrada, sem perturbar o regime de escoamento nem alterar as propriedades físico-químicas do sistema. As variações de concentração são monitoradas na entrada e na saída do reator, permitindo a obtenção das curvas de resposta. A configuração experimental é representada por um diagrama esquemático, composto por um reator

TLM-E de aço inoxidável, com diâmetro interno de 0,5 mm, diâmetro externo de 0,9 mm e comprimento de leito de 0,6 m.

Figura 1. Diagrama esquemático para a medição experimental.



2.1. Modelo matemático

As equações governantes do modelo são formuladas a partir de balanços de massa ao longo do domínio do reator TLM-E. Neste trabalho, esses balanços são estabelecidos considerando o comportamento do traçador CO_2 nas fases gasosa, líquida e sólida. A modelagem baseia-se nas seguintes hipóteses: (i) operação isotérmica; (ii) escoamento em regime pistão nas fases gasosa e líquida, desprezando-se a dispersão axial; (iii) molhabilidade parcial das partículas sólidas; (iv) difusão intrapartícula nos poros do catalisador; (v) equilíbrio de adsorção no sistema; e (vi) baixa concentração de CO_2 , de modo a não perturbar as condições operacionais do reator. Com base nessas considerações, as equações do modelo são apresentadas a seguir.

$$h_g \frac{\partial C_{\text{CO}_2,g}}{\partial t} + \frac{4q_g}{\pi d_\mu^2} \frac{\partial C_{\text{CO}_2,g}}{\partial z} = -k_{g\ell} a_{g\ell} \left(\frac{C_{\text{CO}_2,g}}{h_\mu} - C_{\text{CO}_2,\ell} \right) \quad (1)$$

Na Equação 1, h_g (m^3 de reator / m^3 de gás) é a retenção de gás, t (s.) é o tempo, $C_{\text{CO}_2,g}$ (kg/m^3) é a concentração molar do traçador CO_2 na fase gasosa, q_g ($\text{m}^3/\text{seg.}$) é a taxa de fluxo de gás na fase gasosa, d_μ (m) é o diâmetro do reator TLM-E, z (m) é a coordenada axial, respectivamente; $k_{g\ell}$ ($\text{m}/\text{seg.}$) é o coeficiente de transferência de massa gás-líquido, $a_{g\ell}$ (m^2/m^3) é a área de transferência de massa gás-líquido por unidade de volume da coluna, h_μ ($C_{\text{CO}_2,g}/C_{\text{CO}_2,\ell}$) é a constante de solubilidade da lei de Henry, $C_{\text{CO}_2,\ell}$ (kg/m^3) é a concentração molar do traçador CO_2 na fase líquida, respectivamente.

As condições iniciais e de contorno da Equação 1 são especificadas a seguir.

$$C_{\text{CO}_2,g} \Big|_{t=0} = 0; \ell_1 \leq z \leq \ell_3 \quad (2)$$

$$C_{\text{CO}_2,g} \Big|_{z=\ell_1} = C_{\text{CO}_2,0}; t \geq 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_{\text{CO}_2,g}}{\partial z} \Big|_{z=\ell_3} = 0; t \geq 0 \quad (4)$$

2.2. Balanço do CO_2 na fase líquida

A equação de balanço de massa do traçador CO_2 na fase líquida móvel no interior do reator TLM-E é composta por quatro termos principais (ver Equação 5). O primeiro corresponde ao termo transitório, associado à

variação temporal da concentração de CO₂. O segundo descreve o transporte convectivo de massa ao longo da direção axial (z) na fase líquida. O terceiro termo representa a transferência de massa entre as fases gás e líquido, enquanto o quarto termo está relacionado à transferência de massa entre as fases líquida e sólida. Todos os termos da Equação 5 apresentam unidades de mol·m⁻³·s⁻¹. Dessa forma, o balanço de massa do traçador CO₂ na fase líquida móvel, na região ao redor das partículas sólidas no reator TLM-E, pode ser expresso conforme apresentado a seguir.

$$h_\ell \frac{\partial C_{CO_2,\ell}}{\partial t} + \frac{4q_\ell}{\pi d_\mu^2} \frac{\partial C_{CO_2,\ell}}{\partial z} = k_{g\ell} a_{g\ell} \left(\frac{C_{i,g}}{h_\mu} - C_{CO_2,\ell} \right) - f_e k_{\ell s} \left(C_{CO_2,\ell} - C_{CO_2,p} \right) \Big|_{r=R, t \geq 0} \quad (5)$$

Na Equação 5, h_ℓ (m³ de gás dissolvido na fase líquida/reator de m³) é a retenção de gás dissolvido na fase líquida, q_ℓ (m³/s) é a taxa de fluxo de gás na fase líquida, respectivamente; f_e (-) é o fator de molhabilidade, $k_{\ell s}$ (m/eg.) é o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido, a_p (m²/m³) é a área de transferência de massa líquido-sólido por unidade de volume da coluna, $C_{CO_2,p}$ (mol/m³) é a concentração molar do traçador CO₂ na fase sólida, respectivamente.

As condições iniciais e de contorno da Equação 5 são dadas a seguir.

$$C_{CO_2,\ell} \Big|_{t=0} = 0; \ell_1 \leq z \leq \ell_3 \quad (6)$$

$$C_{CO_2,\ell} \Big|_{z=\ell_1} = C_{CO_2,0}; t \geq 0 \quad (7)$$

$$\frac{\partial C_{CO_2,\ell}}{\partial z} \Big|_{z=\ell_3} = 0; t \geq 0 \quad (8)$$

2.3. Balanço do CO₂ na fase sólida

Do ponto de vista conceitual, o traçador CO₂ é inicialmente injetado na fase gasosa, posteriormente se dissolve na fase líquida e, em seguida, é transferido para a fase sólida através do filme líquido, difundindo-se nos poros ao longo do raio das partículas. O balanço de massa do traçador CO₂ no interior das partículas sólidas é descrito por três termos principais (ver Equação 9). O primeiro corresponde ao termo transitório, associado à variação temporal da concentração de CO₂ nos poros. O segundo termo representa a difusão intrapartícula do traçador no interior da estrutura porosa das partículas sólidas. O terceiro termo expressa a adsorção em equilíbrio do CO₂ na superfície sólida. Todos os termos da Equação 9 apresentam unidades de mol·m⁻³·s⁻¹. Dessa forma, o balanço de massa do traçador CO₂ nas partículas sólidas pode ser expresso conforme apresentado a seguir.

$$h_s \frac{\partial C_{CO_2,p}}{\partial t} = \frac{D_{eff,CO_2}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{CO_2,p}}{\partial r} \right) - \rho_p \left(k_{CO_2} C_{CO_2,p} + \frac{k_{CO_2}}{K_{CO_2}} C_{CO_2,ad} \right) \quad (9)$$

Na Equação 9, h_s (m³ de gás dissolvido na fase sólida/m³ de reator) é a retenção de gás dissolvido na fase sólida, D_{eff,CO_2} (m²/seg.) é o coeficiente de difusividade nos poros das partículas sólidas, r (m) é a coordenada radial das partículas sólidas, ρ_p (mol/m³) é a densidade das partículas sólidas, respectivamente; k_i (m³/mol seg.) é a constante da taxa de adsorção, K_i (m³/kg) é a constante de equilíbrio da adsorção, $C_{CO_2,ad}$ (mol/kg) é a concentração do traçador CO₂ na superfície das partículas sólidas, respectivamente.

As condições inicial e de contorno apropriadas para a Equação 9 são especificadas a seguir.

$$C_{CO_2,p} \Big|_{t=0} = 0; 0 \leq r \leq R \quad (10)$$

$$\frac{\partial C_{CO_2,p}}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{k_{\ell s}}{D_{eff,CO_2}} \left(C_{CO_2,\ell} - C_{CO_2,p} \right) \Big|_{r=R}; t \geq 0 \quad (11)$$

$$\frac{\partial C_{CO_2,p}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0; t \geq 0 \quad (12)$$

2.4. Balanço do CO₂ na superfície da fase sólida

Uma equação de balanço de massa foi proposta para descrever a taxa de adsorção em equilíbrio do traçador CO₂ na superfície da fase sólida. Todos os termos da Equação 13 apresentam unidades de mol·kg⁻¹·s⁻¹. Dessa forma, o balanço de massa do traçador CO₂ na superfície das partículas sólidas é expresso pela Equação 13, conforme apresentado a seguir.

$$\frac{\partial C_{CO_2,ad}}{\partial t} = \left(k_{CO_2} C_{CO_2,p} - \frac{k_{CO_2}}{K_{CO_2}} + k_r \right) C_{CO_2,ad} \quad (13)$$

A condição inicial associada à Equação 13 é dada a seguir.

$$C_{CO_2,ad} \Big|_{t=0, r=R} = 0 \quad (14)$$

3. Metodologia numérica para a solução do modelo matemático

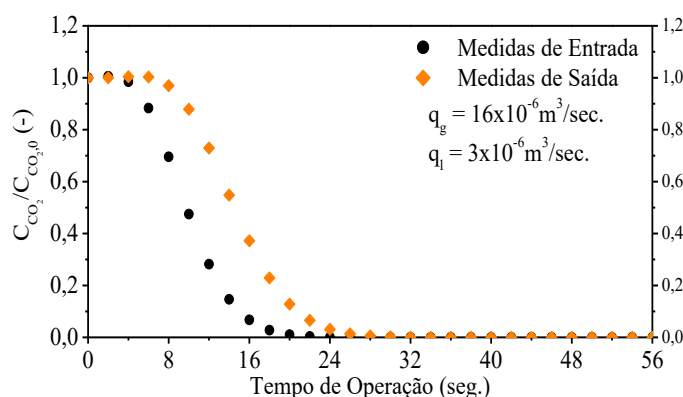
As Equações 1 a 14 constituem um sistema de equações diferenciais parciais (EDPs), juntamente com as respectivas condições inicial e de contorno prescritas. Esse sistema foi discretizado pelo método do volume finito (FVM), resultando em um conjunto de equações algébricas, as quais foram resolvidas por meio do método de sobre-relaxação sucessiva (SRS). Conforme apresentado na Equação 15 a seguir, o critério de convergência adotado para o ajuste dos resultados é definido por meio da expressão abaixo.

$$F_{ob} = \frac{1}{n_p - 1} \sum_{j=1}^{n_p} \left[\left(\frac{C_{CO_2,g}}{C_{CO_2,g,0}} \right)_j^{Cal} - \left(\frac{C_{CO_2,g}}{C_{CO_2,g,0}} \right)_j^{Exp.} \right]^2 \quad (15)$$

4. Resultados e discussão

Os resultados experimentais foram obtidos na entrada e na saída do leito microempacotado. A Figura 2 apresenta as curvas da distribuição do tempo de residência (DTR) do CO₂ para diferentes vazões de gás (16×10⁻⁶ m³/s) e líquido (3×10⁻⁶ m³/s), expressas em termos da razão $C_{CO_2,g}/C_{CO_2,g,0}$ em função do tempo. Os experimentos foram realizados com a injeção de uma pequena fração (3%) de CO₂ como traçador na corrente de gás de arraste. A temperatura e a pressão de operação foram mantidas constantes em 300 K. As medições foram realizadas na entrada e na saída do reator TLM-E ao longo do tempo.

Figura 2. Diagrama esquemático para a medição experimental.



4.1. Parâmetros do modelo matemático

As equações acopladas do modelo foram formuladas para descrever o comportamento do traçador CO₂ no reator TLM-E. Essas equações incorporam um conjunto de parâmetros que possibilitam a predição das curvas de distribuição do tempo de residência (DTR), com base no ajuste do modelo aos dados experimentais. Os valores dos parâmetros de entrada, empregados no algoritmo computacional desenvolvido neste trabalho, estão apresentados na Tabela 1. Todos os parâmetros foram considerados sob as mesmas condições operacionais adotadas neste estudo.

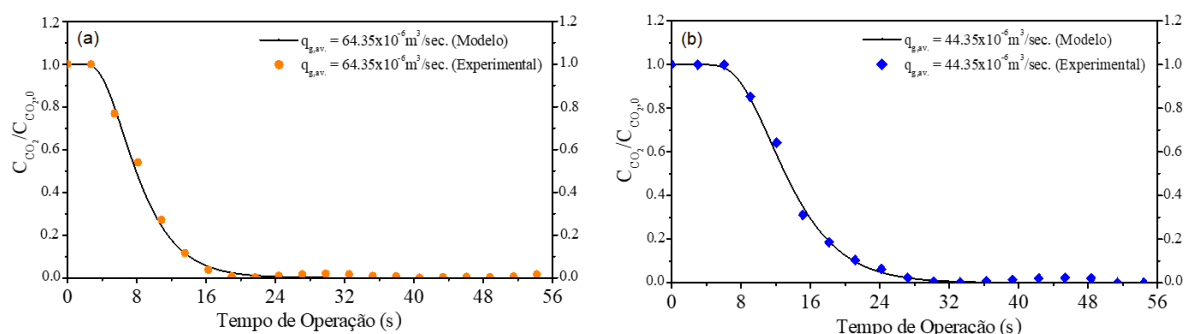
Tabela 1. Parâmetros do modelo utilizados no algoritmo computacional

Parâmetros	Valores	Referências
q_g (m ³ /seg.)	(64,35-44,35) x10 ⁻⁶	Estimado
q_l (m ³ /sec.)	3,00x10 ⁻⁶	Estimado
T (K)	300	Estimado
P_{op} (kPa)	101	Estimado
h_g (-)	0,19	Estimado
h_l (-)	0,75	Moulijn et al., (2016)
d_{μ} (m)	1.8 x 10 ⁻³	Estimado
k_{gl} (m ³ leito/m ² s)	2 x 10 ⁻⁴	Moulijn et al., (2016)
h_l (-)	0,75	Moulijn et al., (2016)
k_{gl} (m/seg.)	2x10 ⁻⁴	Moulijn et al., (2016)
a_{gl} (m ⁻¹)	185	Moulijn et al., (2016)
h_{μ} (-)	8.3x10 ⁻¹	Estimado
ϵ_p (-)	0.59	Silva et al., (2019)
D_{eff, CO_2} (m ² /seg.)	1.87x10 ⁻⁷	Silva et al., (2019)
$f_{e,av.}$ (-)	0.37	Silva, (2011)
$k_{ts, av.}$ (m/seg.)	4.63x10 ⁻⁶	Silva, (2011)
ρ_p (kg/m ³)	2.56x10 ³	Silva, (2011)
a_{ts} (m ⁻¹)	297	Silva, (2011)
L_z (mm)	16	Estimado
k_{CO_2} (m ³ /kg seg.)	0.47	Estimado
K_{CO_2} (kg/ m ³)	2.35x10 ³	Cruz e Silva, (2017)
k_r (seg. ⁻¹)	0.01	Estimado

4.2. Ajuste das Curvas na Saída

A Figura 3 apresenta a comparação entre os perfis experimental e simulado da concentração do traçador CO₂ na saída do reator TLM-E ao longo do tempo de operação. Observa-se excelente concordância entre os resultados, evidenciada pelo baixo valor da função objetivo $F_{ob}=1,25 \times 10^{-4}$, indicando a adequada capacidade preditiva do modelo. Adicionalmente, verifica-se que o aumento da vazão promove a redução do tempo de operação do traçador no sistema. Como consequência, as curvas tornam-se mais estreitas e deslocam-se para menores tempos, com picos ocorrendo em torno de 3,8 s, refletindo a intensificação do escoamento convectivo no reator.

Figura 3. Comparação entre os perfis experimental e simulado da concentração do traçador de CO₂ na saída do reator TLM-E: (a) $q_g = 64,35 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ e (b) $q_g = 44,35 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, com $q_l = 3,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.



5. Conclusões

Uma modelagem dinâmica acoplada a uma isoterma de adsorção foi desenvolvida para descrever a distribuição do tempo de residência (DTR) do traçador CO₂ no reator TLM-E, sendo avaliada por meio de abordagens experimental e numérica. Um código computacional foi implementado para simular o comportamento

do sistema e validar o modelo matemático proposto. A partir dos resultados obtidos, destacam-se as seguintes conclusões:

1. As curvas de DTR do traçador CO₂ foram determinadas experimentalmente na entrada e na saída do reator;
2. Os dados experimentais obtidos em diferentes condições operacionais apresentaram boa concordância com os resultados simulados, evidenciando a adequada capacidade preditiva do modelo;
3. O tempo de residência do traçador aumenta com a redução da vazão, conforme esperado do comportamento hidrodinâmico do sistema.

Agradecimentos: Os autores deste trabalho gostariam de agradecer ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro concedido (Processo 48354/2024).

Referências

- B. M. Cruz e J. D. Silva: A two-dimensional mathematical model for the catalytic steam reforming of methane in both conventional fixed-bed and fixed-bed membrane reactors for the Production of hydrogen, *Int J Hydrogen Energy*, (42), 23670-23690, 2017.
- J. A. Moulijn, M. Makkee, e R. J. Berger: Catalyst testing in multiphase micro-packed-bed reactors; criterion for radial mass transport, *Catal. Today*, (259), 354-359, 2016.
- L. Panariello, L. Mazzei, A. Gavriilidis: Modelling the synthesis of nanoparticles in continuous microreactors: The role of diffusion and residence time distribution on nanoparticle characteristics, *Chem. Eng. Jour*, (350) 1144-1154, 2018.
- J. D. Silva: Dynamic evaluation for liquid tracer in a trickle bed reactor, *Jour. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng*, (33), 272-277, 2011.
- P. B. A. Silva, J. D. C. G. Carvalho e J. D. Silva: Hydrogen adsorption on Ni/ γ -Al₂O₃ in a fixed-bed adsorber: Experimental validation and numerical modelling, *Int J Hydrogen Energy*, (44), 304-317, 2019.
- J. Yue: Multiphase flow processing in microreactors combined with heterogeneous catalysis for efficient and sustainable chemical synthesis, *Catal. Today*, (308), 3-19, 2018.