

FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DE UM REATOR DE LEITO MÓVEL SIMULADO UTILIZANDO O MÉTODO DA MÉDIA NO VOLUME

Eduardo Alberto Borges da Silva

Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
LABSIN – Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos
Campus Universitário, 476 – CEP 88.040-900 – Florianópolis – SC Brasil
E-mail: eduardo@enq.ufsc.br

Antônio Augusto Ulson de Souza

Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
LABSIN – Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos
Campus Universitário, 476 – CEP 88.040-900 – Florianópolis – SC Brasil
E-mail: augusto@enq.ufsc.br

Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza

Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
LABSIN – Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos
Campus Universitário, 476 – CEP 88.040-900 – Florianópolis – SC Brasil
E-mail: selene@enq.ufsc.br

Resumo. O Reator de Leito Móvel Simulado representa uma tecnologia promissora onde reações químicas e a separação das espécies químicas presentes ocorrem simultaneamente na mesma unidade, podendo resultar em aumento na conversão dos reagentes e eficiência nas separações dos produtos. Neste trabalho o processo de transferência de massa em um Reator de Leito Móvel Simulado é analisado em termos do Método da Média no Volume, de forma que a informação valiosa sobre a taxa de reação e/ou adsorção ocorrida na microescala possa compor a equação resultante na macroescala. As equações de transporte governantes são desenvolvidas para as duas fases presentes – fluida e sólida – considerando a ocorrência de uma reação química irreversível de primeira ordem na fase contínua e adsorção linear dos produtos na matriz porosa. As hipóteses e restrições aplicadas no decorrer da formulação são indicadas. O resultado desta análise propicia a definição correta dos coeficientes de transporte efetivos envolvidos, que poderão ser preditos pela resolução do problema de fechamento.

Palavras chave: formulação matemática, reator de leito móvel simulado, método da média no volume.

1. Introdução

Nas duas últimas décadas, a tecnologia de Leito Móvel Simulado (LMS) tem se consolidado como uma das mais importantes e avançadas tecnologias de separação cromatográfica existentes, encontrando aplicações em áreas de grande potencial econômico na recuperação e separação de compostos de alto valor agregado (enantiômeros, açúcares, petroquímicos, etc). Há inúmeros benefícios com a utilização de unidades de LMS nos diversos processos – alta pureza e recuperação das espécies, melhor utilização da carga sólida presente, menor consumo de eluente com uma menor diluição dos produtos, equipamentos de menor porte,... – sendo inerentes principalmente a sua natureza contínua e por se tratar de uma operação contracorrente sem o escoamento “real” da fase sólida. Esta última característica é conseguida por um engenhoso e criativo sistema de válvulas que arranjado com uma ou mais colunas de leito empacotado simula o escoamento contracorrente das fases presentes. Diante das potencialidades da tecnologia de LMS e dos avanços obtidos nos processos de separação, recentemente esta tecnologia tem sido introduzida no campo da engenharia de reações, tendo dado origem ao denominado Reator de Leito Móvel Simulado (RLMS). Em um RLMS os processos de reação e de separação ocorrem simultaneamente dentro da unidade, sendo portanto um forte concorrente a processos compostos por reatores seguidos de unidades de separação. A principal aplicação deste tipo de reator é em processos onde as reações são fortemente limitadas pelo equilíbrio químico. O RLMS também pode ser aplicado em processos onde a remoção de inibidores, venenos catalíticos e produtos aceptores melhora o rendimento da reação (Meurer et al., 1997).

A Fig. 1 apresenta um esquema de um RLMS na configuração de 4 seções em circuito fechado que é um tipo de configuração empregada com sucesso em processos reativos de esterificação e reações enzimáticas. Outras configurações são possíveis dependendo das características inerentes ao processo reativo e de separação em questão. A unidade é composta por várias subseções – colunas de leito fixo – divididas em seções pelas correntes de entrada – alimentação e eluente – e de saída – refinado e extrato. As subseções podem estar empacotadas com partículas adsorventes misturadas ao catalisador (Meurer et al., 1997), ou catalisadores com propriedades adsorventes (Lode et al.,

2001) ou até mesmo apenas adsorventes sendo a reação homogênea (Azevedo e Rodrigues, 2001). Para simular a operação contracorrente, estas correntes externas são permutadas simultaneamente de sua posição atual a uma subseção subsequente na direção do escoamento da fase fluida em intervalos fixos de tempo (tempo de permutação). Portanto, ocorre uma re-locação das seções a cada novo intervalo de permutação. Dentro de cada seção, um conjunto de ações deve ser executado para que o processo de reação se concretize totalmente, levando a altas conversões do reagente, e o processo de separação seja adequado, com as espécies produzidas sendo encaminhadas às correntes de refinado (espécies com menor afinidade com o adsorvente) e de extrato (espécies com maior afinidade com o adsorvente) com um teor de pureza elevado. Para explicitar estes princípios, toma-se como exemplo a reação de decomposição $A \rightleftharpoons B + C$ catalisada por partículas que apresentam atividade catalítica e propriedades de adsorção. Neste caso o produto de reação B é a espécie mais fortemente adsorvida, enquanto o produto C tem menor afinidade com a matriz sólida. A espécie reagente A deve ser completamente consumida nas seções 2 e 3, para que não contamine nenhuma das correntes de saída e a conversão seja completa. Já o fluxo mássico líquido dos produtos B e C , espécies produzidas nestas seções, deve estar direcionado às correntes de extrato e de refinado, respectivamente, sendo isto possível pela adsorção de B e dessorção de C . Na seção 1, a espécie B deve ser dessorvida, o que possibilitará sua recuperação na corrente de extrato e a regeneração do sólido; na seção 4, a espécie C deve ser adsorvida regenerando o eluente empregado.

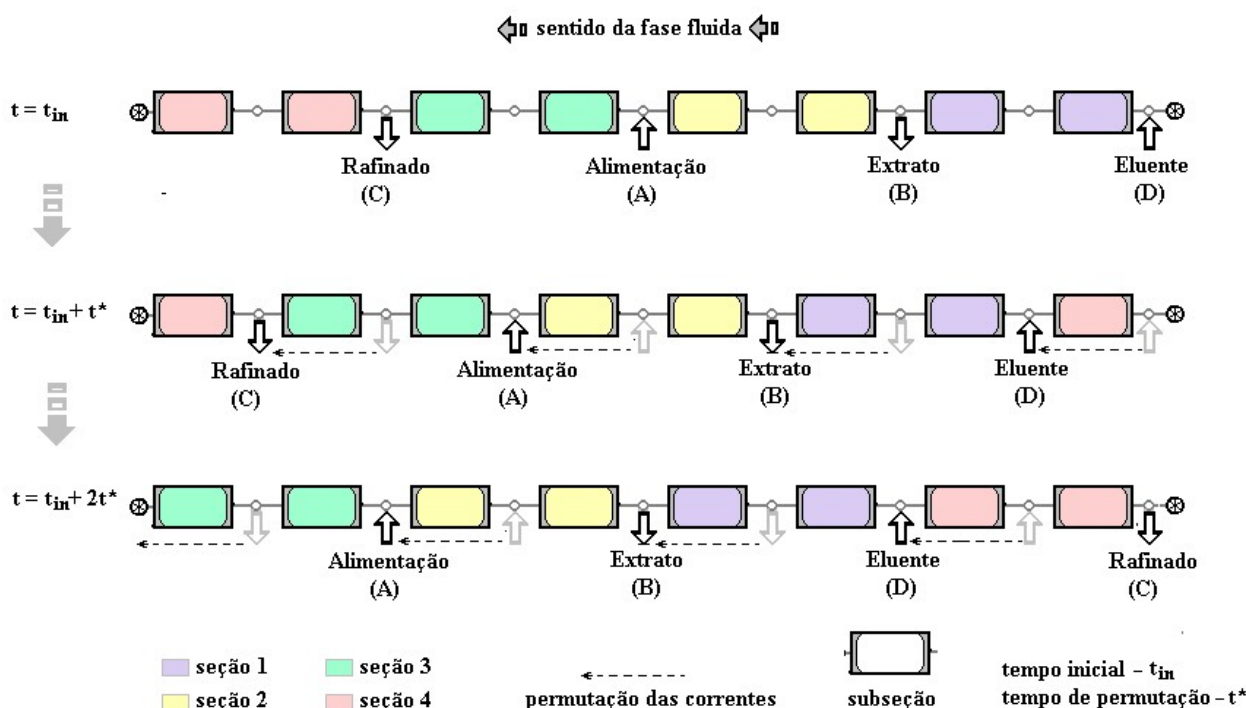


Figura 1. Esquema representativo de um Reator de Leito Móvel Simulado (circuito fechado/4 seções).

Assim, a correta operação do sistema passa por uma definição criteriosa das correntes de entrada e saída da unidade que determinam o fluxo das espécies em cada uma das seções. Obviamente, o sucesso pleno do processo dependerá de uma escolha apropriada do adsorvente, das partículas de catalisador e do eluente a serem empregados e da configuração do sistema adotado.

Considerando a complexidade do processo nestes reatores, a formulação matemática representa uma importante ferramenta no projeto e otimização destas unidades. A natureza multifásica do sistema reativo de leito móvel simulado requer que as equações governantes sejam resolvidas utilizando-se condições de contorno localizadas em uma ou mais interfaces das fases. No entanto, a posição das interfaces é geralmente desconhecida e uma solução detalhada do problema de valor de contorno torna-se impraticável. Quando o comprimento característico sobre o qual variáveis pontuais sofrem variações significativas é pequeno comparado ao comprimento sobre o qual observações macroscópicas são verificadas, o conhecimento de quantidades médias volumétricas é usualmente suficiente e variáveis pontuais não precisam ser determinadas (Crapiste et al., 1986).

As equações de transporte macroscópico para o processo de reação e adsorção em Reatores de Leito Móvel Simulado têm sido freqüentemente introduzidas heurísticamente na forma de equações de convecção-dispersão com o termo fonte levando em conta os fenômenos de transferência de massa e reação química. O objetivo deste trabalho é encontrar equações macroscópicas e os coeficientes macroscópicos para o processo de reação e separação no RLMS pela descrição da microescala. O Método da Média no Volume é usado neste desenvolvimento onde as propriedades efetivas de transporte são determinadas através de problemas de fechamento. Esta abordagem tem sido muito bem sucedida no tratamento de uma variedade de problemas envolvendo transferência de calor, quantidade de movimento e massa em sistemas multifásicos (Whitaker, 1986a; Quintard e Whitaker, 1996; Brandão, 2002 e Revello, 2002).

2. Formulação Matemática

O processo simultâneo de reação e de separação nas subseções do RLMS ocorre em um meio poroso de ordem hierárquica. Na Fig. 2 estão representados dois níveis de heterogeneidade que pode ocorrer em uma subseção do reator. Estas heterogeneidades são caracterizadas por comprimentos de escala que variam desde o maior comprimento de escala, associado ao reator cromatográfico (uma subseção), ao menor comprimento de escala, associado ao sistema de micro/macro-poros da partícula sólida. Quando os comprimentos de escala em um sistema hierárquico apresentam muita disparidade entre eles, o método da média no volume pode ser usado para transportar informações de uma escala de comprimento menor até uma de maior escala (Wood e Whitaker, 1998). Embora mais níveis de heterogeneidade poderiam ser considerados, neste estudo assume-se que as partículas são porosas sem distinção a micro-poros e macro-poros. Considera-se ainda um processo de transporte convectivo-difusivo na presença de uma reação química homogênea de primeira ordem onde uma espécie A é consumida irreversivelmente para produzir as espécies B e C que devem ser adsorvidas nas partículas adsorventes. Este sistema genérico é bastante semelhante ao caracterizado pelo processo de inversão de sucrose efetuado em um Reator de LMS do tipo mostrado na Fig. 1. Neste processo, a sucrose é convertida por uma enzima móvel de inversão, alimentada junto ao eluente, em glucose e frutose que são separadas por adsorção em uma resina de troca iônica (Azevedo e Rodrigues, 2001).

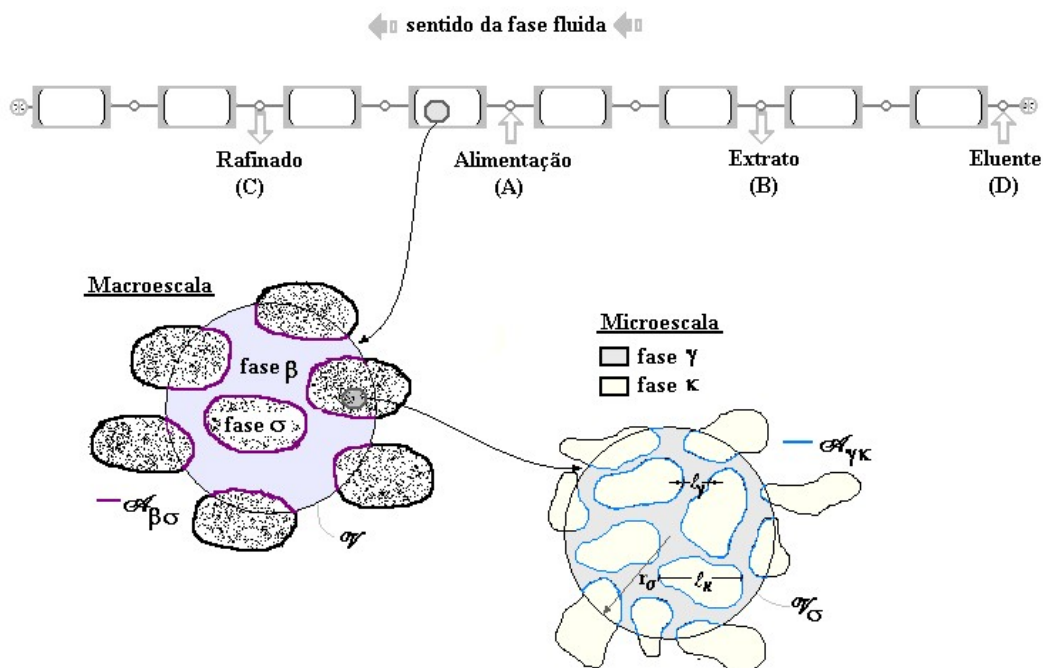


Figura 2. Esquema da hierarquia de comprimentos de escala no meio poroso em uma subseção do RLMS.

2.1. Equações de Transporte da Microescala

No volume de controle da microescala (\mathcal{V}_σ) ilustrado na Fig. 2, a região κ representa a fase sólida no interior da partícula adsorvente e a fase fluida, contida dentro dos poros desta partícula que é identificada como fase γ . A interface γ - κ é uma superfície adsorvente onde a adsorção das espécies produzidas pode ocorrer. O sistema reativo em consideração ($A \xrightarrow[\text{enzima}]{k_r} B + C$) apresenta para microescala as seguintes equações de transporte governantes e condições de contorno interfaciais,

Espécie A

$$\frac{\partial C_{A\gamma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\gamma} \nabla C_{A\gamma}) + R_A, \quad \text{na fase } \gamma \quad (1)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla C_{A\gamma} = 0, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (2)$$

$$\text{C.C.2} \quad C_{A\gamma} = \mathcal{S}_A(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (3)$$

$$\text{C.I} \quad C_{A\gamma} = \mathcal{S}_A(\mathbf{r}), \quad \text{em } t = 0 \quad (4)$$

Espécies B e C (i = B, C)

$$\frac{\partial C_{i\gamma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma}) + R_i, \quad \text{na fase } \gamma \quad (5)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} = \frac{\partial C_{Si}}{\partial t}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (6)$$

$$\text{C.C.2} \quad C_{i\gamma} = \mathcal{F}_i(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\epsilon} \quad (7)$$

$$\text{C.I} \quad C_{i\gamma} = \mathcal{G}_i(\mathbf{r}), \quad \text{em } t = 0 \quad (8)$$

Nas Eqs. (1) a (8), C é a concentração nos interstícios do volume de controle [moles/m³], C_S é a concentração de superfície [moles/m²], $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$ é a área interfacial γ - κ , \mathcal{D} a difusividade molecular e t o tempo. $\mathcal{A}_{\gamma\epsilon}$ representa as superfícies de contorno das entradas e saídas da fase contínua ilustrada na Fig. 2. A taxa de reação homogênea (R) é dada por [moles/m³s] onde $R_A = -R_B = -R_C = -k_r C_A$. O processo de adsorção é baseado na relação linear $C_{Si} = K_i C_{i\gamma}$, onde K_i é o coeficiente de equilíbrio de adsorção; o que permite expressar a condição de contorno dada pela Eq. (6) como,

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} = K_i \frac{\partial C_{i\gamma}}{\partial t}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (9)$$

A Eq. (9) representa uma condição que Quintard e Whitaker (1998) identificaram como equilíbrio de adsorção local. Nesta situação, mesmo a massa estando sendo transferida entre o fluido e a superfície γ - κ , e o sistema criteriosamente não podendo estar em estado de equilíbrio, esta aproximação é comprovadamente satisfatória (Quintard e Whitaker, 1998). A solução direta das Eqs. (1) a (9) para microescala é impraticável, e mesmo assim tal solução apresentaria mais informações do que são realmente necessárias. Como o interesse está voltado em descrever o sistema em escala de projeto, inicia-se tal desenvolvimento com a obtenção das equações de transporte da micro-escala suavizadas espacialmente. Para encontrar as expressões suavizadas espacialmente das equações pontuais e condições de contorno, define-se uma concentração média superficial ($\langle C_{i\gamma} \rangle$) e uma concentração média intrínseca ($\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$). Com referência ao volume de controle ilustrado na Fig. 2 tem-se,

$$\langle C_{i\gamma} \rangle = \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{V_\gamma} C_i dV \quad (10)$$

$$\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = \frac{1}{V_\gamma} \int_{V_\gamma} C_i dV \quad (11)$$

Aqui, V_γ representa o volume da fase γ contido no volume médio da microescala. Geralmente a concentração média intrínseca é preferida nas aplicações e aparece relacionada à concentração média superficial por,

$$\langle C_{i\gamma} \rangle = \epsilon_\gamma \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \quad (12)$$

na qual ϵ_γ é a fração volumétrica da fase γ que é definida explicitamente como $\epsilon_\gamma = V_\gamma / \mathcal{V}_\sigma$.

O método de média volumétrica é iniciado pela obtenção das equações de transporte em termos das concentrações médias superficiais da fase γ para cada espécie. Como exemplo, fazendo o procedimento para a Eq. (5), obtém-se

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{V_\gamma} \frac{\partial C_{i\gamma}}{\partial t} dV = \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{V_\gamma} \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma}) dV + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{V_\gamma} R_i dV \quad (13)$$

Ao considerar o meio poroso rígido, V_γ torna-se independente do tempo e pode-se escrever,

$$\frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle}{\partial t} = \langle \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma}) \rangle + \langle R_i \rangle \quad (14)$$

Neste ponto, pode-se aplicar o teorema da média espacial sobre o primeiro termo do lado direito da igualdade. Este teorema surgiu no ano 1967 e foi revisado por Howes e Whitaker (1985). Ao assumir negligenciáveis as variações de $\mathcal{D}_{i\gamma}$ dentro do volume médio \mathcal{V}_σ , este teorema pode ser aplicado duas vezes no termo difusivo da Eq. (14), fornecendo

$$\frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ \mathcal{D}_{i\gamma} \left[\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} C_{i\gamma} dA \right] \right\} + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA + k_r \langle C_{A\gamma} \rangle \quad (15)$$

Para se chegar à Eq. (15), as variações da constante específica de reação também foram negligenciadas em \mathcal{V}_σ . É importante ressaltar que estas considerações não torna nem a constante específica de reação nem a difusividade molecular das espécies uma propriedade constante no processo macroscópico. Em termos de concentração média intrínseca, inserindo a condição de contorno dada pela Eq. (9) na Eq. (15), pode-se escrever que

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} C_{i\gamma} dA \right) \right] - \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} K_i \frac{\partial C_{i\gamma}}{\partial t} dA + k_r \varepsilon_\gamma \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \quad (16)$$

Ignorando-se as variações do coeficiente de adsorção na superfície $A_{\gamma\kappa}$ dentro do volume \mathcal{V}_σ , e lembrando que a superfície $\gamma\text{-}\kappa$ não se deforma com o tempo, pode-se escrever:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} C_{i\gamma} dA \right) \right] - a_v K_i \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle_{\gamma\kappa}}{\partial t} + k_r \varepsilon_\gamma \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \quad (17)$$

onde a_v constitui a área interfacial por unidade de volume do meio poroso ($\frac{A_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}_\sigma}$) e a concentração média na área aparece definida como,

$$\langle C_{i\gamma} \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} C_{i\gamma} dA \quad (18)$$

A Eq. (17), diante da intenção de escrever toda a equação de transporte em termos da concentração média intrínseca, apresenta alguns problemas associados à existência de termos representados por outras formas de concentração. Para tratar do termo escrito na forma de concentração pontual, recorre-se a uma decomposição espacial definida por,

$$C_{i\gamma} = \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{C}_{i\gamma} \quad (19)$$

onde a quantidade $\tilde{C}_{i\gamma}$ é o desvio da concentração. A substituição da Eq. (19) na Eq. (17) leva a,

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] - a_v K_i \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle_{\gamma\kappa}}{\partial t} + k_r \varepsilon_\gamma \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \quad (20)$$

Para escrever a Eq. (20), algumas simplificações tiveram de ser realizadas. Todas estas simplificações estão relacionadas com as seguintes restrições de comprimento de escala,

$$\ell_\gamma \ll r_\sigma; \quad r_\sigma^2 \ll L^2 \quad (21)$$

onde L representa o menor comprimento característico para a quantidade média volumétrica em questão.

Para o tratamento do termo onde aparece a concentração média na área, usa-se a equação de decomposição espacial da concentração, Eq. (18). Junto às restrições de comprimento de escala, Eq. (21), a consideração de que o desvio da

concentração é muito pequeno comparado à concentração média no volume permite que a taxa de adsorção possa ser expressa em termos da concentração média superficial de acordo com,

$$a_v K_i \frac{\partial \langle C_{iy} \rangle_{\gamma\kappa}}{\partial t} = a_v K_i \frac{\partial \langle C_{iy} \rangle^\gamma}{\partial t} \quad (22)$$

A demonstração de que $\tilde{C}_{iy} \ll \langle C_{iy} \rangle^\gamma$ pode ser encontrada em Whitaker (1986b). Conforme esta consideração, a Eq. (20) toma a forma,

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{iy} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{iy} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{iy} \rangle^\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{iy} dA \right) \right] - a_v K_i \frac{\partial \langle C_{iy} \rangle^\gamma}{\partial t} + k_r \varepsilon_\gamma \langle C_{Ay} \rangle^\gamma \quad (23)$$

Para finalmente se obter a equação diferencial governante para microescala, uma representação matemática de \tilde{C}_{iy} em termos da concentração média intrínseca $\langle C_{iy} \rangle^\gamma$ se faz necessária. Este procedimento é realizado com o desenvolvimento do problema de fechamento.

Problema de Fechamento

Para desenvolver o problema de fechamento para \tilde{C}_{iy} , faz-se uso das equações de transporte governantes pontuais e equações de transporte em termos da concentração média intrínseca. A equação governante para \tilde{C}_{iy} pode então ser obtida pela subtração entre a Eq. (5) e a Eq. (23), fornecendo

$$\frac{\partial \tilde{C}_{iy}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{iy} \nabla \tilde{C}_{iy}) - \varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot (\mathcal{D}_{iy} \nabla \langle C_{iy} \rangle^\gamma) - \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_{iy}}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{iy} dA \right] + \varepsilon_\gamma^{-1} a_v K_i \frac{\partial \langle C_{iy} \rangle^\gamma}{\partial t} + k_r \tilde{C}_{Ay} \quad (24)$$

O uso da Eq. (19) na Eq. (9) fornece a condição de contorno para \tilde{C}_{Ay} ,

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{iy} \nabla \tilde{C}_{iy} - K_i \frac{\partial \tilde{C}_{iy}}{\partial t} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{iy} \nabla \langle C_{iy} \rangle^\gamma + K_i \frac{\partial \langle C_{iy} \rangle^\gamma}{\partial t}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (25)$$

Para completar o problema de valor de contorno para \tilde{C}_{iy} , representa-se as condições de contorno e iniciais sugeridas pelas Eqs. (7) e (8),

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_{iy} = \mathcal{H}_i(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (26)$$

$$\text{C.I} \quad \tilde{C}_{iy} = \mathcal{I}_i(\mathbf{r}), \quad \text{em } t = 0 \quad (27)$$

O problema de fechamento aparece como sendo mais complexo que o problema de valor de contorno original para as concentrações pontuais; todavia, há duas importantes simplificações que levam a um problema de fechamento local. Mesmo sendo transiente o processo macroscópico de transporte mássico e de reação, o problema de fechamento pode ser considerado quasi-estacionário, desde que $(\mathcal{D}_{iy} t^c / \ell_\gamma^2) \gg 1$, onde t^c é o tempo característico do processo (Ochoa et al., 1991). A segunda simplificação está relacionada com o fato de o campo de \tilde{C}_{iy} ser controlado pelo pequeno comprimento de escala ℓ_γ . Assim a Eq. (26), que especifica o desvio da concentração nos contornos do sistema controlado pelo comprimento de escala ℓ_σ pode somente ter uma influência sobre o campo de \tilde{C}_{iy} em uma região de espessura da ordem de ℓ_γ . Pode-se buscar uma solução local para o campo de \tilde{C}_{iy} em alguma região representativa (Fig. 3). Portanto, assume-se que esta região representativa é uma célula unitária em um modelo periódico

especialmente de um meio poroso. Sob estas condições e após uma análise de ordem de grandeza dos termos fontes das Eqs. (24) e (25) para estimar a magnitude de sua contribuição para o campo de $\tilde{C}_{i\gamma}$, o problema local se reduz a

$$\nabla^2 \tilde{C}_{i\gamma} = -\varepsilon_\gamma^{-1} \frac{a_\nu K_i}{\mathcal{D}_{i\gamma}} \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} - \frac{k_r}{\mathcal{D}_{i\gamma}} \tilde{C}_{A\gamma} \quad (28)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + K_i \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (29)$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (30)$$

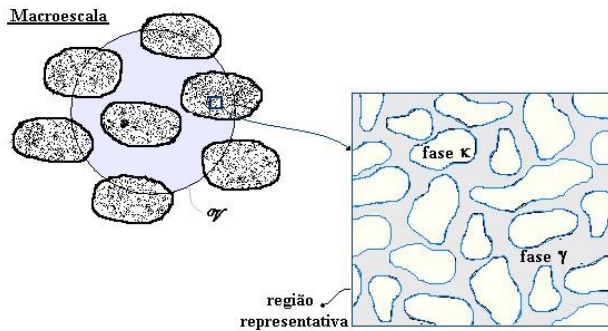


Figura 3. Região representativa.

É importante ressaltar que a condição de periodicidade é consistente com as Eqs. (28) e (29) somente se a geometria da região representativa é periódica espacialmente e os termos fontes dentro da célula unitária são ou constantes ou também periódicos espacialmente. Desde que $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ não pode ser constante ao menos que $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ seja zero, há algumas aproximações a serem feitas para impôr a condição periódica espacialmente sobre $\tilde{C}_{i\gamma}$. Estas aproximações são identificadas expressando $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ e $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ em termos de expansões em série de Taylor no centro da região representativa e juntamente com as restrições de comprimento de escala dadas pela Eq. (21). Com isto, o problema de fechamento pode ser expresso como mostrado nas Eqs. (28) a (30).

Quanto à espécie química A , realizando o mesmo tipo de procedimento, se é conduzido ao problema de fechamento dado por,

$$\nabla^2 \tilde{C}_{A\gamma} = \frac{k_r}{\mathcal{D}_{A\gamma}} \tilde{C}_{A\gamma} \quad (31)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \tilde{C}_{A\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (32)$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_{A\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{A\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (33)$$

As equações diferenciais governantes da concentração de desvio espacial das espécies produzidas aparecem acopladas a equação da espécie reagente em decorrência do termo da taxa de reação. Analisando as Eqs. (28) e (31) e identificando os seus respectivos termos fontes, propõem-se, com vistas a natureza linear do problema de valor de contorno para \tilde{C}_γ das espécies, soluções expressas da seguinte forma,

➤ Reagente A :

$$\tilde{C}_{A\gamma} = \mathbf{b} \cdot \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \quad (34)$$

➤ Produtos B e C :

$$\tilde{C}_{i\gamma} = \mathbf{e}_i \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \mathbf{f}_i \cdot \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma + s_i \left(\frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} \right) \quad (35)$$

nas quais \mathbf{b} , \mathbf{e}_i , \mathbf{f}_i e s_i são referenciados como variáveis de fechamento. Das representações dadas pelas Eqs.(34) e (35) e os dois problemas de valor de contorno expressos pelas Eqs. (28)-(30) e Eqs.(31)-(33), pode-se deduzir os seguintes problemas de valor de contorno para as variáveis de fechamento:

Problema I

$$\nabla^2 \mathbf{b} = \frac{k_r}{\mathcal{D}_{A\gamma}} \mathbf{b} \quad (36)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (37)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad \mathbf{b}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (38)$$

Problema II

$$\nabla^2 \mathbf{e}_i = 0 \quad (39)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{e}_i = \mathbf{n}_{\gamma\kappa}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (40)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad \mathbf{e}_i(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{e}_i(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (41)$$

Problema III

$$\nabla^2 \mathbf{f}_i + \frac{k_r}{\mathcal{D}_{i\gamma}} \mathbf{b} = 0 \quad (42)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{f}_i = 0, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (43)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad \mathbf{f}_i(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{f}_i(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (44)$$

Problema IV

$$\nabla^2 s_i = -\varepsilon_\gamma^{-1} \frac{a_v K_i}{\mathcal{D}_{i\gamma}} \quad (45)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s_i = \frac{K_i}{\mathcal{D}_{i\gamma}}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (46)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad s_i(\mathbf{r} + \ell_j) = s_i(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (47)$$

As soluções aqui propostas para o fechamento conduzirão a termos importantes na equação de transporte média no volume da microescala. Ochoa et al. (1991), quando procuraram resolver o problema de fechamento para a dedução da equação média volumétrica da difusão de dióxido de carbono em um meio poroso na presença de bicarbonato aquoso, também se depararam com equações diferenciais acopladas para o desvio da concentração, ou seja, problemas de valor de contorno totalmente interligados, já que as reações envolvidas eram reversíveis. A solução por eles proposta gerou coeficientes denominados de tensores difusivos interativos que mais tarde foram identificados nas equações da microescala em sua forma fechada desta formulação. Estes coeficientes de transporte efetivos referem-se ao fluxo difusivo interativo qualificando e quantificando a dependência do fluxo difusivo efetivo quanto à presença de todas as espécies no meio. A solução aqui apresentada constitui em uma alternativa da solução de Ochoa et al. (1991), considerando que a difusão da espécie A não é influenciada pelas espécies B e C, e que por sua vez não interferem no transporte difusivo uma da outra. Esta consideração está baseada na presença do termo de reação na Eq. (28).

Forma Fechada da Equação da Microescala

O uso da representação para $\tilde{C}_{i\gamma}$ dada pela Eq. (35), na equação de transporte em termos da concentração média intrínseca leva à seguinte forma fechada da equação de transporte para a fase γ ,

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{ef_i} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) + \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{H}_{ef_i} \cdot \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \right) - \frac{a_v K_i}{\mathcal{O}_{i\gamma}} \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} + \\ + k_r \varepsilon_\gamma \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma + \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{u}_i K_i \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} \right) \end{aligned} \quad (48)$$

sendo o vetor \mathbf{u}_i dado por,

$$\mathbf{u}_i = \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \left(\frac{\mathcal{O}_{i\gamma} S_i}{K_i} \right) dA \quad (49)$$

Na Eq.(48), \mathbf{D}_{ef_i} é o tensor difusividade efetiva da espécie i definido por,

$$\mathbf{D}_{ef_i} = \mathcal{O}_{i\gamma} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{e}_i dA \right) \quad (50)$$

e o tensor \mathbf{H}_{ef_i} representa o coeficiente de transporte efetivo do fluxo difusivo interativo, dado pela expressão,

$$\mathbf{H}_{ef_i} = \mathcal{O}_{i\gamma} \left(\frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{f}_i dA \right) \quad (51)$$

Ryan et al. (1981), no estudo da teoria da difusão e reação heterogênea em um meio poroso, reconheceu um termo bastante semelhante ao último termo da Eq. (48) como sendo um termo de transporte convectivo causado pela reação heterogênea. Neste caso, este termo também é indicado como sendo um termo de transporte convectivo gerado pela adsorção das espécies produzidas. É possível demonstrar, com o auxílio dos problemas de valor de contorno das variáveis de fechamento, que este termo tem uma contribuição ao campo de $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ bastante reduzida em relação ao respectivo termo fonte gerador. Portanto, nestas condições, a Eq. (48) pode ser simplificada.

Este desenvolvimento, aplicado às equações de transporte para o reagente A , rende a equação

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{ef_A} \cdot \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \right) - k_r \varepsilon_\gamma \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \quad (52)$$

onde \mathbf{D}_{ef_A} é o tensor difusividade efetiva de A , definido por

$$\mathbf{D}_{ef_A} \Big|_{\gamma\kappa} = \mathcal{O}_{A\gamma} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b} dA \right) \quad (53)$$

Ao final, verifica-se pelas Eqs (50), (51) e (53) que os coeficientes de transporte efetivos são dependentes da difusividade molecular das espécies e dependentes da geometria do meio poroso através do campo de \mathbf{b} , \mathbf{e}_i e \mathbf{f}_i . Tratando o meio poroso como periódico espacialmente associado a uma célula unitária, a solução do problema de fechamento apresentado, através da utilização de metodologia numérica, permite a predição teórica destes coeficientes. Ochoa et al. (1991), utilizando o modelo de célula unitária, encontraram soluções analíticas para problemas de fechamento semelhantes. Em seus estudos, Ochoa e colaboradores verificaram numericamente que os coeficientes \mathbf{H}_{ef_i} são negligenciáveis quando comparados com os valores do tensor difusividade efetiva. Com a obtenção das variáveis de fechamento, pode-se obter os tensores de difusividade efetiva das espécies, e permitir uma comparação entre os resultados experimentais e teóricos.

Com o desenvolvimento das equações de transporte suavizadas espacialmente para microescala, pode-se iniciar a formulação do problema na macroescala.

2.2. Equações de Transporte da Macroescala

Para o volume de controle \mathcal{V} ilustrado na Fig. 2 caracterizando a região da macroescala, observa-se a existência de duas fases: a fase β , região onde há o escoamento da fase fluida e a fase σ que constitui basicamente as partículas porosas empacotadas nas subseções do RLMS. O problema de valor de contorno na forma de concentração pontual para estas fases, no sistema em consideração, é dado por,

Espécie A:

$$\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta}) + R_{A\beta}, \quad \text{na fase } \beta \quad (54)$$

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{ef_A} \cdot \nabla C_{A\sigma}) - k_r \varepsilon_\gamma C_{A\sigma}, \quad \text{na fase } \sigma \quad (55)$$

$$\text{C.C.1} \quad C_{A\beta} = C_{A\sigma}, \quad \text{na interface } \beta\text{-}\sigma \quad (56)$$

$$\text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \nabla C_{A\sigma} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{ef_A} \cdot \nabla C_{A\sigma}, \quad \text{na interface } \beta\text{-}\sigma \quad (57)$$

$$\text{C.C.3} \quad C_{A\beta} = \mathcal{F}_A(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (58)$$

$$\text{C.C.4} \quad C_{A\sigma} = \mathcal{G}_A(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \quad (59)$$

$$\text{C.I.1} \quad C_{A\beta} = \mathcal{H}_A(\mathbf{r}), \quad t=0 \quad (60)$$

$$\text{C.I.2} \quad C_{A\sigma} = \mathcal{I}_A(\mathbf{r}), \quad t=0 \quad (61)$$

Espécies B e C:

$$\frac{\partial C_{i\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{i\beta}) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla C_{i\beta}) + R_{i\beta}, \quad \text{na fase } \beta \quad (62)$$

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{i\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{ef_i} \cdot \nabla C_{i\sigma}) + \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{H}_{ef_i} \cdot \nabla C_{i\sigma}) - \frac{a_v K_i}{\mathcal{D}_{i\gamma}} \frac{\partial C_{i\sigma}}{\partial t} + k_r \varepsilon_\gamma C_{i\sigma}, \quad \text{na fase } \sigma \quad (63)$$

$$\text{C.C.1} \quad C_{i\beta} = C_{i\sigma}, \quad \text{na interface } \beta\text{-}\sigma \quad (64)$$

$$\text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{i\beta} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \nabla C_{i\sigma} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{ef_i} \cdot \nabla C_{i\sigma}, \quad \text{na interface } \beta\text{-}\sigma \quad (65)$$

$$\text{C.C.3} \quad C_{i\beta} = \mathcal{F}_i(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (66)$$

$$\text{C.C.4} \quad C_{i\sigma} = \mathcal{G}_i(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \quad (67)$$

$$\text{C.I.1} \quad C_{i\beta} = \mathcal{H}_i(\mathbf{r}), \quad t=0 \quad (68)$$

$$\text{C.I.2} \quad C_{i\sigma} = \mathcal{I}_i(\mathbf{r}), \quad t=0 \quad (69)$$

Nas Eqs. (54) e (62), \mathbf{v}_β corresponde à velocidade de escoamento do fluido em uma subseção. Note que a equação de transporte pontual das espécies na fase σ provém das equações escritas em termos da concentração média intrínseca da microescala, para as respectivas espécies. Portanto, neste desenvolvimento, as informações de transporte da região microscópica são transferidas para a escala de projeto. A continuidade da concentração das espécies e de seu fluxo de massa na interface $\beta\text{-}\sigma$ é garantida através das condições de contorno estabelecidas.

Da mesma forma como se procede para a formulação na microescala, deve-se agora buscar uma equação de transporte média volumétrica para ambas as fases, para as três espécies. Este procedimento será tema para trabalhos futuros onde serão determinadas as restrições associadas ao domínio de validade da formulação da macroescala, e as expressões que definem os coeficientes de transporte efetivos desta escala. Deve-se ressaltar a importância deste tipo de

metodologia para formulação matemática de um sistema, neste caso a de um reator-separador. Apesar dos modelos heurísticos de transporte de massa em sistemas multifásicos possuírem naturalmente a mesma forma geral da equação a ser obtida por este método, baseados fundamentalmente em termos de acúmulo, convecção, dispersão, difusão e transporte mássico interfacial, tem-se, com este procedimento, um entendimento dos fenômenos presentes, onde, ao final, todas as variáveis de interesse nas equações governantes de conservação são definidas em termos de médias volumétricas e os coeficientes efetivos de transporte podem ser equacionados via solução dos problemas de fechamento.

3. Conclusão.

O problema de transferência de massa com reação em uma unidade reativa de Leito Móvel Simulado foi descrito por uma hierarquia de comprimentos de escala: a microescala que foi caracterizada pelos poros do sólido onde se considerou ocorrer o processo de difusão com uma reação química homogênea irreversível de primeira ordem juntamente com a adsorção linear dos produtos de reação na interface das fases; e a macroescala, definida pelo comprimento do reator onde o processo de convecção-dispersão ocorre junto à reação na fase contínua.

O Método da Média no Volume empregado no desenvolvimento da formulação matemática do processo no Reator propiciou o transporte das informações do escoamento multifásico reativo e adsorativo do espaço microscópico dos poros das partículas para a escala macroscópica de quantidades mensuráveis. Dentre as vantagens do emprego desta metodologia está a descrição das variáveis dependentes em termos de volumes médios e a definição dos coeficientes de transporte efetivos, os quais podem ser preditos pela resolução dos problemas de fechamento por método numérico adequado. Este procedimento possibilita a comparação entre a teoria e os experimentos.

Para obter a forma fechada das equações de transporte governantes tem-se usado a condição de meio poroso periódico espacialmente para estabelecer os problemas de fechamento local. A formulação matemática elaborada conduziu a um modelo matemático de duas equações onde são escritas equações para as fases fluida e sólida, nas quais deve ser aplicado o procedimento de suavização espacial e finalmente obter-se as equações de transporte médias no volume utilizadas para descrever o comportamento do processo de transferência de massa no RLMS.

4. Agradecimentos

Agradecimento ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro concedido, através de uma bolsa de doutorado.

5. Referências

- Azevedo, D.C.S. and Rodrigues, A.E., 2001, "Design methodology and operation of a simulated moving bed reactor for the inversion of sucrose and glucose-fructose separation", *Chem. Eng. Jour.*, Vol.82, pp. 95-107.
- Brandão, H.L., 2002, "Transferência de Massa no Processo de Biodegradação de Efluentes Líquidos em Reatores com Biofilme", Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.
- Crapiste, G. H., Rotstein, E. and Whitaker S., 1986, "A general Closure Scheme for the Method of Volume Averaging", *Chem. Eng. Sci.*, Vol.41, No. 2, pp. 227-235.
- Howes, F. A. and Whitaker, S., 1985, "The Spatial Averaging Theorem Revisited", *Chem. Eng. Sci.*, Vol.40, No. 8, pp. 1387-1392.
- Lode, F., Houmard, M., Migliorini, C., Mazzotti, M. and Morbidelli, M., 2001, "Continuous reactive chromatography", *Chem. Eng. Sci.*, Vol.56, pp. 269-291.
- Meurer, M., Altenhöner, U., Strube, J. and Schmidt-Traub, H., 1997, "Dynamic simulation of simulated moving bed chromatographic reactors", *J. of Chromatography A*, Vol.769, pp. 71-79.
- Ochoa, J. A., Stroeve, P. and Whitaker, S., 1991, "Facilitated Transport in Porous Media", *Chem. Eng. Sci.*, Vol.46, No. 2, pp. 477-496.
- Quintard, M. and Whitaker, S., 1996, "Transport in Chemically and mechanically heterogeneous porous media. I: Theoretical development of Region-averaged Equations for Slightly Compressible Single-phase Flow", *Adv. in Water Research*, Vol.19, No. 1, pp. 29-47.
- Quintard, M. and Whitaker, S., 1998, "Transport in Chemically and mechanically heterogeneous porous media. IV: Large-scale Mass Equilibrium for Solute Transport with Adsorption", *Adv. in Water Research*, Vol.22, No. 1, pp. 33-57.
- Revello, J.H.P., 2002, "Tingimento de Fios Têxteis em Bobinas – Uma Abordagem Numérica e Experimental", Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.
- Ryan, D., Carbonell, R.G. and Whitaker, S., 1981, "A Theory of Diffusion and Reaction in Porous Media", *AIChE Symposium Series*, Vol.77, No. 202, pp. 46-62.
- Whitaker, S., 1986a, "Local Thermal Equilibrium: An Application to Packed Bed Catalytic Reactor Design", *Chem. Eng. Sci.*, Vol.41, No. 8, pp. 2029-2039.
- Whitaker, S., 1986b, "Transient Diffusion, Adsorption and Reaction in Porous Catalysis: The Reaction Controlled Quasi-Steady Catalytic Surface", *Chem. Eng. Sci.*, Vol.41, No. 12, pp. 3015-3022.
- Wood, B. D. and Whitaker, S., 1998, "Diffusion and Reaction in Biofilms", *Chem. Eng. Sci.*, Vol.53, No. 3, pp. 397-425.

MATHEMATICAL FORMULATION OF A SIMULATED MOVING BED REACTOR USING THE METHOD OF VOLUME AVERAGING

Eduardo Alberto Borges da Silva

Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
LABSIN – Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos
Campus Universitário, 476 – CEP 88.040-900 – Florianópolis – SC Brazil
E-mail: eduardo@enq.ufsc.br

Antônio Augusto Ulson de Souza

Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
LABSIN – Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos
Campus Universitário, 476 – CEP 88.040-900 – Florianópolis – SC Brazil
E-mail: augusto@enq.ufsc.br

Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza

Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
LABSIN – Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos
Campus Universitário, 476 – CEP 88.040-900 – Florianópolis – SC Brazil
E-mail: selene@enq.ufsc.br

Abstract. *Simulated Moving Bed Reactor represents a promising technology where chemical reactions and the separation of the chemical species simultaneously occur in the same unit, being able to result in increase in the conversion of the reagents and efficiency in the products separation. In this work the mass transfer process in a Simulated Moving Bed Reactor is analyzed in terms of the Method of Volume Averaging, in which the valuable information about the rate of reaction and/or rate of adsorption in the micro-scale can be transported to the resultant equation in the macro-scale. The governing transport equations are developed for both phases – fluid and solid – taking into account a first order, irreversible chemical reaction in the continuous phase and linear adsorption of the products in the porous matrix. The hypotheses and restrictions applied in this formulation are indicated. The result of this analysis provides the correct definition of the involved effective transport coefficients, that could be predicted by the resolution of the closure problem.*

Keywords. *mathematical formulation, simulated moving bed reactor, method of volume averaging.*