

REVISTA
PORTUGUESA
DE
QUÍMICA



RPTQAT 17(3) 147-228 (1975)

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada em 1905 por
Ferreira da Silva.
Subsidiada pelo
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

Director

A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor

C. M. PULIDO

Comissão redactorial

F. CARVALHO BARREIRA
JORGE C. G. CALADO
RENATO DA SILVA LEAL
J. SIMÕES REDINHA
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. INÊS VALENTE SOARES
VASCO TEIXEIRA
CÉSAR A. N. VIANA

Subsidiada pelas seguintes empresas

PETROGAL
ELECTRICIDADE DE PORTUGAL
SAPEC
INDÚSTRIAS LEVER PORTUGUESA, LDA.
NITRATOS DE PORTUGAL
SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA
SODA PÓVOA
SIDERURGIA NACIONAL
COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS
INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.
SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração
Gravuras, composição e impressão
Capa e arranjo gráfico

Instituto Superior Técnico — Lisboa-1 (Tel. 57 20 96)
Gráfica Brás Monteiro, Lda. — Lisboa
Luís Filipe de Abreu

Publicação trimestral. Número avulso: 150\$00. Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 500\$00
outros países: U.S. \$18.00

NOTA

A exemplo do que se passou com o número anterior da Revista Portuguesa de Química, também este se publica com grande atraso em relação às datas de recepção dos originais. Encontram-se já publicados os volumes 18 (n.ºs 1 a 4) e 19 (n.ºs 1 a 4) contendo os trabalhos apresentados ao V Simpósio Ibero-Americano de Catálise (Primeira Parte).

NOTE

As happened with the previous issue of the Revista Portuguesa de Química this is also published much later than its printed date.

Volumes 18 (nos. 1-4) and 19 (nos. 1-4) containing the papers presented to the Fifth Iberoamerican Symposium on Catalysis which was held in July 1976, in Lisbon, have already been published.

índice

J. J. CRUZ PINTO	147 ESTUDO DE UM REACTOR AGITADO
C. S. COCKCROFT P. J. HEGGS	157 COMPARISON OF THE NUMERICAL SOLUTIONS OF TRANSIENT ADIABATIC REACTOR MODELS
A. ARROWSMITH A. B. HEDLEY	168 THE FORMATION OF AMMONIUM SULPHATE PARTICLES BY ATMOSPHERIC REACTIONS
T. J. KEMP P. PINOT DE MOIRA	174 THE PHOTOCHEMISTRY OF ARYLDIAZONIUM SALTS: FUNDAMENTAL ASPECTS AND APPLICATIONS TO REPROGRAPHIC PROCESSES
ALÍRIO RODRIGUES DANIEL TONDEUR	183 INFLUENCE OF AXIAL DISPERSION ON CHEMICAL CONVERSION. APPLICATION TO REACTOR DESIGN
C. MCGREAVY A. NOVAIS	191 PRODUCTION STRATEGICS FOR MULTIPURPOSE PROCESS PLANT
AQUILES C. GOMES M. FÁTIMA FARELO	202 SEPARAÇÃO DO 1,8-CINEOL DO ÓLEO DE EUCALIPTO POR CRISTALIZAÇÃO CONTÍNUA EM COLUNA
A. HERCULANO DE CARVALHO	217 POLUIÇÃO DAS ÁGUAS. EFLUENTES INDUSTRIAIS COM POLUENTES INORGÂNICOS
	<i>Notas</i>
C. M. ALVES RIBEIRO	224 THE FREE ENERGY OF MIXING FOR POLYDISPERSE POLYMER SYSTEMS
C. M. ALVES RIBEIRO	227 Z-AVERAGE DEGREE OF POLYMERIZATION OF RANDOMLY CROSS-LINKED ARBITRARY PRIMARY CHAIN POPULATIONS

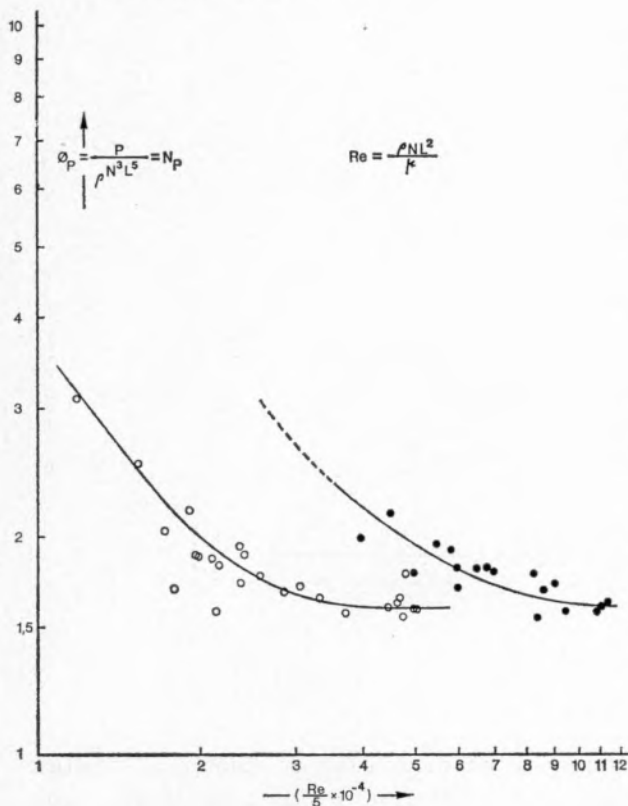


Fig. 2

Curva de potência
 ○ — sem transferência de calor
 ● — com transferência de calor

encarando apenas o conjunto das experiências com transmissão de calor (e em que $D_f \neq 0$). Contudo fica a dúvida se não será precisamente a presença desse caudal de fluido através do reactor que explica a translação sofrida pela curva $\phi_p(Re)$.

3.1.2 — COEFICIENTE DE TRANSMISSÃO DE CALOR

— As medições feitas dão valores bastante precisos para os coeficientes globais. Pelo contrário, os valores de h_p , coeficientes de transmissão à parede, não são muito precisos em virtude dos valores muito pequenos de $(\theta_p - \theta_{f2})$.

Na tabela 4, apresentam-se os valores de $\Delta\theta$; podemos constatar que eles são, no máximo, iguais a 2-3 vezes a imprecisão da medida. Eliminando os pontos experimentais assinalados na referida tabela por (*), pudemos obter correlações para h_p válidas a + 15 % (figs. 3, 4 e 5) e verificar que o critério de Nusselt deve de facto variar com Re à potência 2/3 (fig. 5).

— A influência do gradiente de temperatura junto da parede, medida habitualmente por $Vis = \mu/\mu_p$, não pôde ser posta em evidência, pelas mesmas

Tabela 2

Resultados directos das experiências com transferência de calor

N (rev. min ⁻¹)	D _f (kg . h ⁻¹)	D _c (kg . h ⁻¹)	Peso (kg _f)	θ _{f1} (°C)	θ _{f2} (°C)	θ _{c1} (°C)	θ _{c2} (°C)	θ _{p1} (°C)	θ _{p2} (°C)	θ _{p3} (°C)
323	71,86	529,20	4,600	20,15	58,6	80,60	75,60	59,5	59,3	58,9
330	48,40	548,40	4,550	19,30	65,4	81,10	77,40	66,0	66,0	65,6
400	52,90	549,60	4,400	19,30	66,0	80,50	76,60	66,7	66,5	66,2
410	36,43	547,20	4,380	19,70	69,0	81,00	78,10	69,4	69,4	69,1
450	90,00	525,00	4,300	17,40	51,3	79,60	73,60	52,3	52,2	51,7
463	48,90	538,20	4,254	20,10	68,2	81,10	77,20	69,0	68,8	68,5
492	49,90	543,60	4,160	18,60	66,7	80,60	76,60	67,1	67,0	67,0
493	66,87	528,00	4,150	20,80	57,8	80,80	75,90	58,4	58,4	58,4
508	49,90	543,60	4,112	18,60	66,7	80,60	76,60	67,1	67,0	67,0
550	90,00	525,00	4,000	17,90	50,7	80,00	73,00	51,3	51,3	51,3
580	40,92	537,60	3,850	20,10	69,1	81,50	78,20	69,5	69,3	69,1
637	48,90	542,40	3,680	19,80	65,5	81,80	78,00	66,2	66,1	65,6
652	37,92	540,00	3,590	18,70	67,0	80,70	77,60	67,1	67,1	67,1
692	81,04	492,00	3,565	20,15	57,8	80,80	75,00	58,3	58,3	58,3
771	75,85	489,60	3,187	20,40	58,3	81,40	75,50	58,7	58,7	58,7
838	57,88	537,60	2,865	20,50	61,9	81,30	77,10	62,0	62,0	62,0
840	46,91	544,80	2,800	19,90	66,4	81,10	77,60	66,6	66,6	66,4
862	55,89	538,80	2,715	20,60	61,9	81,20	77,00	62,2	62,2	62,2

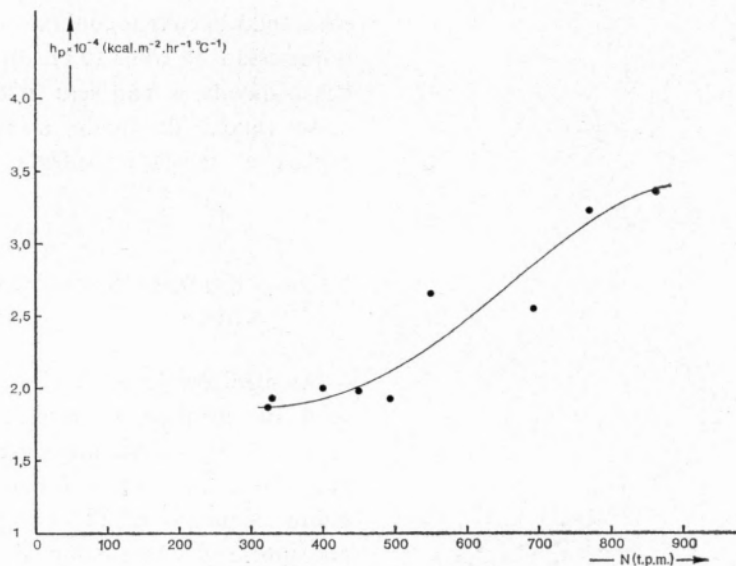


Fig. 3
Curva $h_p = f(N)$

razões, sendo aquele número adimensional, em todos os casos, praticamente igual a 1,00 (tabela 4). — A resistência à transmissão de calor encontra-se concentrada do lado da água de aquecimento ($h_p \gg h$) donde a impossibilidade de se encontrar qualquer relação entre N_p e $(h_p S / D_f C_p) \cdot Pr^{2/3}$ (analogia de Chilton-Colburn). Assinale-se, no entanto, que aquela analogia exigiria ainda que a

superfície de transmissão de calor e a superfície responsável pelo atrito fossem coincidentes, o que, dada a presença de chicanas, não se verifica.

— Com o sistema utilizado, o valor de h_p apenas duplica em toda a sua gama de variação, apresentando um patamar para $P > 200$ watts — saturação — e outro para $P < 10$ watts — aproximação das condições em que a convecção livre e o caudal D_f

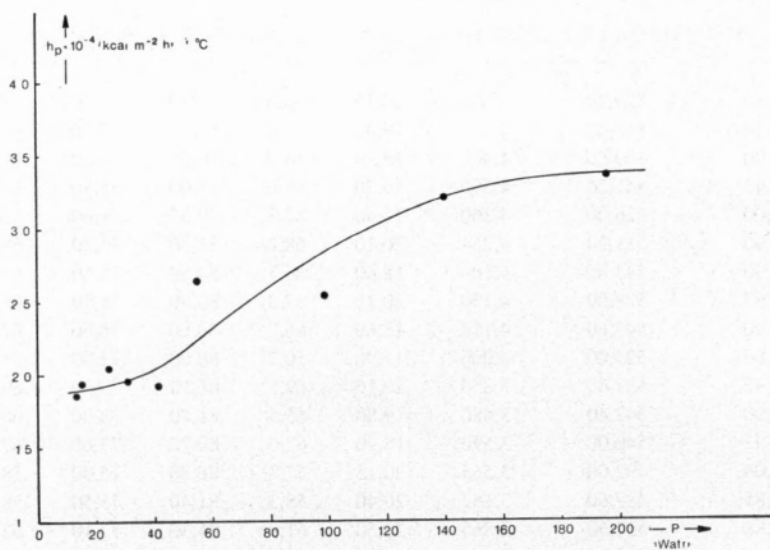


Fig. 4
Curva $h_p = f(P)$

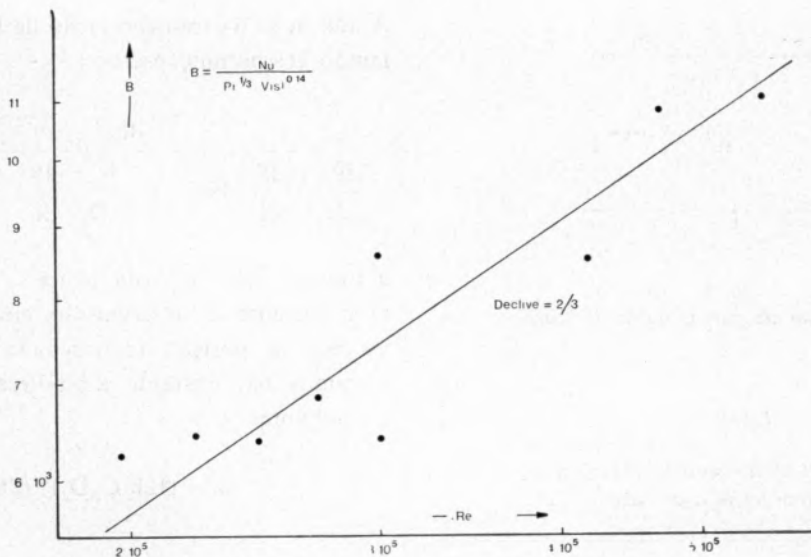


Fig. 5
Curva $B = f(Re)$

poderão ter algum papel, que deverá ser analisado em ensaios com $N \rightarrow 0$ e D_f variável. A correlação que poderemos utilizar é, sob reserva de medidas mais precisas,

$$h_p D/k = 1,65 \cdot (\rho N L^2 / \mu)^{2/3} \cdot (C_p \mu / k)^{1/3} \quad (7)$$

De assinalar que foi a utilização altamente provável da instalação para estudos de reacções químicas que determinou a utilização de aço inoxidável como material de construção do reactor. No entanto, é forçoso reconhecer que, dada a sua não muito elevada conductibilidade térmica, a precisão das medidas locais da temperatura da parede não poderia ser muito grande, o que afectou os valores de h_p .

O ideal seria conduzir estes estudos preliminares num reactor idêntico mas de cobre. Nestas condições, STREK [2] conseguiu uma precisão de 0,1 °C utilizando como nós termopares de cobre-constantan, sistema que escolheu após estudo cuidadoso de outras soluções (termopar de cobre-constantan introduzido na espessura da parede, termistores, etc.). Além disto, a utilização de um milivoltímetro de maior poder de resolução, de que não pudemos dispor, melhoraria consideravelmente a precisão das leituras.

4 — MODELO DINÂMICO DO REACTOR DO PONTO DE VISTA DA TRANSMISSÃO DE CALOR

4.1 — BALANÇO TÉRMICO SOBRE O FLUIDO DE AQUECIMENTO CIRCULANDO NA PAREDE DUPLA

Estamos em presença de um permutador progressivo (sistema de parâmetros distribuídos); o balanço escreve-se, pois (fig. 6):

$$C_p D_c d\theta_c = - h(\theta_c - \theta_{f2}) dS - \Omega \rho C_p (\partial \theta_c / \partial t) dl,$$

ou ainda

$$(\partial \theta_c / \partial l) = - (h / C_p D_c) \cdot (dS/dl) \cdot (\theta_c - \theta_{f2}) - (\Omega \rho / D_c) \cdot (\partial \theta_c / \partial t) \quad (8)$$

Em regime estacionário teríamos

$(\partial \theta_c / \partial l) = - (h / C_p D_c) \cdot (dS/dl) \cdot (\theta_c - \theta_{f2})$, donde, utilizando como variáveis os desvios em relação ao estado estacionário, vem

$$(\partial \hat{\theta}_c / \partial l) = - (h / C_p D_c) \cdot (dS/dl) \cdot (\hat{\theta}_c - \hat{\theta}_{f2}) - (\Omega \rho / D_c) \cdot (\partial \hat{\theta}_c / \partial t) \quad (9)$$

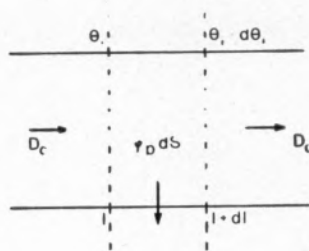


Fig. 6

Secção elemental da parede dupla do reactor

Tabela 3

Resultados calculados para as experiências sem transferência de calor

N (rev. min ⁻¹)	P(watt)	Re.10 ⁻⁴	$\frac{Re}{5} \cdot 10^{-4}$	N _p
198	4,75	5,90	1,180	3,10
258	8,50	7,67	1,530	2,52
288	10,70	8,57	1,710	2,03
300	9,00	8,92	1,780	1,70
319	13,80	9,50	1,900	2,17
328	13,20	9,75	1,950	1,89
333	13,60	9,88	1,976	1,88
353	16,30	10,50	2,100	1,87
358	14,40	10,65	2,130	1,58
363	17,10	10,80	2,160	1,83
397	23,80	11,80	2,360	1,94
398	21,50	11,85	2,370	1,73
403	24,40	12,00	2,400	1,89
432	28,00	12,85	2,570	1,77
477	35,90	14,20	2,840	1,68
510	44,50	15,20	3,040	1,71
560	57,00	16,65	3,330	1,65
621	73,20	18,50	3,700	1,57
746	131,00	22,20	4,440	1,60
775	147,00	23,00	4,600	1,62
782	154,00	23,20	4,640	1,65
792	151,50	23,60	4,720	1,55
802	174,00	23,90	4,780	1,78
832	181,00	24,80	4,960	1,59
837	183,00	24,90	4,980	1,59

A aplicação da transformação de Laplace à variável tempo (t) permite escrever

$$\frac{d\bar{\theta}_c}{\frac{h}{C_p D_c} \cdot \frac{dS}{dl} \cdot \bar{\theta}_{r2} - \left(\frac{h}{C_p D_c} \frac{dS}{dl} + \frac{\Omega \rho}{D_c} \cdot s \right) \bar{\theta}_c} = dl$$

a integrar ao longo da hélice

O coeficiente de transmissão global h é de facto função da posição (coordenada l) e do tempo. Fazemos, não obstante, a hipótese de que h ≈ cste, e ponhamos

$$a = (L_s h / C_p D_c) \cdot (dS/dl)$$

e

$\tau_c = L_s \Omega \rho / D_c$ (tempo de passagem do fluido de aquecimento na parede dupla)

Da integração acima referida resulta:

$$\exp \left\{ - (a + \tau_c s) \frac{l}{L_s} \right\} = \frac{a \bar{\theta}_{r2} - (a + \tau_c s) \bar{\theta}_c}{a \bar{\theta}_{r2} - (a + \tau_c s) \bar{\theta}_{cl}}$$

4.2 — BALANÇO TÉRMICO SOBRE O FLUIDO TRATADO NO REACTOR

O balanço pode ser escrito

$$D_f C_p \hat{\theta}_{r2} = h \left(\frac{dS}{dl} \right) \int_0^{L_s} (\hat{\theta}_c - \hat{\theta}_{r2}) dl - V_f C_p \frac{d\hat{\theta}_{r2}}{dt} \tag{10}$$

ou, aplicando a transformação de Laplace à variável tempo,

$$D_f C_p \bar{\theta}_{r2} = h \left(\frac{dS}{dl} \right) \int_0^{L_s} (\bar{\theta}_c - \bar{\theta}_{r2}) dl - V_f C_p s \bar{\theta}_{r2} \tag{11}$$

Feita a integração, resulta, fazendo $b = (L_s h / D_f C_p) \cdot (dS/dl)$ e $\tau_f = V_f / D_f$,

$$\frac{\bar{\theta}_{r2}}{\bar{\theta}_{cl}} = \frac{b \{1 - \exp[-(a + \tau_c s)]\}}{\frac{ab}{(a + \tau_c s)} \{1 - \exp[-(a + \tau_c s)]\} + \tau_f s (a + \tau_c s) + (1 + b) \tau_c s + a} \tag{12}$$

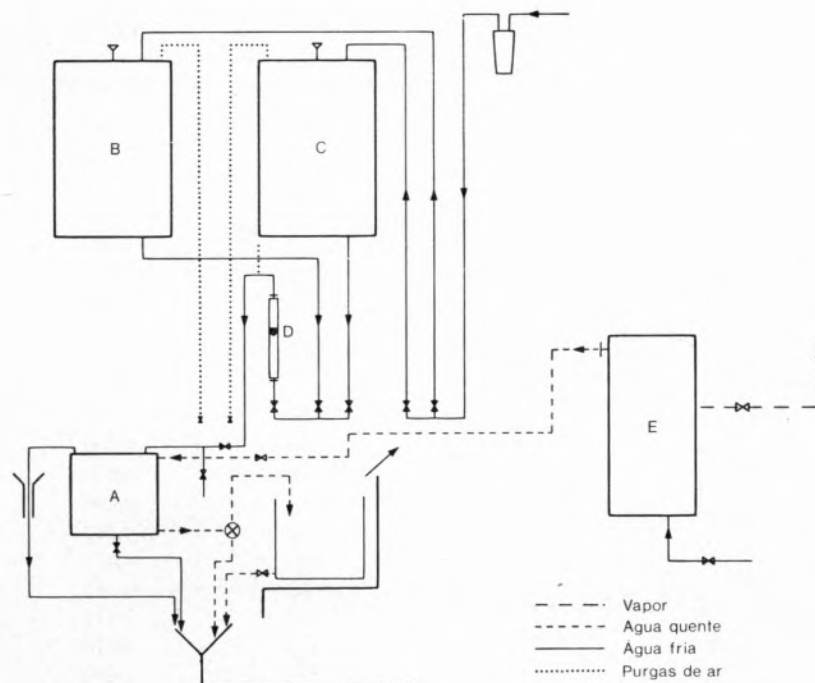


Fig. 1
Circulação dos fluidos

a finalidade de orientar o escoamento do fluido quente, de modo a termos um permutador progressivo.

— Toda a superfície lateral, assim como o fundo, foram isolados com uma camada de ~ 4 cm de lã de vidro.

— O agitador é constituído por uma única pá plana tendo um comprimento total de 13,4 cm ($1/2$ do diâmetro interno do reactor) e uma largura igual a $1/6$ do diâmetro do agitador. Pode-se fazer variar a sua posição em relação ao fundo do reactor. — Não há nenhuma superfície líquida em contacto com o ar. O reactor funciona completamente cheio de líquido, sendo estanques as entradas do eixo do agitador e dos vários termopares.

— As tomadas de temperatura da parede interna são feitas em três pontos situados a distâncias iguais segundo a vertical e com afastamentos angulares de 120° . Os termopares são de cobre-constantan, blindados, sendo o seu diâmetro exterior de 2,5 mm. A sua fixação foi feita por conveniente soldadura.

2.2 — PROPULSÃO DO AGITADOR

Motor de corrente contínua, de excitação separada, de 180 watts de potência a 750 r.p.m. Este motor

foi montado sobre um rolamento de esferas a fim de se poder medir o binário reactivo com uma pequena balança.

2.3 — CIRCULAÇÃO DOS FLUIDOS

— A alimentação do reactor faz-se a partir de dois vasos de Mariotte (fig. 1-B e C) cujo caudal, constante, é medido por rotâmetro (fig. 1-D).

— A água quente utilizada na camisa de aquecimento é produzida num permutador (fig. 1-E) funcionando com vapor proveniente de uma caldeira «Clayton». A temperatura desta água é regulada automaticamente por um dispositivo de controle pneumático de acção integral+proporcional e o seu caudal medido por pesagem.

2.4 — APARELHAGEM ANEXA DE MEDIDA

— Taquímetro portátil.

— Cronómetro.

— Três termómetros de décimas para medição das temperaturas de entrada da água fria e da água quente, e de saída da água quente.

— Registador automático OTIC com graduação

em mV (escala de 0-5 mV), ref. P 23222-120 EPC, No 25207 onde se ligaram todos os termopares. — Dispositivo de injeção do electrólito (NaCl) na alimentação do reactor, constituído por um Venturi em cuja secção mais estreita é descarregada, por meio de seringa, uma quantidade conhecida de solução de NaCl (tempo de descarga muito menor que o tempo de passagem no reactor ($\tau = V\rho/D_f$)). — Célula conductimétrica à saída do reactor, constituída por duas placas de aço inoxidável de área aproximada 2 cm² adaptadas na parede interna da conduta.

3 — ESTUDO DA TRANSMISSÃO DE CALOR

3.1 — COEFICIENTE DE TRANSMISSÃO DE CALOR E SUA DEPENDÊNCIA FUNCIONAL

$$h = \varnothing_T/S(\Delta\theta)_{ml} \quad (2) \quad , \quad h_p = \varnothing_T/S\Delta\theta_p \quad (3) \quad ,$$

com

$$(\Delta\theta)_{ml} = (\theta_{c1} - \theta_{c2})/\ln\{(\theta_{c1} - \theta_{f2})/(\theta_{c2} - \theta_{f2})\} \quad (4)$$

$$(\Delta\theta_p) = (\theta_{p1} - \theta_{p3})/\ln\{(\theta_{p1} - \theta_{f2})/(\theta_{p3} - \theta_{f2})\} \quad (5)$$

ou

$$(\Delta\theta_p) = (\theta_{pm} - \theta_{f2}) \quad , \quad \text{se } \theta_{p1} \sim \theta_{p2} \sim \theta_{p3}$$

e, dado o facto de serem desprezáveis, conforme se verificou, as possíveis perdas de calor,

$$\varnothing_T = D_f \int_{\theta_{f1}}^{\theta_{f2}} C_p d\theta \quad \text{ou} \quad \varnothing_T = D_c \int_{\theta_{c2}}^{\theta_{c1}} C_p d\theta \quad (6)$$

conforme se calcule o fluxo de calor transmitido a partir de um balanço sobre o fluido frio ou sobre o fluido quente. No nosso caso, era quase sempre a segunda das igualdades (6) que introduzia o menor erro de cálculo.

Os resultados directamente obtidos da experiência e os resultantes do cálculo apresentam-se nas tabelas 1 a 4 e nas curvas 1 a 5. Podemos concluir o que se segue.

Tabela 1

Resultados directos das experiências sem transferência de calor

(rev. min ⁻¹)	Peso (kg _f)	Força reactiva (kg _f)
198	4,720	0,240
258	4,632	0,330
288	4,590	0,370
300	4,660	0,300
319	4,540	0,420
328	4,560	0,400
333	4,550	0,410
353	4,500	0,460
358	4,560	0,400
363	4,490	0,470
397	4,360	0,600
398	4,420	0,540
403	4,350	0,610
432	4,310	0,650
477	4,210	0,750
510	4,090	0,870
560	3,940	1,020
621	3,780	1,180
746	3,210	1,750
775	3,060	1,900
782	2,990	1,970
792	3,050	1,910
802	2,880	2,080
832	2,790	2,170
837	2,770	2,190

3.1.1 — OBSERVAÇÕES PRÉVIAS SOBRE AS CURVAS DE POTÊNCIA

— Verifica-se (fig. 2) que a influência da viscosidade e sua variação com a temperatura fez com que, na presença de transmissão de calor, não tenha sido possível efectuar experiências em regime viscoso. Aparentemente, de uma situação para a outra, a curva de potência sofreu simplesmente uma translação segundo o eixo dos Re, mantendo-se inalterado o patamar correspondente a Re muito elevados ($\varnothing_p = N_p = 1,60$). Assinale-se que NIENOW e MILES [8] encontraram, para o mesmo tipo de agitador e em tanque fechado, um patamar de $\varnothing_p \sim 3,0$ o que se pode explicar pelo facto de a relação largura da pá/diâmetro do agitador ser, no seu caso, 1,5 vezes maior que no nosso.

— O caudal de líquido circulando no interior do reactor parece não desempenhar papel importante,

Tabela 4

Resultados calculados das experiências com transferência de calor

N (rev. min ⁻¹)	N _p	Re · 10 ⁻⁵	Pr = $\frac{C_p \mu}{k}$	Vis = μ/μ_p	h (kcal · h ⁻¹ · m ⁻² °C ⁻¹)	h _p (kcal · h ⁻¹ · m ⁻² °C ⁻¹)	A (× 10 ⁻⁴)	B (× 10 ⁻⁴)	B' (× 10 ⁻⁴)	$\Delta\theta$ (θ _{pm} - θ _T) (°C)	$\frac{\Delta\theta_T}{\theta_T}$ (%)
323	1,99	1,97	3,19	1,0097	607,59	18 605	1,84	0,624	0,624	0,60	2,45
330	2,15	2,22	2,71	1,0067	656,45	19 366	1,75	0,644	0,643	0,50	3,14
400	1,95	2,71	2,68	1,0066	766,82	20 455	1,62	0,682	0,681	0,50	3,00
(*) 410	1,92	2,89	2,57	1,0041	674,27	23 562	1,81	0,797	0,796	0,30	3,90
450	1,78	2,46	3,58	1,0017	557,81	19 752	1,62	0,638	0,637	0,70	2,12
(*) 463	1,81	3,24	2,60	1,0079	862,96	16 498	1,18	0,556	0,555	0,60	3,01
(*) 492	1,81	3,37	2,66	1,0047	821,54	29 051	2,00	0,972	0,971	0,30	2,94
493	1,81	2,98	3,23	1,0093	563,33	19 202	1,44	0,642	0,641	0,60	2,50
(*) 508	1,79	3,48	2,66	1,0047	821,54	29 051	1,96	0,972	0,971	0,30	2,94
550	1,70	2,97	3,62	1,0103	637,58	26 531	1,91	0,854	0,853	0,60	1,89
(*) 580	1,78	4,10	2,57	1,0028	741,00	39 513	2,41	1,337	1,337	0,20	3,48
(*) 637	1,69	4,29	2,70	1,0067	641,34	19 675	1,15	0,654	0,654	0,50	3,07
(*) 652	1,72	4,48	2,65	1,0014	617,00	74 563	4,25	2,499	2,499	0,10	3,67
692	1,55	4,17	3,23	1,0077	636,63	25 414	1,52	0,850	0,850	0,50	2,21
771	1,58	4,69	3,20	1,0077	643,05	32 160	1,78	1,078	1,078	0,40	2,18
(*) 838	1,58	5,37	2,85	1,0061	584,19	100 560	4,96	3,290	3,289	0,10	2,83
(*) 840	1,62	5,73	2,67	1,0015	659,86	63 698	3,07	2,129	2,129	0,20	3,30
862	1,60	5,52	2,85	1,0044	588,93	33 596	1,63	1,099	1,098	0,30	2,83

$$A = Nu/[(Pr)^{1/3} (Re)^{2/3}] \quad B = Nu/[(Pr)^{1/3} (Vis)^{0,14}] \quad B' = Nu/[(Pr)^{1/3} (Vis)^{0,24}]$$

que é a função de transferência do sistema. A perturbação imposta ao sistema não é mais que uma função «degrau» que tem por expressão

$$\hat{\theta}_{cl}(t) = (\theta_{cl} - \theta_{fl}) \cdot U(t) \quad (13)$$

em que $U(t)$ é o «degrau» unidade. Com efeito, a forma como se conduziram as experiências corresponde a impor um salto brusco de temperatura à água circulando na parede dupla do reactor desde uma temperatura de equilíbrio $\theta_{co} = \theta_{fl}$ até θ_{cl} . Depois desta perturbação, o sistema evoluirá no tempo até um estado estacionário tal que

$$\begin{aligned} (\theta_{r2} - \theta_{fl}) &= \lim_{s \rightarrow 0} (s\hat{\theta}_{r2}) = \\ &= (\theta_{cl} - \theta_{fl}) \cdot (1 - e^{-a}) / [(D_f/D_c) + (1 - e^{-a})] \end{aligned} \quad (13)$$

O mesmo resultado (13) se obteria directamente a partir de (10) e (9), sem passar por (12). A expressão (12) permitirá calcular a função $\hat{\theta}_{r2} = f(t)$ e ajustar o parâmetro h à curva experimental $\hat{\theta}_{r2}(t)$ (obtida, de preferência num registador mais preciso), comparando-o com o h experimental obtido em regime estacionário.

NOMENCLATURA

- C_p — capacidade calorífica da unidade de massa
(kcal . kg⁻¹ . °C⁻¹)
 D — diâmetro do reactor (m)
 D_f — caudal de fluido tratado no reactor (kg . h⁻¹)
 D_c — caudal de fluido de aquecimento (kg . h⁻¹)
 h — coeficiente de transmissão global
(kcal . m⁻² . h⁻¹ . °C⁻¹)
 h_p — coeficiente de transmissão à parede
(kcal . m⁻² . h⁻¹ . °C⁻¹)
 k — condutibilidade térmica (kcal . h⁻¹ . °C⁻¹ . m⁻¹)
 L — diâmetro do agitador (m)
 N — velocidade de rotação (r.p.m.)
 P — potência absorvida (watt)
 S — superfície de transmissão (m²)

LETRAS GREGAS

- \varnothing_T — fluxo de calor (kcal . h⁻¹)
 ρ — massa específica (kg . m⁻³)
 μ — viscosidade (poise)
 μ_p — viscosidade à temperatura θ_{pm} (poise)
 θ_{f1} — temperatura de entrada do fluido tratado no reactor (°C)
 θ_{f2} — temperatura de saída do fluido tratado no reactor (°C)
 θ_{c1} — temperatura de entrada do fluido de aquecimento (°C)
 θ_{c2} — temperatura de saída do fluido de aquecimento (°C)
 θ_{p1} }
 θ_{p2} } temperaturas da parede (°C)
 θ_{p3} }
 θ_{pm} — média dos θ_{pi}
 τ_c — tempo de passagem do fluido de aquecimento na camisa (h)

BIBLIOGRAFIA

- [1] ACKLEY, E. J., *Chem. Eng.*, **22**, 133 (1960).
- [2] STREK, F., *Intern. Chem. Eng.*, **3**, 533 (1963).
- [3] HRUBY, M., *Intern. Chem. Eng.*, **7**, 86 (1967).
- [4] CHOLETTE, A. e CLOUTIER, L., *Can. J. Chem. Eng.*, **37**, 105 (1959).
- [5] SHINNAR, R. e NAOR, P., *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 1369 (1967).
- [6] WEN, C. Y. e CHUNG, S. F., *Can. J. Chem. Eng.*, **43**, 101 (1965).
- [7] HOO-YOUNG, M. e CHAN, K. W., *Can. J. Chem. Eng.*, **49**, 187 (1971).
- [8] NIENOW, A. W. e MILES, D., *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, **10** (1971).

ABSTRACT

An apparatus was built to study the operating characteristics of a CSTR, namely the heat transfer efficiency of an external jacket and the flow hydrodynamics. The present work reports some of the conclusions derived from the study of the former aspect. The experimental results obtained in this first study were not very accurate due mainly to the non-availability of an accurate means of measuring the inside wall temperature with an accuracy better than 0.3 °C. Notwithstanding, some correlations between the dimensionless numbers involved were derived — in the form of curves and numerical expressions — which agree well with the experimental results. The dynamic behavior of the reactor is mathematically outlined in what concerns the heat transmission. The form of the transfer function relating the variations in the outlet temperature of the processed fluid to the inlet temperature of the heating fluid is also presented.

C. S. COCKCROFT

P. J. HEGGS

Department of Chemical Engineering
University of Leeds — U. K.



COMPARISON OF THE NUMERICAL SOLUTIONS OF TRANSIENT ADIABATIC REACTOR MODELS⁽¹⁾

Adiabatic reactor models are widely used although there is little justification of the numerical methods employed in their solution. A pseudo-homogeneous and a heterogeneous model are studied and various numerical solutions compared on the basis of accuracy, ease of programming and computational efficiency.

1 — INTRODUCTION

Many mathematical models have been presented in the literature to represent transient catalytic chemical reactors [1, 2, 3, 4, 5]. The one-dimensional adiabatic plug flow reactor is widely used as it is relatively simple and because the parameters for more complex models are difficult to evaluate accurately [4]. The mass and heat balances are represented by coupled, non-linear partial differential equations which cannot be solved analytically unless considerable simplifying assumptions are made.

Numerical solutions are therefore employed although few authors present the method which they have used. Alternative numerical solutions seem rarely to be tried and it seems to be assumed, with no apparent justification, that the numerical method employed gives a good representation of the original equations.

A comparative study has therefore been carried out on a pseudo-homogeneous and a heterogeneous model, using several different numerical methods. The numerical solutions of the two models are compared for accuracy, ease of programming and computational efficiency.

2 — MODELS

2.1 — PSEUDO-HOMOGENEOUS MODEL

This model assumes that the resistance to mass and heat transfer between the two phases is negligible. A single value will then describe the con-

(1) Presented at CHEMPOR '75 held in Lisbon, 7-12 September 1975 at the Calouste Gulbenkian Foundation Center.

Papers presented at this International Chemical Engineering Conference can be purchased directly from Revista Portuguesa de Química (Instituto Superior Técnico, Lisboa 1, Portugal) at the following prices per volume sent by surface mail, postage included (in Portuguese Escudos):

Whole set	500
Transport processes	200
Reaction engineering	150
Environmental engineering	150
Management studies	150

This paper was presented at the Reaction engineering section.

centration or the temperature at a given point along the reactor. The mass and heat balances are

$$e_p \frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial z} - r(1 - e) \quad (1)$$

$$\begin{aligned} (e\rho_g C_{pg} + (1 - e)\rho_s C_{ps}) \frac{\partial T}{\partial t} = \\ = -u\rho_g C_{pg} \frac{\partial T}{\partial z} - (1 - e)\Delta H \cdot r \end{aligned} \quad (2)$$

2.2 — HETEROGENEOUS MODEL

This model includes the resistance to mass and heat transfer between the two phases and so separate mass and heat balances are required to describe each phase. These are as follows:

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = -\frac{u}{e} \frac{\partial C_g}{\partial z} - \frac{kA}{e} (C_g - C_s) \quad (3)$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} = -\frac{u}{e} \frac{\partial T_g}{\partial z} - \frac{hA}{e\rho_g C_{pg}} (T_g - T_s) \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -\frac{kA}{(1 - e)e_p} (C_g - C_s) - \frac{r}{e_p} \quad (5)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{hA}{(1 - e)\rho_s C_{ps}} (T_g - T_s) - \frac{\Delta H}{\rho_s C_{ps}} \cdot r \quad (6)$$

The transfer of mass and heat inside the catalyst particles was not included as the computation time required to solve such models makes them impractical. FEICK and QUON [3] found that such a model took up to 90 minutes to solve whereas the model similar to that in (b) above took about 5 minutes. However, an effectiveness factor can be included in the reaction term to approximate the intra-particle effects.

The models were solved in Eulerian coordinates [as (1) → (6) above], in which the fluid passing a fixed point is considered, and also in Lagrangian

coordinates, in which an element of fluid is followed along the bed. The transformation of equations (1) → (6) to Lagrangian coordinates is achieved by the following substitutions.

Pseudo-homogeneous model (1) and (2)

$$\theta = t - \frac{ze_p}{u}$$

giving

$$\frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{(1 - e)e_p}{u} \cdot r \quad (7)$$

$$\begin{aligned} (e - (1 - e)e_p)\rho_g C_{pg} + (1 - e)\rho_s C_{ps}) \frac{\partial T}{\partial \theta} = \\ = -u\rho_g C_{pg} \frac{\partial T}{\partial z} - (1 - e)\Delta H \cdot r \end{aligned} \quad (8)$$

Heterogeneous model (3) → (6)

$$\theta' = t - \frac{ze}{u}$$

giving

$$\frac{\partial C_g}{\partial z} = -\frac{kA}{u} (C_g - C_s) \quad (9)$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial z} = -\frac{hA}{u\rho_g C_{pg}} (T_g - T_s) \quad (10)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial \theta'} = \frac{kA}{(1 - e)e_p} (C_g - C_s) - \frac{r}{e_p} \quad (11)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial \theta'} = \frac{hA}{(1 - e)\rho_s C_{ps}} (T_g - T_s) - \frac{\Delta H}{\rho_s C_{ps}} \cdot r \quad (12)$$

Both models assume constant velocity and physical properties but these assumptions could be relaxed if desired. Axial transfer of mass and heat other than by the bulk flow is neglected [6]. Two reaction systems were considered. Firstly the first order

irreversible exothermic oxidation of carbon monoxide [7] and also the reversible endothermic dehydrogenation of ethylbenzene [8]. The heat and mass transfer coefficients for the oxidation reaction were taken from THORNTON [9] and for the dehydrogenation reaction they were calculated from j -factor correlations [10].

The equations are highly non-linear, thus analytical solutions are difficult, if at all possible, and so numerical solutions must be sought. In order to verify the accuracy of the numerical methods employed, the equations were made linear by neglecting the reaction term. This allows comparison of the numerical results with analytical solutions and the evaluation of the stability of numerical techniques.

3 — NUMERICAL METHODS

3.1—METHOD OF CHARACTERISTICS [11]

This is generally the most accurate method for hyperbolic equations such as (1) → (6) above. The characteristic directions for the system are first evaluated along which the partial differential equations reduce to ordinary differential ones. These are then solved numerically along the characteristic directions at the points of intersection of the pairs of characteristics.

For the heterogeneous model, the equation to be solved along the characteristics are as (9) → (12) above. Equations (9) and (10) are solved along

$$\frac{dz}{dt} = \frac{u}{e}$$

and (11) and (12) along

$$\frac{dz}{dt} = 0$$

The pseudo-homogeneous equations are,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{r}{e_p} \quad \text{along} \quad \frac{dz}{dt} = \frac{u}{e_p}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{(1-e)\Delta H r}{(e\rho_g C_{pg} - (1-e)\rho_s C_{ps})} \quad \text{along}$$

$$\frac{dz}{dt} = \frac{u\rho_g C_{pg}}{(e\rho_g C_{pg} - (1-e)\rho_s C_{ps})}$$

If the reaction term is ignored, the pseudo-homogeneous model gives constant temperature and concentration along the characteristics. These then are an analytical solution of the linear equations showing that a step change at the inlet moves unchanged along the bed.

3.2—FINITE DIFFERENCE APPROXIMATIONS

The domain is covered by a rectangular grid, and the differentials are replaced by finite differences between the intersections of the grid. This reduces the partial differential equations to a set of algebraic equations. Fig. 1 shows a section of the grid in which p refers to the length direction and q refers to the time direction.

The backward difference approximation is given by,

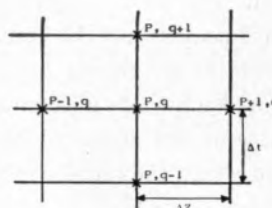


Fig. 1
Section of finite difference grid

$$\frac{dT_{p,q}}{dt} = \frac{T_{p,q} - T_{p,q-1}}{\Delta t} \tag{13}$$

and the forward difference approximation by

$$\frac{dT_{p,q}}{dt} = \frac{T_{p,q+1} - T_{p,q}}{\Delta t} \tag{14}$$

These are both single step formulae, that is, only a

single grid increment is considered. The usual central difference approximation

$$\frac{dT_{p,q}}{dt} = \frac{T_{p,q+1} - T_{p,q-1}}{2\Delta t}$$

is a two step formula and it is not suitable at the ends of the bed. To overcome this problem, a Modified Euler approximation is used. This is

$$\frac{1}{2} \left\{ \frac{dT_{p,q}}{dt} + \frac{dT_{p,q-1}}{dt} \right\} = \frac{dT_{p,q-\frac{1}{2}}}{dt} = \frac{T_{p,q} - T_{p,q-1}}{\Delta t} \quad (15)$$

which is a single step formula and has been shown [12] to have the same truncation error as the two step formula.

3.3 — METHOD OF LINES

Here the length derivative is approximated by a finite difference formula and the resulting ordinary differential equations are solved by a Runge-Kutta technique. If a backward difference formula is used, the equations are identical to the forward cell model [7] in which the reactor is represented by a series of stirred tanks.

3.4 — PREDICTOR CORRECTOR

An Euler predictor [equation (14)] and Modified Euler corrector [equation (15)] formula was used for the heterogeneous model in Lagrangian coordinates.

4 — STABILITY

The method of characteristics gives a stable solution in the area bounded by a pair of characteristics. For the reactor models, the slope of one characteristic is very small and so short step sizes must be used to ensure stability. The computing time re-

quired thus makes this method impractical although it is suitable for the linear equations [13].

The stability of the finite difference approximations was investigated by means of the Fourier series method [11] on the linear equations. The error at grid point (p, q) is

$$E_{p,q} = e^{ibp\Delta z} \cdot e^{at} = e^{ibp\Delta z} \cdot \xi^q$$

where

$$i = \sqrt{-1}, \quad b = \frac{n\pi}{z}$$

and a = complex constant. The error will not increase as t increases provided $|\xi| \leq 1$.

To illustrate the method consider the linear form of the pseudo-homogeneous heat balance using backward difference approximations.

$$T_{p,q} - T_{p,q-1} = -Q(T_{p,q} - T_{p-1,q})$$

where

$$Q = \frac{\Delta t u \rho_g C_{pg}}{\Delta z (e \rho_g C_{pg} + (1-e) \rho_s C_{ps})}$$

Replacing the variables by the errors ($E_{p,q}$)

$$e^{ibp\Delta z} \cdot \xi^q - e^{ibp\Delta z} \cdot \xi^{q-1} = - (e^{ibp\Delta z} \cdot \xi^q - e^{ib(p-1)\Delta z} \cdot \xi^q)$$

$$1 - \xi^{-1} = -Q(1 - e^{-ib\Delta z})$$

$$\xi = \frac{1}{1 + Q(1 - e^{-ib\Delta z})}$$

Now Q is always positive and $(1 - e^{-ib\Delta z})$ must be between 0 and 1 and therefore $|\xi| \leq 1$ and the scheme is always stable.

The use of forward difference approximations is at first sight attractive as they lead to explicit schemes in which no iteration is required.

Several such schemes were shown to be stable by the Fourier series method, but when the reaction term was included all these schemes were unstable.

All backward and/or central difference schemes were shown to be always stable in the linear form except for the heterogeneous model in Eulerian

coordinates. However, these were shown to be stable if

$$\frac{\Delta t k A}{e} \geq \frac{\Delta t k A}{(1 - e) e_p}$$

and

$$\frac{\Delta t h A}{e \rho_g C_{pg}} \geq \frac{\Delta t h A}{(1 - e) \rho_s C_{ps}}$$

which will always hold if the fluid is a gas. The method of lines required short step sizes for both reactor models in Eulerian resulting in excessive computing requirements. The Lagrangian and the linear equations did not show any stability problems.

The predictor-corrector method on the Lagrangian heterogeneous equations also required excessive computing time due to the short step sizes required for stability.

The following discussion therefore considers only finite difference approximations and the method of lines using Lagrangian coordinates.

5 — RESULTS

5.1 — PSEUDO-HOMOGENEOUS MODEL

The numerical results for the linear case were first compared with the analytical solution. The analytical solution is obtained from the method of characteristics or by a Laplace transform.

The heat balance need only be considered.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -Q \frac{\partial T}{\partial z}$$

$$Q = \frac{u \rho_g C_{pg}}{(e \rho_g C_{pg} + (1 - e) \rho_s C_{ps})}$$

Initial conditions $T = T_I$ at $z = 0$, and $T = T_o$ at $t = 0$

The solution is

$$\begin{aligned} T &= T_o & 0 < t < z/Q \\ T &= T_I & t > z/Q \end{aligned}$$

Thus a step change introduced at the inlet moves unchanged through the bed and the time taken to

saturate the bed is independent of the initial temperature profile along the bed. However, this is contrary to what one would intuitively expect in practice which is that the temperature profile along the bed would be S-shaped. The numerical results are always S-shaped although the steepness depends upon step size.

Neither the choice of coordinate system nor the approximation used for the time derivative had a significant effect on the numerical results. The effect of the time step size was negligible provided this did not become too large. Typically a value of 1 second was used.

The results using a backward and a central difference approximation are shown in fig. 2. The backward difference continues to approach the analytical solution as the number of length steps increases, but it is doubtful if even 1000 steps gives a reasonable approximation. The central difference solution gives a closer approximation if at least 200 length steps are used. With less than 200 steps some oscillation of temperature is observed downstream of the temperature front.

Some oscillation is again observed at the temperature peak for the central difference solution for the exothermic reaction if less than about 500 steps are used. No oscillation is observed with the endothermic reaction and the solution is insensitive to length step size if at least 100 steps are used.

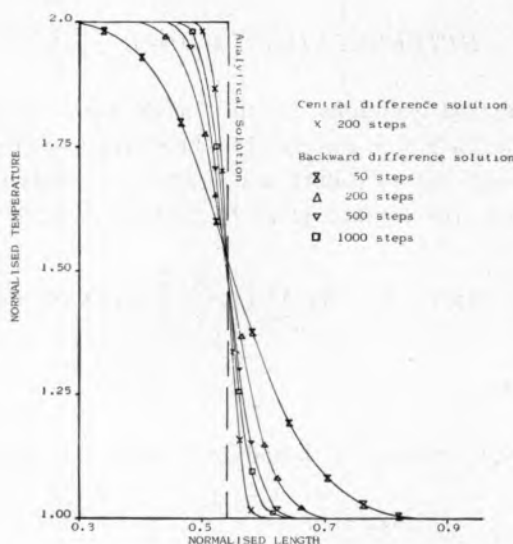


Fig. 2
Pseudo-homogeneous model — response to a step change

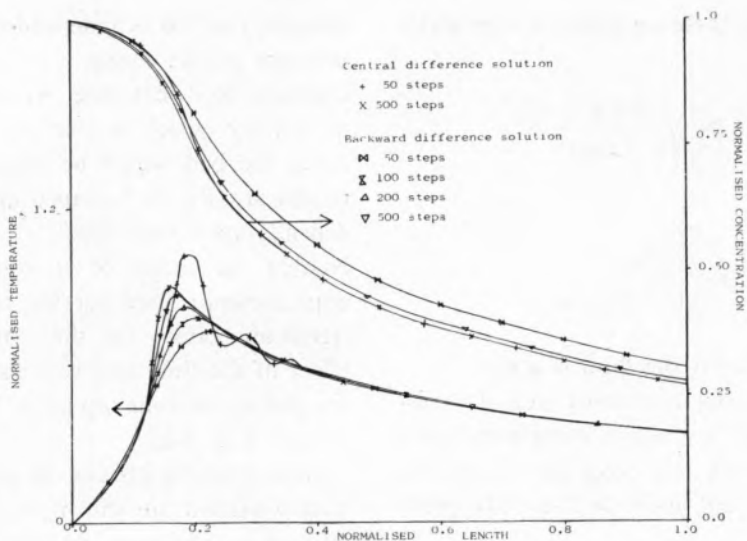


Fig. 3

Pseudo-homogeneous exothermic reaction profiles

For both reactions, the backward difference solution approaches, but does not reach the central difference solution as the number of length steps is increased (figs. 3 and 4).

It was found that the lower temperature peak predicted by the backward difference solution of the exothermic reaction could hide temperature runaway conditions if few length steps were used.

5.2 — HETEROGENEOUS MODEL

Analytical solutions to the linear form of the model have been compared by PRICE [14] and breakthrough curves (outlet temperature vs. time) tabulated. The solution given by SCHUMANN [15] is

$$F = \exp(-Y - X) \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \left[\frac{X}{Y} \right]^n I_n(2X^{1/2}Y^{1/2}) \right\}$$

where

$$F = (T_g \text{ outlet} - T_s \text{ initial}) / (T_g \text{ inlet} - T_s \text{ initial})$$

$$Y = \frac{hAZ}{\rho_g C_{ps}} \quad X = \frac{hAt}{\rho_s C_{ps}}$$

HEGGS [13] compared the analytical solution with

experimental results and found good agreement when the experimental conditions agreed with the simplifying assumptions.

The numerical results were compared with these solutions and it was again found that the time step length, the choice of approximation for the time derivative and the coordinate system employed had little effect on the results.

Breakthrough curves for backward and central difference approximations of the length are shown in figs. 5 and 6. The backward difference solutions all cross the analytical solution but approach it closely as the number of length steps increases. The central difference solutions are parallel to the analytical solution and approximate it closely if at least 100 steps are used. This is a better representation than the backward difference solution with 1000 steps. No oscillation of temperature downstream of the temperature front was observed with the heterogeneous model.

The backward difference solution of both the exothermic (fig. 7) and the endothermic (fig. 8) reactions again show a progressive change of the temperature peaks with increasing numbers of length steps. These tended towards the solution given by the central difference approximation which was hardly affected by length step size provided 100 steps were used.

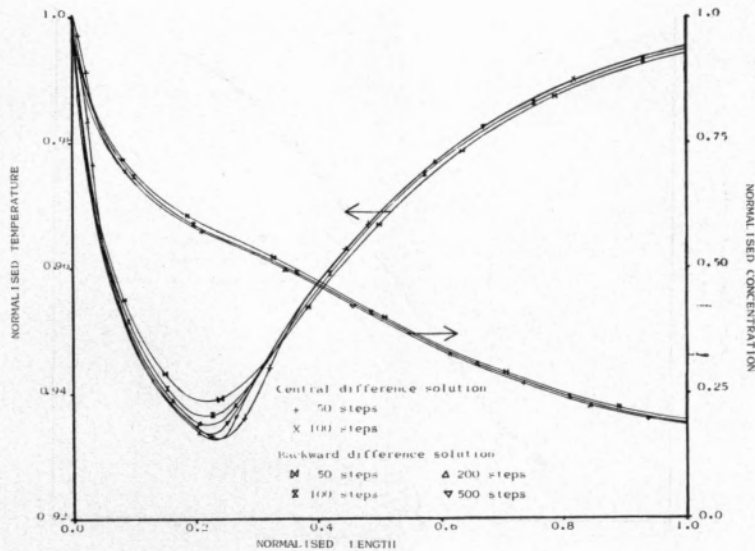


Fig. 4
Pseudo-homogeneous endothermic reactor profiles

The temperature runaway predicted by the pseudo-homogeneous model for certain conditions was not observed with the heterogeneous model.

6 — DISCUSSION

The analytical solution of the linear pseudo-homogeneous model does not show the experimentally

observed S-shaped breakthrough curves and so the reactor model cannot be expected to be valid. Numerical results may appear to represent the physical situation but this is likely to be due to the solution not representing the analytical solution. The heterogeneous model can give a good representation of the physical situation although this depends on the numerical method employed. The differences can be seen in figs. 9 and 10 which show the reactor

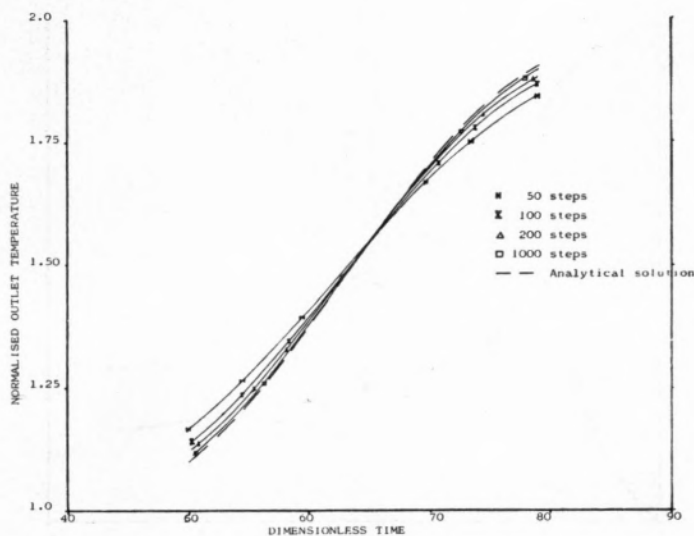


Fig. 5
Breakthrough curves for heterogeneous backward difference solution

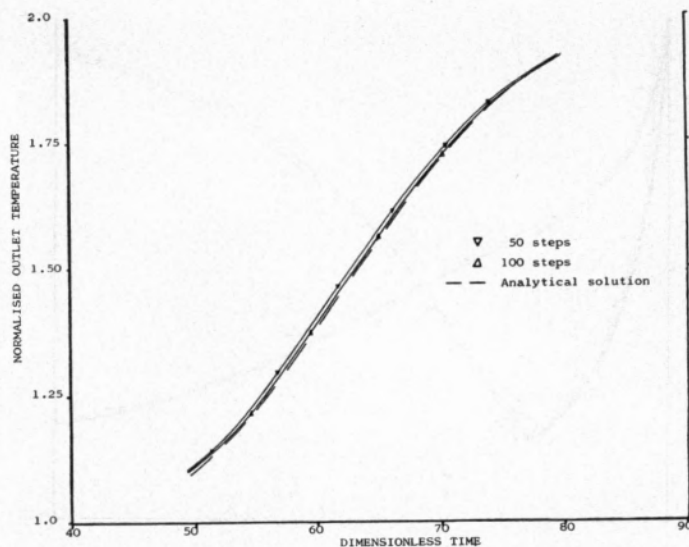


Fig. 6
Breakthrough curves for heterogeneous central difference solution

profiles for the pseudo-homogeneous and heterogeneous central difference solutions and also the heterogeneous backward difference using 100 steps. This is the step size at which the heterogeneous central difference solution should represent the system. The computing time required for the two models is similar.

The choice of coordinate system does not affect the numerical results but the Lagrangian equations are simpler to program and require less computing time as fewer grid points are accessed at each step. The approximation chosen for the time derivative has a negligible effect on the numerical results but the backward difference approximation is simpler

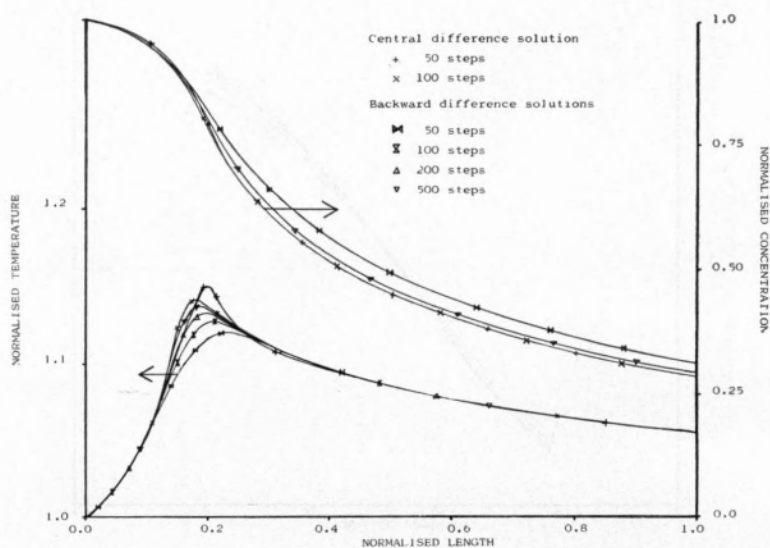


Fig. 7
Heterogeneous exothermic reactor fluid profiles

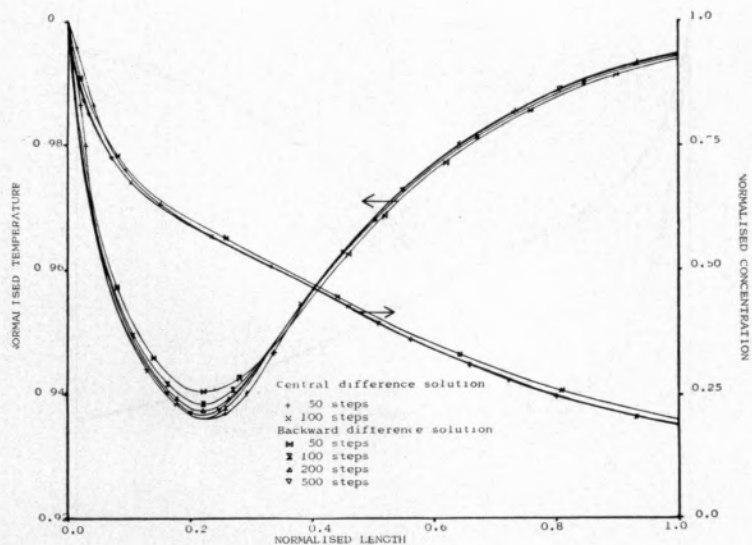


Fig. 8
Heterogeneous endothermic reactor fluid profiles

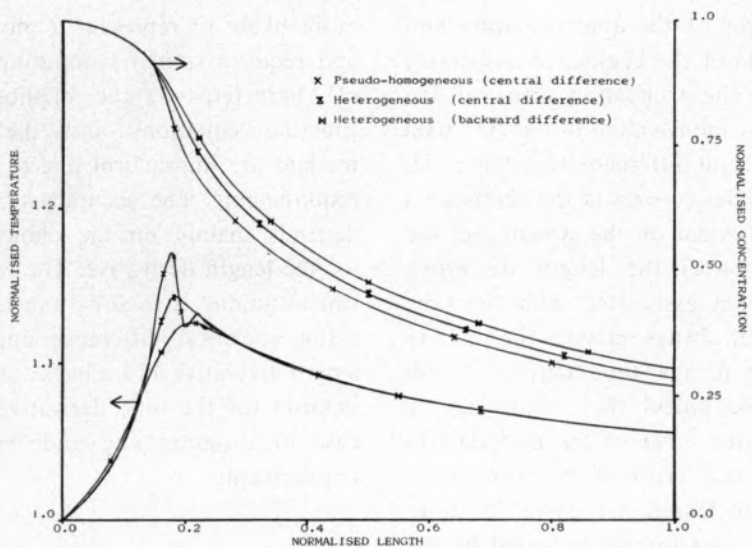


Fig. 9
Comparison of exothermic reactor fluid profiles

than the central difference one and requires less computing time than a Runge-Kutta formula. The time step did not have a significant effect if it was not greater than 1 second.

Significant differences are observed in the numerical results for the backward and central difference approximation of the length derivative and these are affected by the length step size. The central difference solution always gives a better representation

of the equations than the backward difference solution and it is less dependent on the step size. The central difference solution of the heterogeneous model with 100 length steps is a better representation than the backward difference solution with 1000 steps and therefore requires considerably less computing time.

An explanation for this can be seen by considering the truncation errors involved. The error depends

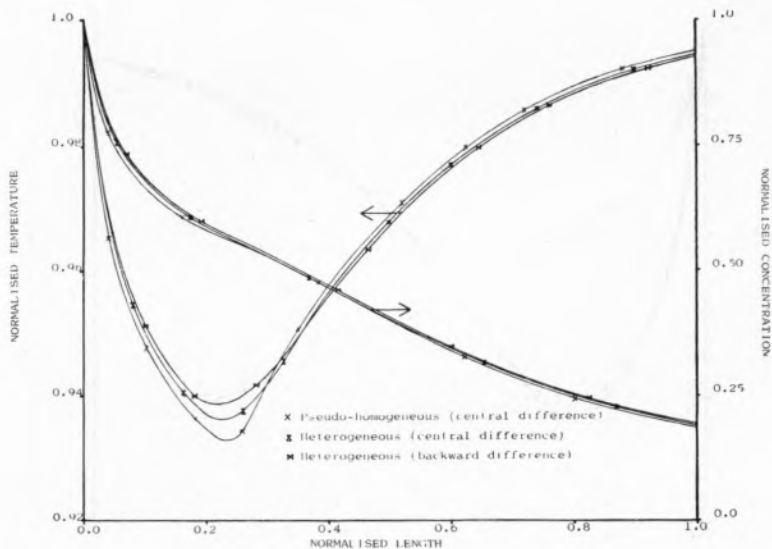


Fig. 10
Comparison of endothermic reactor fluid profiles

on the truncation error of the approximation and also on the magnitude of the coefficient associated with the derivative. The truncation error of the backward difference approximation is $O(\Delta z)$ whereas that of the central difference approximation is only $O(\Delta z^2)$. The relative sizes of the coefficients will depend to some extent on the system, but the coefficient associated with the length derivative may be 1000 times that associated with the time derivative as the former always includes the velocity term. The error due to the time derivative will therefore be negligible unless the length step is extremely small, and the error of the method will depend on the truncation error of the approximation employed for the length derivative. A more accurate solution can therefore be expected by the use of a central difference approximation and/or short step sizes. However, a limit is imposed on the step size by the computing time required for short steps.

7 — CONCLUSIONS

The pseudo-homogeneous model does not give a good representation of a transient catalytic chemical reactor although numerical results may appear to do so. The heterogeneous model seems

more likely to represent a physical reactor system and requires similar computing times. The method of characteristics, the method of lines for the Eulerian equations and the predictor-corrector method are impractical due to excessive computing requirements. The accuracy of numerical solutions depends mainly on the choice of approximation for the length derivative. The recommended numerical technique is to solve the Lagrangian equations using a central difference approximation for the length derivative and a backward difference approximation for the time derivative. This also provides ease of programming and reasonable computing requirements.

NOMENCLATURE

- a, b — Constants
- A — Catalyst surface area/unit reactor volume (m^{-1})
- C — Concentration ($\text{kg mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
- C_p — Specific heat ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- e — Bed voidage
- e_p — Particle porosity
- h — Heat transfer coefficient ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)
- I_n — Modified Bessel Function of the first kind
- k — Mass transfer coefficient ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
- r — Reaction rate ($\text{kg mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ of catalyst)
- t — Time (s)



ESTUDO DE UM REACTOR AGITADO (1,2)

Construiu-se um aparelho destinado a estudar as características de funcionamento de um reactor contínuo agitado no respeitante à eficiência de transmissão de calor a partir de uma camisa exterior, e à hidrodinâmica do escoamento do fluido; apresentam-se algumas das conclusões do estudo sobre o primeiro dos pontos referidos. Os resultados experimentais obtidos neste estudo preliminar não se revelaram muito precisos, por falta de um meio mais poderoso de medida das temperaturas da parede interna do reactor (erro $\leq 0,3$ °C); não obstante, obtiveram-se correlações, sob a forma de curvas ou de relações entre números adimensionais, que concordam satisfatoriamente com os resultados experimentais. Esboça-se, matematicamente, o comportamento dinâmico do reactor, no respeitante à transmissão de calor e apresenta-se a forma que deve ter a função de transferência, relacionando as variações da temperatura de saída do fluido processado com as da temperatura de entrada do fluido de aquecimento.

1 — APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA

Para a condução de reacções químicas em fase líquida num reactor contínuo agitado, torna-se necessário um conhecimento completo das características do reactor a utilizar, particularmente no respeitante aos aspectos:

- Da cinética das trocas de calor com o meio exterior;
- Da hidrodinâmica do sistema, i.e., da distribuição dos tempos de permanência dos elementos de fluido, do estado de segregação do fluido, e das correspondentes exigências energéticas.

Daí que se dê bastante importância ao estudo destes tópicos no currículo pedagógico da maioria dos departamentos de engenharia química. O presente trabalho surge assim no âmbito da preparação de mais uma unidade piloto para fins pedagógicos com que se pretendia dotar o laboratório da École Nationale Supérieure des Industries Chimiques (E. N. S. I. C.) de Nancy, em França.

Ocupámo-nos, primeiramente, da concepção da aparelhagem, sua instalação e arranque; pudemos, depois, estudar as características da transmissão de calor a partir do fluido circulando na parede dupla do reactor (camisa de aquecimento) e as relações desta com a potência absorvida na agitação.

Este problema tem sido objecto de muitos estudos em sistemas bastante variados, cujos resultados se encontram demasiado dispersos, sendo em geral

(1) Presented at CHEMPOR '75 held in Lisbon, 7-12 September 1975 at the Calouste Gulbenkian Foundation Center.

Papers presented at this International Chemical Engineering Conference can be purchased directly from Revista Portuguesa de Química (Instituto Superior Técnico, Lisboa 1, Portugal) at the following prices per volume sent by surface mail, postage included (in Portuguese Escudos):

Whole set	500
Transport processes	200
Reaction engineering	150
Environmental engineering	150
Management studies	150

This paper was presented at the Reaction engineering section.

(2) Os resultados e conclusões, necessariamente escassos, que se apresentam neste trabalho inserem-se no âmbito de um primeiro ensaio exploratório da unidade que foi montada.

pouco precisa a descrição da aparelhagem utilizada. Os melhores resumos dos estudos feitos parecem ser os de ACKLEY [1] e de STREK [2], sendo todas as correlações apresentadas, como se sabe, da forma genérica

$$h_p D/k = C(NL^2 \rho/\mu)^A \cdot (C_p \mu/k)^B \cdot (L/D)^E \cdot (h/D)^F \cdot (\mu/\mu_p)^L \quad (1)$$

Parece não haver desacordo entre os diferentes autores no que respeita aos valores de $B = 1/3$ e $A = 2/3$. A constante C , pelo contrário, depende consideravelmente do tipo de agitador e do tipo de transmissão de calor (parede dupla ou serpentina).

Um dos problemas mais controversos é o da influência da viscosidade, que se procura ter em conta por meio do grupo adimensional (μ/μ_p) . Ele parece ter tido um começo de resolução em 1966 por HRUBY [3] que estudou o aquecimento e arrefecimento de tanques agitados providos de serpentinas, tendo verificado que o expoente daquele grupo em (1) decresce com aquela razão de viscosidades. É de esperar que, para os reactores de parede dupla, o mesmo se verifique, só a experiência, no entanto, permitindo tirar conclusões. Não obstante, o valor mais utilizado é $L' = 0,14$.

Quanto à hidrodinâmica do sistema, a questão essencial consiste em conhecer-se o modelo de escoamento que melhor traduz a distribuição dos tempos de permanência dos elementos da mistura reaccional, e o seu estado de segregação.

O primeiro aspecto é o único facilmente acessível à experiência, por meio da utilização de um electrólito, injectado na corrente fluida à entrada do reactor, e cujas variações de concentração são seguidas, por conductimetria, à saída do mesmo. Esta técnica permite identificar e quantificar os desvios em relação à idealidade — reactor perfeitamente agitado — que aparecem sob a forma de volumes mortos ou de caudais de curto-circuito, nos modelos mais simples. O primeiro modelo matemático de reactor contínuo agitado real, procurando caracterizar de forma completa a hidrodinâmica do seu funcionamento, deve-se a CHOLETTE e CLOUTIER [4], o qual tem em conta os curtos-circuitos e os volumes mortos, considerando-se

que estes, embora contribuam para o volume total do reactor, não influenciam a distribuição de idades por não permutarem massa com o volume agitado, ou o fazerem muito lentamente.

Posteriormente, tem sido constante a aparição na literatura de modelos mais ou menos elaborados mas que têm em geral o ponto fraco de não traduzirem fielmente, do ponto de vista físico, o escoamento do fluido no reactor — cite-se, como exemplo, os modelos de NAOR e SHINNAR [5] e de WEN e CHUNG [6] — ou de o conseguirem mas à custa de um número de parâmetros pouco cómodo para a utilização corrente do mesmo. De entre os modelos mais sugestivos, e sem aqueles inconvenientes, devemos citar o de HOO-YOUNG e CHAN [7], o qual considera os volumes mortos, a separação entre duas zonas, acima e abaixo do agitador, onde o fluido permanece em média tempos diferentes, e ainda uma pequena zona de escoamento tipo êmbolo, na vizinhança imediata da saída do reactor. É um modelo a quatro parâmetros, sendo necessário estabelecer por via experimental a sua dependência em relação à velocidade de agitação e propriedades do fluido. Este estudo foi deixado para uma fase posterior, tendo-se apenas preparado a aparelhagem necessária.

Resta, finalmente, referir o problema do comportamento dinâmico do reactor, do ponto de vista da transmissão de calor, aspecto que é desenvolvido adiante. A sua importância é manifesta quer no arranque do reactor quer no controle automático da temperatura da mistura por forma a maximizar a conversão obtida.

2 — DESCRIÇÃO DA APARELHAGEM

2.1 — O REACTOR

— Reactor cilíndrico (fig. 1-A) de aço inox NS-22S de aproximadamente 15 litros de capacidade, sendo a altura igual ao diâmetro.

— Fundo plano.

— Quatro chicanas colocadas simetricamente, não soldadas à parede, de largura igual a 10 % do diâmetro do tanque.

— Dupla parede lateral para circulação contínua da água de aquecimento, equipada de uma lâmina em hélice de 27 voltas (uma por centímetro) com

- T — Temperature (K)
 u — Superficial velocity (m . s⁻¹)
 z — Length (m)
 ΔH — Heat of reaction (J . kg mol⁻¹)
 Δt — Time step (s)
 Δz — Length step (m)
 ρ — Density (kg . m⁻³)

$$\theta = t - \frac{z(1 - \epsilon_p)}{u}$$

$$\theta' = t - \frac{ze}{u}$$

SUBSCRIPTS

- g — gas phase
 s — solid phase

REFERENCES

- [1] FROMENT, G. F., «Review paper», 1st International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Washington, 1970.
 [2] RAY, W. H., «Review paper», 5th European/2nd International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Amsterdam, 1972.

- [3] FEICK, J., and QUON, D., *Canad. J. Chem. Eng.*, **48**, 4, 205 (1970).
 [4] PARIS, J. R. and STEVENS, W. F., *Canad. J. Chem. Eng.*, **48**, 2, 100 (1970).
 [5] HLAVACEK, V., *Ind. Eng. Chem.*, **62**, 7, 8 (1970).
 [6] CARBERRY, J. J. and WENDEL, M. M., *AIChEJ*, **9**, 1, 129 (1963).
 [7] GAVALAS, G. R., *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **10**, 1, 71 (1971).
 [8] MODELL, D. J., *Chem. Eng. Comput.*, **1**, 100 (1972).
 [9] THORNTON, J., Ph. D. Thesis, Leeds, 1970.
 [10] MCADAMS, W. H., «Heat Transmission», 3rd Ed., McGraw Hill/Kogakusha, Tokyo, 1954.
 [11] SMITH, G. D., «Numerical Solutions of Partial Differential Equations», Oxford University Press, London, 1965.
 [12] HYMAN, M. A., «On the Numerical Solution of Partial Differential Equations», Hyman, Baltimore, 1953.
 [13] HEGGS, P. J., Ph. D. Thesis, London, 1967.
 [14] PRICE, C. B. A., Ph. D. Thesis, Leeds, 1964.
 [15] SCHUMANN, T. E. W., *J. Franklin Inst.*, **208**, 405 (1929).

RESUMO

É frequente o uso de modelos de reatores adiabáticos embora poucas justificações se dêem para os métodos numéricos usados na sua resolução. Estuda-se um modelo pseudo-homogêneo e um heterogêneo, comparando-se várias soluções numéricas com base no rigor, facilidade de programação e rendimento computacional.

A. ARROWSMITH

Department of Chemical Engineering
University of Birmingham
Birmingham, B15 2TT — U. K.

A. B. HEDLEY

Department of Chemical Engineering
University of Sheffield
Mappin Street
Sheffield S1 3JD — U. K.

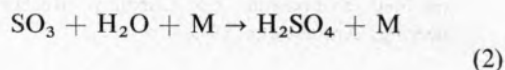
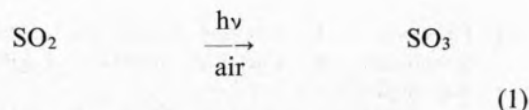


THE FORMATION OF AMMONIUM SULPHATE PARTICLES BY ATMOSPHERIC REACTIONS⁽¹⁾

The mechanism of formation of ammonium sulphate in the atmosphere is of fundamental importance for both determining its source and possible schemes for its control. Many results have been published concerning the oxidation of sulphur dioxide, which is produced in abundance during the combustion of fossil fuels. These have led to the prediction of reaction rates for photochemical oxidation, and the absorption of the gas in water droplets and aqueous phase oxidation. Comparison with observed atmospheric rates have shown considerable deviation. More recently, direct gas to particle conversion of mixtures of sulphur dioxide, ammonia and water vapour in air has been investigated.

1 — INTRODUCTION

Soluble atmospheric particulates give rise to reduced visibility and thermal radiation while airborne and may give rise to material damage and reduced soil fertility upon deposition through rain water wash out. As ammonium sulphate has been shown to account for 60 % or more of soluble atmospheric particulates in a number of places in the UK [1], the mechanism of its formation is of fundamental importance for both determining its source and also to suggest possible schemes for its control. The emission of sulphur dioxide from the combustion of most fossil fuels has led to many studies of possible routes for its oxidation to sulphate in the presence of ammonia or an ammonium ion. Aerosol formation by the photo-oxidation of sulphur dioxide in air has been the subject of a considerable number of studies. The results have suggested that sulphur trioxide is formed as an intermediary and then rapidly hydrated to molecular H_2SO_4



The presence of ammonia in the atmosphere then leads to the formation of ammonium sulphate. Aerosol formation was measured by Cox [2] in a gaseous mixture of sulphur dioxide, nitrogen, oxygen

(¹) Presented at CHEMPOR '75 held in Lisbon, 7-12 September 1975 at the Calouste Gulbenkian Foundation Center. Papers presented at this International Chemical Engineering Conference can be purchased directly from Revista Portuguesa de Química (Instituto Superior Técnico, Lisboa 1, Portugal) at the following prices per volume sent by surface mail, postage included (in Portuguese Escudos):

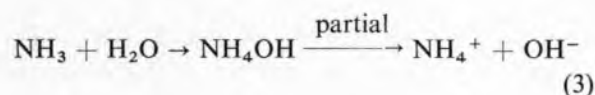
Whole set	500
Transport processes	200
Reaction engineering	150
Environmental engineering	150
Management studies	150

This paper was presented at the Environmental engineering section.

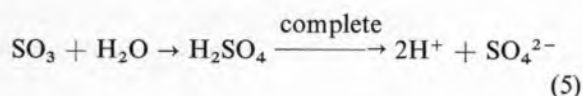
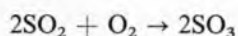
and water vapour as they flowed through an experimental chamber which was irradiated with light of wave-length 185-400 nm. Isotopic labelling of the sulphur and liquid scintillation counting were used for aerosol mass concentration measurements and a condensation nucleus counter was used to record particle diameters of 25-200 Å and concentrations of 10^2 - 10^6 particles cm^{-3} . These results indicated that the above mechanism may account for particulate formation in heavily polluted urban air, but that in rural air, with lower concentrations of sulphur dioxide, some other scheme such as condensation on existing nuclei is more probable.

It has been reported [3] that the rate of photo-oxidation of sulphur dioxide is increased by other atmospheric trace gases such as ammonia, olefins and nitrogen oxides. However, in the absence of ultra-violet radiation other schemes have to be found for sulphate formation.

Above poorly ventilated urban areas it has been postulated that sulphate is formed from the absorption of gaseous sulphur dioxide and ammonia in aqueous droplets followed by liquid phase oxidation. JUNGE and RYAN [4] measured the aqueous phase oxidation of sulphur dioxide bubbled through water by precipitating the sulphate. The concentrations measured were much lower than those observed in the atmosphere unless neutralising metal cations or ammonia were present in the aqueous phase. These results were later confirmed by VAN DEN HEUVEL and MASON [5] following measurements of the rate of ammonium sulphate formation in water drops exposed to air containing known concentrations of these gases. They suggested that as the rate of production of sulphate was two orders of magnitude higher in the presence of ammonia the reaction,



catalysed the aqueous phase oxidation



by releasing hydroxyl ions to neutralise the hydrogen ions.

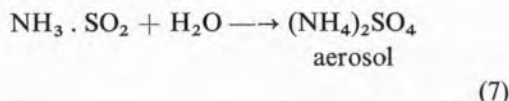
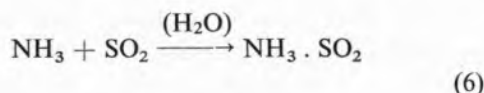
From a consideration of the equilibria involved in the above reactions SCOTT and HOBBS [6] and MCKAY [7] have predicted rates of sulphate formation which agree with the experimental measurements of VAN DEN HEUVEL and MASON [5], considering the limited accuracy of the experimental work. It has been reported that metal salts have a catalytic effect on the aqueous phase oxidation [8], but it is unrealistic to relate this to atmospheric reactions without prior identification of these salts at sufficient concentrations in atmospheric particulates. Although aqueous phase oxidation is a possible reaction route it does require the presence of droplets.

The results of laboratory experiments by SCOTT *et al.* [9] on the stratospheric reactions of anhydrous sulphur dioxide and ammonia, show the formation of solid products which varied in colour from white to yellow. This supports the observations of other workers who have investigated reactions between the two gases in the absence of free water surfaces. With an excess of ammonia a white 2:1 ($\text{NH}_3:\text{SO}_2$) product was formed which possessed a high heat of formation, 15 kcal mol^{-1} , suggesting a salt, whereas with an excess of sulphur dioxide a yellow (1:1) compound was formed with a low heat of formation, 1 kcal mol^{-1} , suggesting a relatively stable molecular cluster. The extrapolation of the vapour pressure above the 2:1 compound to -70°C gave a value of 10^{-5} Nm^{-2} . As this value corresponds to postulated partial pressures of ammonia and sulphur dioxide in the stratosphere, they suggest that this may provide the formation reaction for the aerosol layer. Although they did not measure reaction rates they observed that the reactions occurred rather violently, indicating the affinity of the anhydrous gases for each other. This may be further increased in the presence of water vapour.

SCARGILL [10], from an analysis of the products the interaction of ammonia, sulphur dioxide and water vapour at concentrations of 10 - 500 Nm^{-2} in air, has demonstrated the formation of ammonium sulphite with excess ammonia and ammonium pyrosulphite with excess sulphur dioxide. From a phase diagram for the equilibrium between these solids and the reactant gases, he concludes that at stratospheric temperatures the formation of ammonium sulphite would compete with the

anhydrous reaction suggested by SCOTT [9] and could be the primary product in the aerosol layer.

To support the experimental work on particle formation from gaseous reactions between sulphur dioxide, ammonia and water vapour in air, KIANG *et al.* [11] have presented a theory of heteromolecular nucleation. Based on the following reaction scheme,



they predict nucleation rates of 1 particle $\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ at 10% relative humidity, for a partial pressure of $\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_2$ of $4 \times 10^{-6}\text{Nm}^{-2}$. At a relative humidity of 2% a partial pressure of $6.6 \times 10^{-5}\text{Nm}^{-2}$ would be required to produce the same nucleation rate, indicating the importance of relative humidity.

Thus, schemes suggested for the formation of atmospheric sulphate aerosols vary from gaseous phase reactions leading to particulate products, to absorption in droplets and aqueous phase oxidation. The extent to which these are important depends upon reactant concentration and temperature. As yet there has been little study of the effect of atmospheric aqueous aerosols on the rates of sulphate formation or experimental illustration of sulphate formation by way of heteromolecular nucleation under normal troposphere conditions.

2 — EXPERIMENTAL

The size and concentration of solid particles were measured as they were produced in the reaction between ammonia, sulphur dioxide and water vapour in air. The gases were mixed and passed through a horizontal glass column, 15 cm diameter, and 2 m long, fitted with four sampling points along its length. Flow visualisation studies ensured that mixing was rapid in the entry section of the reactor and iso-kinetic sampling ensured the removal of representative samples of the aerosol produced.

The effects of reactant adsorption on surfaces, and the limitations imposed on analytical techniques for determining low concentrations in such a difficult environment, were reduced by passing the ammonia and sulphur dioxide, at partial pressures of 0.12-0.6 kNm^{-2} and water vapour at 0.68-2.48 kNm^{-2} in air, through the column at room temperature. Provision was made for the injection of aqueous aerosols into the air stream at the reactor inlet. The droplet diameter in these aerosol clouds, which were produced by the ultrasonic nebulisation of deionized water, were in the micron size and concentrations were up to 1,000 droplets cm^{-3} . Particulate and aqueous aerosol size distributions were determined from samples drawn from the column which were then passed through the sensing head of a counter. A Royco 225 analyser picked up 90° light scattering patterns from the aerosol, analysed them and passed them to a sorter, counter and ten channel display unit covering the range 0.5-5 μm .

3 — DISCUSSION OF RESULTS

A white crystalline cloud was formed immediately the reactant gases, at the partial pressures given above and in the absence of aqueous aerosol, were introduced and mixed in the glass column. A typical size distribution in a cloud, recorded by the particle counter, is given in fig. 1.

$$Y = \frac{\% \text{ of particles in the size range } (d_1 - d_2)}{d_1 - d_2}$$

$$x = \frac{(d_1 + d_2)}{2}$$

The particle sizes are approximately four times those reported by CARABINE *et al.* [12] from the mixing of sulphur dioxide and ammonia in nitrogen at similar concentrations. Their results, however, do not contain details of reaction times and, in the absence of water vapour it is possible that nucleation and crystal growth may be different.

The variation in particulate formation with reactant concentration and relative humidity is shown in Table 1.

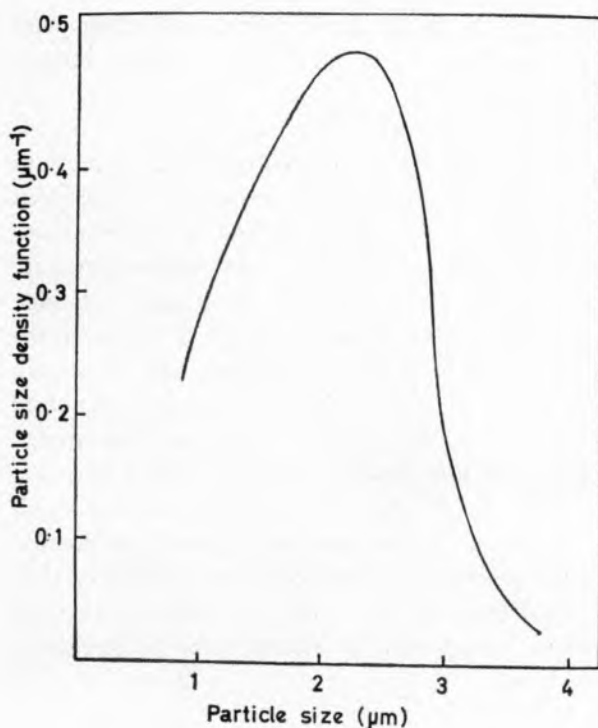


Fig. 1

Typical particle size density function curve

The flow rates of sulphur dioxide and ammonia through the column were in the range $0.8\text{--}7\text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. For the last set of results in Table 1 a water aerosol, with a sauter mean drop diameter of $0.93\text{ }\mu\text{m}$ and a concentration of $10^2\text{ drops cm}^{-3}$ was injected into the air stream.

Observed cloud concentrations agree well with those reported by CARABINE *et al* [12] which suggests that water vapour and oxygen play a minor role in the nucleation process. The small increase in the cloud concentration in the presence of the water aerosol, which was of the same droplet size as the particulates, could be directly attributed to the water droplets. This further suggests that water has little effect, whether as a vapour or a free surface.

From the particle distribution measurements at the sampling point nearest to the gas inlet, and from the cross-sectional area of the column and the volumetric flowrate, estimates of the rate of particle formation are given in Table 1. These rates are in agreement with those reported by KIANG *et al.* [11, 13] for the heteromolecular nucleation of the sulphuric acid — water system at acid partial pressures of up to $1 \times 10^{-4}\text{ Nm}^{-2}$ at $25\text{ }^\circ\text{C}$, the nitric acid — water

system at acid partial pressures up to $1 \times 10^{-4}\text{ Nm}^{-2}$ at $20\text{ }^\circ\text{C}$ and the ammonia — sulphur dioxide — water system at partial pressures of postulated $\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_2$ of $1 \times 10^{-5}\text{ Nm}^{-2}$ at $25\text{ }^\circ\text{C}$. In contrast to the above table they predict an increase in nucleation rate of several orders of magnitude for a 10 % increase in relative humidity at relative humidities of 10 %, the effect decreasing at higher humidities. This difference may be a result of the large size of the measured particles, which have grown rapidly from the nucleation stage by such processes as adsorption and coagulation. These may not be influenced by the water vapour concentration to the extent that nucleation is.

The aerosol was sampled and filtered to determine the composition of the crystals and to provide further data on the mass flow and conversion of the reactants. Crystals deposited on the filter were dissolved in deionized water, sulphite was measured iodometrically, sulphate gravimetrically after oxidation by peroxide and ammonium ion colourmetrically using Nessler's reagent. The results of these tests were inconclusive and lead to uncertainty in the nature of the crystals.

The particles within the column were of a white crystalline form but a yellow solid was deposited at the sulphur dioxide inlet. This supports the observations of SCOTT *et al.* [9] namely the formation of a 2:1 ($\text{NH}_3:\text{SO}_2$) compound where the gas phase concentrations are comparable and a 1:1 compound

Table 1

Variation in particulate formation with reactant concentration

Number of particles cm^{-3}	Rate of particle $\text{s}^{-1}\text{ cm}^{-3}$	Relative humidity %	Reactant partial pressures kN m^{-2}	
			H_2O	SO_2 and NH_3
2,698	540	27	0.68	0.60
3,307	661	32	0.80	0.30
3,792	758	36	0.88	0.12
3,982	798	47	1.17	0.30
4,295	859	100	2.48	0.30
4,462	892	100 ⁽¹⁾	2.48	0.30

(1) Water aerosol injected into air flow.

where the sulphur dioxide concentration is considerably in excess. Figs. 2 and 3 show stereoscan photographs, of 2,000 times magnification, of the white crystals taken from the first and last sampling points. The difference in structural form of the two samples may be a consequence of the rate of growth of the crystals, the first being too fast to give the definite form of the latter, or the depletion of one of the reactants in the first section of the reactor. SCARGILL [10] from the studies of the infra-red spectra exhibited by white crystals formed from reactions between the gases at similar concentrations has identified ammonium sulphite when an

excess of ammonia was present, and ammonium pyrosulphite in the presence of excess sulphur dioxide.

An X-ray powder diffraction pattern from the crystals, collected at the sampling point nearest to the exit of the reactor, is shown in Fig. 4. Measured d-spacings of 4.27, 3.08, 3.0 and 5.16 and intensities of 100, 80, 80 and 20 at these spacings indicate that the crystals are ammonium sulphate. Although there was a time delay of several days before the analysis of the crystals, they were kept in a dark container. If oxidation had therefore occurred within the packed solid in such a time the atmospheric reaction, involving finely divided particles, would have occurred significantly faster and would consequently be of importance. However, because of the uncertainty of the composition of the crystals formed from the gas phase reactions it would be unwise to attempt to ascribe rates of formation to them.

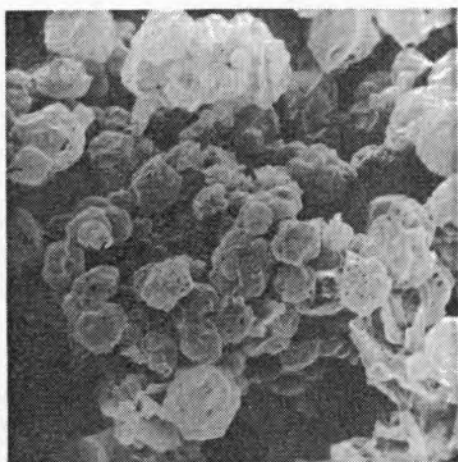


Fig. 2
Crystal formation at first sampling point

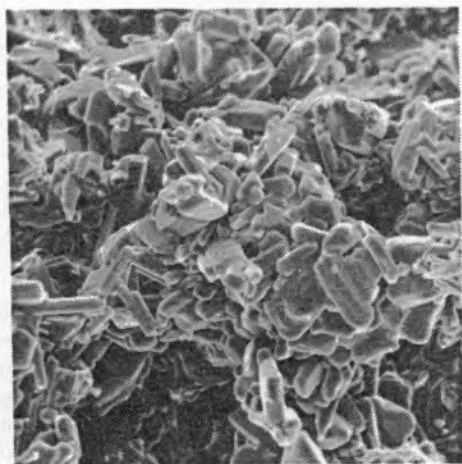


Fig. 3
Crystal formation at fourth sampling point

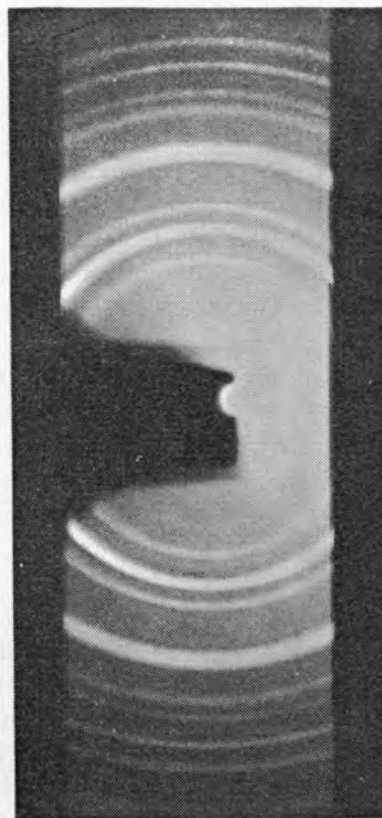


Fig. 4
X-ray powder diffraction pattern

4 — CONCLUSIONS

Although there is an agreement between the rates of particle formation predicted by heteromolecular nucleation theory and these experimentally observed rates, the concentrations considered in the two studies are considerably different, and should not therefore be compared directly. The experimental results show, however the importance of gas phase reactions between ammonia and sulphur dioxide leading to particle formation in atmospheric chemistry, by comparison with the aqueous phase reactions previously considered, and the rate-determining role played by the water concentration in such conversions.

This study also indicates that at the concentrations of sulphur dioxide, 0.2 kNm^{-2} , and water vapour, 9 kNm^{-2} , encountered in flue gases the addition of ammonia would result in aerosol formation which would facilitate removal of the acid gas.

REFERENCES

- [1] EGGLETON, A. E. J., ATKINS, D. H., UKARA Research Group Report AERE R6983, 1972.
- [2] COX, R. A., *Aerosol Science*, **4**, 473 (1973).
- [3] CARABINE, M. D., *Chem. Soc. Rev.*, **11**, 411 (1972).
- [4] JUNGE, C. E., RYAN, T. G., *Q. J. Royal Meteor. Soc.*, **84**, 46 (1958).

- [5] VAN DEN HEUVEL, A. P., MASON, B. J., *Q. J. Royal Meteor. Soc.*, **89**, 271 (1963).
- [6] SCOTT, W. D., HOBBS, P. V., *J. Atmos. Sci.*, **24**, 54 (1967).
- [7] MCKAY, H. A. C., *Atmos. Environ.*, **5**, 7 (1971).
- [8] JOHNSTONE, H. F., COUGHANOWR, D. R., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1169 (1958).
- [9] SCOTT, W. D., LAMB, D., DUFFY, D., *J. Atmos. Sci.*, **26**, 726 (1969).
- [10] SCARGILL, D., *J. Chem. Soc.*, A2461 (1971).
- [11] KIANG, C. S., STAUFFER, D., MOHNEN, V. A., BRICARD, J., VIGLA, D., *Atmos. Environ.*, **7**, 1279 (1973).
- [12] CARABINE, M. D., MADDOCK, J. E. C., MOORE, A. P., *Nature, Phys. Sci.*, **231**, 18 (1971).
- [13] KIANG, C. S., STAUFFER, D., MOHNEN, V. A., *Nature, Phys. Sci.*, **244**, 53 (1973).

RESUMO

O conhecimento do mecanismo de formação de sulfato de amônio na atmosfera é de importância fundamental para a determinação da sua origem e dos esquemas de controle. Muitos resultados têm sido publicados sobre a oxidação do dióxido de enxofre, produzido em abundância durante a combustão de combustíveis fósseis. Com base nestes resultados fizeram-se previsões de velocidades de reacção de oxidação fotoquímica, de adsorção do gás em gotículas de água e de oxidação em fase aquosa. Comparando estes resultados com velocidades atmosféricas observadas experimentalmente, notam-se consideráveis desvios. Mais recentemente, tem sido investigada a conversão directa de gás a partícula de misturas de dióxido de enxofre, amónia e vapor de água em ar.

T. J. KEMP

Department of Molecular Sciences,
University of Warwick, Coventry,
CV4 7AL — U. K.

P. PINOT DE MOIRA

Ozalid Holdings Ltd., Langston Road,
Loughton, Essex, IG10 3TH — U. K.

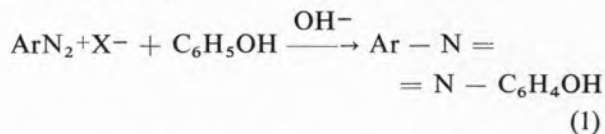


THE PHOTOCHEMISTRY OF ARYLDIAZONIUM SALTS: FUNDAMENTAL ASPECTS AND APPLICATIONS TO REPROGRAPHIC PROCESSES

The solution photochemistry of aryldiazonium salts is described in terms of two principal mechanisms, i.e. photohomolysis and photoheterolysis. The quantum yields of both pathways are discussed with reference to their dependence upon solvent, and the chemistry of the various reactive species produced during irradiation is outlined. The importance of these compounds in reprographic technology is summarised according to the types of process based on particular intermediates and products, and the discussion includes dye-line processes (both positive and negative), physical development systems for metal images, vesicular processes and lithographic processes (both positive and negative) including photopolymerisation techniques.

1 — INTRODUCTION

The susceptibility of aryldiazonium salts ArN_2^+X^- to decompose on exposure to light of energy corresponding to the principal long-wavelength absorption band has long been known. The photolysis proceeds readily, in high quantum yield (always exceeding 0.1), whether the aryldiazonium is in fluid or rigid solution, or in the form of microcrystals: although nitrogen gas is always the sole nitrogen-based product, the other photolysis products depend on the medium employed. It is the ready photodestruction of the diazonium salt which forms the basis of its extensive usage in the so-called dye-line or diazotype process. In this, a master copy, usually in the form of an original line drawing or typescript on tracing or other reasonably translucent paper, is placed between the irradiation source (a fluorescent lamp) and the copying paper, which consists of a good quality paper which has been coated with a weak solution of a (normally yellow) diazonium salt and then dried. The light transmitted by the master copy bleaches out the diazonium salt, but that *not* transmitted through the opaque portions of the master leaves a corresponding yellow image on the copy. This residual positive image of diazonium salt is then developed to an intense blue, brown or black colour by coupling with a suitably reactive compound, such as a hydroxyaromatic or a compound bearing an active methylene group, at $\text{pH} \geq 7$ (depending on coupler reactivity) to give the coloured azo-compound, for example with phenol itself,



In this review we shall summarise both the principal pathways by which an aryldiazonium salt responds to irradiation and some of the recent developments in the applications of these useful compounds in reprographic technology.

2 — ENERGY LEVELS OF ARYLDIAZONIUM CATIONS

Benzenediazonium cation shows a major band at 259 nm (assigned to a $^1\text{A}_1 - ^1\text{A}_1$ transition) and a minor band at 295 nm (assigned to a $^1\text{A}_1 - ^1\text{B}_1$

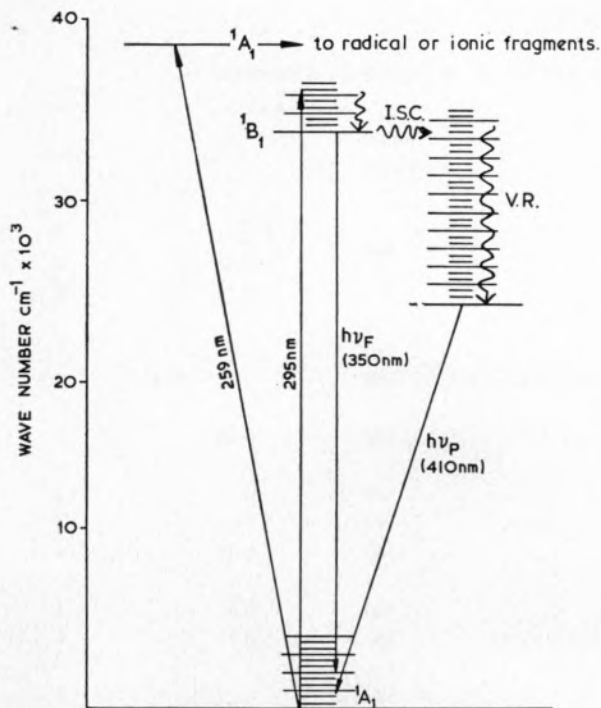


Fig. 1

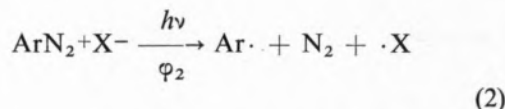
Simplified Jablonski diagram for lower-energy states of the benzenediazonium cation based on data of Reference [1]

transition) [1]. Irradiation in the latter band in ethanolic solution produces both fluorescence (λ_{\max} ca. 345 nm) and, at 77 K, phosphorescence (λ_{\max} ca. 410 nm). However, irradiation in the more intense 259 nm band yields no emission but instead, at 77 K, the alcoholic matrix became strongly paramagnetic, yielding a broad singlet electron spin resonance (e.s.r.) spectrum near $g = 2$, sugges-

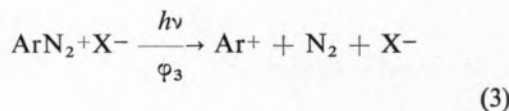
tive of a phenyl radical [1]. Clearly there is no conversion from the more highly excited state, 1A_1 , to the lower energy fluorescent 1B_1 state (Fig. 1).

3 — PRIMARY PHOTOCHEMICAL ACT

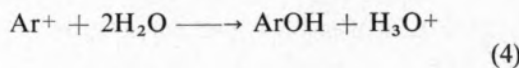
The e.s.r. spectrum mentioned above provides clear evidence that, at least in frozen alcoholic solution, the main pathway for photodecomposition of diazonium cation is (2).



Whether or not (2) is significant at room temperature has long been debated, the principal rival mechanism being that of ion-formation (3).



That (3) operates in aqueous and dilute aqueous acid media is suggested by the recovery of the corresponding phenol in high yield, implying the hydrolysis



(Working in neutral or slightly alkaline solution prompts the coupling reaction (1) with unreacted

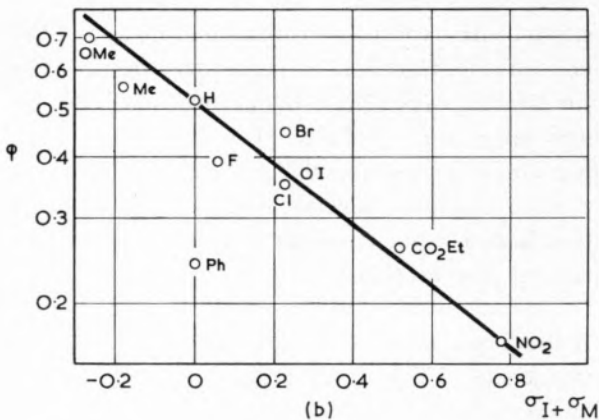
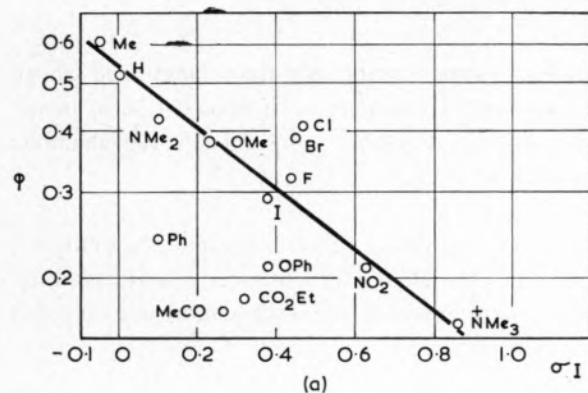


Fig. 2

Hammett plots relating quantum yields for the photodecomposition of aryldiazonium salts in dilute aqueous acid with σ -parameters: (a) p-substituent; (b) m-substituents. Reproduced with permission from Reference [2]

Table 1

Photodecomposition quantum yields, φ_{dec} , for diazonium salts of technological importance

Benzenediazonium cation	Anion	Medium	Irradiation wavelength/nm	φ_{dec}	Ref.			
4-diethylamino	ZnCl_4^{2-}	{	Aq. H_2SO_4	380	{	3		
							0.48	4
			Polymer film	379			0.25	8
4-morpholino	ZnCl_4^{2-}	{	Aq. H_2SO_4	380	0.60	4		
			Acidified aerated ethanol	380			0.74 ± 0.03	4
4-morpholino	BF_4^-	Polymer film	380	0.30	4			
2,5-diethoxy-4-morpholino	BF_4^-	{	Aq. H_2SO_4	380	0.33	4		
			Acidified aerated ethanol	380			0.67	4
			Polymer film	380			0.38	4
2,5-diethoxy-4-morpholino	ZnCl_4^{2-}	{	Aq. H_2SO_4	380	0.34	4		
			Acidified aerated ethanol	380			0.72	4
2,5-dimethoxy-4-morpholino	BF_4^-	{	Aq. H_2SO_4	380	0.27	4		
			Acidified aerated ethanol	380			0.77	4
			Polymer film	365			0.43	7
				398			0.43	7
				425			0.41	7

The data for aqueous H_2SO_4 refer to argon-finished solutions, with $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$.

ArN_2^+ ions). The quantum yield of (3), denoted φ_3 , has been measured both for a series of simple *m*- and *p*-substituted benzenediazonium salts [2] and for some of the more highly substituted salts [3, 4], used in the dye-line process, all determined in dilute aqueous acid. The results for the former series provide a fair correlation with the nature of the substituent as measured by a modified form of the Hammett σ parameter (fig. 2). The commercially-used diazonium ions also display high values for φ_3 (Table 1).

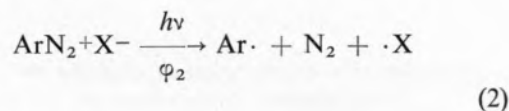
In ethanol (or other alcoholic solvents) the situation is more complex. Several lines of evidence point to at least a major preponderance of the homolytic pathway (2), as follows:

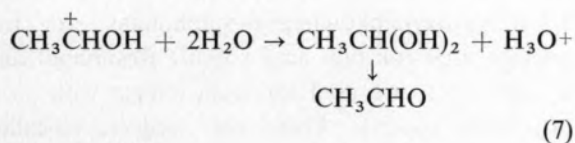
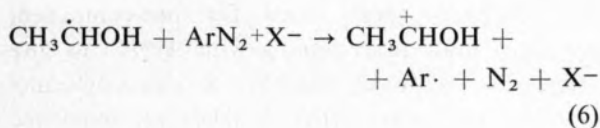
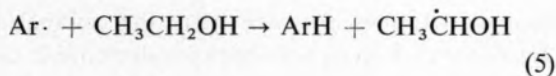
(i) Products. In ethanol, the principal photolysis products at 273 K from *p*-nitrobenzenediazonium ion (as its SnCl_4 complex) are nitrobenzene (76.6 %) and acetaldehyde (74.1 %) [5]. These originate in steps (5) and (7) shown below. Also found are products indicative of radical coupling, e.g.

p- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CHOHCH}_3$ and $(\text{CH}_3\text{CHOH})_2$, and, interestingly, some *p*- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$, implying neutralisation of an aryl cation. (See reaction (8) below). Addition of I_2 results in the production of 65 % of *p*- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{I}$, implying efficient capture of the *p*- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ radical, but does not reduce formation of *p*- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$, indicating this to have a non-radical origin.

(ii) E.s.r. experiments. We have mentioned above the reported [1] formation of phenyl radical in the photolysis of $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$ ions in a frozen alcoholic solution at 77 K.

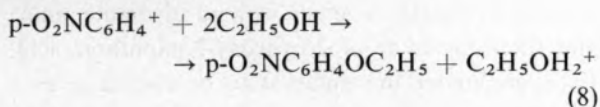
(iii) Quantum yields. In pure, argon-flushed ethanol, the quantum yields φ_2 for a number of aryldiazonium salts exceed unity [4], implying a short radical-chain reaction, viz.





Each quantum removes one molecule of diazonium salt in (2), and the aryl radical so generated attacks the solvent to yield a reducing solvent radical which consumes further ArN₂⁺ in (6). Termination is by radical-radical reactions to give ArCHOHCH₃, etc.

However, (2) is by no means exclusive, as indicated by formation of p-O₂NC₆H₄OC₂H₅ in (i) above, formed via (8):



Several workers [4, 6] have found the importance of the homolytic fission (2) to be reduced both by acidification of the medium and admitting O₂. PAYNE [4] reports initial quantum yields for benzenediazonium fluoroborate in ethanol to be reduced on such treatment from the high value of 5.4 to a level (of 0.59) more commensurate with those

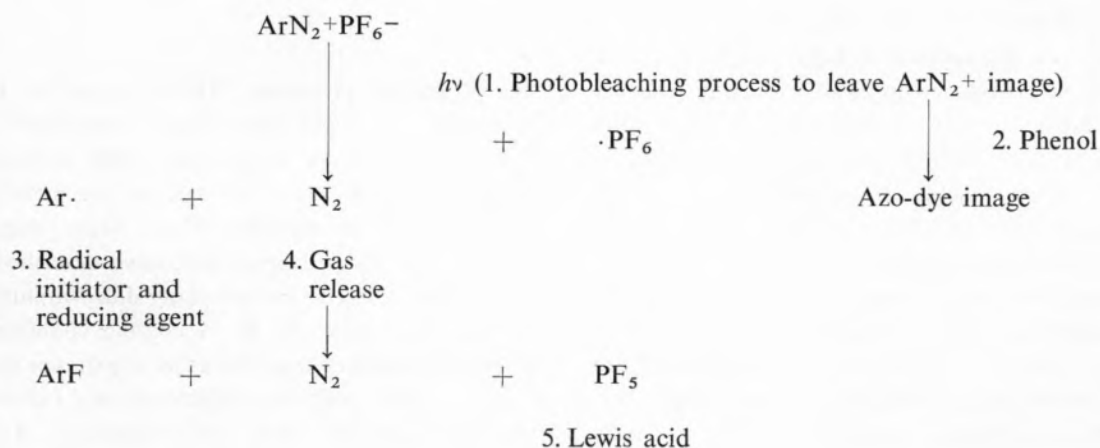
found in aqueous solution, and results on a series of *m*- and *p*-substituted derivatives displayed a not dissimilar Hammett ρ value of -0.26 ± 0.02. Evidently O₂ is removing Ar·, although the suppressant effect of acid is harder to rationalise. The same pattern emerged with the more complex commercial diazo salts (Table 1).

Several groups have studied the photodecomposition of diazonium salts in polymer films (a medium increasingly exploited in the dye-line industry). Various 2,5-dialkoxy-4-morpholinobenzenediazonium fluoroborates gave φ_{dec} of ca. 0.43 at λ (irradiation) from 348 to 460 nm [7], whilst a series of *p*-dialkylaminobenzenediazonium tetrachlorozincates yielded φ_{dec} from 0.19 to 0.72 [8]. PAYNE [4] has examined both simple and complex aryldiazonium tetrafluoroborates in cellulose acetate film, finding φ_{dec} to be insensitive to change of ring-substituent. He also found the irradiated films at 77 K to display e.s.r. spectra suggestive both of trapped aryl radicals and of triplet ground-state aryl cations, which indicate reactions (2) and (3) to operate in parallel under these conditions.

4 — APPLICATIONS

These are highly diverse, extending to both the initial and final products of the photodecomposition as well as to the photobleaching process itself [9], as set out in the scheme below.

We shall treat each of the processes and species 1-5 outlined in the scheme in turn.



(i) Photobleaching of ArN_2^+X^- and (ii) coupling with hydroxyaromatic. The basic imaging system described in the introduction contains only the diazonium salt and is referred to as a one-component system, depending on a subsequent development of the positive image of unreacted diazonium salt with a phenolic coupler (eqn. 1.). The coupler can be incorporated into the original coating (to give the so-called two-component system) provided the medium is maintained at low pH by addition of an organic acid to inhibit coupling. After exposure, the image is developed by inducing diazo-phenol coupling on raising the pH by exposure either to ammonia gas or an involatile amine such as ethanolamine [10]. Other procedures for increasing the basicity of the medium include the use of thermolabile compounds, such as urea, which release NH_3 on warming. A notable innovation has been the use of diazo-coated transparent plastic films (usually on polyethylene terephthalates) which provide more robust copies.

The image colour of the dyeline print depends on both the type and quantities of diazonium salts and couplers used, and also on the conditions of development, and any colour can be produced. The group of diazonium salts used are all of the same general structural type, and the flexibility in selecting line colour is largely due to the coupler. In general, dihydroxynaphthalene-2-hydroxynaphthoic acid derivatives give blue dyes, pyrazolones give red dyes, whilst acetoacetylaminines yield yellow dyes. Brown dyes are formed by resorcinol and its derivatives.

As regards the aryldiazonium salt, it is essential to match its absorption maximum with the spectral output of the irradiation source (usually maximal at 360-420 nm). For one-component systems it is desirable to incorporate a high coupling activity because, to prevent creeping of dye away from the image areas through diffusion of the diazonium salt, it is essential that the relatively less-soluble dye is formed quickly. It is advantageous to use diazonium salts of lower water solubility than those used in two-component processes. A diazonium salt frequently used in one-component formulations is 2,5-diethoxy-4-tolythiobenzenediazonium chlorozincate. Diazonium salts for two-component processes should be of relatively low coupling speed in order to eliminate premature reaction with the

coupler (which is also present in the coating) and 2,5-diethoxy-4-morpholinobenzenediazonium chlorozincate is frequently used.

The coupling agents used for one-component processes must react rapidly with ArN_2^+ to give a dye of limited water solubility, and phloroglucinol is often used. Less active couplers are employed in two-component processes. Naphthols, e.g. sodium 2,3-dihydroxynaphthalene-6-sulphonate, are frequently used for blue line colour. Resorcinol and its derivatives are used for sepia images with good ultraviolet opacity. These are used as so-called «intermediates», i.e. coatings on film or transparent paper which are used for making further dyeline copies.

Negative dyeline materials can be produced either by the use of a diazo-sulphonate or naphthoquinone diazides. *Trans*-diazosulphonates do not couple, but on irradiation rearrange to the *cis*-form, which is in equilibrium with the free diazonium ion, enabling coupling to occur. A negative material described by KALLE [11] illustrates the process. Sodium 3-chloro-4-diethylaminobenzenediazosulphonate is coated together with an involatile amine and the *o*-aniside of 2-hydroxy-3-naphthoic acid. Exposure under the material to be copied gives a blue image in the exposed areas. The material is then treated with acid vapour and re-exposed to ultraviolet light which effects the isomerisation of the *trans*-diazosulphonate to the *cis*-form, but coupling is prevented by the acid and the diazo compound is destroyed by light.

On exposure to light, naphthoquinone diazides form indenecarboxylic acids which couple very rapidly with undecomposed diazo compound to give a dye in the exposed areas, i.e. to give a negative image.

(iii) Reducing properties. On exposure to light, diazonium salts and some diazo compounds give reducing substances which have been utilised by KALLE [12] to reduce metal salts to the metal, e.g. silver nitrate to metallic silver. More recently, JONKER and his colleagues [13] have described the production of metal images using diazosulphonates or diazothioethers (fig. 3). A coating containing a diazosulphonate or diazothioether is exposed image-wise to light: reducing substances are formed in the light-exposed areas, and treatment with a

metal salt solution forms a latent image of metal in the image areas, the intensity of which can be increased by treatment with a solution of a metal salt containing a mild reducing agent, e.g. metol. A typical formulation for the coating of a resin-coated polyester sheet is as follows:

0.1 mol sodium 2-methoxybenzenediazosulphonate
 0.0167 mol lactic acid
 0.0167 mol cadmium acetate
 10 g Lissapol N
 distilled water to 1000 ml.

This solution is applied as a coating which is then dried and exposed to u.v. light. The exposed material, containing reducing substances in the light-exposed areas, is treated with the following solution:

0.1 mol mercurous nitrate
 0.01 mol silver nitrate
 0.1 mol nitric acid
 distilled water to 1000 ml.

It is then rinsed with water and the latent image of mercury is developed by treatment with the following developer, which deposits silver:

0.1 mol metol
 0.1 mol citric acid
 0.05 mol silver nitrate
 distilled water to 1000 ml.

When development is complete, the material is washed with water. This process is useful in the production of printed circuits.

(iv) Gas evolution. The release of N_2 on decomposition of aryldiazonium salts was utilized by KALLE [14] in 1932. Diazonium salt was coated together with gelatin on film: imagewise exposure to light followed by heating, produced areas of small bubbles in the exposed regions (fig. 4). Films of this type give a positive image of the original when viewed by reflected light because of light-scattering by the bubbles. Viewed by transmitted light, a negative image of the original is seen. The Kalle process is rather unsatisfactory because gelatin is moisture-sensitive. G.A.F. pointed out [15] that the choice of resin is important (it must be both thermoplastic and hydrophobic), and also that it is better to disperse the diazonium salt in the resin rather than dissolve it. The small particles form nuclei for bubble production. The

PHYSICAL DEVELOPMENT SYSTEM

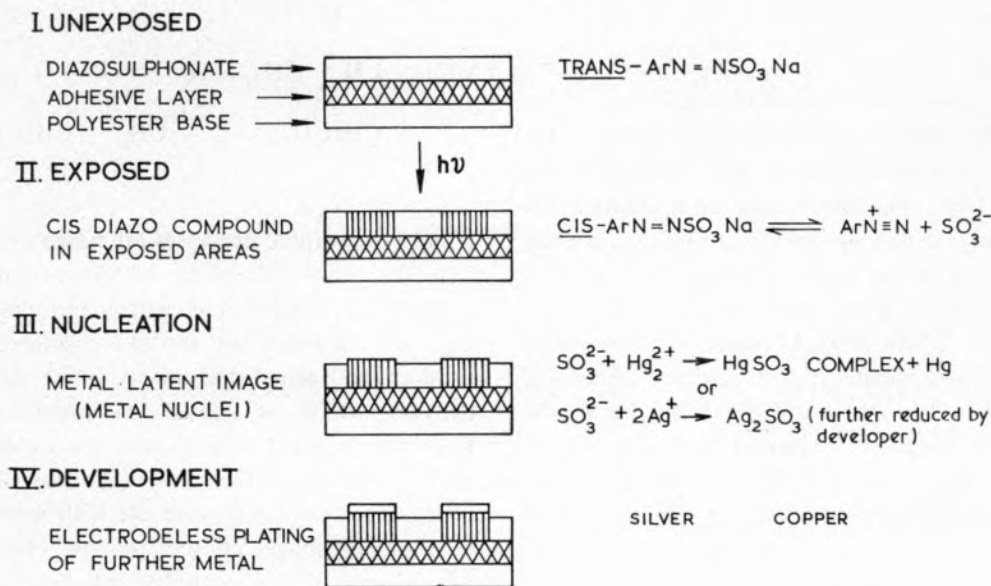


Fig. 3

Block diagram illustrating reaction sequences involved in the physical development system

VESICULAR (GAS - BUBBLE) DEVELOPMENT.

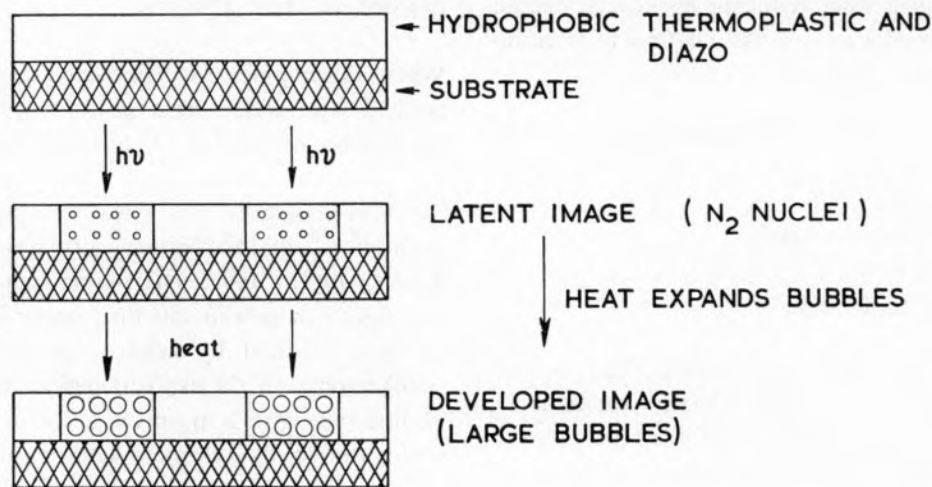
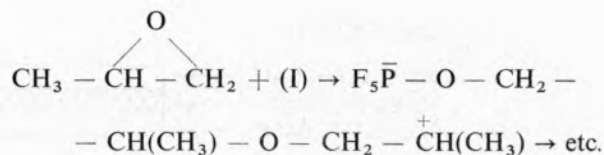
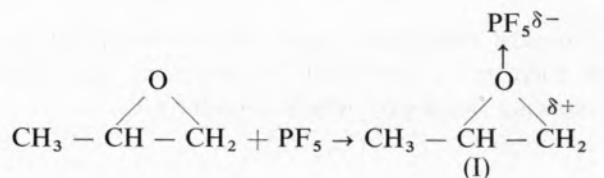
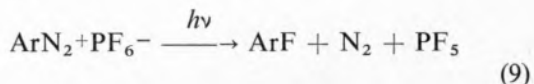


Fig. 4

Sequence of processes involved in vesicular development

degree of permeability of the resin to gas is also important. When the material has been exposed and then heated to produce the image, it is re-exposed without heating to decompose the diazonium salt in the non-image area. In the absence of heat the nitrogen gas formed slowly diffuses through the resin without forming bubbles. Suitable resins are polyvinyl chloride and polyvinyl acetate [16].

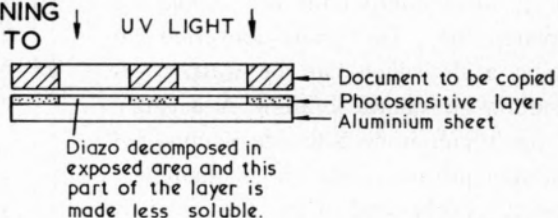
(v) Reaction of Lewis acids. Diazonium cations are usually associated with complex anions to increase their stability. Certain anions (Lewis salts) afford the corresponding Lewis acid following photolysis (eqn. 9), which acts as a catalyst for cationic polymerisation. For example, a coating containing an epoxy resin, e.g. the Shell product «Epikote 1007» (a bisphenol-A-epichlorhydrin condensate) and 2,5-diethoxy-4-tolylthio-benzenediazonium hexafluorophosphate will harden and become less soluble in the light-exposed regions due to the catalytic effect of the PF_5 released by the decomposition of the diazonium salt [17]. The photocatalysis is quite general for epoxides, e.g. for 1,2-epoxypropane:



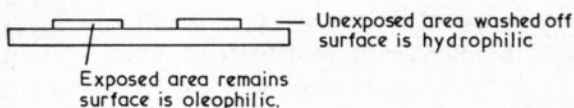
Other lithographic processes are based on solubilisation (or insolubilisation) of diazonium salts on exposure to light. A negative lithographic process [18] depends on the water-soluble reaction product between 4-diazophenylamine and formaldehyde, which is coated on aluminium sheet. Exposure to light insolubilises the exposed areas, presumably by further polymerisation. The unexposed areas can be washed off with water to leave a negative image of the original, treatment of which with oily lithographic ink gives a negative plate from which prints can be made. The sequence is set out in fig. 5.

NEGATIVE LITHOGRAPHIC PROCESS

I SENSITISED PLATE IS EXPOSED TO ULTRAVIOLET LIGHT SHINING THROUGH THE DOCUMENT TO BE COPIED.



II UNEXPOSED PORTIONS WASHED OFF



III DEVELOPED PLATE TREATED WITH OIL-BASED INK.

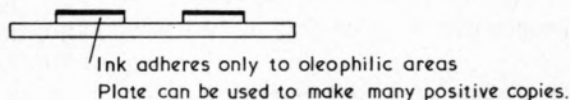
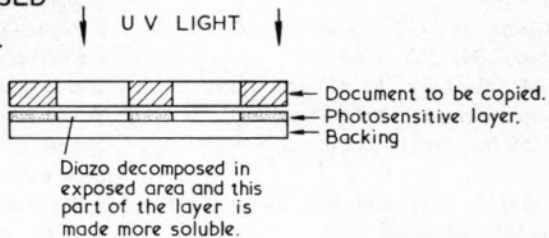


Fig. 5

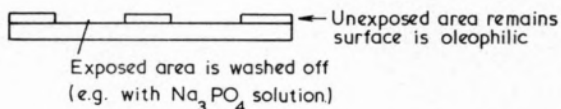
Sequence of processes in preparation of negative lithographic plates

POSITIVE LITHOGRAPH PROCESS

I SENSITISED PLATE IS EXPOSED TO ULTRAVIOLET LIGHT THROUGH THE DOCUMENT TO BE COPIED.



II EXPOSED PORTIONS WASHED OFF.



III DEVELOPED PLATE TREATED WITH OIL-BASED INK.

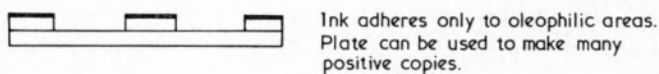


Fig. 6

Sequence of processes in preparation of positive lithographic plates

A positive process is based on 1,2-naphthaquinone-4-diazide-5-sulphonyl esters and amides which are oleophilic and insoluble in dilute sodium phosphate solution [19]. If these compounds are coated on aluminium plate, they are photo-converted to indenecarboxylic acids which can be washed off with dilute sodium phosphate solution. A negative image of 1,2-naphthaquinone-2-diazide-5-sulphonyl ester or amide remains and, since this is oleophilic, a positive image is obtained when the plate is treated with lithographic ink (as illustrated in fig. 6).

Finally, sheets of paper or film coated with diazonium salt often show a difference in receptivity to toner in the exposed and unexposed portions [20]. Depending on which diazonium salt is used, toner dusted on an exposed print will adhere to the unexposed or exposed portions of the print and quite good images can be produced in this way.

We thank Ozalid Holdings Ltd. for their interest and support.

REFERENCES

- [1] SUKIGARA, M. and KIKUCHI, S., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 451 (1967).
- [2] SCHULTE-FROHLINDE, D. and BLUME, H., *Z. Physik Chem. (Frankfurt)*, **59**, 282 (1968).
- [3] BREITENBACH, M., HECKNER, K. H. and JAKËL, D., *Z. Physik Chem. (Leipzig)*, **244**, 277 (1970).
- [4] PAYNE, D. R., «M. Sc. Thesis», University of Warwick, 1975.
- [5] LEE, W. E., CALVERT, J. G. and MALMBERG, E. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1928 (1961).

- [6] MIZIANTY, M. F., FITZGERALD, E. A. and KIMBER, G. H., *Phot. Sci. Eng.*, **15**, 331 (1971).
- [7] BALTAZZI, E. S., DAILEY, E. E., DATTA, P., PRINTY, H. and WAGNER, W. J., *Phot. Sci. Eng.*, **18**, 123 (1974).
- [8] BARRACLOUGH, R., JONES, F., PATTERSON, D. and TETLOW, A., *J. Soc. Dyers Colourists*, **88**, 22 (1972).
- [9] MOIRA, PINOT DE, *J. Phot. Sci.*, **22**, 187 (1974).
- [10] TAJIHI, M., British Patent, 1,389,085 (1974).
— *Chem. Abs.*, **80**, 89552 (1974).
- [11] KALLE, British Patent, 706,879 (1954).
- [12] KALLE, British Patent, 391,677 (1933).
- [13] JONKER, H. *et al.*, *Phot. Sci. Eng.*, **13**, 1, 38, 47 (1969).
- [14] KALLE, void application, specification number 402,737 (1932).
- [15] G. A. F., British Patent, 850,964 (1930).
- [16] KALVAR, British Patent, 1,051,304 (1966).
— *Chem. Abs.*, **65**, 3212d (1966).
- [17] SCHLESINGER, S. I., *Phot. Sci. Eng.*, **18**, 387 (1974).
— MOIRA, PINOT DE and MURPHY, J. P., British Patent, 1,376,840.
- [18] Minnesota Mining and Manufacturing Co., British Patent, 718,525 (1954).
- [19] KALLE, British Patent, 949,914 (1963).
- [20] CIENCIALA, G., *J. Phot. Sci.*, **22**, 111 (1974).

RESUMO

A decomposição fotoquímica dos sais de arildiazônio em solução é interpretada na base dos dois mecanismos mais importantes: foto-homólise e foto-heterólise. Discute-se a variação dos rendimentos quânticos dos dois mecanismos com a natureza do solvente e apresentam-se reacções químicas das várias espécies reactivas produzidas durante a irradiação luminosa. É realçada a importância destes compostos na tecnologia da reprodução gráfica de acordo com o tipo de mecanismo e com base na natureza dos intermediários e produtos, nomeadamente na tecnologia dos processos de reprodução do tipo ozalide (positivos e negativos), sistemas de revelação física para gravuras em metal, processos de reprodução vesiculares e processos litográficos (positivos e negativos) abarcando as técnicas de fotopolimerização.

ALÍRIO RODRIGUES (1)

Departamento de Engenharia Química
Universidade de Luanda — Angola

DANIEL TONDEUR

Centre Cinétique Physique et Chimique
Nancy — France



INFLUENCE OF AXIAL DISPERSION ON CHEMICAL CONVERSION. APPLICATION TO REACTOR DESIGN (2)

The non steady state solution of a fixed bed reactor is presented when the rate controlling steps are the axial dispersion and the rate of reaction. Different methods of parameter estimation are presented and the effect of axial dispersion is studied by the utilization of a dispersion factor η .

1 — INTRODUCTION

In the theory of chemical reactors two ideal and extreme types of reactors are considered — piston-flow reactor (P.R.) and perfectly mixed reactor (P.M.R.) corresponding to two flow systems of reactant mixture: piston flow and perfect mixing. In the first case the fluid elements pass through the reactor like a piston movement in a cylinder and all the molecules have the same residence time inside the reactor; on the other hand in the P.M.R. the molecules can stay there for a variable time between zero and infinite, though in any instant all of them may have the same chance of leaving the reactor [1], equal to

$$\frac{1}{\tau}$$

(τ space time of fluid in the reactor). This result is easily obtained from the process analogy with Poisson's events.

Though actually the fluid flow in the reactors deviates from these limits and several means have been used to describe mixture flow in real reactors, taking for sure that there dead zones, by-pass, etc. may exist [2].

The most frequently used models for real reactors description are the piston diffusional model (P.D.M.) which superimposes to the piston flow a term of axial dispersion considering both molecular and turbulent diffusion [3] and model of stirred reactors in cascade (M.R.C.) which considers reactor as a series association of cells equivalent to perfectly

(1) Present adress: Centro de Engenharia Química, R. dos Bragas, 4099 Porto Codex, Portugal.

(2) Presented at CHEMPOR '75 held in Lisbon, 7-12 September 1975 at the Calouste Gulbenkian Foundation Center. Papers presented at this International Chemical Engineering Conference can be purchased directly from Revista Portuguesa de Química (Instituto Superior Técnico, Lisboa 1, Portugal) at the following prices per volume sent by surface mail, postage included (in Portuguese Escudos):

Whole set	500
Transport processes	200
Reaction engineering	150
Environmental engineering	150
Management studies	150

This paper was presented at the Reaction engineering section.

agitated reactors. These model parameters are Peclet's number (Pe) and cascade number of cells (N) respectively. The analogy between these models is made up on the ground of «variance» comparison of the models (σ). Note that there exist different solutions of M.D.P. model corresponding to several types of boundary conditions to limits fairly discussed in the literature of the speciality [4].

Each of these models has its applicability zone defined; thus MDP is only suitable for reactors where piston flow deviations are small. Other more sophisticated models, such as the model of imperfectly agitated reactors in cascade [5], which allow the fluid flow simulation within a much larger range due to the wider number of model parameters. Commonly the design of these reactors is based upon reactants «conversions» under steady state; in problems of control and regulation, however, the system dynamics is of interest to be known (that is the system response in a transient regime, to a disturbance in the input).

In this paper we aim at the presenting of solution for a transient regime in a fixed bed reactor with piston flow and axial dispersion where a first rate irreversible reaction with k (kinetic constant) takes place and at the analysing of axial dispersion influence upon chemical conversion.

2 — MATHEMATICAL STATEMENT OF THE PROBLEM

Let us consider «volume of control» as a thickness element dz and apply the principle of mass conservation:

input flux — output flux = flux disappeared by chemical reaction + accumulation (1)

Bearing in mind that the term flux contains convection and diffusion

$$\psi|_z = u_i c - D_i \frac{\partial c}{\partial z}$$

it results that the equation (1) will be:

$$D_i \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = u_i \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + kc \quad (2)$$

where

u_i — interstitial fluid velocity (cm/sec)

D_i — axial dispersion coefficient based on packed section (cm^2/sec)

To the material balance equation, reactor boundary conditions, need to be associated; in case of reactor's response to a step function of concentration at input we will have for a semi-infinite reactor.

$$z = 0 \quad c = c^0 \quad t \geq 0^+$$

$$z = +\infty \quad c \rightarrow 0 \quad (\text{concentration should be limited})$$

$$t = 0^- \quad c = 0 \quad \forall z$$

With introduction of dimensionless variables

$$x = \frac{z}{L} \quad F = \frac{c}{c^0}$$

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

together with model's parameters

— Peclet's number (it means the relative importance of fluxes by convection and diffusion)

$$Pe = \frac{u_i L}{D_i}$$

— number of transfer units by chemical reaction

$$N_r = \frac{kL}{u_i}$$

it results

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial \theta} + N_r F \quad (3)$$

leading to boundary conditions

$$\left\{ \begin{array}{l} x = 0 \quad F = 1 \quad \theta \geq 0 \end{array} \right. \quad (3.1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x \rightarrow \infty \quad F = 0 \end{array} \right. \quad (3.2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta = 0 \quad F = 0 \quad \forall x \end{array} \right. \quad (3.3)$$

3 — SOLUTION FOR THE TRANSIENT REGIME

Equation (3) is a partial differential parabolic equation whose solution can be obtained through Laplace transform method; indeed, under the conditions, equation (3) is reduced to a second order ordinary differential equation, homogeneous in F , a linear one and with constant coefficients.

Transforming in relation to θ and accounting for the initial condition $\theta = 0$, $F = 0 \forall x$, it occurs that:

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2 \bar{F}(s,x)}{dx^2} - \frac{d \bar{F}(s,x)}{dx} - (s + N_r) \bar{F}(s,x) = 0 \quad (4)$$

The roots of the characteristic equation

$$\left[\frac{1}{Pe} D^2 - D - (s + N_r) \right] \bar{F} = 0$$

are

$$r_1, r_2 = \frac{Pe}{2} \left[1 \pm \sqrt{1 + \frac{4}{Pe} (s + N_r)} \right]$$

and the solution for (4) will be

$$\bar{F}(s, x) = A \exp r_1 x + B \exp r_2 x \quad (5)$$

Taking in consideration that

$$\bar{F}(s, 0) = \frac{1}{s} = B$$

(thus if r_1 is the positive root, condition 3.2 implies that $A = 0$), equation (5) will be written as follows:

$$\bar{F}(s, x) = \frac{1}{s} \exp b \exp (-d \sqrt{a+s}) \quad (5')$$

with

$$b = \frac{Pex}{2}$$

$$d = x \sqrt{Pe}$$

$$a = N_r + \frac{Pe}{4}$$

Applying the following properties of Laplace transform

$$L \left[\int_0^\theta F(\theta) d\theta \right] = \frac{1}{s} \bar{F}(s) \quad e^{-L[e^{-a\theta} F(\theta)]} = \bar{F}(s+a)$$

and due to:

$$L^{-1} e^{-d\sqrt{s}} \quad (d > 0) = \frac{d}{2\sqrt{\pi\theta^3}} \exp\left(-\frac{d^2}{4\theta}\right)$$

it results

$$L \left[\frac{1}{2\sqrt{\pi\theta^3}} \exp\left(-\frac{d^2}{4\theta}\right) \exp(-a\theta) \right] = d \sqrt{a+s}$$

and

$$L^{-1}[\bar{F}(s, x)] = F(\theta, x) = \exp b L^{-1} \left[\frac{1}{s} \exp\left(-d \sqrt{a+s}\right) \right]$$

whence, at last:

$$F(\theta, x) = \exp b \int_0^\theta \frac{\alpha}{\sqrt{\pi\theta^3}} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha^2}{\theta}\right) \exp(-\beta^2\theta) d\theta$$

with

$$\alpha^2 = \frac{d^2}{4} \quad \text{and} \quad \beta^2 = a$$

This integral estimation can be carried out by a variable change [6, 7].

$$r = \frac{\alpha}{\sqrt{\theta}} - \beta \sqrt{\theta}$$

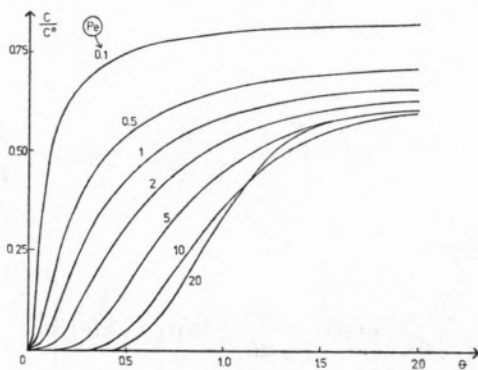
and the final result is:

$$F(\theta, x) = \frac{1}{2} \exp b \left[\exp(-d\sqrt{a}) \operatorname{erfc} \left(\frac{d}{2\theta} - \sqrt{a\theta} \right) + \exp(d\sqrt{a}) \operatorname{erfc} \left(\frac{d}{2\theta} + \sqrt{a\theta} \right) \right] \quad (6)$$

At the column exit $x = 1$ and equation (6) will represent then the system response to a disturbance

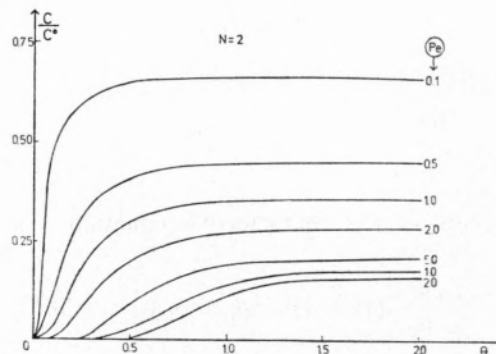
state, for the following values combinations estimated by computer IBM 1800 of ENSIC (Nancy).

N_r	0.01	0.1	0.5	1.0	2.0	5.0	10.
Pe	0.1	0.5	1.	2.	5.	10.	20.



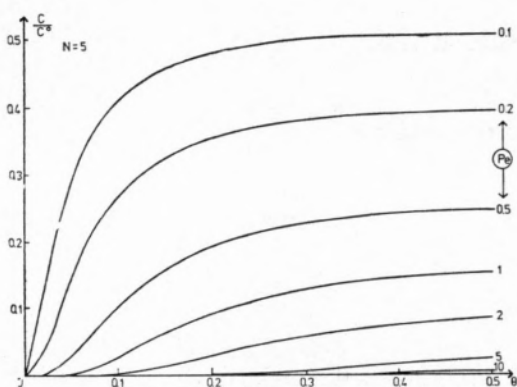
$N = 0.5$

Pe	Concentração do estado estacionário
20	0.6138
10	0.6205
5	0.6325
2	0.6610
1	0.6935
0.5	0.7340
0.1	0.8360

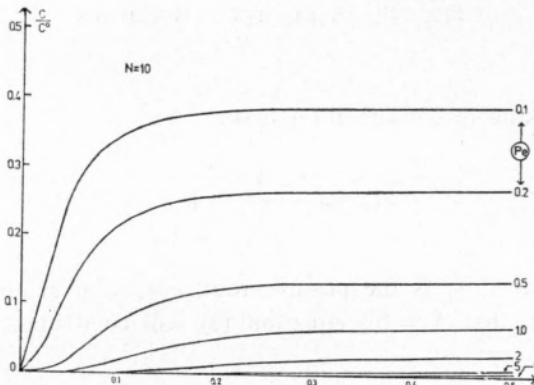


$N = 2$

Pe	Concentração do estado estacionário
20	0.1600
10	0.1812
5	0.2163
2	0.2905
1	0.3680
0.5	0.4580
0.1	0.6700



$N = 5$



$N = 10$

Fig. 1

Fixed bed reactor with axial dispersion and first order irreversible reaction. Non steady state solution. Response of the system to a step function of concentration at the input

in concentration at input of the type of Heaviside step function. The group of fig. 1 shows parameters N_r and Pe effect on the solution for the non-steady

The concentration of the stationary state is easily obtained from equation (5') when final value theorem is applied

$$\lim_{\theta \rightarrow \infty} F(\theta) = \lim_{s \rightarrow 0} sF(s) =$$

$$= \exp \frac{Pe}{2} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4N_r}{Pe}} \right]$$

4 — MODEL PARAMETERS ESTIMATION

The model presented has two parameters: N_r and Pe . Their determination can be achieved by several ways in the real field but estimation method under

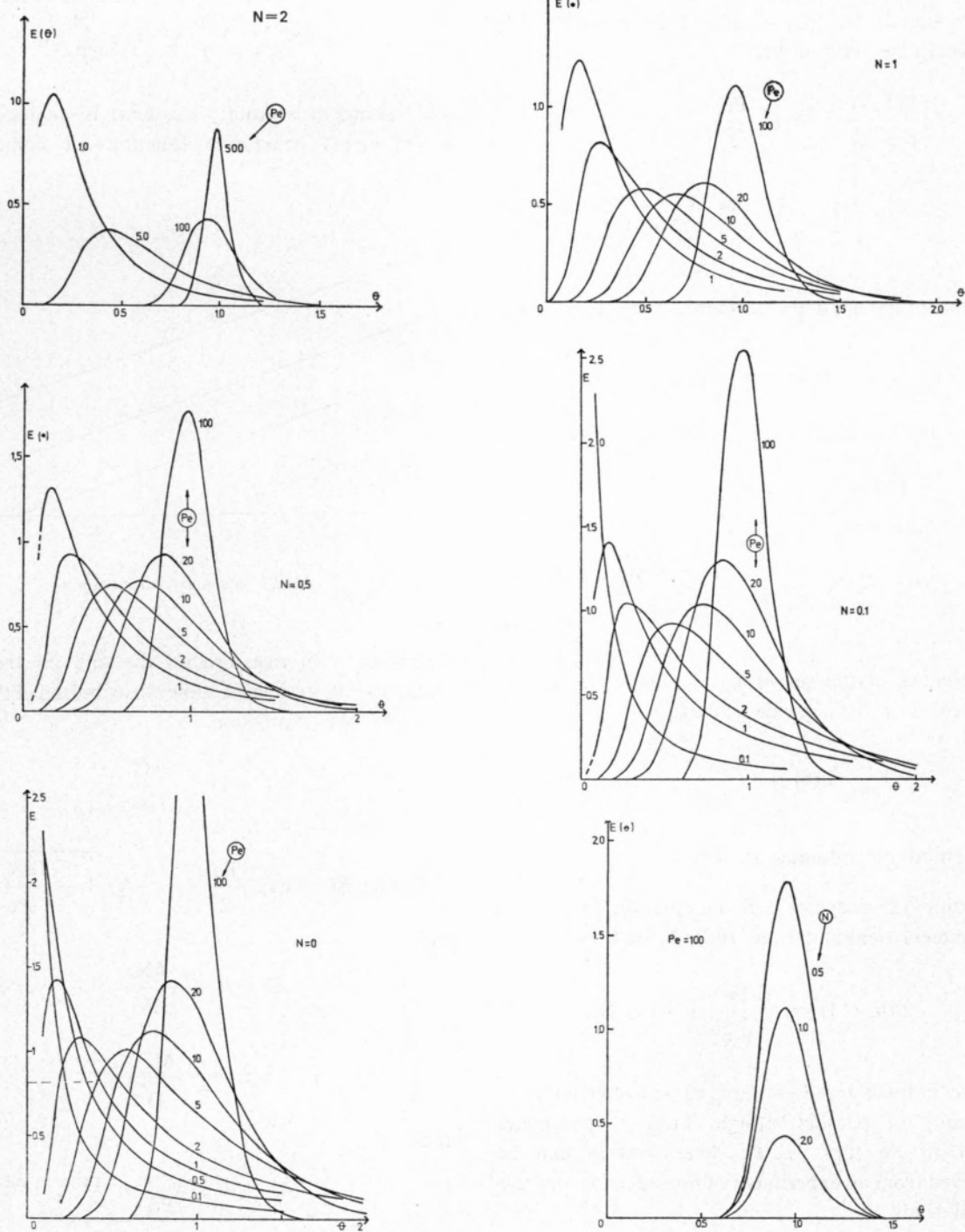


Fig. 2
Response of the system to a δ . Dirac input

Laplace's field will as well be referred due to its constant use in Chemical Reaction Engineering when an analytical solution for the problem is unattainable.

We shall recall that a system transfer function is the ratio between Laplace's transform output and input signals in the system; then equation (5') allows to be written that:

$$G(s) = \frac{\bar{F}(1, s)}{\bar{F}(0, s)} = \exp \frac{Pe}{2} \exp - \sqrt{Pe} \sqrt{\frac{Pe}{4} + N_r + s} \quad (7)$$

On the other hand the residence time distribution $E(\theta)$ is

$$E(\theta) = L^{-1}G(s)$$

thence the impulsional response is obtained

$$E(\theta) = \frac{\sqrt{Pe}}{2\sqrt{\pi\theta^3}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{4\theta}\{Pe(1-\theta)^2 + 4N_r\theta^2\}\right) \quad (8)$$

represented in the set of fig. 2. Being the system a linear one, it is evident that:

$$E(\theta) = \frac{dF(\theta)}{d(\theta)}$$

i) Method of ordinates to $\theta = 1$

Equation (8) suggests a first approach to model's parameters determination. Indeed for $\theta = 1$

$$E(\theta = 1) = \frac{\sqrt{Pe}}{2\sqrt{\pi}} \exp(-N_r)$$

whose graphic representation in semi-log paper is a family of parallel straight lines of parameter equal to Pe (fig. 3). Pe determination can be achieved from an experiment of non-reactive «tracer» which leads to

$$E(\theta = 1) = \frac{\sqrt{Pe}}{2\sqrt{\pi}}$$

ii) Method of moments

From system transfer function

$$G(s) = \exp\left(\frac{Pe}{2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Pe}{2}\sqrt{1 + \frac{4}{Pe}(s + N_r)}\right)$$

and taking in account that $G(s)$ is analogous to a «moments generative function» it comes, by

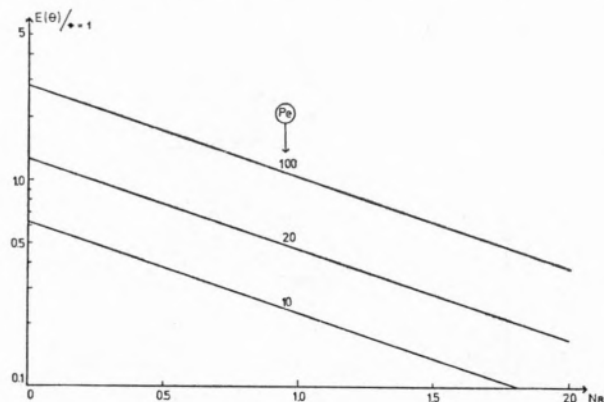


Fig. 3
Model parameter estimation

means of VAN DER LAAN'S theorem [8] that the moments of residence time distribution $E(\theta)$ are given by the expression

$$\mu_n = (-1)^n \left(\frac{\partial^n G}{\partial s^n} \right)_{s=0}$$

$$\text{Putting } M = \exp \frac{Pe}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4N_r}{Pe}} \right)$$

and

$$D = 1 + \frac{4N_r}{Pe}$$

$$\mu_1 = \frac{M}{\sqrt{D}}$$

and

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 = \frac{1 + \frac{2}{Pe} + D^{3/2} - M}{D} M$$

it allows parameters evaluation.

iii) Optimizing in Laplace's field

If noted that turning

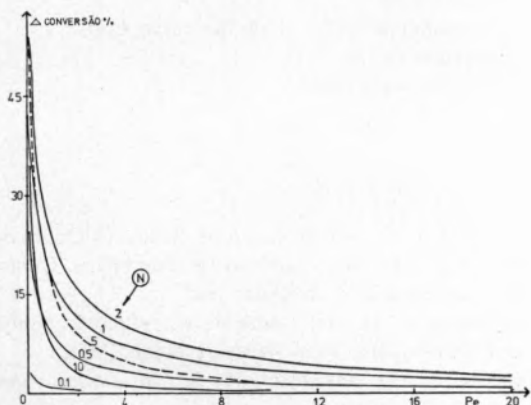
$$X = - \ln G(s)$$

it can be written, based upon transfer function that

$$\frac{X - N_r}{X^2} = \frac{s}{X^2} - \frac{1}{Pe}$$

which permits to obtain Peclet criterion from the ordinate in the origin of the straight line $(X - N_r)/X^2 = f(s/X^2)$.

It's clear that if it happens no chemical reaction to occur, $N_r = 0$, the classical results of the piston-diffusional model with its boundary conditions of semi-infinite reactors are to be found.

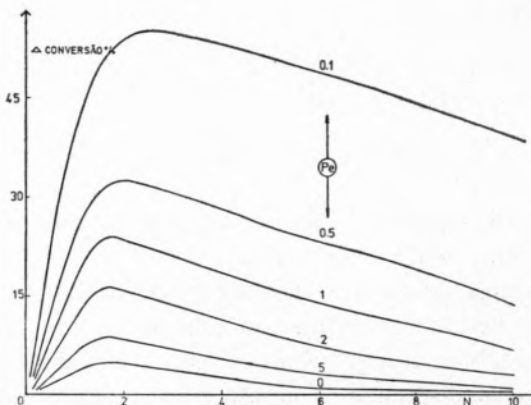


It is interesting to compare reactor lengths necessary to obtain a given conversion ξ with or without axial dispersion. This comparison can be established if a dispersion factor η [9] is to be defined as the lengths relationship of piston reactors L_P and piston diffusional L_D .

$$\eta = \frac{L_P}{L_D}$$

Recalling that the concentration when reduced at piston reactor output with length z is

$$F = \frac{c}{c_0} = \exp(-y) \quad \text{with} \quad y = \frac{kz}{u_i}$$



Figs. 4 and 5
Conversion deviations of PDR and PR models versus N and Pe

5 — APPLICATION TO REACTOR DESIGN

In order to evaluate axial dispersion influence over chemical conversion ξ let's estimate conversion «deviations» obtained from piston reactors (P) and piston diffusional (P. D.).

$$\Delta = \xi_{PD} - \xi_P = \exp(-N_r) - \exp\left[\frac{Pe}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4N_r}{Pe}}\right)\right]$$

Figs. 4 and 5 show deviations Δ in function of N_r (or Pe) for different values of Pe (or N_r). It is observed that for high N_r and Pe deviations are meaningless.

it comes that to obtain a given conversion we shall have

$$y_P = \frac{kL_P}{u_i}$$

In the case of piston diffusional reactor the equation of material balance under steady regime is:

$$\alpha^2 \frac{d^2F}{dy^2} - \frac{dF}{dy} - F = 0 \quad \text{with} \quad \alpha = \sqrt{\frac{N_r}{Pe}}$$

Let us analyse the asymptotic solution behaviour; for $\alpha \rightarrow 0$ we find the piston reactor and it's obtained $\eta = 1$. If $\alpha \rightarrow \infty$ the previous equation takes the form

$$\frac{d^2F}{d\tilde{X}^2} - F = 0 \quad \text{putting} \quad \tilde{X} = \frac{y}{\alpha}$$

that is

$$F = \exp\left(-\frac{y}{\alpha}\right)$$

To achieve a same conversion we will have then a dispersion factor

$$\eta = \frac{L_P}{L_D} = \frac{1}{\alpha}$$

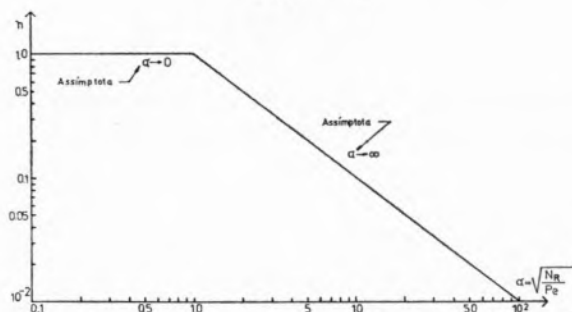


Fig. 6
Dispersion factor $\eta = \frac{L_P}{L_D}$ versus α

Fig. 6 represents the asymptotes in terms of $\eta = f(\alpha)$ in log coordinates.

For high values of α there are considerable conversion deviations obtained in relation to the ideal case (piston reactor) which display the importance of axial dispersion. This aspect is a fundamental one and it must be taken under consideration when extrapolating laboratory results to industrial-scale.

6 — CONCLUSION

The transient solution of a fixed bed reactor where the controlling steps are the chemical reaction rate and the fluid axial dispersion in the reactor allows an accurate determination of model parameters. The analyse of the influence of the axial dispersion shows that for high values of

$$\alpha = \sqrt{\frac{N_r}{Pe}}$$

it is important the loss of the verified conversion which means that high values of the axial dispersion and of the constant kinetics lead to such conversions as to highly deviate the results which should be obtained with piston flow.

NOMENCLATURE

- c — concentration in the fluid phase
- c^0 — concentration at the column input
- D_i — coefficient of axial dispersion
- $E(\theta)$ — distribution of residence times
- F — «reduced» concentration in the fluid phase
- $G(s)$ — reactor transfer function
- K — constant kinetics
- L — bed length
- N_r — number of transfer units by chemical reaction
- Pe — Peclet criterion
- s — Laplace parameter
- t — time
- x — space coordinate «reduced»
- z — space coordinate

GREEK SYMBOLS

- ε — porosity of the fixed bed
- τ — space time of the fluid in the reactor
- θ — reduced time
- μ_n — momentum of order n of the curve $E(\theta)$
- η — dispersion factor
- ξ — chemical conversion
- α — $\sqrt{N_r/Pe}$, dimensionless

REFERENCES

- [1] RODRIGUES, A., «Modelização de Reactores Químicos», NC-DEQ/PQ2, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Luanda, 1975.
- [2] HIMMELBLAU, D. and BISCHOFF, K., «Process Analysis and Simulation», John Wiley, London, 1968.
- [3] LEVENSPIEL, O. and BISCHOFF, K., in *Advanc. Chem. Eng.*, **4**, 95 (1963).
- [4] FAN, L. and AHN, Y., *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, **1**, 190 (1962).
— DANCKWERTS, P., *Chem. Eng. Sci.*, **2**, 1 (1953).
— FAN, L. and BAILIE, R., *Chem. Eng. Sci.*, **13**, 63 (1960).
- [5] BANG, VO VAN and CHOLETTE, A., *Can. J. Chem. Eng.*, **51**, 149 (1973).
- [6] JEFFREYS, V. and JENSON, V., «Mathematical Methods in Chemical Engineering», Academic Press, London, 1963.
- [7] RODRIGUES, A., «Thèse Docteur-Ingénieur», Université de Nancy, 1973.
- [8] VAN DER LAAN, E., *Chem. Eng. Sci.*, **7**, 187 (1958).
- [9] PETERSEN, E., «Chemical Reaction Analysis», Prentice Hall, London, 1965.

RESUMO

Apresenta-se a solução do regime transitório de um reactor de leito fixo em que os mecanismos controlantes são a velocidade de reacção química e a dispersão axial, discutindo-se os vários métodos de obtenção dos parâmetros do modelo. Analisa-se a seguir a influência da dispersão axial sobre a conversão química, quantificando este efeito por meio de um factor de dispersão η .

C. McGREAVY

A. NOVAIS (1)

Leeds University
England



PRODUCTION STRATEGIES FOR MULTIPURPOSE PROCESS PLANT

Consideration is given to the problem of devising a production schedule for a multipurpose plant which can be used, at any one time, to make one of three nitroderivatives by suitable adjustment of the operating conditions and minor rearrangement of equipment. In particular, the sequencing of production to cope with fluctuations in market demand for the nitrocompounds and/or costs and availability of raw materials and utilities has been investigated. A technique for decomposition of the associated optimization problem is discussed, based on the use of a parametric sensitivity analysis. This approach is also useful in indicating where more accurate information is required, and the degree of uncertainty to be expected in the recommendations arising from the use of currently available data.

Rev. Port. Quim., 17, 191 (1975)

1 — INTRODUCTION

The manufacture of some organic intermediates is often on a relatively small scale, with limited production runs. In such circumstances, it is advantageous to consider designing the plant for multipurpose use, so that the same equipment can be employed to make a variety of products. Thus, each material would be allocated a certain time for plant operation, depending on the market demands. Normally this will mean that both reactants and products will be closely related chemically and require processing under similar conditions.

An example of this is typified by the mononitration of benzene, toluene and monochlorobenzene by the mixed acid process. The same equipment can be used with some adjustment of operating conditions and minor rearrangements of the units. An important problem is then devising a production schedule for plant operation to give optimal performance, and to see how this will affect the provision which must be made for inventory. Clearly, this will be influenced strongly by external conditions such as changes in the prices of raw materials and utilities as well as the products; changes for start-up, shut-down and cleaning also have to be included along with the inventory charges. Moreover, the implied flexibility of the plant will influence the initial design.

The general problem is obviously very complex,

(1) Present address :
Instituto Superior Técnico
Lisboa 1 — Portugal

(2) Presented at CHEMPOR '75 held in Lisbon, 7-12 September 1975 at the Calouste Gulbenkian Foundation Center. Papers presented at this International Chemical Engineering Conference can be purchased directly from Revista Portuguesa de Química (Instituto Superior Técnico, Lisboa 1, Portugal) at the following prices per volume sent by surface mail, postage included (in Portuguese Escudos):

Whole set	500
Transport processes	200
Reaction engineering	150
Environmental engineering	150
Management studies	150

This paper was presented at the Management studies section.

and the work reported here is concerned with the analysis of a part of this to show how it is possible to restructure it into a set of simpler subunits. Such a decomposition greatly facilitates the search for the overall optimal solution, as well as giving considerable insight as to how the various elements contribute to it. Particular attention will be paid to the inventory, and it will be discussed in terms of the nitration process referred to above.

2—INDEX FOR ECONOMIC EVALUATION

The implied decision-making in formulating a strategy requires a suitable measure of performance to be defined, which should be in monetary terms. Ideally, the criterion will allow a quantitative measure to be associated with each alternative so as to provide a consistent basis for selection. In special circumstances it may be reduced to the specification of a technological criterion.

The most common indices are the present value (PV), and the discounted cash flow return (I) [1], where:

$$PV = \sum_{t=0}^N \frac{C_t}{(1 + i_d + f)^t} \quad (1)$$

and I is defined such that:

$$\sum_{t=0}^N \frac{C_t}{(1 + I + f)^t} = 0$$

Sometimes both indices are used simultaneously since they reveal different aspects of the attractiveness of a project.

PV gives a more direct measure of the profitability of a project, but it does not take into account the fact that different initial investments can produce similar values of the index. In the case to be discussed, it is assumed that the plant already exists, so the investment will not enter into consideration, and only the costs in relation to the production strategy and inventory need to be investigated. However, this does not represent a restriction, as the same procedures could be employed with any other index.

Table 1

Factors in cash flow calculation for a new project

Factor	Item	Units
Investment	Construction period #	years
	Plant investment	£
	Building investment	£
	Working capital #	£
Production	Lifetime of plant #	years
	Design capacity #	tons/year
Variable production	Raw materials	£/ton
	Raw material consumption	ton/ton prod.
	Utilities and maintenance	£/ton prod.
	Packaging and freight	£/ton prod.
Fixed production costs	Payroll (weekly)	£/year
	Staff salaries	£/year
	Stores	£/year
	Direct plant overheads	£/year
	Indirect overheads	£/year
Sales revenue	Selling price of products etc.	£/ton
Grant	Plant and buildings #	%
	Scheme of payment	—
Tax allowance	Reducing balance of value of plant	%
	Value of buildings	%
	Scheme of payment	—
Tax payable	Corporation tax	%
Indices	Discount rate	%

Some further simplification can be expected if we consider an existing plant operating beyond its break-even point. To illustrate the approach, the specific problem defined by the information in Table 1 will be used, where some of the parameters (marked with #) can be ignored in view of the assumptions which have been made. The cash flow calculation according to Table 1 assumes that the products are sold at a fixed price, without delays or specific stock requirements. A more realistic situation would be to allow for the additional costs of inventory, but the details of the actual procedure would not be substantially altered, as will be shown later.

3 — THE MULTIPURPOSE PLANT

A general flowsheet for the plant is shown in fig. 1. No modifications to this are required for nitration of benzene or toluene. In the case of chlorobenzene, the number of reactors in series has to be increased to four, and water is removed from the final product by a dryer. To explore the various alternative operating policies, the change in process variables and inputs requires the mass and energy balances to be recomputed each time, and this can be conveniently done using a suitable flowsheeting program [2]. Some modification to the original version is required to provide the necessary flexibility for plant simulation. Thus, some of the units are best represented by a single subroutine for the unit computations, but others such as the nitrators and scrubber are best treated as two separate problems. Also, to transform the process flowsheet into an information flowsheet, additional units must be added which control the convergence of the computations associated with the recycle loops.

The process flowsheet is shown in fig. 2, and Table 2 indicates the main characteristics of the system in terms of inputs, adjustable parameters and outputs. Each subroutine representing a process unit will compute the outputs in terms of the input streams and parameters for the unit,

the sequence of processing being controlled by the executive. Evaluation of the performance index is dependent on the final answers resulting from this phase, which clearly is a very substantial part of the computational effort.

It is convenient to evaluate the economic criteria in two stages, related to the structure of the flowsheet. The first part (FUNC 1) considers that section of the plant associated with the recycle loop, and the second (FUNC 2) with the remainder. Together, both these terms enable the cash flow after tax (and grant), C_t , to be determined, assuming operation for one year. Table 3 indicates the information required to carry out these calculations where provision must be made for the inputs changing with time. These details have not been indicated on flowsheet 1 since for any combination of inputs and parameters, the appropriate value of C_t can, in principle, be found, whatever the detailed method of computation.

By varying the inputs about the assumed values over a range of $\pm 10\%$, sensitivity coefficients may be calculated for C_t . For each of the three processes being considered, it was found that the objective function, C_t , showed little sensitivity to the physical variables in the second part of the plant, so that the flowsheet calculation simplifies to that shown in fig. 3. With this simplification, it is also possible to arrange for the convergence routine (CONBW)

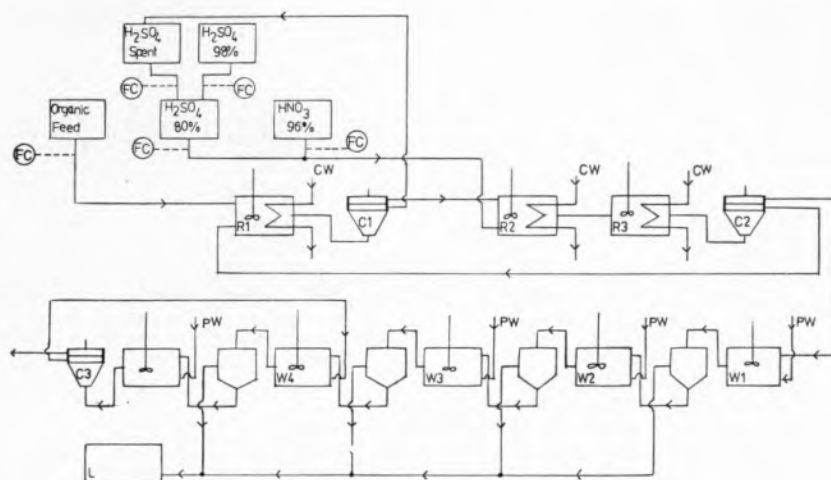


Fig. 1

Process flowsheet of multipurpose nitrating plant: C — centrifuge; CW — cooling water; FC — flow meter; L — labyrinth; PW — processing water; R1 — scrubber; R2 — first reactor; R3 — second reactor; W — washer

Table 2

Characteristics of flowsheet 1 for plant simulation

Input		Output	
Streams	Parameters	Streams	Parameters
Organic feed (throughout)	Entrainment coefficient for org. and acid phases	Final product (Q_i)	<i>For the reactors</i> Acid phase volume Org. phase volume
Nitric acid (96 %)	Distribution coefficients	Excess spent acid	
Sulphuric acid (98 %)	Reactor temps. #	Cooling water	No. of iteration cycles
Cooling water	Conversion (over nitration)	Water from labyrinth	Overconversion Heat load Overall heat trans. coeffic.
Processing water	Heat transfer area Reactor volume		Water consumption <i>For the washers</i>
Caustic Soda	Diffusion coeffs. Acid/org. ratio # Stage effc. for washers	All intermediate streams are also known	No. of iteration cycles pH of acid phase Volume of organic phase
Hot air (1)		Hot air (1)	

(1) Only for nitration of chlorobenzene.

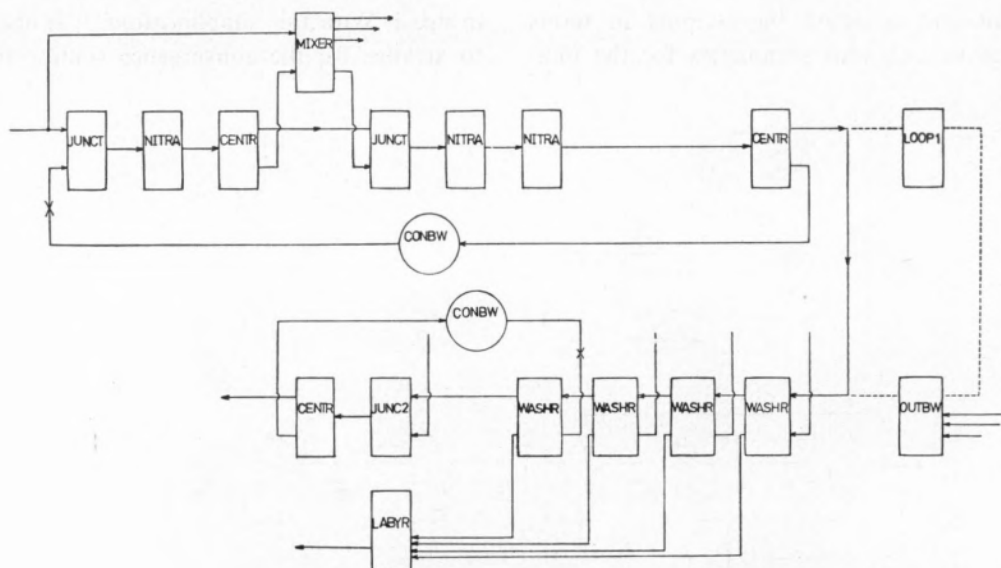


Fig. 2

Information flowsheet of the plant for computer simulation: CENTR—subroutine for the simulation of the centrifuge; CONBW—subroutine for the numerical convergence of the recycle; JUNC2, JUNCT—subroutine for the addition of two streams with different composition and temperature; LOOP1, OUTBW—ancillary subroutines for computer simulation; LABYR—subroutine for the simulation of the labyrinth; MIXER—subroutine for the mixing of the acids; NITRA—subroutines for the simulation of scrubber and reactors; WASHR—subroutine for the simulation of the washers

to perform a double function. It still continues to control the numerical convergence of the inner recycle loop, but in addition handles a procedure for maximization of C_t by adjustment of temperatures and the ratio of feed streams for a given throughout.

The outputs of the flowsheet shown in fig. 3, as indicated in Tables 2 and 3, can now be computed in terms of the input variables and parameters marked #, which are the effective independent variables for the optimization. Constraints can be handled without any difficulty if they are expressed in terms of the independent variables. Normally, the constraints would refer to upper and lower bounds on the temperatures and stream ratios, and from the estimated increase in capacity which would be expected to arise as a consequence of learning during the period being considered. For example, TWADDLE and MALLOY [3] suggest that the following form is reasonable:

$$Q_i - Q_{i0}(2 - \exp(-0.1t)) \leq 0.$$

4 — THE INVENTORY PROBLEM

A certain amount of storage is usually necessary, but a plant can function with some degree of efficiency over a range of inventory levels. Some

of the advantages associated with increased inventory are economies of production arising from long runs and faster shipment of orders [4]. On the other hand, the holding of inventory costs money to cover rents, depreciation and so on, so that it is only desirable to increase it when the savings (or profits) are increased. This applies not only to products but also to raw materials, and yet even restricting the analysis to the former leaves a large number of variables to be considered, as can be seen from Table 4. The market demand will never be known precisely, but it can be expected that it will be possible to predict it with a given probability. A reasonable policy will therefore be to examine the best timing and amounts of the production runs for a range of demand patterns.

Having characterized a given inventory situation, the problem reduces to that of minimization of the total expected cost, TEC. This function is defined for an interval of time, T , for which demand is being considered, for each of the costs labelled as 1, 2 and 3 in Table 4. Minimization of TEC leads to a specification of the amounts of product, which then become inputs to the inventory analysis, together with feeds over a time H_i and an order of production e.g. NT, NB, NC; NT, NC, NB (where NT, NB, NC refer respectively to nitro-derivatives of toluene, benzene and monochlorobenzene).

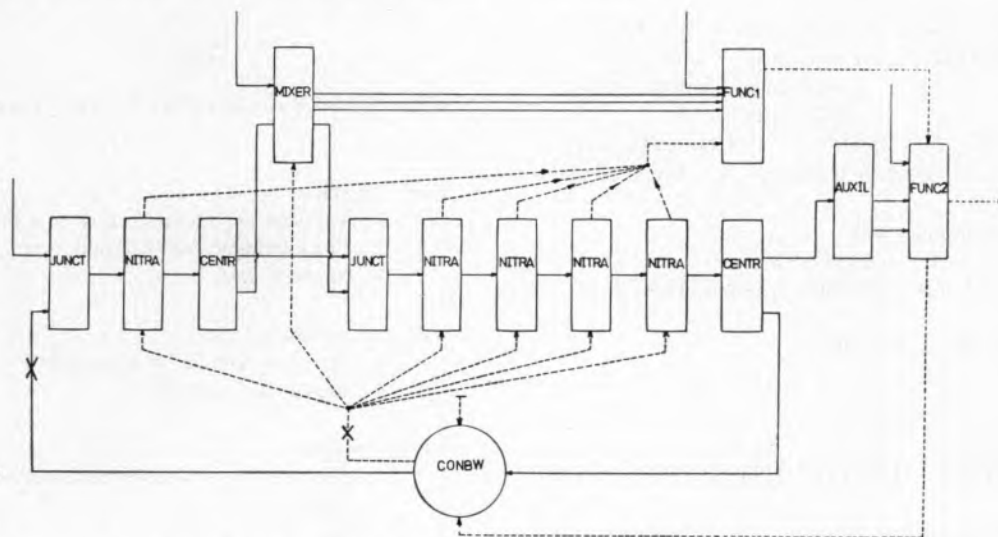


Fig. 3 — Information flowsheet of the plant in its final form for computer simulation and optimization of the objective function: AUXIL — subroutine which replaces the second part of the plant; CONBW — subroutine for the numerical convergence of the recycle and optimization of the objective function; FUNC1, FUNC2 — subroutines for the evaluation of the objective function. The other subroutines being as described in fig. 2

Table 3

Additional information required for the economic evaluation of the plant

Input parameters	Output parameters
<i>Unit costs</i>	<i>Overall costs</i>
Organic feed	Organic feed
Nitric acid (96 %)	Nitric acid
Sulphuric acid (98 %)	Sulphuric acid
Cooling water	Cooling water
Processing water	Processing water
Caustic soda	Electricity
Electricity	Caustic soda
Maintenance	Maintenance
Package and freight	Package and freight
<i>Other costs</i>	<i>Other #</i>
Fixed production	Annual cash flow after
Investment on plant	tax and grant (CFATG) $\equiv C_{ti}$
Investment on buildings	
<i>Selling prices</i>	
Nitroderivatives	Sales income per unit of
Spent acid	nitroderivative $\equiv S_i$
	Manufacturing cost of
	nitroderivative $\equiv C_{i2}$
<i>Other</i>	
Electricity consumption	

On a yearly basis:

$$C_{ti} = CFATG_i = SALES_i - (PRODCOST_i + TAXES_i)$$

where $SALES_i$ = Sales of main product and by-products

$$PRODCOSTS_i = \text{Raw materials} + \text{utilities} + \\ + (\text{maintenance and freight}) + \\ + \text{fixed costs}$$

$$TAXES_i = f_1 \times (SALES_i - PRODCOSTS_i) - f_2 \times \\ \times \text{Invest. on building} - f_3 \times \text{Invest. on plant}$$

f_1, f_2, f_3 are constants and

$$S_i = SALES_i / Q_i$$

$$G_{i2} = (PRODCOSTS_i + TAXES_i) / Q_i$$

and Q_i is the production rate.

5 — VARIABLES IN THE INVENTORY COST

It is useful to consider the variables given in Table 4 in more detail.

(i) Manufacturing (or purchase) cost.

As the inventory will just be applied to finished

products, only the manufacturing cost C_{i2} will be considered ($i \equiv NT, NB, NC$). This cost factor refers to the amount produced for lot N_i , for either a constant or variable rate Q_i . The latter is a more realistic situation so it is appropriate to define it as:

$$C_{i2} = COSTS_i / Q_i \quad (2)$$

This is an approximation, since $COSTS_i$ contains fixed charges and already allows for taxation (see Table 3). Also, $COSTS_i$ is dependent on $SALES_i$ (on a yearly full-time basis).

(ii) Shortage cost.

This arises from delays in meeting demand, or the inability to meet it at all. It can be either a constant or variable. In cases where delays are to be prevented, a very large value can be assigned to it.

(iii) Stock-holding cost.

This includes the cost or shortage, obsolescence, and handling. In some instances, other items such as taxes are also included, but it will be assumed that these have been included in (i). Commonly it can be expressed as a constant value per unit quantity of product, as constant fraction of the value of the product in storage, or as a variable. The latter is obviously more general, but is the most difficult

Table 4

Classification of characteristics of inventory problems

Cost variables

1. Purchase or manufacturing cost per unit
2. Stock-holding cost per unit time
3. Shortage lost

Demand variables

4. Demand (known or estimated)
5. Quantities required

Order variables

6. Distribution of withdrawals over time
7. Reorder lead time
8. Reorder cycle-time
9. Input quantities
10. Distribution of inputs over time

See Ref. [5].

to deal with. It is convenient to denote it by P_i , a fraction of the value of the inventory, since in this form it is similar to an interest charge, which is convenient for purposes of estimation.

(iv) Demand variables.

The demand may be either known, or estimated. When it is known, it can be constant or variable. If it has to be estimated, a list of demand situations together with the respective probabilities of occurrence is required. For the present case, a known and constant yearly demand, D_i , will be assumed.

(v) Order variables.

The withdrawal distribution of quantities from stock will take place by lots or at a constant rate.

Reorder lead time i.e. the elapsed time between placing an order and receipt may be either virtually instantaneous or subject to a significant delay.

In the latter case, TEC will cover the lead time and the order variables can be defined according to the following circumstances:

I If an integer (n) of time intervals, of duration T months, are considered over the year, so that $nT = 12$, then for period T , as a fraction of D_i

$$L_i = \frac{T}{12} \cdot D_i$$

where the constraint

$$\sum_i (\theta_i + t_i)x_i \leq 30T \quad (3)$$

must be obeyed. Here, x_i is the number of runs for product i within T and t_i (including start-up and shut-down). In addition

$$L_i = \theta_i Q_i \quad (4)$$

The product is admitted to stock with no delay and at the same continuous rate as it is being manufactured. Delivery of products from stock takes place at the end of T , and is assumed to be instantane-

ous. The quantities supplied $\sum nL_i$ exactly equals the demand, with no shortages being permitted, and hence no penalty costs involved. TEC will equal the sum of production and stock holding costs i.e.

$$TEC = \sum_i \text{product cost} + \sum_i \text{stockholding cost.}$$

As the stockholding charges have been given as a fraction of the value of the product in stock, $nL_i P_i C_{i2}$, the most valuable product should be produced on the last run. If limits are imposed on production rates, Q_i , the tendency will be to use maximum Q_i for the three nitro-derivatives, with θ_i almost negligible.

- II The same conditions as I are assumed with the exception that each product is delivered as soon as the production run is terminated. The strategy would be similar, except that the order of production would be any combination of NT, NB and NC, regardless of the value of the product.
- III Again, the same conditions as I are assumed, with the exception that each product is delivered at a constant rate R_i , as soon as the production run is initiated. No shortages are permitted, so

$$R_i \leq Q_i \quad (5)$$

Clearly, if $R_i = Q_i$ then no inventory problems would need to be considered. If $R_i < Q_i$, as in II, the order of production could be arbitrary, but the trend would no longer be to use maximum Q_i , as this would imply higher stock-holding costs. A minimization of TEC, subject to (3) would then be necessary, and hence the possibility of $x_i > 1$ should be investigated.

- IV Again, using the same basic assumptions as I, the situation where each product is delivered at a constant rate R_i over the interval T , can be considered. This will imply a penalty in costs for at least two of the products, since at the beginning of

the interval, only a production run for one of the products can be initiated.
Hence:

$$TEC = \sum_i \text{feed costs} + \sum_i \text{stock-holding costs} + \sum_i \text{penalty costs}$$

The order of production has to be determined and will depend not only on the value of the lots in stock, but also on the relative value of the penalty costs. Also, the possibility of having $x_i > 1$ during time T needs to be considered. This alternative is strongly dependent on the assumed shut-down and start-up costs and the value of t_i .

The situation represented by IV is the most complex, since the times of operation, order of production and number of production runs have to be determined. Little calculation is involved in I and II. Attention will be confined to III in the further discussion reported here.

6 — FORMULATION OF COST EQUATIONS

The situation described by III for one of the products is shown in fig. 4. If L_i is amount of product i delivered during, T, then

$$L_i = x_i q_i \tag{6}$$

The amount of product in stock is given by the area of the triangle ONB, so for a run of product i , we have:

Cost of holding stock

$$= \frac{1}{2} \Theta_i q_i \left(1 - \frac{R_i}{Q_i} \right) P_i \tag{7}$$

Cost of production

$$= C_{i2} q_i \tag{8}$$

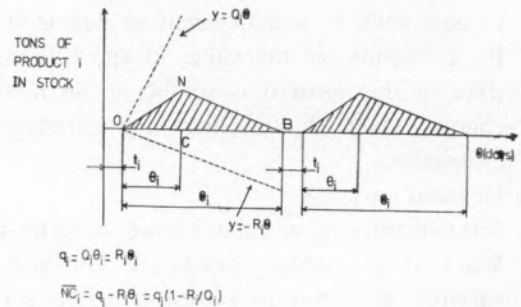


Fig. 4
Inventory problem — Case III

Cost of start-up/shut-down

$$= C_{i1} \tag{9}$$

For x_i runs of product i over time interval T:

$$TEC_i = \left[\frac{1}{2} \Theta_i q_i \left(1 - \frac{R_i}{Q_i} \right) P_i + C_{i2} q_i + C_{i1} \right] x_i \tag{10a}$$

or, making the substitution $\Theta = q_i / R_i$

$$TEC_i = \left[\frac{1}{2} \frac{q_i^2}{R_i} \left(1 - \frac{R_i}{Q_i} \right) P_i + C_{i2} q_i + C_{i1} \right] x_i \tag{10b}$$

Hence:

$$TEC = \sum_i TEC_i \tag{11}$$

which is subject to the constraint

$$\sum_i [x_i (\theta_i + t_i)] - 30T \leq 0 \tag{12}$$

This implies that each period of operation θ_i is associated with a period t_i for start-up/shut-down. In terms of q_i , Q_i and x_i , equation (12) becomes:

$$\sum_i \left[x_i \left(\frac{q_i}{Q_i} + t_i \right) \right] - 30T \leq 0 \tag{13}$$

Tables 2 and 3 provide information relevant to the

determination of the optimum operating conditions for a given process on a yearly basis. Similar tables may be compiled for each year over the period of time for which PV is being evaluated.

The use of tables can be avoided by fitting polynomials over a range of throughputs to give optimum values for S_i (sales/unit), C_{i2} (cost/unit) and Q_i (production rate), so that they take the form:

$$C_{i2} = f_i(Q_i) \tag{14}$$

$$S_i = g_i(Q_i) \tag{15}$$

$$\text{Throughput}_i = h_i(Q_i) \tag{16}$$

C_{i2} depends on S_i indirectly through the discounted taxes. To allow for this, TEC can be modified to include sales so that on a yearly basis

$$\begin{aligned} \text{TECMD} = \frac{12}{T} \sum_i \left[\left(\frac{1}{2} \frac{q_i^2}{R_i} \left(1 - \frac{R_i}{Q_i} \right) P_i + \right. \right. \\ \left. \left. + f_i(Q_i)q_i + C_{i1} \right) x_i \right] - \sum_i g_i(Q_i)D_i \end{aligned} \tag{17}$$

For a given set of x_i , the best values of q_i and Q_i can then be found so as to minimize TECMD, subject to the constraint (13). The optimum values of θ_i obtained from this are calculated using $\theta_i = q_i/Q_i$. A global minimum can be found by searching through different values of x_i . Although equations (17) and (13) could be expressed in terms of Q_i and θ_i , this is not recommended because it is then an integer programming problem.

A good approximation to the cash flow after tax CFATG, for one year of operation is

$$C_t = - \text{TECMD} \tag{18}$$

Similar calculations may be carried out for further years, up to N (although N should be small). Then

$$PV = \sum_{t=0}^N \frac{C_t}{(1 + j_d + f)^t}$$

This is the equation on which different strategies can be compared using PV as the basis.

7 — DISCUSSION

In any problem of this kind where global behaviour is being examined with a view to identifying an optimal policy, the major hurdle to be overcome is that of dimensionality. A first step in systematically developing a suitable procedure is to isolate the important variables. Knowing which variable to consider, a method of decomposition can then be sought which will convert the global search into a series of suboptimal procedures, involving significantly fewer degrees of freedom at each stage.

Such an approach is well-suited to this problem, and bears on other factors which need to be considered in relation to system optimization, where the characteristic variables and parameters cannot, in general, be defined precisely. Indeed, some may only be known very approximately. Consequently, it is not just the optimal solution which is of interest, but also the shape of the response surface around it. Moreover, it is necessary that all the desired states should be stable and well-behaved, since among other things it can have a significant effect on the way decomposition can be implemented.

Essentially, this is associated with the idea of parametric sensitivity, which is concerned with how variations in variables and parameters affect the overall performance (PV in the present case). In the normal way, experience might provide this information, but the ability to simulate a process easily by computer means that a wide range of conditions and circumstances can be explored, which it would not otherwise be possible to achieve.

In carrying out the analysis, two main subsystems have been identified: one associated with the costing of plant operation, in which the simulation is embedded, and the other involves the costing of the inventory. The resulting decomposition is indicated in fig. 5, where the link between the output from the process, involving optimum production levels, is linked with the inventory by use of the polynomial functions. Although only one independent variable is indicated here, it is possible to use more.

Parametric sensitivity tests, using the flowsheeting program, have been used to identify the most important parameters and variables, and to establish which form of polynomial is most suitable. The resulting reduction in dimensionality of the search

is very considerable. Furthermore, it provides insight into the basic behavioural characteristics of the process.

An essential element of this decomposition, however, is that the treatment of the inventory problem can be carried out independently, as suggested in fig. 5. If the process changes, either because of movements in the price of raw materials, energy or a modified reaction scheme, or even a change in process topology, it only requires the polynomial coefficients to be recomputed.

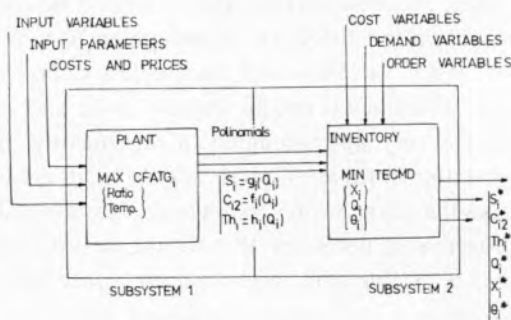


Fig. 5
System decomposition

The search for an optimum policy must be able to deal with relatively large numbers of variables, some of which may not be continuous and some subject to constraints. Experience shows that a direct SEARCH [8] in such circumstances can be particularly effective. Moreover, the decomposition proposed here has the advantage that it tends to minimize the computational requirements arising from the necessity of having a converged solution of the mass and energy balances for the process of each stage of the search.

While the approach has been examined in terms of the specific performance index referred to above, the procedure is not dependent on this, and alternative criteria could be used. Indeed, it can be valuable to look at how the optimal policy is affected by the performance index, since this is another aspect of parametric sensitivity.

Essentially, the procedure is heuristic and will not guarantee global maximum or minimum value for the «optimum». However, it is important to bear in

mind the uncertainty of much of the information on which conclusions must be reached, and the consequences this can have on the recommended policy. Thus, it could be that at a certain level of energy costs a different process would be used. A search for the global solution in such circumstances is not really feasible. It is better to adopt a deliberate policy of restricting the degrees of freedom by taking arbitrary decisions, as suggested here, in the expectation that, with experience, further improvements can be made.

ACKNOWLEDGMENT

The authors wish to thank the Calouste Gulbenkian Foundation for the support it provided to enable Mr. A. Novais to participate in the present work.

NOMENCLATURE

C_{i1}	— start-up/shut-down costs, £/run.
C_{i2}	— manufacturing cost, £/ton.
C_t	— cash flow after tax and grant in year t .
D_i	— constant yearly demand, tons/year
f	— constant annual inflation rate
i	— subscript indicating process, $i \equiv \text{NT, NB, NC}$
i_d	— annual discount rate
I	— discounted cash flow return
L_i	— demand over time interval T , tons.
n	— number of intervals of time T during the year
N	— lifetime of project/interval over which PV is being evaluated, years
P_i	— stock holding cost
PV	— present value, £
q_i	— amount of product per run, tons.
Q_i	— production rate, tons/day
Q_{i0}	— initial production rate, tons/day
R_i	— rate of withdrawal from stock, tons/day
S_i	— sales per unit of product, £/ton.
t	— year for calculation of cash flow (1, ... N)

- t_i — minimum time associated with each run for start-up/shut-down, days
 T — interval of time over which production strategy is being assessed
 TEC — total expected cost, £/year
 TECMD — modified TEC, £/year
 x_i — number of runs in time T
 θ_i — interval of time for continuous operation of the plant, days
 Θ — time variable
 Θ_i — interval of time for continuous withdrawal of product from stock, days
 (*) — optimum value

- [4] SASIENI, M., YASPAN, A. and FRIEDMAN, L., «Operations Research: Methods and Problems», John Wiley, New York, 1959.
 [5] CHURCHMAN, C. W., Ackoff, R. F. and Arnoff, E. L., «Introduction to Operations Research», John Wiley, New York, 1957.
 [6] HOLLAND, F. A., WATSON, F. A. and WILKINSON, J. K., *Chem. Eng.*, Oct. 29, 115 (1973).
 [7] HOLLAND, F. A., WATSON, F. A. and WILKINSON, J. K., *Chem. Eng.*, Oct. 28, 107 (1974).
 [8] SIDDAL, J. N., «Optisep, Designer' Optimization Subroutines», McMaster University, Hamilton (Ontário), 1970.

REFERENCES

- [1] ALLEN, D. H., «A Guide to the Economic Evaluation of Projects», The Institution of Chemical Engineering, London, 1972.
 [2] FLOWER, J. R. and WHITEHEAD, B. D., *Chem. Engr.*, May, 271 (1973).
 [3] TWADDLE, W. W. and MALLOY, J. B., *Chem. Eng. Progr.*, 62, 90 (1966).

RESUMO

No presente trabalho faz-se uma análise de um problema de optimização. Trata-se de uma fábrica em que se podem produzir alternativamente cada um de três nitroderivados. O programa de produção vai ser condicionado pela natureza da procura no mercado. Apresenta-se um método de decomposição do sistema global em dois subsistemas, sendo cada um deles sujeito a um critério de optimização distinto. Sugere-se a utilização de ensaios de sensibilidade na definição de variáveis e parâmetros onde informação mais exacta possa ser necessária.

AQUILES C. GOMES

M. FÁTIMA FARELO

Centro de Processos Químicos das Universidades de Lisboa
Instituto Superior Técnico
1096 Lisboa Codex — Portugal



SEPARAÇÃO DO 1,8-CÍNEOL DO ÓLEO DE EUCALIPTO POR CRISTALIZAÇÃO CONTÍNUA EM CÔLUNA

A Cristalização Contínua em Coluna (CCC) de óleos essenciais para a produção de compostos puros é investigada experimentalmente para o caso concreto da separação do 1,8-cineol do óleo de Eucalyptus Globulus.

Depois de referência às características e especificações do óleo de eucalipto e do eucaliptol, apresenta-se a CCC e os equipamentos-piloto utilizados.

Os ensaios descritos são interpretados graças às determinações analíticas sobre amostras recolhidas em operação a refluxo infinito e finito. Conclui-se a viabilidade técnica da separação do 1,8-cineol como produto a 99 % e, em termos mais gerais, a aplicabilidade da CCC a separações de óleos essenciais.

1 — O ÓLEO DE EUCALIPTO

O principal componente do óleo de eucalipto é o 1,8-cineol, comercializado sob a designação de eucaliptol e empregue na composição de produtos farmacêuticos e cosméticos.

O processo tradicional de processamento do óleo de eucalipto envolve destilação e cristalização descontínua. Neste trabalho estuda-se a possibilidade de produzir eucaliptol por Cristalização Contínua em Coluna (CCC). Esta investigação incluiu, além do trabalho aqui apresentado, o estudo aprofundado do equilíbrio sólido-líquido para os sistemas envolvidos, e a análise da possível aplicação industrial dos resultados obtidos [12].

1.1 — TIPOS

O óleo de eucalipto é um óleo essencial de variados tipos e com numerosas utilizações.

Como expectorante e desinfectante do nariz e garganta é usado em produtos antigripais e desobstruidores das vias respiratórias; como anti-séptico é incorporado em produtos de higiene pessoal; estas utilizações exigem óleo contendo como princípio activo o 1,8-cineol como o do *Eucalyptus Globulus* Labillardière (explorado em Portugal), ou dos *Eucalyptus Polybractea* e *Australiana* (explorados na Austrália).

Para utilização em perfumaria interessam óleos como os do *Eucalyptus Citriodora* que contém citronelal (explorado na Austrália e Brasil) ou do *Eucalyptus Nacarthuri* que contém geraniol e acetato de geraniol (explorado na Austrália e no Congo).

Há ainda outras aplicações: como agente de flutuação de minérios exige-se óleo com 1,8-cineol; a produção de timol e mentol sintéticos faz-se a partir da piperitona, principal constituinte dos óleos de *Eucalyptus Dives* e *Numerosa*; a produção de germicidas e desodorizantes baratos faz-se com óleos de elevado teor em felandreno, como o do *Eucalyptus phellandra*.

O óleo, tendo como componente principal o 1,8-cineol é, portanto, o de maior importância; como em Portugal é obtido a partir de *Eucalyptus Globulus*, será este o óleo referido em tudo o que se segue, com dispensa de menção explícita.

1.2 — O ÓLEO BRUTO

O óleo de eucalipto bruto é um líquido muito corado, amarelo, verde ou acastanhado, de cheiro forte e aromático. É obtido a partir de folhas de certas variedades de eucaliptos por uma extracção com água em ebulição e pelo vapor de água, cuja presença permite a realização simultânea de uma destilação por arrasto de vapor. Separa-se assim o óleo dos resíduos de extracção e pode-se conseguir um fraccionamento rudimentar.

Esta extracção faz-se com rendimentos muito variáveis dependentes sobretudo da matéria-prima: depende um pouco da idade da árvore e das folhas, bastante da época do ano da sua colheita e, fundamentalmente, da espécie de eucalipto. Assim para a variedade *Eucalyptus Globulus* Labillardière, a mais difundida, só esporadicamente se atinge em Portugal um rendimento de 1,2 % em massa, em relação à carga de folhas, sendo os valores habituais de 0,8 e 1,0 % [1]. Esta operação pode ser realizada em unidades móveis ou fixas, sendo o arrastamento feito por vapor «húmido» ou por vapor «seco»; a operação, habitualmente descontínua, torna-se contínua (carga e descarga contínua de folhas) em unidades mais recentes [2].

As propriedades farmacológicas deste óleo, reconhecidas ainda no séc. XVIII, levaram à sua exploração comercial na Austrália a partir de meados do séc. XIX; até à II Guerra Mundial teve a Austrália o quase monopólio desta indústria — a difusão dos eucaliptos na América do Sul e Central e Península Ibérica fez-se numa altura em que a indústria australiana estava já desenvolvida, explorando espécies de rendimento mais elevado que a *Globulus*, difundida através do Mundo. As dificuldades de transporte originadas por aquela guerra, depois de se estender ao Pacífico, incentivaram a extracção do óleo em países em que havia plantações de eucaliptos. Também nesta altura foram feitas tentativas para obtenção por síntese do 1,8-cineol [3, 4]; a realização industrial não se revelou viável dada a dificuldade de separação do isómero 1,4-cineol, sem acção farmacológica, e de que não se consegue impedir a formação.

Terminada a II Guerra Mundial, e com o regresso da Austrália ao mercado mundial (exportação de cerca de 750 toneladas em 1947) muitos produtores abandonaram a exportação, praticamente só se

mantendo a Espanha. Em Portugal a indústria, que surgira também durante aquele período, quase desapareceu nos anos posteriores. No entanto, as dificuldades surgidas na Austrália a partir dos meados da década de 50 para a exploração desta indústria, em que pesa significativamente a mão-de-obra, permitiram um ressurgimento que se traduz em exportações crescentes deste produto e seus derivados: nos últimos anos a exportação portuguesa tem sido de várias centenas de toneladas anuais.

1.3 — COMPOSIÇÃO DO ÓLEO BRUTO

O 1,8-cineol foi identificado no óleo *Globulus* como o seu principal componente, no fim do séc. XIX; neste óleo foram posteriormente identificadas várias dezenas de compostos, alguns em teores muito baixos; agrupando estes compostos por volatilidades, temos:

- aldeido butírico, isovalérico (único em teor significativo) e capróico; álcoois etílico e isoamílico;
- terpenos de ponto de ebulição próximo do 1,8-cineol: α -pineno (teor elevado), d-limoneno (teor significativo), β -pineno, canfeno...;
- 1,8-cineol;
- l-pinocarveol (teor significativo) e l-pino-carvona;
- compostos de ponto de ebulição elevado: d-mirtenal, aromandreno, d-mirtenol, i-terpineol, carvona, d-verbenona, etc.

Não está estabelecida com rigor a composição quantitativa média do óleo português; para este trabalho foi tomada como:

- isovaleral (2 %); outros compostos muito voláteis (2 %);
- α -pineno (15 %), d-limoneno (4 %), outros terpenos (1 %);
- 1,8-cineol (65 %);
- compostos pouco voláteis (5 %).

Comercialmente, o óleo de eucalipto bruto não é caracterizado pela sua composição, mas pelo teor em 1,8-cineol e pelas propriedades físicas: densidade, índice de refração, desvio polarimétrico, solubilidade em álcool etílico, etc. [5].

1.4 — O ÓLEO RECTIFICADO

O óleo bruto de forte coloração, contendo compostos de cheiro desagradável ou efeito nocivo e de baixo teor em 1,8-cineol, é habitualmente submetido a uma ou várias operações de separação, que conduzem ao aumento do teor em cineol e eliminação de vários compostos.

A primeira operação é usualmente uma rectificação por destilação, feita por lotes e sob vácuo, que permite obter os chamados óleos «brancos» (incolores) de que foram eliminados todos os compostos muito mais ou muito menos voláteis que o 1,8-cineol e a que estão associados cheiros irritantes para os primeiros e bastante fixos para os segundos. Estes óleos rectificadas são comercializados em vários tipos, definidos por uma gama de concentrações de 1,8-cineol; os mais comuns são os 70/75 e 80/85, sendo também transaccionados os 75/80 e os 85/90. Para cada tipo é estabelecido, em normas adequadas [6], para além dos teores em cineol e das características organolépticas, a gama de certas características físicas a que deve satisfazer: densidade, índice de refração, solubilidade em álcool a 70 %, ponto de congelação, desvio polarimétrico; tenta-se normalizar a sua avaliação por cromatografia gás-líquido. Como na rectificação se eliminam certas fracções do óleo bruto, o teor médio em cineol dos óleos rectificadas produzidos é superior em pelo menos 10 % ao do óleo bruto, que serve de matéria-prima; portanto os óleos com teores de 70 a 80 % em cineol ou são obtidos de óleos brutos muito pobres, ou resultam do loteamento de fracções obtidas em várias operações de rectificação.

Os óleos brancos são os preferidos pelo comércio internacional, já que a rectificação e o loteamento permitem obter produtos de características constantes e normalizadas, o que possibilita melhor controle, reduz as possibilidades de fraude, e facilita o comércio e a utilização. Estes óleos, utilizados directamente em certos produtos farmacêuticos, eram por isso incluídos nalgumas farmacopeias [7, 8].

Os óleos mais ricos em cineol servem de matéria-prima para a obtenção do eucaliptol, que é o produto de maior valor específico e de consumo mais estável no mercado mundial; para esta aplicação é preferível recorrer directamente às fracções obtidas na rectificação, antes do loteamento.

1.5 — O EUCALIPTOL

O eucaliptol, sobretudo utilizado em preparações farmacêuticas, é especificado em farmacopeias [7, 8] ou formulários farmacêuticos [9, 10] que, não fixam geralmente o teor mínimo em 1,8-cineol, mas exigem certas características físicas (desvio polarimétrico, ponto de congelação ou de fusão). Processos de produção distintos podem originar produtos com características diferenciadas para um mesmo teor de 1,8-cineol, por serem diferentes as respectivas impurezas.

Para um produto «típico», em que cada característica exigida impõe um certo teor mínimo em cineol, surgem três tipos de eucaliptol, com teores mínimos em cineol de 95, 98 e 99 %. O primeiro só surge na farmacopeia portuguesa e corresponde a uma especificação bastante antiga. O tipo 98 % é o mais importante; a sua melhor especificação é a da farmacopeia suíça, embora seja frequentemente designado como NF (U. S. National Formulary). O 99 %, menos importante no comércio mundial por ser apenas exigido em França, é referido por vezes como «Codex» (designação abreviada da farmacopeia francesa).

Neste trabalho supôs-se que havia a cumprir apenas uma especificação de teor em 1,8-cineol, melhor que o eucaliptol NF e satisfazendo plenamente às actuais exigências do comércio internacional; por corresponder aproximadamente ao tipo «Codex» poderia satisfazer uma especificação que se pudesse generalizar futuramente.

2 — EQUIPAMENTO PILOTO

2.1 — A CCC

A cristalização continua em coluna (CCC) é uma operação de separação ou purificação que aproveita a transição sólido-líquido. Realiza-se alimentando a uma coluna a solução que se pretende separar ou o produto que se pretende purificar.

Num dos extremos da coluna (habitualmente o superior, nalguns casos numa peça exterior) origina-se, por arrefecimento, a formação de cristais que são transportados por qualquer meio adequado — parafuso, hélice, êmbolo ou pressão pulsante —

até ao outro extremo. Neste provoca-se a fusão total dos cristais, obtendo-se assim uma corrente líquida que passa a circular no interior da coluna, em contracorrente com os cristais. Fazendo uma alimentação contínua, retira-se, continuamente num dos extremos, parte da corrente que sofre cristalização, e no outro extremo parte da corrente que resulta da fusão dos cristais.

Entre várias técnicas de CCC, ensaiou-se a Schildknecht. Na coluna Schildknecht [13], para processamento de cristais mais densos que o líquido, o cristizador é colocado no topo da coluna (fig. 1) e aí se formam os cristais que a gravidade e o movimento de rotação do hélice fazem descer em contracorrente com o líquido livre. Este é obtido no fusor, a partir dos cristais, sendo parte retirado como produto de base, e constituindo o restante o refluxo necessário para a purificação dos cristais que descem ao longo da coluna.

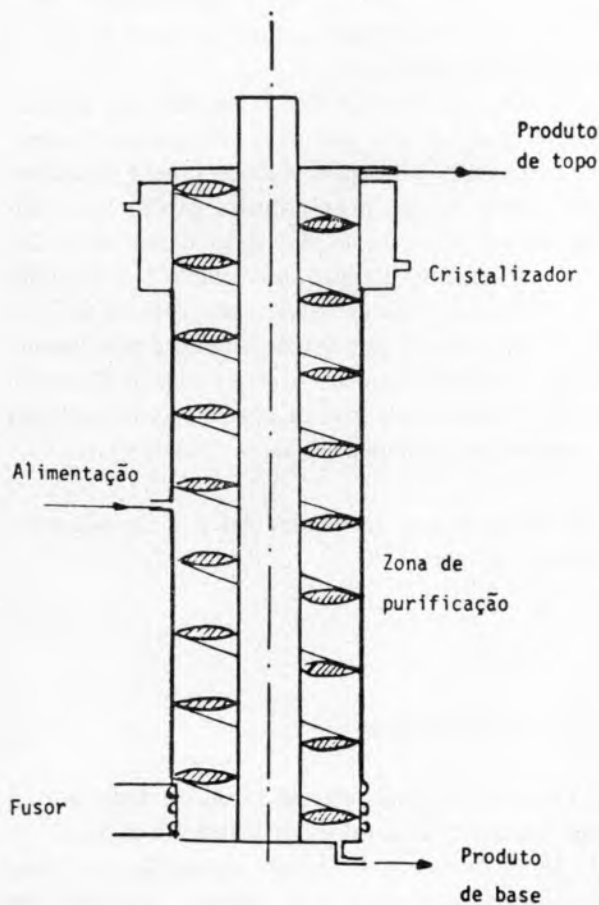


Fig. 1
Equipamento tipo Schildknecht

O líquido livre que, ao subir, atinge o cristizador congela parcialmente ao ser arrefecido; os cristais formados são arrastados para baixo pelo hélice; do líquido que resta por cristalizar, empobrecido no composto a isolar, parte significativa deve ser descarregada, constituindo o produto de topo (14).

2.2 — COLUNAS

Recorreu-se a colunas do tipo Schildknecht de 1" e 2" de diâmetro nominal dos Laboratórios da Coal Tar Research Association (designadas respectivamente por CT-1 e CT-2) e a uma coluna de 2" montada no Laboratório de Tecnologia Química do IST (designada por LT) fornecida pela firma Newton-Chambers Engineering Limited (Sheffield). As suas características básicas (fig. 2) são as seguintes:

— A coluna de cristalização é realizada pelo espaço contido entre um tubo exterior de vidro, ma-

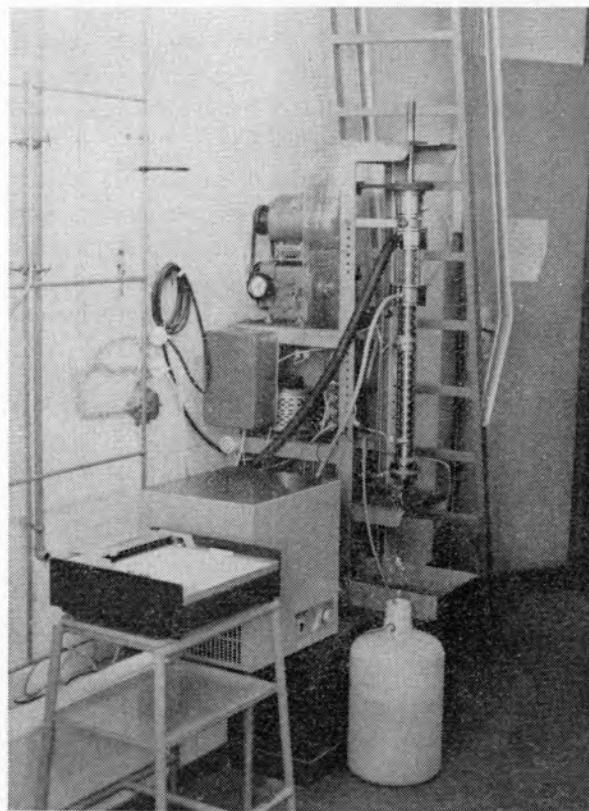


Fig. 2
Aspecto geral da coluna LT

quinado com precisão e um varão cilíndrico interior concêntrico, de aço inox. Neste espaço move-se um hélice que assegura a deslocação dos cristais.

— O hélice, livre em toda a sua extensão, é accionado pela sua extremidade superior, através de uma transmissão de correia, por motor eléctrico acoplado a um variador de velocidade; são possíveis velocidades do hélice desde 50 a 150 rpm (coluna CT), ou de 20 a 200 rpm (coluna LT). A transmissão por correia impede que a prisão do hélice, por excesso de cristais, conduza à rotura de órgãos mecânicos.

— Nas colunas CT, o hélice tem secção circular com um diâmetro praticamente igual à distância entre a parede interior do tubo de vidro e a parede exterior do tubo de inox — a folga é inferior a 1/100 de polegada; esta distância é cerca de um oitavo do diâmetro interior do tubo de vidro, o que assegura o transporte óptimo dos cristais.

Na coluna LT, o hélice tem secção quadrada; a sua largura, de 6,5 mm, é como nas colunas CT, de aproximadamente um oitavo do diâmetro interior do tubo de vidro.

— A alimentação foi feita em contínuo, a meia altura da coluna, por meio de uma bomba doseadora de pistão, no estado líquido e à temperatura ambiente (não foi ensaiado o arrefecimento da alimentação).

— A entrada da alimentação separa na coluna dois troços distintos, a zona de esgotamento e a zona de enriquecimento; estas são de alturas idênticas nas colunas CT; na coluna LT é possível, mudando a posição da entrada, fazer variar a altura relativa destas zonas.

2.3 — SECÇÕES

— A zona de esgotamento coincide, nas colunas CT, com o cristizador: o arrefecimento para formação de cristais é feito ao longo de toda a metade superior da coluna, pela circulação de um fluido arrefecedor em serpentina de borracha («calorex»), munida de um termómetro no topo. Na coluna LT, o fluido frigorífico circula entre o tubo de vidro da coluna e um outro tubo de vidro de diâmetro superior, montado no topo da coluna. O comprimento do cristizador pode ser variado

pela utilização de troços de diferentes comprimentos do tubo de maior diâmetro. Em todas as colunas esta zona acaba num «overflow», para descarga da corrente esgotada, alguns centímetros abaixo do topo do hélice.

— A zona de enriquecimento constitui a parte inferior da coluna onde é purificada a corrente de cristais e termina no fusor; nas colunas CT existe aqui um aquecimento eléctrico de emergência destinado a actuar no caso de bloqueio do hélice, na operação a temperaturas superiores à ambiente.

— O fusor é, nas colunas CT, um cone ligado ao extremo inferior do tubo de vidro, sobre o qual está montada uma resistência eléctrica com elevado número de espiras. O aquecimento é regulado pela tensão aplicada à resistência de modo a que os últimos cristais a fundir na descida o façam ao nível da última espira; impede-se assim, na medida do possível, o sobreaquecimento do líquido formado, em especial do refluxo líquido. Na coluna LT o fusor é idêntico, mas as espiras da resistência eléctrica são enroladas sobre o tubo de vidro, nos cinco centímetros inferiores.

— O produto enriquecido é retirado nas colunas CT por meio de uma válvula regulada manualmente; na coluna LT é feita pela segunda cabeça doseadora da bomba de pistão (a primeira cabeça faz a alimentação; a regulação das duas é independente).

— O isolamento térmico da coluna é assegurado por amianto e fita de asbesto nas colunas CT; na coluna LT é feita por fita de asbesto e por espuma rígida de poliuretano de baixa densidade, de muito baixa condutividade térmica, aplicada em meias-canais concêntricas, com uma espessura total de 6 cm.

As características detalhadas das colunas são resumidas na tabela 1.

2.4 — MONTAGEM

As colunas referidas exigem várias unidades para a sua operação, de acordo com o esquema da fig. 3.

O arrefecimento é feito pela circulação do fluido frigorífico promovida por unidade frigorífica autónoma; nas colunas CT o arrefecimento do fluido frigorífico pode ser feito com neve carbónica.

Tabela 1

Características das colunas utilizadas

	Coluna de 1"		Colunas de 2"	
	CT-1"	CT-2"	CT-2"	LT
Øe (tubo interior)	18 mm	36 mm	36 mm	37 mm
Øi (tubo exterior)	25 mm	50 mm	50 mm	50,4 mm
Secção do hélice	circular	circular	circular	quadrada
Passo do hélice	15 mm	20 mm	20 mm	25 mm
Altura da coluna	450 mm	930 mm	930 mm	800 mm
Posição da alimentação	meia altura	meia altura	meia altura	ajustável
Altura da zona de arrefecimento	225 mm	465 mm	465 mm	150 mm

Na coluna CT a unidade é um Hectofrig Flow Cooler, modelo CA3, com bomba de circulação, capacidade frigorífica de 110 kcal/hora a -20°C ou 220 kcal/hora a 0°C .

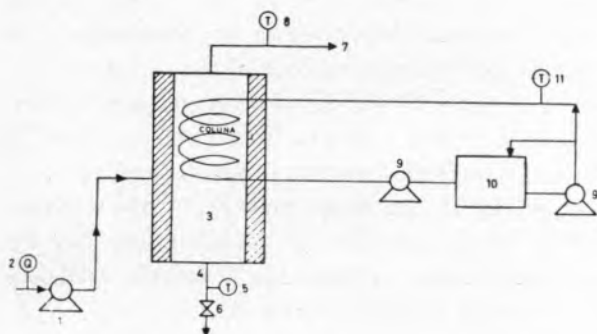


Fig. 3

Montagem experimental

- 1 — Bomba doseadora (caudal regulável 0-2 l/min.)
- 2 — Medidor de caudal
- 3 — Coluna
- 4 — Descarga
- 5 — Termómetro na descarga
- 6 — Válvula na descarga
- 7 — Descarga superior (over-flow)
- 8 — Termómetro na descarga superior
- 9 — Bomba de circulação do fluido refrigerante
- 10 — Unidade frigorífica
- 11 — Medidor de temperatura

São exigidas outras unidades acessórias: controle da tensão aplicada à resistência eléctrica do fusor; medida de temperatura nas correntes de entrada e saída do fluido arrefecedor; regulação da velocidade do hélice, etc.

3 — ENSAIOS-PILOTO

3.1 — TIPOS DE ENSAIOS

Ensaiou-se a análise prévia da obtenção do eucaliptol a partir do óleo de eucalipto rectificado; como não se pretende demonstrar a viabilidade económica do processo, não se realizaram ensaios para otimizar os caudais.

Quanto à pureza da alimentação, fizeram-se:

- ensaios de separação, em que a coluna é alimentada com óleo de eucalipto rectificado (86 % de 1,8 cineol; α -pineno e d-limoneno como impurezas principais; β -pineno, canfeno, pinocarveol como impurezas menores);
- ensaios de purificação em que a coluna é alimentada com fracções com um teor em cineol superior a 95 %.

A coluna, depois de estabilizada a refluxo infinito, permite a recolha de uma amostra que dá indicações sobre o grau de pureza máximo que se pode obter nas condições de utilização pretendida a partir da alimentação feita. Nalguns ensaios fez-se apenas esta operação a refluxo infinito; para este sistema, obteve-se estabilização ao fim de 30 minutos. Noutros ensaios prosseguiu-se a operação a refluxo finito, controlando a razão base/topo e fazendo a recolha de uma amostra, ou de amostras sucessivas das correntes enriquecida e esgotada.

3.2 — OPERAÇÃO DAS COLUNAS

Na realização de ensaios seguem-se os seguintes passos:

- ligar a instalação frigorífica, regulando o termostato para a temperatura pretendida para o fluido refrigerante à entrada do cristizador;
- encher o reservatório de alimentação da coluna e, com a saída inferior vedada, ligar a bomba de alimentação até encher a coluna (indicado pela descarga no «overflow»);
- ligar o motor de accionamento do hélice e ajustar o variador para a velocidade pretendida, confirmada por cronometragem;
- ligar a bomba de recirculação do fluido refrigerante, ajustando, graças ao «by-pass», o caudal do líquido até obter um caudal descendente adequado de cristais formados no topo da coluna;

- manter as condições de funcionamento descritas, até os primeiros cristais chegarem à base, ligando então o aquecimento eléctrico do fusor; a tensão deste aquecimento é progressivamente aumentada, de modo a impedir a acumulação de cristais na base;
- alimentar mais líquido à coluna de modo a compensar a diminuição de volume devido à cristalização;
- deixar a coluna estabilizar, a refluxo infinito, sem fazer alimentação nem retirar produtos da base ou do topo, durante 30 minutos, pelo menos; manter durante este período constante o nível de cristais na base — sendo preferível uma pequena acumulação ao desaparecimento dos cristais;
- recolha de amostras a refluxo infinito: ligar a alimentação e recolher pequenas quantidades de produtos do topo e da base; dada a importância do volume retido na tubagem de saída do produto de base na coluna LT, desprezar as primeiras amostras retiradas e, depois de nova estabilização, recolher as fracções que são submetidas a análise; para as colunas CT é desnecessária esta segunda recolha;
- ensaio de refluxo finito: regular a bomba doseadora de alimentação para o valor pretendido do caudal de alimentação (recorrendo à curva de calibração previamente estabelecida); regular a cabeça doseadora da corrente enriquecida para o valor de R (razão base/topo) a ensaiar e arrancar a bomba doseadora (coluna LT); ajustar a válvula de descarga da corrente enriquecida para garantir a R pretendida (colunas CT); operar a coluna pelo menos durante 30 minutos; recolher amostras das correntes enriquecida e esgotada (não há limitações quanto ao volume das fracções e pode-se prolongar a operação para obter fracção enriquecida).

3.3 — ENSAIOS DE SEPARAÇÃO

Estes ensaios foram realizados nas colunas de 1" e 2" (condições experimentais nas tabelas 2 e 3). Dos 13 ensaios com a coluna CT-1, cinco foram conduzidos apenas a refluxo infinito. Nestes ensaios variaram-se a velocidade do rotor (80 a 126 rpm) e tempos de estabilização (de 30 a 65 minutos). Nos oito ensaios a refluxo finito não se recolheram fracções a refluxo

infinito e trabalhou-se sempre com a mesma velocidade do rotor (óptimo determinação nos primeiros ensaios); o tempo de estabilização a refluxo infinito foi de 30 minutos; o refluxo finito foi mantido, antes da recolha das fracções, por períodos de 15 a 60 minutos; os caudais de alimentação variaram de 46 a 522 cm³/hora e R (razão base/topo em volume) variou de 1 a 4. Os caudais volumétricos variaram assim de 31 a 261 cm³/hora na base, e de 15 a 261 cm³/hora no topo. Em todos estes ensaios a temperatura do refrigerante à entrada da coluna foi de aproximadamente — 25 °C.

Com a coluna CT-2 realizaram-se apenas três ensaios, a refluxo finito (tabela 3), em que se variou essencialmente R de 1 a 3. Com um caudal de alimentação de 504 a 603 cm³/hora, os caudais volumétricos foram na base de 313 a 400 cm³/hora e no topo de 128 a 290 cm³/hora (bastante mais baixos que os possíveis em tal coluna). Nestes ensaios a temperatura do refrigerante à entrada da coluna foi inferior à conseguida para a coluna CT-1; a velocidade do rotor, de 72 rpm, garante uma velocidade linear média de arrastamento de cristais igual à obtida na coluna de 1" a 100 rpm.

Com a coluna LT realizaram-se sete ensaios válidos, quatro a refluxo infinito e três a refluxo finito; o teor em cineol da alimentação variou de 80 a 90 %. No ensaio 23, que durou mais de 11 horas, acompanhou-se a qualidade do produto, em face de actuações sobre a coluna para manter condições de operação eficiente (tabela 4).

3.4 — ENSAIOS DE PURIFICAÇÃO

Realizados na coluna CT-1 (tabela 2), alimentada com o produto obtido anteriormente na base da mesma coluna (ensaio 101) ou da coluna CT-2 (ensaios 102 e 103). Estes ensaios foram conduzidos a refluxo finito, depois de estabilização durante 30 minutos a refluxo finito; logicamente utilizaram-se caudais mais reduzidos da alimentação e valores mais elevados para R, que variou de 2 a 7; manteve-se a velocidade do hélice em 100 rpm.

4 — DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

Avaliam-se as fracções obtidas, pelo seu teor em 1,8-cineol e pelas impurezas presentes (natureza e

Tabela 2
Ensaio com a coluna CT-1

ENSAIO Tipo n.º	CONDIÇÕES DE ENSAIO			TEMPOS DE (minutos)			CAUDAIS			AMOSTRAS	
	Velocidade rotor (rpm)	Alimentação	Temperatura do refrigerante no topo da coluna (°C)	Estabilização a refluxo infinito	Operação a refluxo finito	Alimentação (cm ³ /h)	Topo (cm ³ /h)	Base (cm ³ /h)	Razão base/topo	Colhidas em refluxo	Ref.ºs
1	100	A	- 25	40	—	—	—	—	—	Infinito	B ₁ , T ₁
2	80	A	- 26	30	—	—	—	—	—	Infinito	B ₂ , T ₂
3	126	A	- 25	60	—	—	—	—	—	Infinito	B ₃ , T ₃
4	100	A	- 24	65	—	—	—	—	—	Infinito	B ₄ , T ₄
5	100	A	- 25	30	—	—	—	—	—	Infinito	B ₅ , T ₅
6	100	A	- 25	30	60	129	65	64	0,99	Finito	B ₆ , T ₆
7	100	A	- 25	30	60	150	49	101	2,06	Finito	B ₇ , T ₇
8	100	A	- 25	30	60	46	15	31	2,03	Finito	B ₈ , T ₈
9	100	A	- 25	30	120	140	28	112	4,00	Finito	B ₉ , T ₉
10	100	A	- 25	30	30	420	104	106	1,02	Finito	B ₁₀ , T ₁₀
11	100	A	- 25	30	23	522	261	261	1,00	Finito	B ₁₁ , T ₁₁
12	100	A	- 24	30	15	452	220	232	1,05	Finito	B ₁₂ , T ₁₂
13	100	A	- 25	30	60	300	148	152	1,03	Finito	B ₁₃ , T ₁₃
101	100	B9	- 25	30	56,5	82	10	72	7,20	Finito	B ₁₀₁ , T ₁₀₁
102	100	B15	- 26	30	60	189	31	158	5,09	Finito	B ₁₀₂ , T ₁₀₂
103	100	B15	- 26	30	46	174	59	116	1,97	Finito	B ₁₀₃ , T ₁₀₃

Separação

Purificação

concentração). O problema da caracterização põe-se de modo distinto para as fracções enriquecidas, para a alimentação de óleo rectificado, e para as fracções esgotadas.

4.1 — O DOSEAMENTO DO 1,8-CINEOL

A determinação do cineol pode ser feita por doseamento químico pelo o-cresol, método normalizado mas que dá erros de 1 % para teores de cineol superiores a 80 %; para amostras de teor inferior a 70 % o método só é aplicável pelo enriquecimento da fracção com quantidade conhecida de 1,8-cineol [11].

A cromatografia em fase gasosa dá resultados com erro apreciável para teores de cineol elevados e permite valores significativos para teores baixos (inferiores a 80 %); permite a detecção das impurezas presentes. A espectrofotometria IR dá indicação do teor em cineol com precisão de ± 2 %; pode dar indicações sobre as impurezas presentes. Grandezas físicas, judiciosamente escolhidas e medidas com rigor, permitem caracterizar fracções de teor em cineol (superior a 90 %).

Na caracterização das fracções enriquecidas, as grandezas físicas revelaram-se muito úteis, em especial o ponto de congelação (teor total de impurezas) e o desvio polarimétrico (teor em d-limoneno, pois o α -pineno presente é *dl*-). Determinaram-se ainda o índice de refração e a densidade (interpretação difícil para teores de 1,8-cineol não muito próximos de 100 %).

A relação T (temperatura de congelação em °C) vs. C (teor em 1,8-cineol % m/m) é linear para a gama 85-100 % em cineol:

$$C = 100 - 1,92 (1,5 - T)$$

e está de acordo com o diagrama de equilíbrio sólido-líquido do ternário 1,8-cineol/ α -pineno/d-limoneno [12]: para temperaturas de congelação até -5 °C as isotérmicas de congelação são praticamente arcos de circunferência com o centro no vértice do 1,8-cineol. Para temperaturas mais baixas não mantêm a mesma forma, pelo que a equação anterior só pode ser usada após correcção pelo teor em d-limoneno.

O teor em d-limoneno L (% m/m) relaciona-se

também por uma equação linear com o desvio polarimétrico D (°/dm)

$$L = 1,07 D$$

4.2 — A ALIMENTAÇÃO DOS ENSAIOS DE SEPARAÇÃO

Nos ensaios de separação usaram-se cinco alimentações diferentes:

- A — fracção cineólica, com $T = -4,5$ °C e $C = 88$ % m/m;
- B — fracção composta, com $T = -5,0$ °C e $C = 87$ % m/m;
- C — óleo rectificado comercial com $T = -9,0$ °C e $C = 80$ % m/m;
- D — óleo comercial com $T = -5,8$ °C e $C = 86$ % m/m;
- E — fracção composta com $T = -4,3$ °C e $C = 89$ % m/m.

A alimentação A, usada em muitos dos ensaios, tem as seguintes características:

- teor em 1,8-cineol, pelo o-cresol = 87,3 % m/m;
- ponto de congelação = $-4,5$ °C (a que corresponde $C = 88,5$ %);
- solubilidade em álcool a 70 % = 2,7 volumes;
- índice de refração $n_{20}^D = 1,4549$;
- desvio polarimétrico = $+2,85$ °/dm;
- massa específica a 25°C = 0,9169 kg/dm³;
- ponto de ebulição a 700 mmHg = 174 °C.

O seu cromatograma gás-líquido (fig. 4) indica a presença de pinocarveol, que não originou qualquer perturbação nos ensaios ou dificuldade de obtenção do grau de pureza visado. O espectro IR não permitiu conclusões seguras, pelo que não é aqui apresentado.

4.3 — AS FRACÇÕES ENRIQUECIDAS

Estas fracções, de teor elevado em 1,8-cineol, são facilmente caracterizadas pelas grandezas físicas, em especial pela temperatura de congelação, determinada para todas as fracções recolhidas. Determinaram-se ainda, para quase todas as fracções

Tabela 3

Ensaio com as colunas de 2"

Ensaio n.º	CONDIÇÕES DE ENSAIO				TEMPOS DE (minutos)			CAUDAIS			AMOSTRAS			Coluna Utilizada
	Velocidade rotor (rpm)	Alimentação	Temperatura do refrigerante no topo da coluna (°C)	Estabilização a refluxo infinito	Operação a refluxo finito	Alimentação (cm ³ /h)	Topo (cm ³ /h)	Base (cm ³ /h)	Razão base/topo	Colhidas em refluxo	Ref.ªs	Ref.ªs		
													Alimentação (cm ³ /h)	
14	72	A	- 33	30	46	603	290	313	1,08	Finito	B ₁₄ , T ₁₄	CT 2"		
15	72	A	- 33	30	60	603	203	400	1,97	Finito	B ₁₅ , T ₁₅	CT 2"		
16	72	A	- 40	30	61,5	504	128	376	2,94	Finito	B ₁₆ , T ₁₆	CT 2"		
17	20	A	- 32	30	60	80	45	45	0,78	Finito	B 17	LT		
18	98	B	- 30	240	-	-	-	-	-	Infinito	B 18	LT		
20	62	B	- 30	30	60	500	150	350	2,34	Finito	B 20	LT		
21	62	C	- 30	30	-	-	-	-	-	Infinito	B 21	LT		
22	62	D	- 27	240	180	920	490	430	0,87	Finito	B 22	LT		
23	74	D	- 21	600	-	-	-	-	-	Infinito	B 23	LT		
24	86	E	- 20	90	-	-	-	-	-	Infinito	B 24	LT		

Tabela 4

Ensaio 23

Tempo	Velocidade hélice (posição)	Temp. refrigerante (°C)			Aquecimento (volts)	Refluxo	Amostras da base			Comentários
		Banho	Entrada	Saída			Ref.ª	Ponto de fusão (°C)		
850	-	-	-	-	-	infinito	-	-	-	arranque
950	3,0	- 28	- 21,0	- 20,0	15	»	B 23 (1)	+ 0,6	-	demasiados cristais na base
1015	»	-	-	-	18	»	B 23 (2)	+ 0,8	-	cristais suficientes na base
1030	»	- 29	- 20,8	- 19,6	18	»	B 23 (3)	+ 1,1	-	»
1045	»	»	»	»	20	»	-	-	-	»
1100	»	»	»	»	»	»	B 23 (4)	+ 1,2	-	demasiados cristais na base
1220	»	»	- 20,5	- 19,3	18	»	B 23 (5)	+ 1,0	-	cristais suficientes na base
1305	3 1/4	- 28	- 20,0	- 19,4	18	»	B 23 (7)	+ 1,0	-	cristais a fundir demasiado depressa
1530	»	- 29	- 19,9	- 19,2	17	»	B 23 (8)	+ 1,2	-	cristais suficientes na base
1930	»	- 27	- 19,1	- 18,2	15	»	B 23 (10)	+ 1,2	-	»
2000	-	-	-	-	-	»	-	-	-	paragem

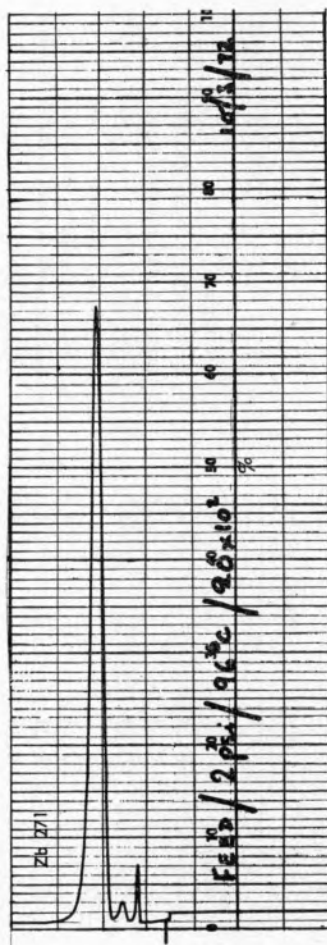


Fig. 4
Cromatograma da alimentação A

da 1.^a série de ensaios, realizada com as colunas CT, o desvio polarimétrico, a massa específica (para algumas a duas temperaturas) e a solubilidade no álcool a 70 %. Para algumas fracções seleccionadas foram realizados cromatogramas, espectros IR e a determinação do cineol pelo o-cresol (tabela 5). Para as fracções da 2.^a série de ensaios com a coluna LT, determinou-se apenas a temperatura de congelação (tabela 6). Confirmou-se, pelo o-cresol, o teor de cineol da amostra B18: 99,8 %.

A interpretação dos valores sobre as amostras da 1.^a série levanta algumas dificuldades: a determinação pelo o-cresol do teor em 1,8-cineol de algumas amostras nem sempre confirma os valores previstos a partir dos pontos de congelação e das outras grandezas físicas. Obtém-se confirmação, dentro dos erros experimentais de determinação do teor em cineol, para as seguintes fracções:

— B4: o teor determinado de 98,7 % (m/m) confirma o que o ponto de congelação indica (99,7 %) e que a solubilidade em álcool sugere também; o desvio polarimétrico é relativamente elevado para estas fracções, mas o teor em d-limoneno que indica, de 0,2 %, é inferior ao teor de impurezas; o cromatograma (fig. 5) confirma estes valores; o índice de refração, nesta como noutras amostras, não tem interesse por variar muito pouco.

— B10: determina-se um teor de 99,3 % pelo o-cresol; o ponto de congelação indica um teor de 99,8 %; o cromatograma confirma a elevada pureza da

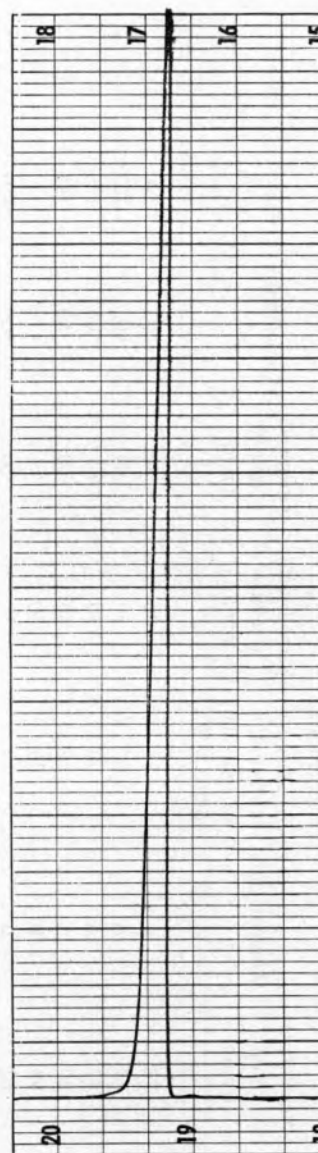


Fig. 5
Cromatograma da fracção B4

Tabela 5
Características das fracções enriquecidas (ensaios CT)

Fracção	Temperatura de congelação (°C)	Desvio polarimétrico (°/dm)	Massa específica (g/dm ³)	Solubilidade no álcool a 70 % (volumes)	Outras determinações
B1	+ 1,37	+ 0,05	913,7 (20 °C)/923,8 (15 °C)	2,1	—
B2	+ 1,27	+ 0,07	914,7 (28 °C)/924,8 (15 °C)	2,2	0, n
B3	+ 1,36	+ 0,04	916,5 (28 °C)/926,6 (15 °C)	2,2	—
B4	+ 1,37	+ 0,17	917,5 (31 °C)/930,0 (15 °C)	1,8	0, CGL, IR, n
B5	+ 1,15	—	—	—	—
B6	+ 1,32	+ 0,04	910,0 (28 °C)	2,6	—
B7	+ 1,22	+ 0,12	913,9 (27 °C)	2,7	—
B8	+ 1,1	+ 0,01	917,1 (27 °C)	2,1	—
B9	+ 1,1	0,00	918,8 (30 °C)	1,8	0, CGL, n
B10	+ 1,41	- 0,05	919,9 (27 °C)	2,0	0, CGL, n
B11	+ 1,1	—	—	—	—
B12	+ 1,2	+ 0,12	920,2 (25 °C)	2,1	—
B13	+ 1,37	+ 0,03	914,8 (25 °C)	2,3	—
B14	+ 1,46	+ 0,03	920,4 (27 °C)	1,8	0, CGL, n
B15	+ 1,37	0,00	919,2 (30 °C)/927,6 (15 °C)	1,8	0, CGL, n
B101	+ 1,44	+ 0,03	917,8 (27 °C)	2,0	0, CGL, n
B102	+ 1,48	- 0,07	915,2 (27 °C)	1,8	0, CGL, n
B103	+ 1,38	- 0,05	918,6 (27 °C)	2,3	—

(0 — teor em cineol pelo o — cresol: CGL — cromatograma; IR — espectro IR; n — índice de refração)

fracção — não há nenhum indício de impureza a não ser em ligeira assimetria do pico do cineol;
— B14: teor de 99,7 % pelo o-cresol e 99,9 % pelo ponto de congelação, que o cromatograma confirma (ligeiro pico de α -pineno);
— B101: teor, por doseamento químico, de 99,3 %; no cromatograma aparece um pequeno pico de α -pineno.

Surgem diferenças nítidas para as seguintes fracções:

— B2: o doseamento químico dá o teor em cineol de 95,1 % muito inferior ao valor sugerido pela temperatura de congelação: a solubilidade em álcool confirma que se trata de fracção com certa impurificação;

— B9, B15 e B102: o doseamento químico dá valores em desacordo com os valores das grandezas físicas e os cromatogramas.

4.4 — AS FRACÇÕES ESGOTADAS

Trata-se de fracções em que é fácil e rigoroso o doseamento químico do cineol pelo o-cresol e de

Tabela 6
Temperaturas de congelação das fracções enriquecidas (ensaios LT)

Fracção	Temperatura de congelação (°C)	Correspondente teor em cineol (% m/m)
B17	- 0,2	96,8
B18	+ 1,45	99,9
B20	+ 0,8	98,7
B21	+ 0,8	98,7
B22 (2)	+ 1,0	99,0
B22 (3)	+ 0,6	98,3
B22 (4)	+ 0,9	98,9
B22 (5)	+ 0,8	98,7
B22 (6)	+ 0,6	98,3
B22 (7)	+ 0,9	98,9
B22 (8)	+ 0,6	98,3
B23 (1)	+ 0,6	98,3
B23 (2)	+ 0,8	98,7
B23 (3)	+ 1,1	99,2
B23 (4)	+ 1,18	99,4
B23 (5)	+ 1,0	99,0
B23 (6)	+ 1,1	99,2
B23 (7)	+ 1,0	99,0
B23 (8)	+ 1,15	99,3
B23 (9)	+ 1,0	99,0
B23 (10)	+ 1,15	99,3
B24 (1)	+ 1,15	99,3
B24 (2)	+ 1,22	99,5

que variam, de modo significativo, o desvio polarimétrico e o índice de refração (tabela 7). O espectro IR, realizado apenas para uma fracção, revelou-se de difícil interpretação. O cromatograma da fracção T4 (fig. 6) revela a presença de α -pineno em teor elevado, de d-limoneno e p-cimeno em teores médios, teores muito baixos de β -pineno, p-cimeno, canfeno, etc. Os teores indicados pela cromatografia para o α -pineno e d-limoneno acompanham o teor total em impurezas e o desvio polarimétrico das fracções.

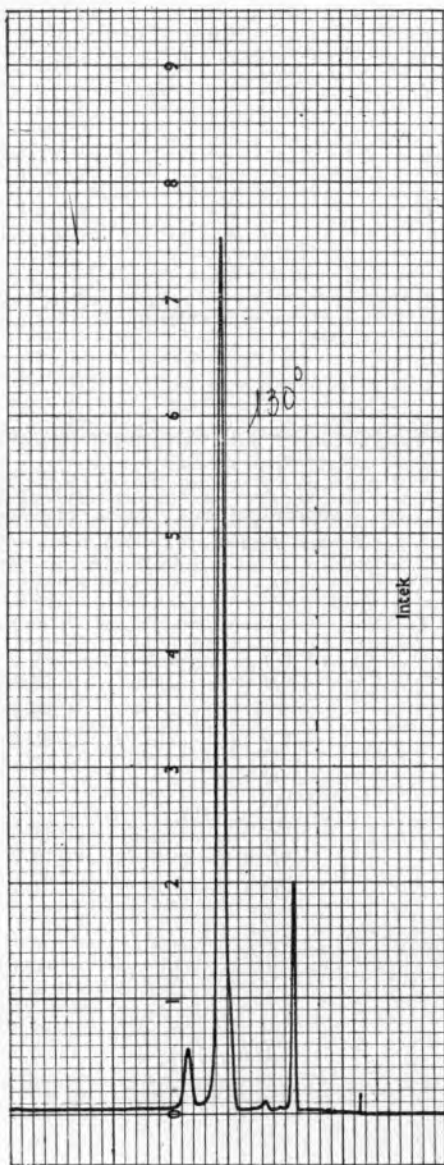


Fig. 6
Cromatograma da fracção T4

5 — INTERPRETAÇÃO E CONCLUSÕES

5.1 — A QUALIDADE DAS FRACÇÕES ENRIQUECIDAS

De um modo geral é fácil obter a qualidade pretendida, tanto na coluna de 1" como nas de 2" a refluxo infinito ou finito.

Na operação da coluna CT-1 operada a refluxo infinito, não se consegue a qualidade pretendida para a fracção B2, obtida com um tempo de estabilização de apenas 30 minutos e com uma velocidade do rotor de 80 rpm. Levanta-se, assim, o problema do tempo de estabilização, que se verificou no ensaio 23 dever ser de, pelo menos, uma hora. A velocidade do rotor não é crítica, na gama experimentada nestes ensaios. Nos ensaios a refluxo finito com a mesma coluna — e excluindo a fracção B9, pelas dificuldades apontadas na interpretação dos resultados analíticos — apesar de uma estabilização a refluxo infinito de 30 minutos, possivelmente insuficiente, obtém-se a qualidade visada, apesar das variações de caudal (no ensaio 10, triplo do dos ensaios 6 e 7) e de R (no ensaio 7, dupla da dos ensaios 6 e 10).

Os ensaios de purificação, realizados na coluna de 1", revelam ser esta operação de interesse tecnológico reduzido e interesse económico nulo porque é pequena a melhoria de qualidade que se consegue pela segunda passagem na coluna e porque as características dos produtos que é possível obter numa única passagem, em condições operatórias adequadas, excede a qualidade visada, já além das exigidas ao produto comercial. A interpretação destes ensaios exigiria a utilização de outros critérios de qualidade que conduzissem à avaliação do teor de impurezas no produto obtido (em ppm).

Os ensaios de separação realizados na coluna CT-2 a refluxo finito permitiram a obtenção de produtos de base de qualidade muito elevada, em larga medida independente, na gama experimentada, das condições de operação (razão base/topo, caudal, velocidade do rotor, temperatura no cristizador); nos ensaios realizados na coluna LT, a refluxo finito e infinito, experimentou-se uma gama mais larga e delineou-se com maior precisão o «campo» de operação possível: a velocidade do rotor deve ser de 60 a 80 rpm, a razão base/topo depende da qualidade de alimentação, o caudal não influencia a qualidade até ao limite ensaiado (1,6 kg/hora no ensaio 22).

Tabela 7

Características das fracções esgotadas

Fracção	Teor em cineol (% m/m)	Desvio polarimétrico (°/dm)	Índice de refração (n_D^{30})	Solubilidade em álcool a 70 % (vol.)	Outras determinações
T1	59,5	+ 10,30	1,45 80	> 10	—
T2	65,5	+ 7,90	75	> 10	—
T3	66,5	+ 8,08	75	> 10	—
T4	68,3	+ 8,06	75	> 10	CGL, IR
T6	73,8	+ 6,30	64	9,6	CGL
T7	70,5	+ 7,30	74	> 10	—
T8	58,2	+ 9,84	84	> 10	—
T9	60,2	+ 10,0	79	> 10	CGL
T10	71,9	+ 6,76	62	—	—
T12	—	+ 6,20	62	—	—
T13	—	+ 7,30	69	—	—
T14	61,2	+ 9,82	82	—	CGL
T15	—	+ 9,88	85	—	—
T16	—	+ 9,49	85	—	—
T101	88,8	+ 1,75	27	7,8	—
T102	93,3	+ 0,58	61	6,7	P. Cong. = -3,0 °C

5.2 — AS FRACÇÕES ESGOTADAS E O RENDIMENTO DA OPERAÇÃO

O teor em cineol das fracções esgotadas que estabelece o rendimento do processo, condicionante da sua realização industrial, depende da temperatura atingida no cristizador. Esta temperatura, em

condições normais de funcionamento, será igual à temperatura de congelação das fracções esgotadas e depende da temperatura do fluido frigorífico circulado na camisa do cristizador.

Dadas as limitações do equipamento disponível para o arrefecimento do fluido refrigerante, não foi possível ensaiar sistematicamente várias temperaturas

Tabela 8

Elementos para cálculo do rendimento

Fracção	Total (1) % m/m	Impurezas			Temperatura de congelação (°C)	Temp. do refrigerante
		d-limoneno		α -pineno (2)		
		°/dm	% m/m	(% m/m)		
T1	40,5	10,3	9,6	30,9	- 20	- 25
T2	34,5	7,9	7,4	27,1	- 15	- 26
T3	33,5	8,1	7,6	25,9	- 14	- 25
T4	31,7	8,1	5,6	24,1	- 13	- 24
T6	26,2	6,3	5,9	20,3	- 12	- 25
T7	29,5	7,3	6,9	22,6	- 12	- 25
T8	41,8	9,8	9,2	32,6	- 22	- 24
T9	39,8	10,0	9,4	29,8	- 20	- 25
T10	28,1	6,8	6,3	21,8	- 12	- 25
T14	38,8	9,8	9,2	29,6	- 18	- 33
T101	11,2	1,71	1,6	9,6	- 4	- 25
F102	6,7	0,6	0,5	6,2	- 2	- 11

(1) Por diferença para 100 do teor em cineol.

(2) Considerando todas as impurezas que não são d-limoneno como α -pineno.

no cristalizador; também não foi possível medir a temperatura no interior do cristalizador. A partir dos elementos disponíveis para as fracções de topo (tabela 8) verifica-se que a diferença entre a temperatura do refrigerante e a temperatura de congelação varia de 5 a 21 °C, sendo em média de 12-13 °C. Este valor, que poderá baixar em equipamento industrial, indica a exequibilidade industrial dum processo integrado de produção de eucaliptol a partir de óleo de eucalipto bruto [12].

6 — CONCLUSÕES

— O 1-8 cineol a 99 % pode ser separado do óleo de eucalipto rectificado por CCC, em colunas de 1" e 2", tanto a refluxo infinito como finito.

— O tempo de estabilização mínimo a refluxo infinito é de 60 minutos; a velocidade óptima do rotor é de 100 rpm para a coluna de 1" e de 70 rpm para a de 2".

— É mais fácil o controle das unidades de 2" que da unidade de 1".

— Dentro dos limites de caudal ensaiado melhoraram-se as condições de operação e a pureza do produto ao elevar o caudal; não se apura qualquer influência da razão base/topo sobre a pureza.

— A temperatura no cristalizador acompanha a temperatura do fluido refrigerante, com uma diferença de cerca de 12 °C, excepto com alimentação muito rica.

— O ponto de congelação dá uma indicação válida sobre o teor de cineol para a corrente enriquecida; para a corrente esgotada indicação idêntica é dada pelo desvio polarimétrico.

— A determinação do cineol pelo o-cresol e a cromatografia em fase gasosa dão indicações úteis sobre os ensaios; a espectrofotometria IR e outras propriedades físicas têm interesse reduzido.

REFERÊNCIAS

- [1] GUENTHER, E., «The Essential Oils», vol. IV, Van Nostrand Company, Princeton, 1950.
- [2] BECKER, GmbH, Catálogos, 1970.
- [3] SHEFFIELD, D. — U. S. Patent 2353319 (1944).
- [4] JOHNSON, H. — U. S. Patent 2459432 (1949).
- [5] Comissão Técnica Portuguesa de Normalização de Óleos Essenciais — «Óleo essencial rectificado de *Eucalyptus Globulus*», Norma Portuguesa definitiva NP-171 (1966).
- [6] Comissão Técnica Portuguesa de Normalização de Óleos Essenciais — «Óleo essencial rectificado de *Eucalyptus Globulus*», Norma Portuguesa provisória P-567 (1966).
- [7] «Farmacopeia Portuguesa IV», Imprensa Nacional, Lisboa, 231, 248, (1935).
- [8] «British Pharmacopeia», The Pharmaceutical Press, London 407, 1968.
- [9] «U. S. National Formulary XII», 1965.
- [10] «British Pharmaceutical Codex», Pharmaceutical Press, London, 322-323, 1968.
- [11] Costa, A. Fernandes — «Farmacognosia», vol. I, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1964.
- [12] GOMES, A. — «Processos de Separação com recurso à CCC», Tese de doutoramento, Lisboa, 1973.
- [13] SCHILDKNECHT, H.; VETTER H. — *Angew Chem.*, **73**, 612 (1961).
- [14] ZIEF, M.; WILCOX W. (ed.) — «Fractional Solidification», Vol. I, Marcel Dekker, New York, 1967.

AGRADECIMENTOS

O trabalho apresentado envolveu numerosas colaborações, pelo que devemos o nosso agradecimento:

— à Coal Tar Research Association e ao Dr. Mc Neil, Director dos seus Laboratórios em Gomersal-Yorkshire, onde foi adquirida experiência na condução de colunas de CCC e onde foi realizada parte dos ensaios referidos;

— ao Instituto Nacional de Investigação Científica, que tornou possível a realização deste trabalho, subsidiando o Projecto de Investigação TLE/6 (agora incorporado no Centro de Processos Químicos das Universidades de Lisboa);

— ao Instituto Nacional de Investigação Industrial, que, no seu Laboratório de Química Orgânica, chefiado pela Dr.^a Silvia Frazão, assegurou a realização de grande número de determinações analíticas.

— Numerosas pessoas, ligadas à indústria dos óleos essenciais ajudaram a detectar e definir o problema concreto estudado, forneceram os produtos utilizados e discutiram os resultados obtidos e possíveis aplicações a outros óleos.

ABSTRACT

*Continuous Column Crystallization (CCC) of essential oils for the separation of purified compounds is experimentally researched through the 1,8-cineole separation from *Eucalyptus Globulus* oil.*

After referring to the characteristics and specification of eucalyptus oil and eucalyptol, the CCC pilot equipments used are described.

Those experiments are interpreted through analytical determinations on samples obtained on total and finite reflux and other different experimental conditions.

The technical viability of the 1,8-cineole separation as a 99 % pure product is concluded; in more general terms, CCC processing of essential oils is shown to be viable.



POLUIÇÃO DAS ÁGUAS

Efluentes industriais com poluentes inorgânicos

Sendo os poluentes inorgânicos industriais dificilmente auto-elimináveis há que definir medidas exigentes e firmes para manter o estado «sanitário» dos cursos de água. Após apresentação de vários exemplos, indicam-se alguns pontos basilares duma política antipolvente que, na opinião do autor, é indispensável estabelecer e faz-se um breve comentário ao princípio denominado de «poluição zero».

1 — INTRODUÇÃO

São numerosas e de diversa natureza as indústrias hodiernas cujas águas residuais contêm iões inorgânicos mais ou menos nocivos, nomeadamente catiões metálicos. A canalização para as águas interiores de tais esgotos produzirá, a prazo mais ou menos longo consoante a concentração e a qualidade dos poluentes, a deterioração das águas fluviais ou lacustres, modificando-as como «meio biológico» e frequentemente até suprimindo a vida dos peixes e inutilizando as águas para o uso como bebida das populações e para outros fins úteis.

Ao contrário de muitos poluentes orgânicos, incluindo várias bactérias, que são biodegradáveis e que, sobretudo em presença do oxigénio da água dos rios, se decompõem em produtos inócuos após certo trajecto fluvial, os poluentes metálicos são frequentemente de difícil auto-eliminação, ainda que alguns, por virtude de circunstâncias várias, o possam vir a ser por precipitação no estado de sais insolúveis.

Está neste caso, por exemplo, o chumbo que, sendo extremamente tóxico, só excepcionalmente poderá subsistir nas águas em concentração perigosa, dada a circunstância de elas conterem sempre em dissolução o ião HCO_3^- e, em equilíbrio com este, pequenas quantidades de CO_3^{2-} . Como se sabe, PbCO_3 tem muito baixo produto de solubilidade. Assim, para concentrações de CO_3^{2-} de 5 mg/l, o ião Pb^{2+} não poderá coexistir senão em teor inferior a 1 $\mu\text{g/l}$. Ora a concentração admitida geralmente como limiar da toxicidade do chumbo nas águas anda em volta de 100 $\mu\text{g/l}$.

Entre os metais «poluentes», das águas naturais através de esgotos fabris, podem indicar-se, além do chumbo, já citado: Cu, Cr (III e VI), Cd, Zn, Ni, Co, Hg, Mn, Fe.

Alguns destes elementos podem considerar-se «metais biológicos» visto a sua presença nos seres vivos ser normal e mesmo necessária ao metabolismo vital; estão neste caso Fe, Mn, Co, Cu, Zn e provavelmente Cr(III) [1]. Portanto, só acima de certa concentração a sua presença nas águas deve considerar-se tóxica. Pelo contrário, o chumbo e o mercúrio são, mesmo em baixo teor, venenos perigosos, tanto mais que variadas plantas e animais aquáticos os acumulam nos seus tecidos.

Exemplo flagrante é o do mercúrio cujo composto frequentemente causador directo de envenenamento é o metil-mercúrio, HgCH_3^- . Adiante se referirão alguns factos salientes a este respeito.

Voltando aos metais biológicos, a sua presença nas águas naturais em concentração mínima (oligoelementos) é habitual.

No Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico, em colaboração com o Instituto de Hidrologia de Lisboa, fizeram-se numerosas determinações de oligoelementos metálicos nas nossas águas mineromedicinais. Estas investigações químico-analíticas têm continuado e mesmo desenvolvido nos últimos tempos, aproveitando a colaboração do Centro de Estudos de Química, criado pela antiga Comissão de Estudos de Energia Nuclear e funcionando actualmente, com excelente instrumental, sob a direcção do Prof. Fraústo da Silva.

Exigindo, quando iniciada por Charles Lepierre e nos primeiros tempos em que foi continuada por mim, a prévia evaporação de grandes volumes das amostras, a tarefa beneficiou primeiramente do aparecimento dos métodos de separação por extracção com solventes selectivos e da permutação iónica com resinas [2].

Actualmente o método ultra-sensível e muito selectivo da espectrofotometria de absorção atómica permite reduzir ao mínimo o volume das amostras necessário a uma dosagem suficientemente rigorosa.

Os mesmos métodos são evidentemente aplicáveis à dosagem de elementos metálicos poluentes nas águas residuais da indústria e conseqüentemente nas águas dos rios, lagos e do mar.

Especialmente neste último caso, há que fazer separação prévia do grande excesso dos catiões dominantes, nomeadamente do sódio, o que pode conseguir-se pelo emprego de resinas permutadoras quelantes: Dowex-A1, 50 W-X8 ou X4, Chelex-100, Zeocarb 225, ou outras semelhantes.

Um vasto inquérito deste tipo está actualmente a ter lugar por iniciativa de entidades oficiais portuguesas adstritas à política do ambiente, de colaboração com vários laboratórios nacionais, entre eles o do Instituto Superior Técnico e o do Centro de Estudos de Química, já referidos.

Para terminar com a referência ao aspecto químico-analítico do assunto desta nota, desejo chamar a atenção para a importância fundamental que tem a preparação criteriosa das amostras colhidas

Quadro I

Limites de concentração admissíveis (mg/l)

Poluente	Em águas potáveis [3]	Para a vida	Para os	Efluentes
		dos peixes (Suécia) [4]	microrganismos dos rios (França) [5]	industriais (Japão)* [6]
Pb	0,1	0,0	0,10	0,1
As	0,2	0,1	0,05	0,05
Se	0,05	—	0,02	—
Cr	0,05	0,02	0,05	0,05
CN^-	0,01	0,01	0,05	0
F	1,5	—	1,50	—
Cu	0,05	0,02	0,1-1,0	—
Fe	0,1	—	1,00	—
Mn	0,05	—	—	—
Zn	5	0,1	—	—
Cd	—	0,0	0,02	0,1
Hg	—	0	—	0

* Estes valores terão de ser abaixados no caso de existir deficiência de O_2 ; também pressupõem ausência de efeitos sinérgicos.

para determinação de oligoelementos em soluções aquosas, dado que muitos deles têm tendência a precipitar ou a serem absorvidos pelas paredes dos recipientes, mais ou menos rapidamente, após a colheita.

Como medida geral, há que acidificar a amostra imediatamente a seguir à colheita, por adição de HCl ou de HNO_3 , até pH não superior a 2. Além disto, é necessário, em certos casos, prever outros tratamentos (adição de oxidantes ou de redutores, por exemplo).

Insiste-se na indispensabilidade dum cuidadoso exame deste aspecto, do qual depende a validade dos resultados obtidos.

2 — CONCENTRAÇÕES ADMISSÍVEIS

No Quadro I indicam-se, para alguns poluentes metálicos, os limites de concentração na água admissíveis, de acordo com algumas normas oficiais publicadas. A tendência actual é no sentido de se ser cada vez mais exigente neste capítulo.

Um outro exemplo de condições a impor aos efluentes industriais é apresentado no Quadro II e refere-se a 5 instalações industriais inglesas.

Quadro II

Poluentes	mg/l
Total de metais tóxicos	1-30
Total de metais tóxicos dissolvidos	0,5-10
CN ⁻	0,2-10
F ⁻	10
Fe	0,4-20
SO ₄ ²⁻	1200
Sólidos em suspensão	30-400
Temperatura máxima	25-43 °C
pH	5-10

Indicam-se os limiares, mínimo e máximo, impostos de acordo com a capacidade de autodepuração dos cursos de água onde desaguam os respectivos esgotos [7].

O quadro reflecte uma posição da política de defesa do ambiente aquático certamente inteligente mas que exige estudo aprofundado e vigilância constante da capacidade de autodepuração dos cursos de água e, portanto, do seu estado de poluição. Adiante se discutirá implicitamente tal aspecto.

3 — POLUIÇÃO VERIFICADA

As malfeitorias causadas pela contaminação das águas com metais tóxicos são muito imperfeitamente conhecidas e compreende-se bem a dificuldade de tal conhecimento; à parte alguns raros factos bem averiguados, a acção deletéria dos tóxicos poluentes metálicos só se torna sensível após longo tempo e a existência do fenómeno de acumulação é, não raras vezes, responsável pelos efeitos nocivos.

Regista-se na bibliografia, como exemplo flagrante, o envenenamento pelo mercúrio existente nas águas da baía de Minimata, no Japão (ilha de Kiushu), em 1953, que parece ter causado cerca de 50 mortes entre os habitantes de aldeias da zona da baía, cujos pescadores consumiam crustáceos, especialmente caranguejos pequenos, em cuja carne se encontraram teores anormalmente elevados daquele metal (até 144 p.p.m.). Nos rins das vítimas humanas desse envenenamento achou-se até 24 p.p.m. de Hg. Averiguou-se que o metal provinha dos esgotos duma grande indústria que, entre outros produtos,

fabricava aldeído acético e cloreto de vinilo, usando processo onde entrava um catalisador de base de mercúrio. Os peixes e os crustáceos da baía absorviam e acumulavam o metal sob a forma de CH₃Hg⁻. Este composto, muito tóxico, ataca no homem os filetes nervosos, o fígado, o rim, a medula óssea e os nódulos linfáticos.

Houve no Japão, cerca de onze anos depois, novo surto de intoxicação hidragírica, em Nigata, ilha principal do arquipélago de Houshu, mas presentemente legislação apropriada conseguiu eliminar de vez outros acontecimentos desse género.

Também noutros países, como a Suécia e os E.U.A., se observaram contaminações pelo mercúrio, entre as quais algumas devidas a esgotos industriais nomeadamente da parte das fábricas de cloro e alcalis usando o processo do cátodo de mercúrio.

Outro metal, cujos compostos parecem ser acumuláveis por certos moluscos, é o cobre. Se bem que menos tóxico de que o mercúrio e sendo até um dos elementos biológicos, o cobre a partir de certa concentração pode produzir envenenamento. Não temos encontrado dados concretos sobre aquele fenómeno de acumulação cuprífera, mas por vezes sabemos ele ter sido invocado.

Recordamos a hipótese posta a circular há alguns anos de que os esgotos das minas de Aljustrel iriam provocar aumento de concentração de cobre nos moluscos das ostreiras da região de Setúbal. A hipótese, que eu saiba, não foi confirmada e o estudo a que, nessa altura, eu estava a proceder sobre a acção poluente daqueles efluentes mostravam-me que ela seria altamente improvável.

No citado estudo, cujo desenvolvido relatório foi entregue à respectiva empresa e apresentado por esta às entidades oficiais competentes, figuram numerosas análises das águas residuais da mina de Algares, do rio Roxo após a confluência com o esgoto da mina e ainda da água do Sado, dum e doutro lado da confluência com o Roxo.

Em nenhuma das amostras de água do Sado se encontrou reflexo grave da poluição por esse seu afluente; assim o valor mais baixo do pH logo após a confluência era de 5,98, correspondendo ao valor 4,26 para o Roxo um pouco a jusante da junção com a ribeira de Assarias, a qual serve de canalização do esgoto da mina de Algares. O teor de Fe total foi, no mesmo ponto do Sado, de 10,7 mg/l, máximo valor observado, sendo

2,83 mg/l a concentração de Fe^{+2} , na mesma altura em que os valores correspondentes na água do Roxo eram 88,8 e 80,2 mg/l, respectivamente.

Quanto ao teor de Cu^{2+} , também na vizinhança, para jusante, da junção com o seu afluente no Sado, verifiquei nunca existir mais do que 0,5 g/l e só *muito excepcionalmente* tal valor excedia o limite de 0,05 mg/l. Portanto a hipótese duma acumulação nos tecidos dos moluscos das ostras, que se situam a algumas dezenas de quilómetros para jusante, não é sustentável, pelo menos no que respeita à inquinação pelas minas de Aljustrel. Na zona de entrada do esgoto da mina de Algaes no rio Roxo, a poluição é, por vezes, intensa mas ao longo do curso deste rio dá-se uma autodepuração, com precipitação, após oxidação, da maior parte de Fe^{2+} e ainda de Cu, As e Bi.

O esgoto em si é solução concentrada de sais de cobre e ferro, sendo ele diluído e armazenado numa barragem denominada «Água Forte». No Quadro III apresenta-se um exemplo de composição do esgoto.

O efluente é constituído pela água efectivamente tirada da mina e por águas de lixiviação das pilhas de material piritoso, que se acumulam à superfície da mina.

Para dar concretamente ideia da «riqueza» em metais da água da mina, no Quadro IV indico os resultados da análise do esgoto do piso 80 da mina de Algaes.

A utilização da água de lixiviação de pirites para solubilizar cobre e enxofre (SH^-), este oxidado a SO_4^{2-} , é o fenómeno em que assenta, como se sabe, a hidrometalurgia daquele metal.

Tal lixiviação, em parte também pela água das chuvas actuando à superfície, é afinal a responsável pela natureza poluente dos esgotos das minas de

pirite. E a acção mantém-se enquanto haja pirites por oxidar à superfície do terreno, mesmo estando parada a actividade mineira. Um exemplo curioso de tal situação, encontrei-o também em relação ao rio Roxo.

Foi-me chamada a atenção ocasionalmente para o facto de quase todos os anos se observarem, na altura das primeiras grandes chuvas, muitos peixes mortos no Roxo. No entanto estas malfeitorias produzem-se a montante da confluência com os esgotos de Aljustrel. Foi o engenheiro desta mina, Eng.º Rui Freire de Andrade, que então me contou ter existido, a uns quilómetros para SE da confluência, uma exploração mineira, no monte da Pedra Grande, que já estava abandonada há mais de cinquenta anos.

Numa visita que lá fiz, em dia chuvoso, foi fácil identificar, surdindo dum monte de pirite e de escórias existente no local, dirigindo-se para o Roxo, dois pequenos regatos, ambos com água de reacção ácida e tendo um deles as seguintes características:

pH	= 2,35
Fe^{2+}	= 335,1 mg/l
Fe	= 1011 »
Cu^{2+}	= 19,1 »
As	= 1,5 »

Dado a não existência, desde há mais de meio século, de qualquer actividade mineira nesse sítio, bem se poderá falar, com certa propriedade, em «poluição geológica»...

Julgo mesmo não ser a única zona da região onde o qualificativo teria a aplicação, dada a antiguidade da exploração mineira nessa região do Alentejo.

Quadro III

	Esgoto	Água Forte	
pH	2,45	2,15-2,85	
Fe total	4,36	1,16-14,7	
Fe^{2+}	2,06		g/l
Al^{3+}	2,92		
Cu^{2+}	0,52	Vest.-0,194	g/l
Zn^{2+}	2,96	—	
SO_4	35,0	—	

Quadro IV

Esgoto do piso 80 (mg/l) (*)	
Cu	17 516
Bi	98,7
Cd	22,1
Co	vestígios acentuados
Sb, Se, Ni, In, Ag	vestígios ténues
Mo, Sn, Gr, Ge, Pb	nulos

(*) Não foi doseado Fe.

4 — PROCESSOS DE TRATAMENTO

Como devem tratar-se as águas residuais para a eliminação dos metais tóxicos?

O princípio geral que rege a escolha destes tratamentos é o de que cada caso é um problema especial e, como tal, deve estudar-se de per si. As considerações que se seguem contemplam apenas alguns aspectos. Como elementos de consulta mais recentemente aparecidos, mencionamos os artigos de ROLF NILSSON [4], JOHN G. DEAN, FRANK L. BOSQUI e KENNETH H. LANAOUETTE [6], THEODORE W. CADURAN e ROBERT W. DELLINGER [8].

Outro princípio geral do tratamento de esgotos industriais é comum à maior parte dos casos de poluição líquida ou gasosa: até conseguir cerca de 90 % de eliminação de poluentes, o tratamento não é geralmente muito oneroso; a partir daqui, porém, o custo aumenta muito rapidamente. Felizmente o princípio não tem grande incidência em muitos casos de poluição por efluentes industriais contendo metais tóxicos.

Assim, os iões dos elementos Pb, Cu, Cr(III) e As(V) podem reduzir-se a concentrações inócuas por precipitação com Ca(OH)_2 ou $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Cd, Zn, Ni, Co e Mn precipitam bem com cal e o próprio Hg é eliminável por tratamento consecutivo com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ e Ca(OH)_2 . A substituição deste último reagente por calcário moído torna o tratamento mais barato mas a elevação de pH resultante não é de molde a provocar a precipitação de certos metais, como Ni, Mn, Co, etc.

No caso do tratamento com cal, a precipitação pode também ser impedida pela presença de certos compostos complexantes que não raramente coexistem nas águas residuais da indústria como, por exemplo, o ácido nitrilo-acético (usado em várias indústrias químicas). Estas substâncias orgânicas podem ser degradadas no decorrer do tratamento biológico clássico dos esgotos, ou por certos oxidantes, tais como Cl_2 . Só depois será eficaz o tratamento pela cal e pode tornar-se ainda mais, em relação a alguns dos metais poluentes, pela adição simultânea de Na_2CO_3 ou Na_2S , estando neste caso, por ex. Pb, Hg, Cd. Para o crómio, se existir sob a forma de Cr(VI), há primeiro que reduzi-lo (po ex. com Fe^{2+} ou SO_2) a Cr(III).

A precipitação de Mn pela elevação de pH exige

a sua prévia oxidação, conseguida geralmente por simples arejamento.

Muitas outras técnicas podem aplicar-se à eliminação dos iões metálicos nas águas mas, como tal aplicação resulta, geralmente, mais cara, só em circunstâncias especiais ela se justificará. Assim, por exemplo, a electrolise é meio seguro de eliminar Cu^{2+} , mas a operação só tem justificação económica em águas residuais com apreciável concentração do ião, por exemplo de 10 a 100 g/l. Para 1 a 20 g/l, usa-se a concentração ou a electro-extirpação; ainda se justifica um tratamento relativamente caro, como a extracção por solventes, para a zona de 0,01-1 g/l.

A permuta iónica, com recuperação do metal, permite purificar efluentes contendo até 0,2 g/l.

Como é óbvio, estes limites são simples pontos de referência pois outras circunstâncias, como a cotação do metal, facilidade da sua venda, etc., condicionam a solução a adoptar. O exemplo apresentado do cobre é característico.

Outros processos de tratamento, como a osmose inversa, filtração por carvão activado, quelação seguida de extracção por solvente, precipitação por arrastamento, etc., poderão empregar-se também em casos típicos. Assim, por exemplo, a eliminação de $^{87}\text{Sr}^{+2}$ (estrôncio radioactivo) consegue-se facilmente ou por adsorção em alumina activada ou por arrastamento, adicionando à solução Sr^{2+} e, a seguir, SO_4^{2-} e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ou simplesmente juntando os correspondentes precipitados pulverizados à água e agitando:



O próprio tratamento biológico habitual pode causar a eliminação de certos metais, como o cobre no estado de CuS , ou então oxidar outros, como Fe^{2+} ou Mn^{2+} .

Sobre a questão do mercúrio poluente e sua eliminação, vd. por ex. [9] e [10].

5 — POSSIBILIDADES DE DEFESA CONTRA A POLUIÇÃO

Para terminar esta nota, desejaria exprimir a minha opinião pessoal quanto a alguns pontos basilares duma política antipolvente a seguir em Portugal.

Refiro-me aqui somente à contaminação das águas interiores, especialmente ao caso dos rios portugueses. Em primeiro lugar, para o estabelecimento de normas antipoluentes eficazes, é indispensável o conhecimento do estado actual de «limpeza» ou, mais incisivamente, de «saúde» dos nossos cursos de água, seu regime (geralmente tão desfavorável para o fim em vista), flora, fauna, capacidade de autodepuração, etc.

Sei que, pelo menos, os Serviços Fluviais da Direcção-Geral de Hidráulica já possuem alguns desses elementos e possivelmente o mesmo se dará com outros organismos, como a Direcção-Geral dos Serviços Florestais e os mais recentemente criados com acção específica sobre aspectos da conservação do ambiente, como a Comissão Nacional do Ambiente.

No fim de contas, não se trata só de conhecer o estado «sanitário» actual dos nossos rios, mas de promover a constante actualização deste conhecimento, implantando postos de análise automática e de alarme, procedendo, noutros pontos, periodicamente a colheita de amostras para análise, etc.

Não são muitos (infelizmente) os rios portugueses com condições para abastecimento de água às populações e verdadeiramente criadores de peixe com significado alimentar ou turístico, para que seja de assustar o vulto da despesa a realizar com a fiscalização sanitária dos nossos rios, fiscalização cuja eficácia é decisiva para o bom êxito duma campanha antipoluição.

Já noutra oportunidade pus em realce a circunstância de ser geralmente mais grave, para a vida das populações e para a nossa economia, a poluição das águas interiores que a poluição atmosférica. Isto porque a autodepuração é nelas mais lenta e, tende, em certos casos, para se tornar inoperante.

Por isso, tenho a opinião, aliás já exposta numa comissão oficial de que em tempos fiz parte, de que as medidas a tomar quanto à poluição dessas águas, nomeadamente quando de origem industrial, devem ser exigentes e firmes.

Distingo dois casos:

- 1) indústrias já existentes e com acção poluente líquida averiguada;
- 2) novas indústrias a montar.

É quanto a estas que julgo dever ser radical a

atitude a tomar: não é de tolerar, daqui para o futuro, que os nossos rios, alguns dos quais já muito poluídos, venham a sê-lo ainda mais. Ora a técnica moderna fornece meios eficazes de tratamento de águas residuais de molde a que, à saída da fábrica e na direcção a qualquer curso de água, elas apresentem composição e temperatura que não possam alterar as qualidades do rio em causa. É claro que o emprego desses meios comporta despesa, que se irá reflectir no preço de custo dos produtos fabricados; mas tal espécie de encargos é mais que justificada quando, no fim de contas, o que está em causa é a saúde, a prosperidade e a própria vida das populações.

Em resumo: para novas indústrias a montar e pelo que respeita à conseqüente poluição, por efluentes líquidos, sou pela exigência do que costuma chamar-se a «poluição zero».

Quanto às indústrias existentes, julgo aplicável o sistema, já em vigor nalguns países, das taxas de poluição, cujo princípio pode enunciar-se assim: quem polui deve pagar a sua malfetoria. Note-se, no entanto, que a ideia base não é a de que se trate simplesmente duma multa. Por via de regra, as taxas assim cobradas revertem a favor de um organismo oficial técnico que as aplicará precisamente no custeio de instalações de tratamento de águas residuais.

No caso português, pareceria razoável conceder às várias instalações existentes, emissoras de esgotos poluentes, um prazo por exemplo de três anos, para resolverem os seus problemas e reduzirem a zero as suas poluições; caso não o fizessem até ao fim do prazo, passariam a pagar um imposto adicional, de valor progressivo, até verificarem ser mais económico para elas empreender as obras necessárias ao tratamento das suas águas residuais. Simultaneamente um organismo técnico, para o qual reverteria o produto desses impostos, não somente procederia ao estudo técnico das obras necessárias mas ainda teria possibilidade de prestar auxílio financeiro para a sua efectivação, quando as respectivas empresas dele carecessem.

Cabe aqui fazer comentário breve ao princípio denominado de «poluição zero». Detrás desta política que parece dever ser inflexível, está no entanto a definição legal de «água residual não poluente».

De modo geral, esta definição tomará a forma de fixação de limiares de concentração, como por exemplo os que foram apresentados no Quadro II.

Mas admite-se que, em casos especiais, se seja mais rigoroso ou mais tolerante quanto aos limites fixados ou mesmo que se reconheça simplesmente que um determinado curso de água pode, sem prejuízo económico sensível, ser considerado apenas como o escoadouro e diluidor natural de esgotos industriais. Trata-se evidentemente de casos muito raros; por exemplo, aquele a que implicitamente já aludi: o de uma mina cuja localização não depende de nós. Mas, mesmo neste caso, haverá que equacionar devidamente o problema antes de tomar uma resolução.

6 — POLUIÇÃO ORGÂNICA

Estão fora do âmbito desta nota os esgotos municipais e, até certo ponto, a contaminação com poluentes orgânicos.

Quanto aos primeiros, julga-se que é tarefa urgente o estudo e realização de estações de tratamento de todos os esgotos de agregados populacionais, estabelecendo uma lista de prioridades e um esquema da rede dessas estações, de modo a limitar ao mínimo o seu número, em benefício da capacidade de tratamento.

Quanto aos poluentes orgânicos, a questão não é essencialmente diferente daquela que tratámos e julgo que o princípio de «poluição zero» se deve manter inalterável, também quanto a elas.

Também não tive ocasião de referir os efeitos sobre a ecologia das águas interiores de compostos vários do elemento fósforo, no estado de, ou transformado por oxidação natural em fosfato. Certos insecticidas, herbicidas e detergentes, além dos fertilizantes fosfatados e azotados, estão na origem desse género de poluição. O resultado pode ser a alteração profunda da flora dos rios e especialmente a dos lagos, fenómeno designado por eutroficação. Só em parte, isto é, só em casos especiais, podem dela ser responsáveis os esgotos fabris. A modificação da flora dá-se no sentido do predomínio duma dada espécie (ou de algumas poucas espécies) sobre as outras, com reflexos fatais para a fauna habitual dos meios aquáticos não poluídos.

Finalmente, também me não ocupei da poluição do mar; o problema tem de facto grande importância e as nossas entidades oficiais competentes estão para ele alertadas e conhecem bem os seus parâmetros.

Dentro do panorama tão vasto da deterioração dos ambientes ecológicos, tratei apenas duma zona restrita, limitação imposta pela questão do tempo a que deve sujeitar-se uma simples nota apresentada aqui.

Mas não somente por isso. Escolhi também, como devia, o aspecto da poluição do ambiente em que posso ter um mínimo de autoridade, pois a minha passada vida profissional dele me aproximou frequentemente. E, depois, tenho diligenciado não o perder de vista.

Recebido. 4. Fev. 1976.

BIBLIOGRAFIA

- [1] CARVALHO, A., Com. ao IV Congresso Nacional de Bioquímica — Lourenço Marques, Out. 1972 — *Rev. Port. Quím.*, 14, 110 (1972).
- [2] CARVALHO, A., PULIDO, C. M. e ALMEIDA, M. C. M., Com. à Academia das Ciências de Lisboa, em 2/VII/1964.
- [3] KRUSE, H., Proposta de norma europeia, 1960.
- [4] NILSON, R., *Water Research*, 5, 51 (1971).
- [5] «L'Industrie du Pétrole en Europe», 57, Março, 1974.
- [6] *Environ. Sc. & Technol.*, 512, Junho 1975.
- [7] Jornadas do Centro Belga de Estudos e Documentação das Águas (1969).
- [8] CADURAUN, T. W. e DELLINGER, R. W., *Chem. Eng.*, 79 (April 15, 1974).
- [9] *Chem. Eng.*, 60, (Jan. 20, 1975)
- [10] VOSTAL, D. e FRIBERG, L., C. R. P. Press, Cleveland, Ohio, 1974.

ABSTRACT

Since inorganic industrial pollutants are difficult to self eliminate it is necessary to define strict and firme measures to keep the «sanitary» condition of water streams. After presenting a few examples, some basic points of an anti-polluting policy are stated which, in the author's opinion, are essential of being established. A brief comment is made on the «zero pollution» principle.



THE FREE ENERGY OF MIXING FOR POLYDISPERSE POLYMER SYSTEMS

C. M. ALVES RIBEIRO

Centro de Química-Física e Radioquímica
da Universidade de Lisboa
Faculdade de Ciências
Lisboa-2 — Portugal

In this short communication we present the calculation of the change in free energy, $\Delta F_{a_{ij}}$, when two polymer molecules, i and j , immersed in a solvent are brought from a remote location to a distance a_{ij} between their centers of gravity. The two molecules consist of respectively, x_i and x_j identical segments. The calculation will follow FLORY and KRIGBAUM'S method [1] whereby the free energy change is computed as a sum of elementary free energy changes

$$\delta(\Delta F_{a_{ij}}) = \delta(\Delta F_M)_{ij} - \delta(\Delta F_M)_i - \delta(\Delta F_M)_j \quad (1)$$

where $\delta(\Delta F_M)_i$, $\delta(\Delta F_M)_j$ and $\delta(\Delta F_M)_{ij}$ are the elementary free energies of mixing polymer segments and solvent molecules in elementary volumes δV_i , δV_j and δV_{ij} . δV_i and δV_j are elementary volumes of molecules i and j such that, when the molecules are brought to a distance a_{ij} , δV_i and δV_j will coincide, forming the volume δV_{ij} , i.e.,

$$\delta V_i = \delta V_j = \delta V_{ij} = \delta V \quad (2)$$

Within these elementary volumes the volume fraction of polymer, v_2 , and the number of solvent molecules, n_1 , are given by

$$\begin{aligned} v_{2i} &= \rho_i V_s & , & \delta n_{1i} = V_1^{-1} \delta V (1 - \rho_i V_s) \\ v_{2j} &= \rho_j V_s & , & \delta n_{1j} = V_1^{-1} \delta V (1 - \rho_j V_s) \\ v_{2ij} &= (\rho_i + \rho_j) V_s & , & \delta n_{1ij} = V_1^{-1} \delta V (1 - \rho_i V_s - \rho_j V_s) \end{aligned} \quad (3)$$

where V_s and V_1 are the volumes of a polymer segment and of a solvent molecule; and ρ the number of segments per unit volume.

The free energies of mixing in equation (1) can be evaluated from the expression suggested by OROFINO and FLORY [2],

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F_M}{kT} &= n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + \\ &+ n_2 \left[\chi_0 - \sum_{n \geq 1} (\chi_n / n) v_2^n \right] \end{aligned} \quad (4)$$

by truncating the series at $r = 2$ (and putting $\chi_o = \chi_1$):

$$\frac{\Delta F_M}{kT} = n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + r n_2 \chi_1 (1 - v_2) - r n_2 \frac{1}{2} \chi_2 v_2^2 \quad (5)$$

where the χ_n are constants characteristic of the polymer-solvent pair and r is the ratio of molar volumes of polymer and solvent. After the usual omission of the term $n_2 \ln v_2$ [1,3] and after neglecting terms higher than cubic in the expansion of $\ln v_1 = \ln(1 - v_2)$, substitution of equations (3) and (5) into equation (1) yields:

$$\frac{\delta(\Delta F_{ij})}{kT} = V_1^{-1} \delta V \left[2V_s^2 \rho_i \rho_j \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) + \frac{3}{2} V_s^3 \rho_i \rho_j (\rho_i + \rho_j) \left(\frac{1}{3} - \chi_2 \right) \right] \quad (6)$$

The total change in free energy is obtained by integrating over the entire volume:

$$\frac{\Delta F_{ij}}{kT} = 2V_1^{-1} V_s^2 \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \int_v \rho_i \rho_j dV + \frac{3}{2} V_1^{-1} V_s^3 \left(\frac{1}{3} - \chi_2 \right) \int_v \rho_i \rho_j (\rho_i + \rho_j) dV \quad (7)$$

In order to proceed with these integrations the form of ρ has to be known. We shall therefore assume each molecule as being a cloud of segments whose distribution around their center of gravity is treated as Gaussian [1], i.e.,

$$\rho = x(\beta^2/\pi)^{3/2} \exp \{-\beta^2 s^2\} \quad (8)$$

with

$$\beta^2 = \frac{3}{2 \langle s^2 \rangle}$$

and

$$s^2 = \left(\frac{a_{ij}}{2} \right)^2 + 2 \left(\frac{a_{ij}}{2} \right) r \cos \theta + r^2 \quad (9)$$

The first term of equation (7) with ρ given by equation (8) has already been evaluated [1]:

$$2 \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} V_1^{-1} V_s^2 \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) x_i x_j (\langle s_i^2 \rangle + \langle s_j^2 \rangle)^{-3/2} \exp \left\{ \frac{3}{2} (\langle s_i^2 \rangle + \langle s_j^2 \rangle)^{-1} a_{ij}^2 \right\} \quad (10)$$

The second term, taking into account (9), becomes

$$3\pi V_1^{-1} V_s^3 \left(\frac{1}{3} - \chi_2 \right) [F_{ij} + F_{ji}] \quad (11)$$

with

$$F_{ij} = \int_0^\infty \int_0^\pi \rho_i^2 \rho_j r^2 \sin \theta d\theta dr$$

$$F_{ij} = \frac{x_i^2 x_j}{\pi^{9/2}} (\beta_i^2 \beta_j)^3 \exp \left\{ - (2\beta_i^2 + \beta_j^2) \frac{a_{ij}^2}{4} \right\} \int_0^\infty r^2 \exp \{ - (2\beta_i^2 + \beta_j^2) r^2 \} \int_0^\pi \sin \theta d\theta dr \exp \{ - (2\beta_i^2 - \beta_j^2) a_{ij} r \cos \theta \}$$

$$F_{ij} = \frac{x_i^2 x_j}{\pi^{9/2}} (\beta_i^2 \beta_j)^3 \exp \left\{ - (2\beta_i^2 + \beta_j^2) \frac{a_{ij}^2}{4} \right\} \int_0^\infty dr r^2 \frac{2 \operatorname{sh} [- (2\beta_i^2 - \beta_j^2) a_{ij} r]}{- (2\beta_i^2 - \beta_j^2) a_{ij} r} \exp \{ - (2\beta_i^2 + \beta_j^2) r^2 \}$$

$$F_{ij} = \frac{x_i^2 x_j}{\pi^{9/2}} (\beta_i^2 \beta_j)^3 \exp \left\{ - (2\beta_i^2 + \beta_j^2) \frac{a_{ij}^2}{4} \right\} \frac{\pi^{1/2}}{2} (2\beta_i^2 + \beta_j^2)^{-3/2} \exp \left\{ \frac{1}{4} \frac{(2\beta_i^2 - \beta_j^2)^2}{2\beta_i^2 + \beta_j^2} a_{ij}^2 \right\}$$

or

$$F_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2} \right)^3 \pi^{-4} x_i^2 x_j (\langle s_i^2 \rangle^2 + 2 \langle s_i^2 \rangle \langle s_j^2 \rangle)^{-3/2} \exp \left\{ - \frac{3a_{ij}^2}{\langle s_i^2 \rangle + 2 \langle s_j^2 \rangle} \right\} \quad (12)$$

Introducing this result in (11) and combining with (10) the final expression is obtained:

$$\frac{\Delta F_{a_{ij}}}{kT} = x_1 \exp(-f_{1a_{ij}^2}) + x_{21} \exp(-f_{21a_{ij}^2}) + x_{22} \exp(-f_{22a_{ij}^2}) \quad (13)$$

where

$$x_1 = 2 \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{V_s^2}{V_1} \frac{\chi_i \chi_j}{(\langle s_i^2 \rangle + \langle s_j^2 \rangle)^{3/2}} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right),$$

$$f_1 = \frac{3}{2} \frac{1}{\langle s_i^2 \rangle + \langle s_j^2 \rangle}$$

$$x_{21} = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^3 \frac{V_s^3}{V_1} \frac{x_i^2 x_j}{(\langle s_i^2 \rangle^2 + 2\langle s_i^2 \rangle \langle s_j^2 \rangle)^{3/2}} \left(\frac{1}{3} - \chi_2 \right),$$

$$f_{21} = \frac{3}{\langle s_i^2 \rangle + 2\langle s_j^2 \rangle}$$

$$x_{22} = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^3 \frac{V_s^3}{V_1} \frac{x_i x_j^2}{(\langle s_j^2 \rangle^2 + 2\langle s_i^2 \rangle \langle s_j^2 \rangle)^{3/2}} \left(\frac{1}{3} - \chi_2 \right),$$

$$f_{22} = \frac{3}{2\langle s_i^2 \rangle + \langle s_j^2 \rangle}$$

As a check, one can verify that by putting $i = j$ above equation reduces to the equation by OROFINO and FLORY [2] for homodisperse systems.

REFERENCES

- [1] FLORY, P. J. and KRIGBAUM, W. R., *J. Chem. Phys.*, **18**, 1086 (1950).
- [2] OROFINO, T. A. and FLORY, P. J., *J. Chem. Phys.*, **26**, 1067 (1957).
- [3] FLORY, P. J., *J. Chem. Phys.*, **17**, 1347 (1949).



Z-AVERAGE DEGREE OF POLYMERIZATION OF RANDOMLY CROSS-LINKED ARBITRARY PRIMARY CHAIN POPULATIONS

C. M. ALVES RIBEIRO

Centro de Química-Física e Radioquímica
da Universidade de Lisboa
Faculdade de Ciências
Lisboa-2 — Portugal

A very simple expression for the z-average degree of polymerization of randomly cross-linked primary chain populations can be derived by using standard procedures within the framework of the stochastic theory of cascade processes. The w-average and z-average degrees of polymerization are defined by the relations

$$DP_w = \sum_{x=1}^{\infty} w_x x \quad (1)$$

$$DP_z = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} w_x x^2}{\sum_{x=1}^{\infty} w_x x} = DP_w^{-1} \sum_x w_z x^2 \quad (2)$$

The latter can also be written as

$$DP_z DP_w = \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\theta \frac{\partial}{\partial \theta} W(\theta) \right) \right]_{\theta=1} \quad (3)$$

where $W(\theta)$ is the weight fraction generating function

$$W(\theta) = \sum_{x=1}^{\infty} w_x \theta^x \quad (4)$$

and w_x is the weight fraction of x-mers. $W(\theta)$ for the system of randomly cross-linked arbitrary primary chain populations is written as [1]

$$W(\theta) = \sum_{y=1}^{\infty} w_y \theta^y (1 - \alpha + \alpha u)^y \quad (5)$$

with the auxiliary variable

$$u(\theta) = \sum_{y=1}^{\infty} w_y \theta^y (1 - \alpha + \alpha u)^{y-1} \quad (6)$$

In above expressions w_y is the weight fraction of y-mers in the primary chain population and α is the fraction of units (which the chains are built of) bearing a cross-link.

After introducing the expression for $W(\theta)$ given above in equation (3), and performing the differentiations involved in the latter, the following rigorous expression is obtained:

$$\left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\theta \frac{\partial}{\partial \theta} W(\theta) \right) \right]_{\theta=1} = \bar{y}_w [\bar{y}_z + 3\alpha \bar{y}_z u_1' + 3\alpha^2 (\bar{y}_z - 1) u_1'^2 + \alpha^3 (\bar{y}_z - 3 + 2\bar{y}_w^{-1}) u_1'^3] \quad (7)$$

with

$$u_1' = \frac{\bar{y}_w}{1 - \alpha(\bar{y}_w - 1)} \quad (8)$$

where \bar{y}_w and \bar{y}_z are the w-average and z-average degrees of polymerization of the primary chain population,

$$\bar{y}_w = \sum_{y=1}^{\infty} w_y y \quad (9)$$

$$\bar{y}_z \bar{y}_w = \sum_{y=1}^{\infty} w_y y^2 \quad (10)$$

Before gelation takes place $DP_w^{-1} > 0$ and therefore $\alpha < (\bar{y}_w - 1)^{-1}$ (see equation (13) below). As for most practical purposes, systems with $\bar{y}_w > 10^3$ are used, it follows that $\bar{y}_z > \bar{y}_w \gg 1$ and $\alpha \ll 1$,

and equation (7) can accordingly be simplified to

$$\begin{aligned} DP_z DP_w &= \bar{y}_z \bar{y}_w (1 + \alpha u_1')^3 = \\ &= \bar{y}_z \bar{y}_w \left[\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha(\bar{y}_w - 1)} \right]^3 \\ &= \bar{y}_z \bar{y}_w \left(\frac{DP_w}{\bar{y}_w} \right)^3 = \\ &= DP_w \bar{y}_z \left[\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha(\bar{y}_w - 1)} \right]^2 \end{aligned} \quad (11)$$

or

$$DP_z = \frac{\bar{y}_z}{(1 - \alpha \bar{y}_w)^2} \quad (12)$$

It is interesting to note that a similar simplification on the rigorous expression for DP_w [1],

$$DP_w = \frac{(1 + \alpha) \bar{y}_w}{1 - \alpha(\bar{y}_w - 1)} \quad (13)$$

leads to

$$DP_w = \frac{\bar{y}_w}{1 - \alpha \bar{y}_w} \quad (14)$$

which should be compared to equation (12).

REFERENCE

- [1] KAJIWARA and RIBEIRO, C., *Macromolecules*, **7**, 121 (1974).

