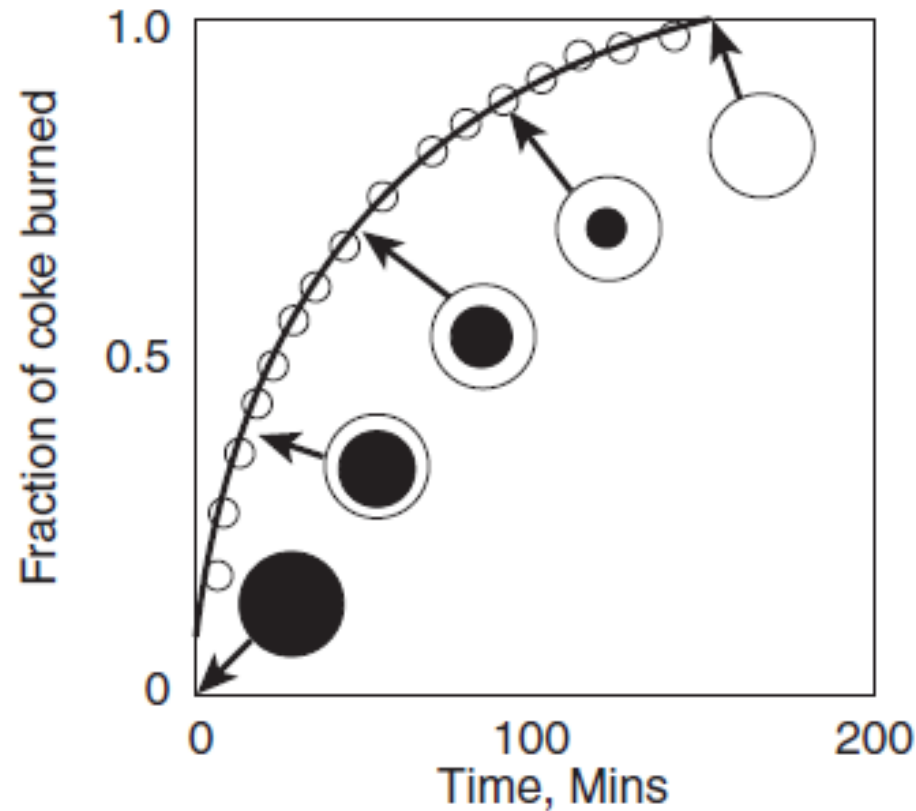


Modelo *Shrinking Core*

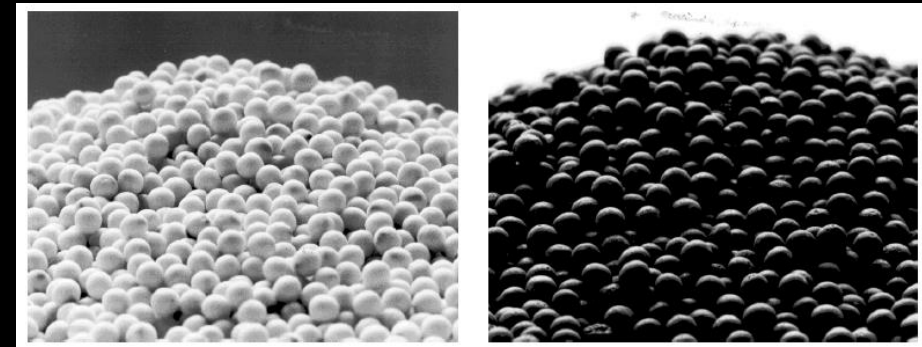
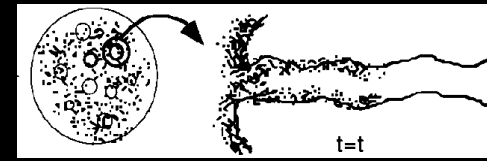
Modelo utilizado para descrever situações em que as partículas sólidas estão a ser consumidas, por exemplo por dissolução ou reação, e conseqüentemente a encolher.

Este modelo pode ser aplicado quer a farmacocinética (por exemplo dissolução de comprimidos no estômago), formação de cinza à volta de uma partícula de carvão em combustão, ou à **regeneração catalítica**.



Progressive regeneration of fouled pellet

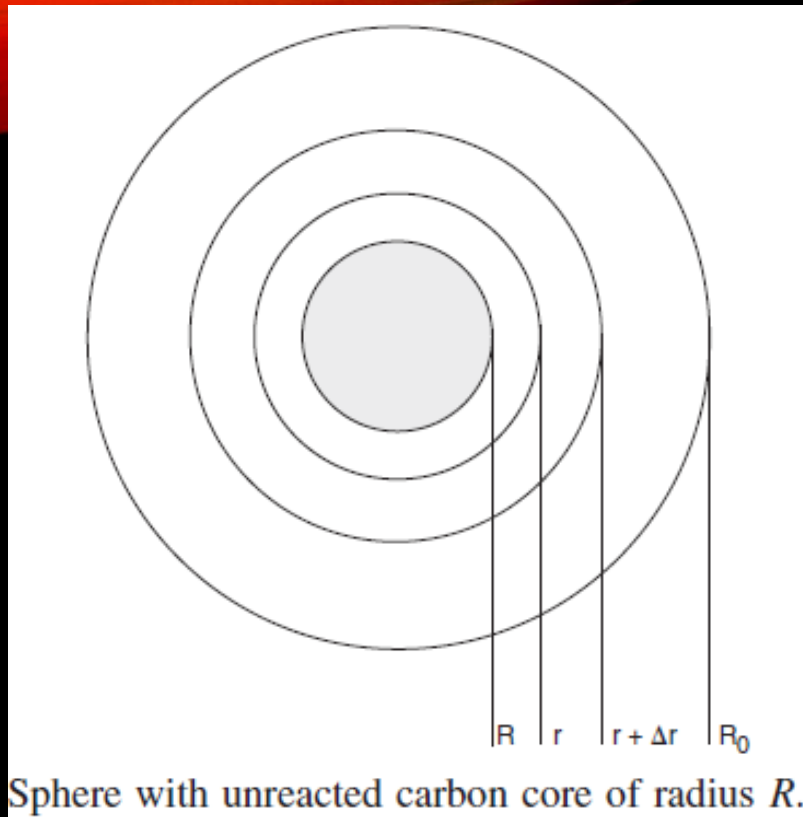
Diagrama esquemático da remoção do carbono de uma partícula de catalisador porosa em função do tempo. O carbono é removido primeiro da parte exterior e no estágio final do centro da pellet.



Em muitas situações o reagente gasoso reage com as espécies contidas na matriz sólida inerte.

O exemplo mais comum é a remoção de carbono das partículas de catalisador que foi desactivado por *fouling*.

O processo de regeneração do catalisador para reativar o catalisador é feito por queima do carbono.



Para ilustrar o princípio do *Shrinking Core*:

O core de carbono não reagido está contido entre $r = 0$ e $r = R$.

O carbono que tem sido removido da matriz porosa entre $r = R$ e $r = R_0$

O oxigénio difunde desde o raio exterior R_0 para o raio R , onde reage com o carbono para formar dióxido de carbono, que difunde depois para fora do matriz porosa.

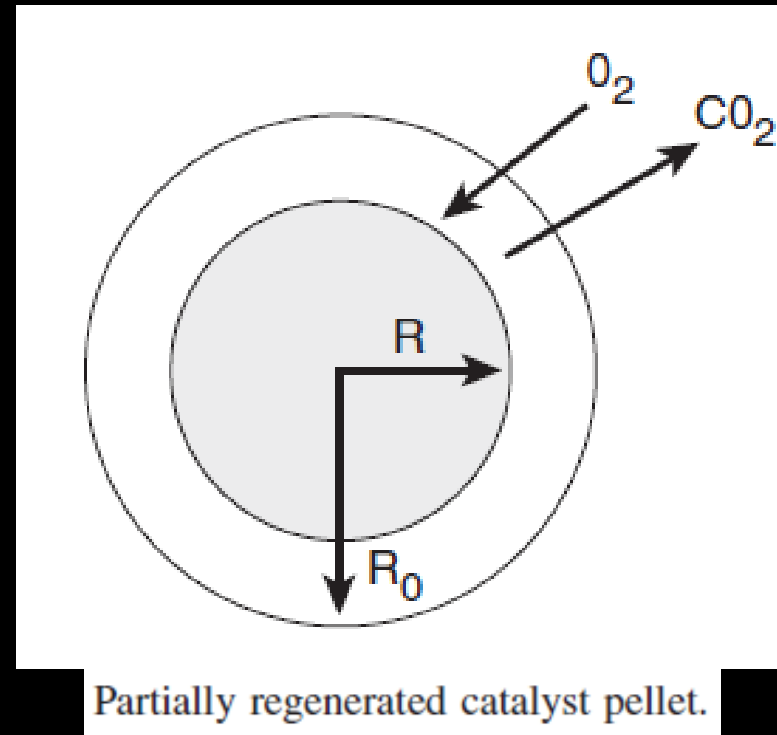


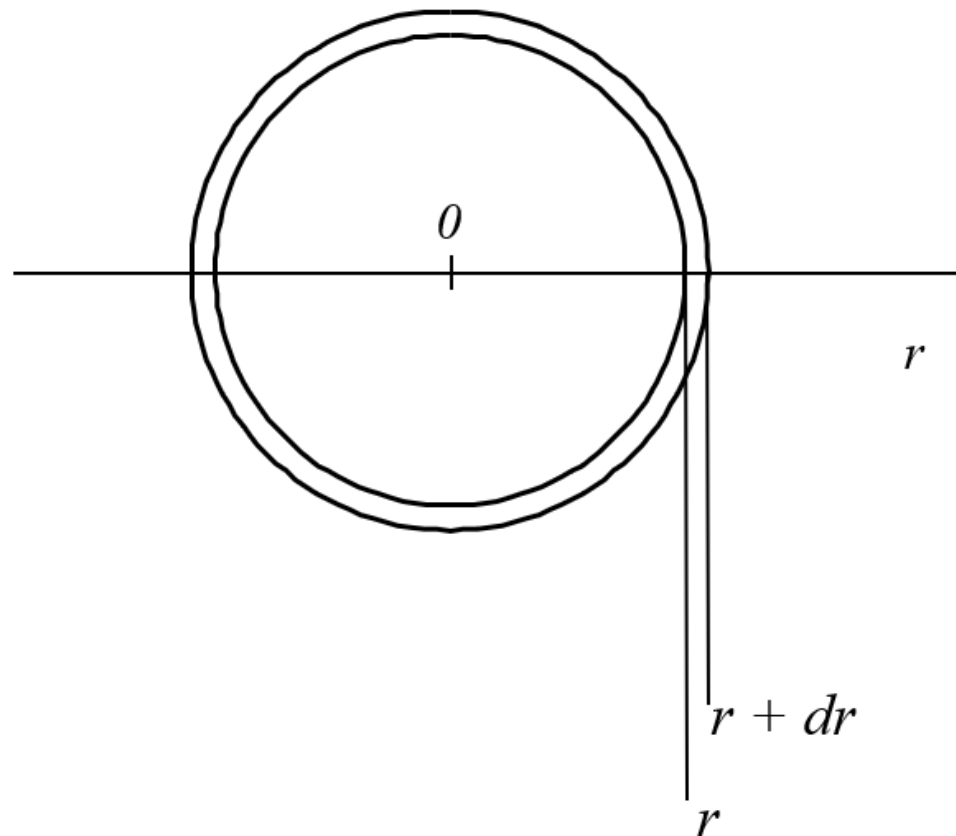
A reação à superfície é muito rápida, por isso a concentração de oxigénio controla a velocidade global de remoção do carbono do core da *pellet*.

Embora o core de carbono esteja a encolher com o tempo, assume-se que os perfis de concentração em todos os instantes como estacionários em relação à distância ($R_0 - R$) (assume-se estado quase estacionário)

À medida que o carbono continua a ser removido da partícula de catalisador poroso, o reagente gasoso tem de se difundir cada vez mais no material à medida que a reação procede até chegar à fase sólida (carbon core) que ainda não reagiu. Tipicamente são necessárias 3 horas para remover todo o carbono das *pellets*.

O tempo de regeneração pode ser reduzido aumentando a concentração da fase gasosa de oxigénio e a temperatura.





Balço ao oxigénio:

$$A \equiv O_2$$

$$\overbrace{J_{Ar} 4\pi r^2 \Big|_r}^{\text{Entra}} - \overbrace{J_{Ar} 4\pi r^2 \Big|_{r+dr}}^{\text{Sai}} + \overbrace{\vec{0}}^{\text{Gerado}} = \overbrace{\vec{0}}^{\text{Acumulado}}$$

$$\therefore d(J_{Ar} 4\pi r^2) = 0$$

$$\frac{d(J_{Ar} 4\pi r^2)}{dr} = 0 \quad \therefore \frac{d(J_{Ar} r^2)}{dr} = 0$$

Dividindo por $4\pi r$ e $dr \rightarrow 0$

1ª lei de Fick: $J_{Ar} = -D_e \frac{dC_A}{dr}$ $\therefore \frac{d}{dr} \left(-D_e \frac{dC_A}{dr} r^2 \right) = 0$

Condições fronteira:

Na superfície externa da “pellet”: $r = R_0 \Rightarrow C_A = C_{A0}$

Na interface carbono gás: $r = R(t) \Rightarrow C_A \approx 0$

(Dividindo por $-D_e$ e Integrando duas vezes)

$$\therefore r^2 \frac{dC_A}{dr} = K_1 \quad \therefore \frac{dC_A}{dr} = K_1 \frac{1}{r^2}$$

1ª condição $\therefore C_{A0} = -\frac{K_1}{R_0} + K_2$

2ª condição $\therefore 0 = -\frac{K_1}{R(t)} + K_2$

$$\therefore C_A = -\frac{K_1}{r} + K_2$$

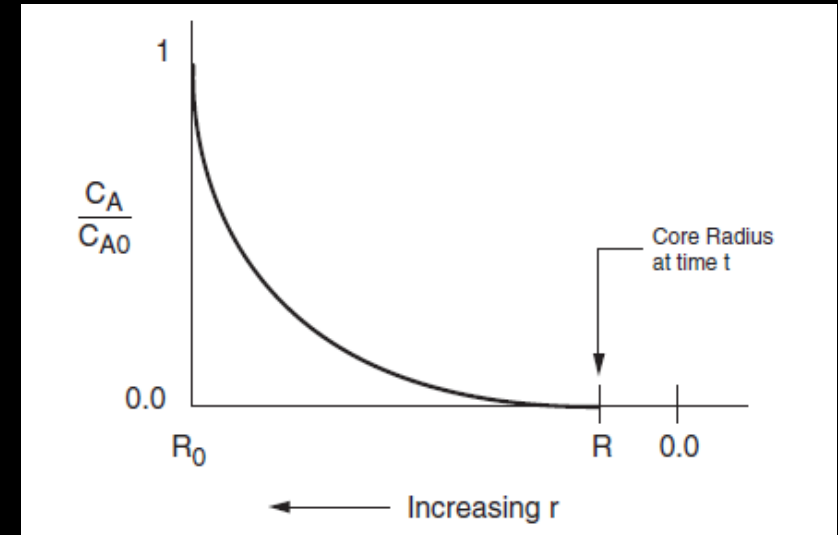
$$\therefore \begin{cases} K_1 = \frac{R R_0}{R_0 - R} C_{A0} \\ K_2 = \frac{R_0}{R_0 - R} C_{A0} \end{cases}$$

$$\therefore \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{\frac{1}{R} - \frac{1}{r}}{\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}}$$

Fluxo molar de A na direcção do raio da pellet

$$J_{Ar} = -D_e \frac{dC_A}{dr} = \frac{-D_e C_{A0}}{\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right)} r^2$$

Fluxo molar de O₂ para a interface gás-carbono.

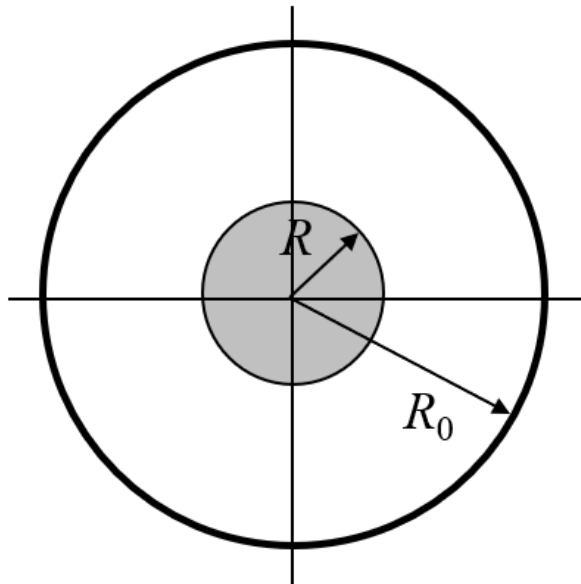


Perfil de concentração de oxigénio na pellet desde o raio exterior R_0 até ao centro da pellet ($r=0$). A interface gás-carbono corresponde a R .

Balanço ao carbono:

A reacção química tem lugar apenas na interface gás – carbono, isto é, na superfície externa da esfera de raio R

Como, na pellet de catalisador, não entra nem sai carbono elementar, o balanço pode ser feito a toda a pellet.



$$\begin{array}{c} \text{Entra} \\ \vec{0} \end{array} - \begin{array}{c} \text{Sai} \\ \vec{0} \end{array} + \overbrace{r_C'' 4\pi R^2}^{\text{Gerado}} = \frac{\overbrace{d\left(\frac{4}{3}\pi R^3 \rho_C \phi\right)}^{\text{Acumulado}}}{dt}$$

$$\therefore \frac{dR}{dt} = \frac{r_C''}{\phi \rho_C}$$

Regime difusional

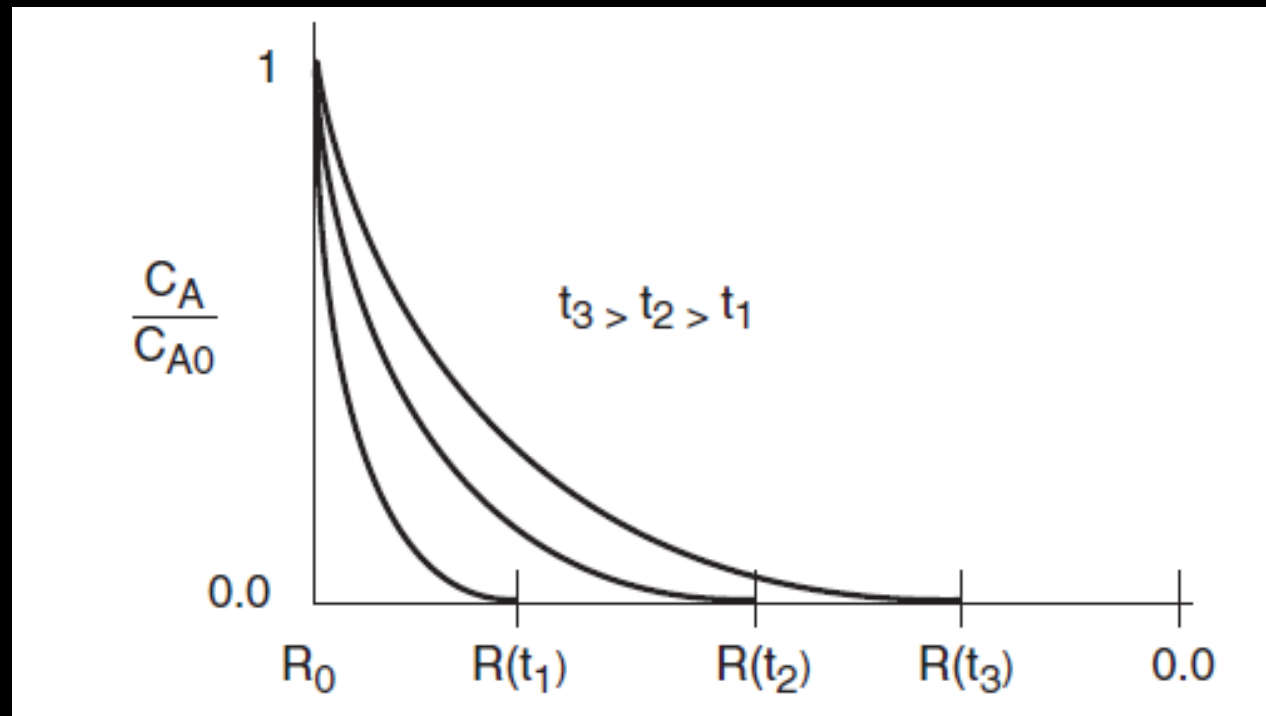
A velocidade de consumo do carbono terá de ser igual ao fluxo molar do oxigénio:

$$-r_C'' = -J_{Ar}|_{r=R} = \frac{D_e C_{A0}}{R - \frac{R^2}{R_0}} \qquad \frac{dR}{dt} = \frac{r_C''}{\phi \rho_C}$$

$$\therefore -\frac{dR}{dt} = \frac{D_e C_{A0}}{\phi \rho_C} \left(\frac{1}{R - \frac{R^2}{R_0}} \right) \qquad \therefore -\int_{R_0}^R \left(R - \frac{R^2}{R_0} \right) dR = \frac{D_e C_{A0}}{\phi \rho_C} \int_0^t dt$$

$$\therefore t = \frac{\rho_C R_0^2 \phi}{6 D_e C_{A0}} \left[1 - 3 \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{R}{R_0} \right)^3 \right]$$

Tempo necessário para a interface de gás-carbono sólido avançar até ao raio R na direção do centro do core.



Perfis de concentração de oxigênio a tempos diferentes, com o avanço da interface gás-carbono em direção ao centro.

Tempo necessário para consumir todo o carbono da *pellet* de catalisador- Regeneração completa da partícula de catalisador.

$$t_c = \frac{\rho_c R_0^2 \phi_c}{6 D_e C_{A0}}$$

Desactivação de Catalisadores

Há perda de atividade catalítica ao longo da reação. Aumenta a complexidade da lei da velocidade da reação.

Há a necessidade de ajustar o desenho dos reatores catalíticos com a desativação do catalisador. Este ajustamento é efetuado através da atividade do catalisador $a(t)$.

*A lei cinética passa a ser função não só dos parâmetros directamente relacionados com o **catalisador fresco**, mas também da **história passada** do catalisador.*

Duas categorias de reações : Cinética não separável

$$-r'_A = -r'_A \text{ (Past history, Fresh catalyst)}$$

Cinética separável

$$-r'_A = a(\text{Past history}) \times -r'_A \text{ (Fresh catalyst)}$$

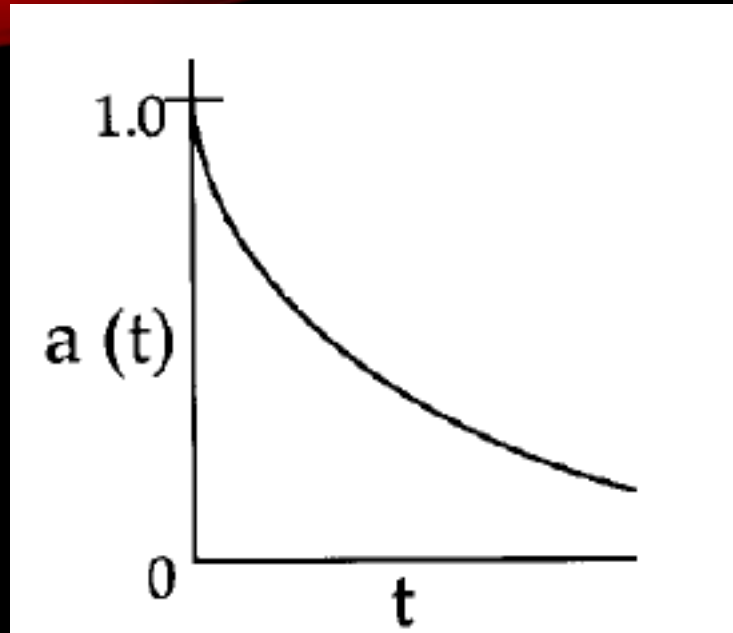
Permite estudar a desativação e a cinética da reação independentemente.

Cinética separável:

$$r'_A = a(\text{história}) \times r'_A(\text{catalisador fresco})$$

Actividade de um catalisador ao fim de um tempo t de uso:

$$a(t) = \frac{r'_A(t)}{r'_A(0)}$$



Actividade catalítica em função do tempo

Devido ao decaimento do catalisador a atividade diminui com o tempo.

A velocidade de desativação r_d pode ser expressa pela equação:

$$r_d = - \frac{da}{dt}$$

$$r_d = k_d a^2 = - \frac{da}{dt}$$

Desativação de 2ª ordem

$$a(t) = \frac{1}{1 + k_d t}$$

Exercício

- 1) A reacção em fase gasosa $A \longrightarrow B$, é conduzida, à temperatura de 673 K e à pressão de 5 atm, num reactor de leito móvel, com uma conversão de 95%. Sabendo que a reacção química segue uma cinética de 1ª ordem e que o catalisador ($\rho_{\text{cat}} = 1.3 \text{ g/cm}^3$) desactiva segundo uma cinética de 2ª ordem, calcule:
- a) O valor da constante de desactivação, admitindo que as partículas de catalisador permanecem em média 8 minutos no reactor e que neste período a velocidade da reacção cai para 1% do seu valor inicial.
 - b) O valor da constante cinética da reacção química, admitindo que o reagente A é alimentado puro a um caudal de $100 \text{ dm}^3/\text{min}$ e que o catalisador é alimentado à velocidade de 25 kg/min .
 - c) A altura do reactor sabendo que tem a forma dum tubo vertical com 1m de diâmetro de secção recta e que a porosidade do leito é $\varepsilon_b = 60\%$.

- a) O valor da constante de desactivação, admitindo que as partículas de catalisador permanecem em média 8 minutos no reactor e que neste período a velocidade da reacção cai para 1% do seu valor inicial.

Cinética da desactivação:

$$\frac{d a}{d t} = -k_d a^2 \quad \frac{d a}{a^2} = -k_d d t \quad \int_1^a \frac{d a}{a^2} = -k_d \int_0^t d t$$

$$\frac{a^{-2+1}}{-2+1} = -k_d t \quad \left. \frac{1}{a} \right|_1^a = k_d t \quad \frac{1}{a} - 1 = k_d t \quad \frac{1}{a} = 1 + k_d t$$

$$a = \frac{1}{1 + k_d t}$$

$$0.01 = \frac{1}{1 + 8 k_d} \quad k_d = \frac{1}{8} \left(\frac{1}{0.01} - 1 \right) = 12.375 \text{ min}^{-1}$$

$$a(t) = \frac{r'_A(t)}{r'_A(0)}$$

- b) O valor da constante cinética da reacção química, admitindo que o reagente A é alimentado puro a um caudal de $100 \text{ dm}^3/\text{min}$ e que o catalisador é alimentado à velocidade de 25 kg/min .

Balanço molar:

$$F_A - (F_A + dF_A) + r_A' dW = 0 \quad -dF_A + r_A' dW = 0 \quad dW = \frac{dF_A}{r_A'}$$

$$dW = F_{A0} \frac{dX}{(-r_A')}$$

Lei cinética:

$$-r_A'(t) = a(t)k' C_A = a(t)k' C_{A0} (1 - X)$$

$$-r_A'(t) = a(t)k' C_{A0} (1 - X) = \frac{1}{1 + k_d t} k' C_{A0} (1 - X)$$

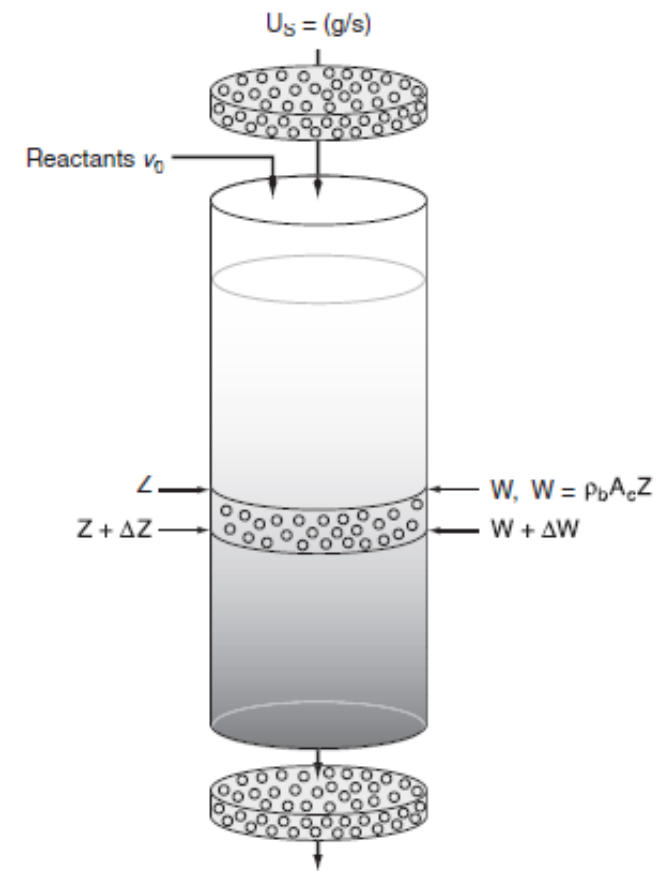
Velocidade do leito: $U = \frac{W}{t} \quad \therefore t = \frac{W}{U}$

$$\therefore -r_A'(W) = \frac{1}{1 + \frac{k_d}{U}W} k' C_{A0} (1 - X)$$

Condensando o balanço molar com a lei cinética:

$$dW = F_{A0} \frac{dX}{(-r_A')} \quad dW = F_{A0} \frac{dX}{\frac{1}{1 + \frac{k_d}{U}W} k' C_{A0} (1 - X)}$$

$$\frac{1}{1 + \frac{k_d}{U}W} dW = \frac{v_0}{k'} \frac{dX}{1 - X} \quad \int_0^W \frac{1}{1 + \frac{k_d}{U}W} dW = \frac{v_0}{k'} \int_0^X \frac{dX}{1 - X}$$



Reator de leito móvel- *moving bed*
Reações com decaimento significativo da atividade do catalisador requerem regeneração contínua e/ou substituição do catalisador.

$$\frac{U}{k_d} \ln \left(1 + \frac{k_d}{U} W \right) = \frac{v_0}{k'} \ln \frac{1}{1-X}$$

$$\therefore \ln \left(1 + \frac{k_d}{U} W \right) = \frac{k_d v_0}{U k'} \ln \frac{1}{1-X} \quad \therefore k' = \frac{k_d v_0}{U} \frac{\ln \frac{1}{1-X}}{\ln \left(1 + \frac{k_d}{U} W \right)}$$

$$U t = W = U \times t = 25000 \times 8 = 200000 \text{ g}$$

$$\therefore k' = \frac{k_d v_0}{U} \frac{\ln \frac{1}{1-X}}{\ln \left(1 + \frac{k_d}{U} W \right)} = \frac{12.375 \times 100}{25000} \frac{\ln \frac{1}{1-0.95}}{\ln \left(1 + \frac{12.375}{25000} \times 200000 \right)} =$$

$$= 0.0322 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

- c) A altura do reactor sabendo que tem a forma dum tubo vertical com 1m de diâmetro de secção recta e que a porosidade do leito é $\varepsilon_b = 60\%$.

$$V_R = V_{cat} + V_{vazios} \qquad V_R = \frac{W_{cat}}{\rho_{cat}} + \varepsilon_b V_R$$

$$V_R = \frac{W_{cat}}{\rho_{cat} (1 - \varepsilon_b)} = \frac{2 \times 10^5}{1,3 \times 10^6 \times (1 - 0,6)} = 0,385 \text{ m}^3$$

$$V_R = \frac{\pi D^2}{4} H = 0,385 \text{ m}^3$$

$$\therefore H = \frac{4 \times 0,385}{\pi D^2} = \frac{4 \times 0,385}{\pi} = 0,49 \text{ m}$$

Exercício 1

A reacção de 1ª ordem $A \rightarrow B$ é conduzida na fase gasosa sobre um catalisador na forma de pellets planas. O passo controlador da velocidade é a transferência de massa intraparticular.

Qual a espessura que as partículas de catalisador deveriam ter para que a concentração de A no seu centro seja 0.1% da concentração na superfície externa.

Dados:

Difusividade efectiva: $D_e = 2,7 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$

Constante cinética intrínseca: $k' = 1.5 \times 10^{-4} \text{ dm}^3/\text{s} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$

Massa específica das pellets: $\rho_p = 1,3 \text{ g/cm}^3$

$$\phi = L (k' \rho_p / D_e)^{1/2}$$

$$\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi}$$

$$C_A = C_{As} \frac{\cosh\left(z \frac{\phi}{L}\right)}{\cosh \phi}$$

$$C_A = C_{AS} \frac{\cosh\left(z \frac{\phi}{L}\right)}{\cosh \phi}$$

No centro da pellet $z = 0$:

$$C_A = C_{AS} \frac{\cosh\left(z \frac{\phi}{L}\right)}{\cosh \phi}$$

No centro da pellet $z = 0$:

$$0,001 C_{AS} = C_{AS} \frac{\cosh(0)}{\cosh \phi} \quad \therefore \quad 0,001 = \frac{1}{\cosh \phi}$$

$$\therefore \cosh \phi = 1000 \quad \therefore \phi = 7,6$$

$$\phi = L \sqrt{\frac{k' \rho_p}{D_e}} = 7,6$$

$$C_A = C_{AS} \frac{\cosh\left(z \frac{\phi}{L}\right)}{\cosh \phi}$$

No centro da pellet $z = 0$:

$$0,001 C_{AS} = C_{AS} \frac{\cosh(0)}{\cosh \phi} \quad \therefore \quad 0,001 = \frac{1}{\cosh \phi}$$

$$\therefore \cosh \phi = 1000 \quad \therefore \phi = 7,6$$

$$\phi = L \sqrt{\frac{k' \rho_p}{D_e}} = 7,6$$

$$\therefore L = 7,6 \sqrt{\frac{D_e}{k' \rho_p}} = 7,6 \sqrt{\frac{2,7 \times 10^{-8}}{1,5 \times 10^{-7} \times 1300000}} = 0,00283 \text{ m}$$

$$\therefore 2L = 0,0057 \text{ m} \equiv 5,7 \text{ mm}$$

Exercício 2

A reacção elementar $A \rightarrow B$ é conduzida, na fase gasosa, num reactor multitubular de leito fixo, consistindo em 100 tubos de 2 m de comprimento e 2 cm de diâmetro da secção recta, cheios com um catalisador sólido, poroso, na forma de *pellets* esféricas de 5 mm de diâmetro. O reagente A é alimentado puro a um caudal de 20 dm³/min, à temperatura de 373 K e à pressão de 2 atm..

- Calcule o valor da constante cinética aparente, que observaria no caso da ausência de limitações difusionais externas.
- Calcule o valor do coeficiente de transferência de massa.
- Calcule o valor da constante cinética realmente observada.
- Diga, justificando a sua resposta, se o reactor se encontra em regime cinético, difusional interno, difusional externo ou misto.
- Calcule a conversão à saída do reactor.

Dados:

$\rho_p = 1.3 \text{ g/cm}^3$; Coeficiente de difusão externo: $D_A = 1.1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$; viscosidade cinemática: $\nu = 4 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$; $\epsilon_b = 0.48$; Difusividade efectiva intraparticular: $D_e = 8.4 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$; constante cinética intrínseca: $k' = 0,044 \text{ dm}^3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$; $R = 0,082 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

$$Sh = 1.0 Re^{1/2} Sc^{1/3}; \quad Sh = \frac{k_c d_p}{D_A} \cdot \frac{\epsilon_b}{1 - \epsilon_b}; \quad Re = \frac{u d_p}{\nu (1 - \epsilon_b)}; \quad Sc = \frac{\nu}{D_A}; \quad \phi = R \sqrt{\frac{k' \rho_p}{D_e}}; \quad \eta = \frac{3}{\phi^2} (\phi \coth \phi - 1);$$

Perfil de concentração na pellet: $\psi = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{\sinh \phi \lambda}{\sinh \phi} \right).$

- a) Calcule o valor da constante cinética aparente, que observaria no caso da ausência de limitações difusionais externas.

$$\phi = R \sqrt{\frac{k' \rho_p}{D_e}} = 0.0025 \sqrt{\frac{\frac{0.044}{1000 \times 60} \times 1300000}{8.4 \times 10^{-7}}} = 2.663$$

$$\eta = \frac{3}{\phi^2} (\phi \coth \phi - 1) = \frac{3}{2.663^2} (2.663 \coth 2.663 - 1) = 0.714$$

$$k'_{ap} = \eta k' = 0.714 \times 0.044 = 0.0314 \text{ L/(min. g)}$$


b) Calcule o valor do coeficiente de transferência de massa.

$$v_{tubo} = \frac{v}{N_{tubos}} = \frac{20}{60 \times 1000 \times 100} = 3.333 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{s}$$

$$u = \frac{v_{tubo}}{A_c} = \frac{v_{tubo}}{\varepsilon_b \frac{\pi D^2}{4}} = \frac{3.333 \times 10^{-6}}{0.48 \times \frac{\pi \times 0,02^2}{4}} = 0.0221 \text{ m} / \text{s}$$

$$\text{Re} = \frac{u d_p}{\nu (1 - \varepsilon_b)} = \frac{0.0221 \times 0.005}{4 \times 10^{-6} \times (1 - 0.48)} = 53.137$$

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D_A} = \frac{4 \times 10^{-6}}{1.1 \times 10^{-7}} = 36.36$$


$$Sh = Re^{1/2} Sc^{1/3} = 53.137^{1/2} \times 36.36^{1/3} = 24.15$$

$$k_c = Sh \cdot \frac{D_A}{d_p} \cdot \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} = 24.15 \times \frac{1.1 \times 10^{-7}}{0.005} \times \frac{1 - 0.48}{0.48} = 5.756 \times 10^{-4} \text{ m / s}$$

c) Calcule o valor da constante cinética realmente observada.

$$k'_c (C_{Ab} - C_{AS}) = (-r'_A) = k'_{ap} C_{AS}$$

$$\frac{k'_c}{k'_{ap} + k'_c} C_{Ab} = C_{AS}$$

$$r'_A = \frac{k'_{ap} k'_c}{k'_{ap} + k'_c} C_{Ab} = k'_{obs} C_{Ab}$$

$$\underbrace{\frac{\text{moles gerados}}{\text{massa cat} \times \text{tempo}}}_{r'_A} = \underbrace{\frac{\text{moles gerados}}{\text{área cat} \times \text{tempo}}}_{r''_A} \times \underbrace{\frac{\text{área cat}}{\text{massa cat}}}_a$$

$$a = \frac{\text{área cat}}{\text{massa cat}} = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho_p} = \frac{3}{R \rho_p} = \frac{3}{\frac{d_p}{2} \rho_p} = \frac{6}{d_p \rho_p} = \frac{6}{0.005 \times 1300000} = 9.231 \times 10^{-4} m^2 / g$$

$$\begin{aligned} k'_c &= a k_c = 9.231 \times 10^{-4} \times 5.756 \times 10^{-4} \\ &= 5.313 \times 10^{-7} \frac{m^3}{g.s} \equiv 5.313 \times 10^{-7} \times 10^3 \times 60 = \\ &= 0.03188 L/(g.min) \end{aligned}$$

$$k'_{obs} = \frac{k'_{ap} k'_c}{k'_{ap} + k'_c} = \frac{0.0314 \times 0.03188}{0.0314 + 0.03188} = 0.01583 L/(g.min)$$

d) Diga, justificando a sua resposta, se o reactor se encontra em regime cinético, difusional interno, difusional externo ou misto.

A reação decorre em regime misto pois k'_c é da mesma ordem de grandeza da k_{ap}

Assim, os efeitos da transferência de massa externa, da transferência de massa intraparticular e mesmo da reação química, na velocidade realmente observada, fazem se sentir de forma semelhante.

e) Calcule a conversão à saída do reactor.

$$V_R = \frac{W}{\rho_p} + \varepsilon_b V_R$$

$$\begin{aligned} W &= (1 - \varepsilon_b) V_R \rho_p = (1 - \varepsilon_b) N_{tubos} \frac{\pi D^2}{4} L \rho_p = \\ &= (1 - 0.48) \times 100 \times \frac{\pi \times 2^2}{4} \times 200 \times 1.3 = 42474 \text{ g} \end{aligned}$$

$$dW = F_{A0} \frac{dX}{-r'_{Aobs}} = F_{A0} \frac{dX}{k'_{obs} C_A} = \frac{v_0}{k'_{obs}} \frac{dX}{(1 - X)}$$

$$\therefore W = \frac{v_0}{k'_{obs}} \ln \frac{1}{(1 - X)}$$

$$\therefore X = 1 - e^{-k'_{obs} \frac{W}{v_0}} = 1 - e^{-0.01583 \times \frac{42474}{20}} = 1$$