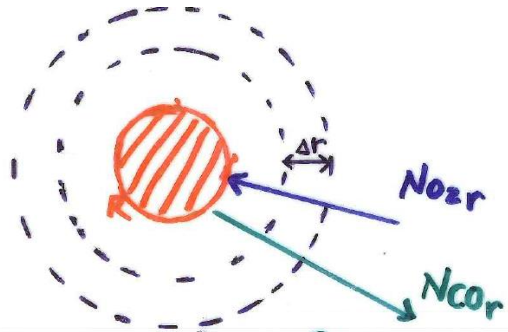
Difusão com Reacção Química Heterogénea

Isabel Coelhoso e João Crespo
jgc@fct.unl.pt

Engenharia Química e Biológica

Fenómenos de Transferência II

Difusão com Reacção Química Heterogénea



Equação Conservação (Balanço mássico O_2)

$$0 = N_{O_2r}\, 4\pi r^2 \big|_r - N_{O_2r}\, 4\pi r^2 \big|_{r+\Delta r}$$

Dividindo por

$4\pi r^2 \Delta r$ e $\lim \Delta r \rightarrow 0$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 N_{O_2r}\right) = 0$$

$$r^2 N_{O_2r}\big|_R = r^2 N_{O_2r}\big|_r$$

Difusão com Reacção Química Heterogénea

Para o CO

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 N_{CO_r}\right)=0$$

E da estequiometria da reacção

$$N_{CO_r} = -2\, N_{O_{2r}}$$

Cinética

$$N_{O_{2r}} = -c\, \mathcal{D}_{O_2\text{-}ar}\frac{dy_{O_2}}{dr} + y_{O_2}\left(N_{O_{2r}} + N_{CO_r} + \cancel{N_{N_{2r}}}\right)$$

$$N_{O_{2r}} = -c\, \mathcal{D}_{O_2\text{-}ar}\frac{dy_{O_2}}{dr} + y_{O_2}\left(-N_{O_{2r}}\right)$$

$$N_{O_{2r}}\left(1+y_{O_2}\right) = -c\, \mathcal{D}_{O_2\text{-}ar}\frac{dy_{O_2}}{dr}$$

Difusão com Reacção Química Heterogénea

$$w_{O_2} = N_{O_2 r}\, 4\pi r^2 \qquad w_{O_2} = \text{Const.}$$

$$\frac{w_{O_2}}{4\pi} \frac{dr}{r^2} = -c\, \mathcal{D}_{O_2-ar} \frac{dy_{O_2}}{1 + y_{O_2}}$$

Condições fronteira

$$r = R \qquad y_{O_2} = y_{O_2}|_R$$

$$r = \infty \qquad y_{O_2} = 0.21$$

$$\boxed{w_{O_2} = 4\pi c R\, \mathcal{D}_{O_2-ar} \ln\left(\frac{1 + y_{O_2}|_R}{1 + 0.21}\right)}$$

Reacção instantânea $\qquad r=R \qquad y_{O_2}=0$

Difusão com Reacção Química Heterogénea

1. Obtenha uma expressão para o fluxo molar de A quando numa superfície catalítica ocorre a reacção instantânea $nA \rightarrow A_n$.
A difusão de A dá-se através de uma camada de espessura l e a fracção molar de A no exterior dessa camada é y_{A0}.

2. Um cilindro de aço, cuja superfície está revestida por um catalisador, é usado para promover a reacção de dimerização de um composto gasoso A ($2A \rightarrow A_2$), à pressão atmosférica e à temperatura de 50°C. Este composto, com uma pressão parcial de 0.39 atm, difunde-se estacionariamente até à superfície do cilindro, sendo a velocidade de difusão limitada pela difusão de A através de um filme gasoso com 6 mm de espessura.

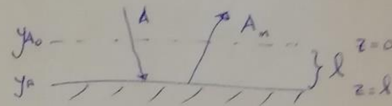
a) Determine a velocidade de difusão de A para o caso em que a reacção ocorre somente na superfície lateral exterior do cilindro.

b) Calcule a velocidade de difusão de A para o caso em que a reacção ocorre somente numa das bases do cilindro.

$D_A = 2.5 \times 10^{-5}\ m^2/s$ d= 5 cm L=10 cm

1.

$$mA \longrightarrow A_m$$



$$\bar{N}_A = -m\,\bar{N}_{A_m} \quad \Leftrightarrow \quad \bar{N}_{A_m} = -\frac{1}{m}\bar{N}_A$$

como a reacção é instantânea: $y_A = 0$

$$N_A = y_A\left(N_A + N_{A_m}\right) - \frac{PD_{AB}}{RT}\frac{dy_A}{dz}$$

$$N_A = y_A\left(N_A - \frac{1}{m}N_A\right) - \frac{PD_{AB}}{RT}\frac{dy_A}{dz}$$

$$N_A = y_A\left(\frac{mN_A}{m} - \frac{1}{m}N_A\right) - \frac{PD_{AB}}{RT}\frac{dy_A}{dz}$$

$$N_A = y_A\left(\frac{n-1}{n}N_A\right) - \frac{PD_{AB}}{RT}\frac{dy_A}{dz}$$

$$N_A\left(1 - \left(\frac{n-1}{n}\right)y_A\right) = -\frac{PD_{AB}}{RT}\frac{dy_A}{dz}$$

$$N_A\,dz = -\frac{PD_{AB}}{RT} \times \frac{dy_A}{\left(1 - \left(\frac{n-1}{n}\right)y_A\right)}$$

Condições fronteira:

$z = 0 \qquad y_A = y_{A0}$

$z = \ell \qquad y_A = 0$ (reacção instantânea)

chamando a $\boxed{\alpha = \frac{n-1}{n}}$

$$N_a\int_{z=0}^{z=\ell} dz = -\frac{PD_{AB}}{RT}\int_{y_A=y_{A0}}^{y_A=0}\frac{dy_A}{1-\alpha y_A}$$

$$N_a \times \ell = -\frac{PD_{AB}}{RT} \times \left(-\frac{1}{\alpha}\right)\left[\ln\frac{1}{1-\alpha y_{A0}}\right]$$

$$\boxed{N_A = \frac{PD_{AB}}{RT\ell\alpha} \times \ln\frac{1}{1-\alpha y_{A0}} \qquad \text{con} \quad \alpha = \frac{n-1}{n}}$$

Difusão com Reacção Química Heterogénea

2.

$T = 50\,°C$

$P = 1\ atm$

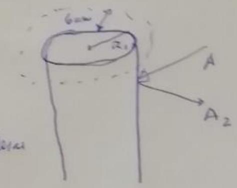
$p_A = 0{,}39\ atm$

$D_{A,A_2} = 2{,}5 \times 10^{-5}\ m^2/s$

$d = 5\ cm \Rightarrow r = 2{,}5\ cm = 2{,}5 \times 10^{-2}\ m$

$l = 0{,}1\ m$

→ Se o processo é controlado por difusão (passo mais lento), podemos considerar a reacção como sendo instantânea



$$2A \longrightarrow A_2$$

$$\bar{N}_A = -2\,\bar{N}_{A_2}$$

$$\Leftrightarrow \bar{N}_{A_2} = -\frac{1}{2}\,\bar{N}_A$$

→ O fluxo de "A" vai ter sinal negativo, pois coloquei as coordenadas de posição r a aumentar no sentido contrário ao fluxo!

Condições fronteira

$r = R_1 \quad y_A = 0$

$r = R_1 + \delta \quad y_A = 0{,}39$

$\left[y_A = p_A / P = 0{,}39/1 = 0{,}39 \right.$

$$N_{A_2} = y_A\left(\bar{N}_{A_2} + \bar{N}_{A_2}\right) - \frac{PD_{AB}}{RT}\frac{dy_A}{dr}$$

$$N_{A_2} = y_A\left(N_{A_2} - \frac{1}{2}N_A\right) - \frac{PD_{AB}}{RT}\frac{dy_A}{dr}$$

$N_{A_2} \times r = N_{A_{1n}} \times R_1$

$N_{A_n} = N_{A_{1n}} \times R_1 \times \frac{1}{r}$

$$N_{A_2}\left(1 - \frac{1}{2}y_A\right) = -\frac{PD_{AB}}{RT}\frac{dy_A}{dr}$$

$$N_{A_1} \times R_1 \int_{r=R_1}^{r=R_1+\delta} \frac{dr}{r} = -\frac{PD_{AB}}{RT}\int_{y_A=0}^{y_A=0{,}39} \frac{dy_A}{1 - 0{,}5y_A}$$

$$\underbrace{N_{A_1} \times R_1}_{Q/2\pi L} \times \ln\frac{R_1+\delta}{R_1} = -\frac{PD_{AB}}{RT} \times \left(-\frac{1}{0{,}5}\right) \times \left[\ln\left(\frac{1-0{,}5y_A}{1}\right)\right]^{y_A=0{,}39}$$

$$Q = \frac{2PD_{AB} \times 2\pi L}{RT}\ \ln\left(1 - 0{,}5y_A\right) \Big/ \ln\left(\frac{R_1+\delta}{R_1}\right)$$

$$Q = \frac{4 \times \pi \times 1 \times 2{,}5 \times 10^{-5} \times 0{,}1}{8{,}2057 \times 10^{-5} \times (273 + 50)} \times \ln(1 - 0{,}5 \times 0{,}39) \Big/ \ln\left(\frac{2{,}5\times10^{-2} + 6\times10^{-3}}{2{,}5 \times 10^{-2}}\right)$$

$$\left[Q = -1{,}195 \times 10^{-3}\ mol/m^2.s \right]$$

⇒ o valor deu negativo (como devia dar!) devido ao modo como colocamos as condições fronteira

$\boxed{\text{velocidade de Difusão}}$

$Q = N_{A_0} \times S =$

$Q = N_{A_1} \times 2\pi R_1 L$

$Q = N_{A_1} \times R_1 \times 2\pi L$

$N_{A_1} \times R_1 = \frac{Q}{2\pi L}$

$R = 8{,}2057 \times 10^{-5}\ atm\ m^3\ K^{-1}\ mol^{-1}$