Problema C

A reacção elementar A→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 100 dm^3/min, à temperatura de 373 K e à pressão de 6 atm..

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

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

c) Calcule o valor da constante cinética realmente observada.

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

e) Calcule a conversão à saída do reactor.

f) Determine o valor da concentração de A no centro das *pellets*, à saída do reactor.

Dados:

ρ_p = 1.3 g/cm^3; Coeficiente de difusão externo: D_A=2,7x10^{-7} m^2/s; viscosidade cinemática: ν = 4x10^{-6} m^2/s; ε_b=0.45; Difusividade efectiva intraparticular: D_e = 1,3 x 10^{-8} m^2/s; constante cinética intrínseca: k' = 0,023 dm^3 g_{cat}^{-1} min^{-1}; R = 0,082 atm dm^3 mol^{-1} K^{-1}.

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

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

a)

$$\phi = R\sqrt{\frac{k'\rho_p}{D_e}} = 0.0025\sqrt{\frac{\frac{0.023}{1000 \times 60} \times 1300000}{1.3 \times 10^{-8}}} = 15.5$$

$$\eta = \frac{3}{\phi^2}\left(\phi \coth \phi - 1\right) = \frac{3}{15.5^2}\left(15.5 \coth 15.5 - 1\right) = 0.181$$

$$k'_{ap} = \eta\, k' = 0.181 \times 0.023 = 0.00417\ L/(min.g)$$

b)

$$v_{tubo} = \frac{v}{N_{tubos}} = \frac{0,1}{60\times100} = 1,67\times10^{-5}\ m^3/s$$

$$u = \frac{v_{tubo}}{A_c} = \frac{v}{\varepsilon_b \dfrac{\pi D^2}{4}} = \frac{1,67\times10^{-5}}{0,45\times\dfrac{\pi\times0,02^2}{4}} = 0,1179 m/s$$

$$\mathrm{Re} = \frac{u\,d_p}{\nu(1-\varepsilon_b)} = \frac{0,1179\times0,005}{4\times10^{-6}\times(1-0,45)} = 267,938$$

$$\boldsymbol{Sc} = \frac{\nu}{\boldsymbol{D_A}} = \frac{4\times10^{-6}}{2,7\times10^{-7}} = 14,81$$

$$Sh = \mathrm{Re}^{1/2}\,Sc^{1/3} = 267,938^{1/2}\times14,81^{1/3} = 40,2$$

$$k_c = Sh \cdot \frac{D_A}{d_p} \cdot \frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b} = 40{,}2 \cdot \frac{2{,}7\times10^{-7}}{0{,}005} \cdot \frac{1-0{,}45}{0{,}45} = 2{,}65\times10^{-3}\ m/s$$

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

$$a = \frac{área\ cat}{massa\ cat} = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho_p} = \frac{3}{R\rho_p} = \frac{3}{\frac{d_p}{2}\rho_p} = \frac{6}{d_p \rho_p} = \frac{6}{0{,}005\times1300000} = 9{,}231\times10^{-4} m^2/g$$

$$k'_c = a\, k_c = 9{,}231 \times 10^{-4} \times 2{,}65 \times 10^{-3}$$

$$= 2.449 \times 10^{-6} \frac{m^3}{g.s} \equiv 2.449 \times 10^{-6} \times 10^3 \times 60 =$$

$$= 0.14695\ L/(g.min)$$

c)

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

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

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

$$k'_{obs} = \frac{k'_{ap}\, k'_c}{k'_{ap} + \; k'_c} = \frac{0.00417\;\times\;0.14695}{0.00417 + \;0.14695} = \;0.00405\; L/(g.min)$$

d)

A reação decorre sob fortes limitações difusionais internas pois $\phi > 3$ e $\eta \ll 1$.

Como $k_c >> k'_{ap}$, os efeitos da transferência de massa externa na velocidade realmente observada no reator, são desprezáveis, pelo que o reator se encontra a funcionar em **regime difusional interno**.

e)

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

$$W = (1-\varepsilon_b)\, V_R \rho_p = (1-\varepsilon_b) N_{tubos} \frac{\pi\, D^2}{4} L \rho_p =$$

$$= (1-0.45) \times 100 \times \frac{\pi \times 2^2}{4} \times 200 \times 1.3 = 44925\ g$$

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

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

$$\therefore X = 1 - e^{-k'_{obs}\frac{W}{v_0}} = 1 - e^{-0.00405 \times \frac{44925}{100}} = 0.84$$

f)

$$C_{Ab} = C_{Ab0}(1-X) = \frac{P_0}{RT}(1-X) = \frac{6}{0.082 \times 373}(1-0.84) = 0.0418\ M$$

$$\mathrm{k'}_\mathrm{c}(C_{Ab} - C_{AS}) = \mathrm{k'}_\mathrm{ap}\, C_{AS}$$

$$C_{AS} = \frac{\mathrm{k'}_\mathrm{c}\, C_{Ab}}{\mathrm{k'}_\mathrm{ap} + \mathrm{k'}_\mathrm{c}} = \frac{0.14695 \times 0.0418}{0.00417 + 0.14695} = 0.04065\ \mathrm{M}$$

$$PV = n\,R\,T$$

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = C$$

$$C_A = \frac{C_{AS}}{\lambda}\left(\frac{\sinh \phi\,\lambda}{\sinh \phi}\right) = \frac{0.04065}{0.00001}\left(\frac{\sinh(15.5 \times 0.00001)}{\sinh 15.5}\right) = 2.4 \times 10^{-7}\ M$$

λ é o raio adimensional.
No centro da pellet é zero.
Na expressão pomos um valor
muito perto de zero mas $\neq 0$