

Reatores Catalíticos

Fenómenos de Superfície

Catalisadores são usados há mais de 2000 anos (fabrico de queijo, vinho, pão....utilização de pequenas quantidades do *batch* anterior)

Berzelius 1835- pequenas quantidades de uma substância afetava enormemente a performance da reação química-
força catalítica

Ostwald 1894- catalisadores eram substâncias que aceleravam a velocidade da reação sem serem consumidos

Catalisador é uma substância que afeta a velocidade da reação e que sai do processo inalterado- promove um mecanismo diferente para a reação.

Altera a velocidade da reação mas não afeta o equilíbrio.

Catálise Homogénea- Uma única fase.

O catalisador está dissolvido, no solvente ou num dos reagentes.

Catálise Heterogénea- Envolve mais do que uma fase.

O catalizador é um sólido e os reagentes e produtos são líquidos ou gases.

Para que a reação catalítica ocorra, um ou todos os reagentes têm de se ligar à superfície – **Adsorção**

Adsorção Física é um processo exotérmico onde as forças de atracção entre as moléculas de gás e a superfície sólida são fracas (por exemplo forças de van der Waals)

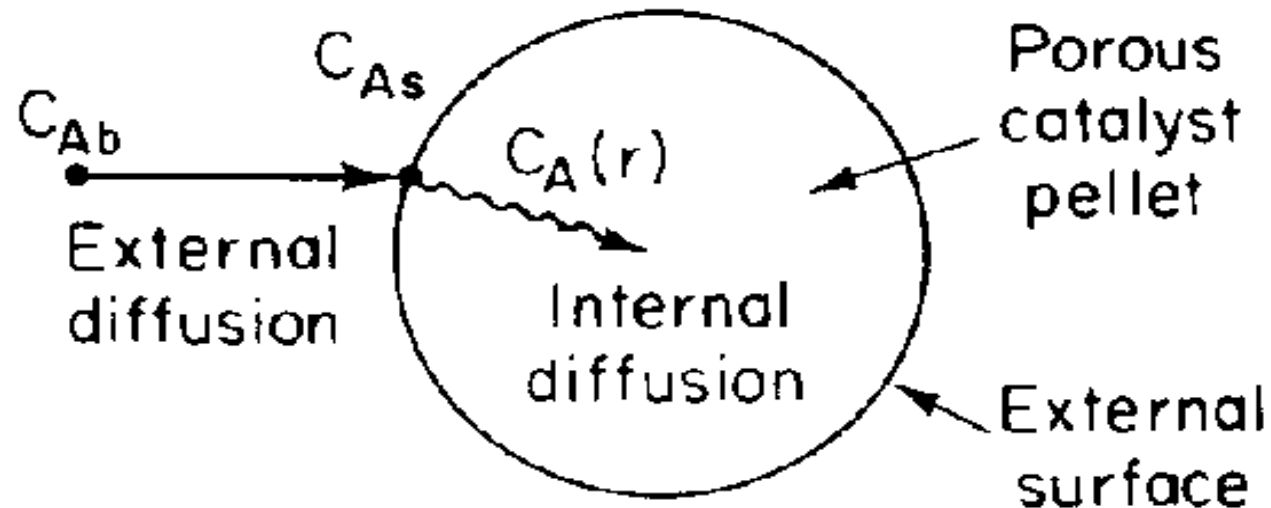
Adsorção Química (*chemisorption*) afecta a velocidade da reação.

As moléculas adsorvidas ligam-se à superfície com forças de valência. A estrutura electrónica da molécula é perturbada levando a reatividades elevadas.

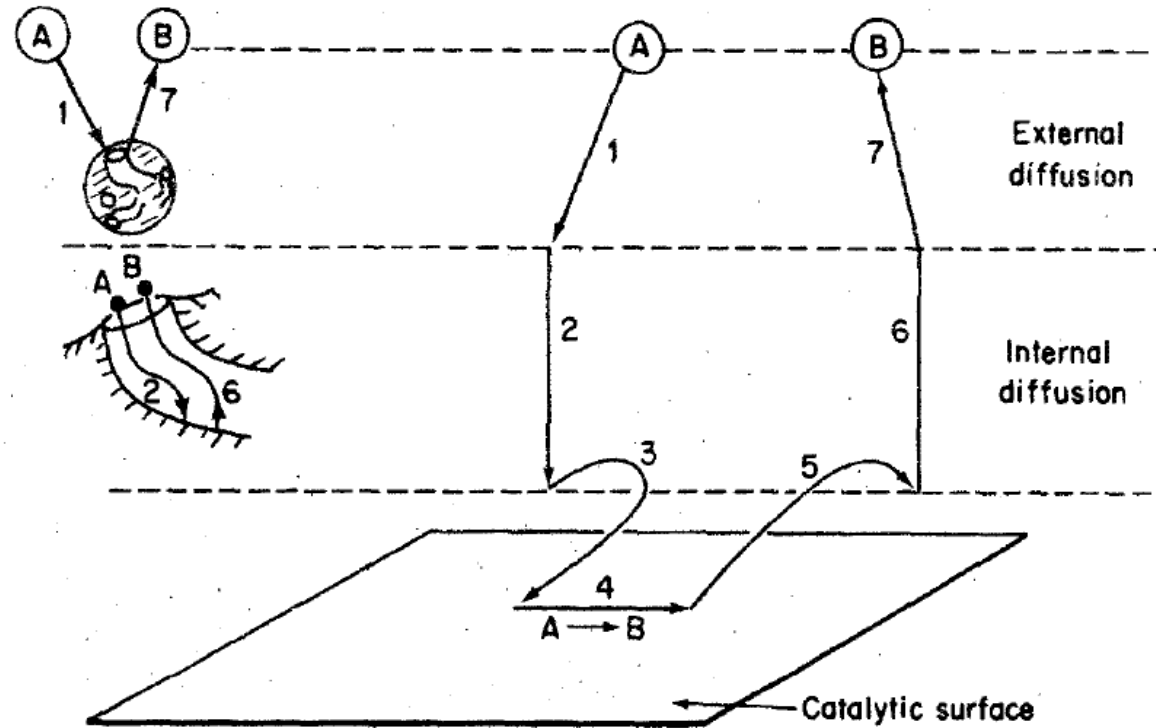
Catálise Heterogénea

Processo de difusão em duas etapas:

- **Difusão Externa:** Transferência de massa dos reagentes do fluido (bulk fluid) para a superfície externa da *pellet*.
- **Difusão interna:** Os reagentes difundem desde a superfície externa nos poros e através dos poros para o interior da *pellet*. A reação ocorre apenas na superfície catalítica dos poros.



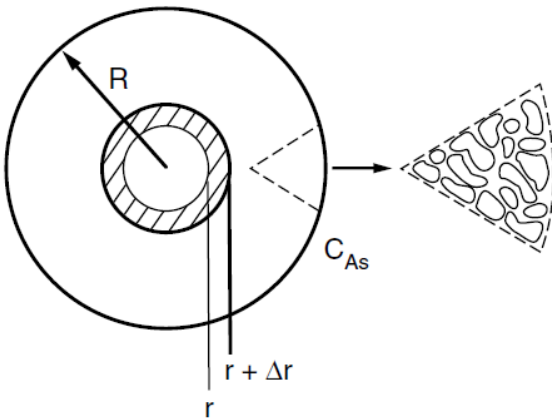
Passos numa reacção catalítica heterogénea



1. Mass transfer (diffusion) of the reactant(s) (e.g., species A) from the bulk fluid to the external surface of the catalyst pellet
2. Diffusion of the reactant from the pore mouth through the catalyst pores to the immediate vicinity of the internal catalytic surface
3. Adsorption of reactant A onto the catalyst surface
4. Reaction on the surface of the catalyst (e.g., $A \longrightarrow B$)
5. Desorption of the products (e.g., B) from the surface
6. Diffusion of the products from the interior of the pellet to the pore mouth at the external surface
7. Mass transfer of the products from the external pellet surface to the **bulk** fluid

Os poros na *pellet* não são direitos nem cilíndricos. São tortuosos com interconectividade com áreas de secção recta variáveis. Seria impossível descrever a difusão para cada um dos caminhos individualmente, daí o conceito de **Coeficiente de Difusão Efetiva**.

Para descrever a difusão média em qualquer ponto r do interior da *pellet*.

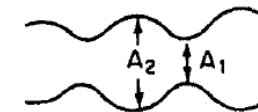


$$D_e = \frac{D_{AB} \phi_p \sigma_c}{\tilde{\tau}}$$

D_{AB} - Gas-phase diffusivity

$$\phi_p = \text{pellet porosity} = \frac{\text{Volume of void space}}{\text{Total volume (voids and solids)}}$$

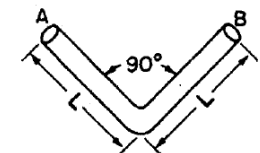
σ_c = fator de constricção



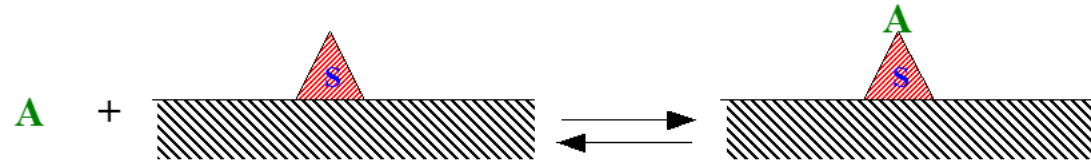
$$\beta = \frac{\text{area } A_2}{\text{area } A_1}$$

$$\sigma = f(\beta)$$

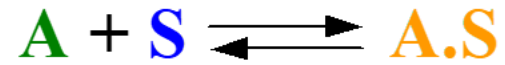
$$\tilde{\tau} = \text{tortuosity}^1 = \frac{\text{Actual distance a molecule travels between two points}}{\text{Shortest distance between those two points}}$$



Isotérmica de Langmuir



- **Todos os centros activos S são igualmente activos. O resto da superfície não apresenta qualquer actividade.**
- **Não há interacção entre as moléculas adsorvidas: a quantidade adsorvida não tem qualquer efeito na velocidade de adsorção por centro activo.**
- **Toda a adsorção ocorre pelo mesmo mecanismo e cada complexo adsorvido tem a mesma estrutura.**
- **A extensão da adsorção é inferior a uma monocamada completa sobre a superfície.**



$$K_A = \frac{C_{A.S}}{C_A \cdot C_S}$$

Constante de Adsorção

A concentração total de centros activos é constante:

$$C_t = C_S + C_{A.S}$$

$$C_{A.S} = K_A C_A C_S$$

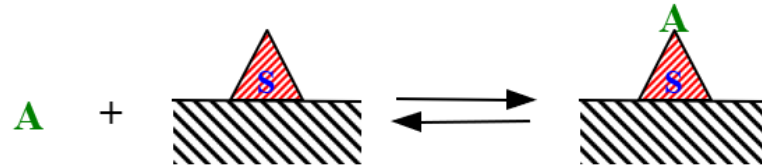
$$C_t = C_S + K_A C_A C_S = (1 + K_A C_A) C_S$$

$$\therefore C_S = \frac{C_t}{1 + K_A C_A}$$

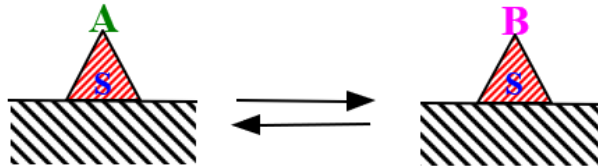
$$C_{A.S} = \frac{C_t K_A C_A}{1 + K_A C_A}$$

Mecanismo de Langmuir-Hinshellwood

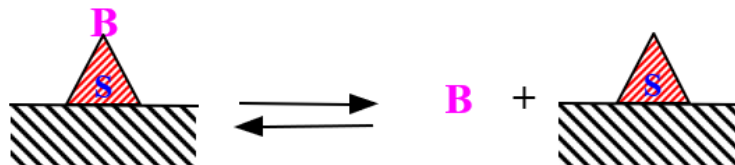
Adsorção:



Reacção de Superfície:



Dessorção:



Equações estequiométricas:



Fenómenos de superfície **consecutivos**.

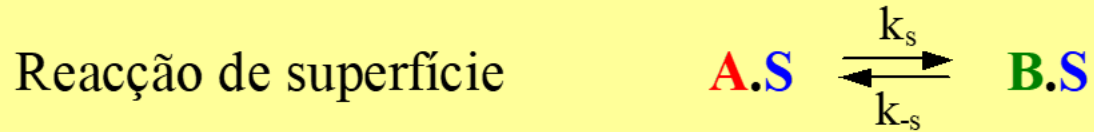
Hipótese do passo controlador: a velocidade da reacção global é determinada por um dos passos mecanísticos, muito mais lento que todos os outros.

Em todos os outros passos o equilíbrio é atingido de forma **praticamente instantânea**.

Caso 1 - A reacção de superfície controla:



$$K_A = \frac{C_{\text{A.S}}}{C_A \cdot C_S}$$



~~$$K_s = \frac{C_{\text{B.S}}}{C_{\text{A.S}}}$$~~



$$K_B = \frac{C_{\text{B.S}}}{C_B \cdot C_S}$$

$$-r_A = k_s C_{\text{A.S}} - k_{-s} C_{\text{B.S}} = k_s \left(C_{\text{A.S}} - \frac{C_{\text{B.S}}}{K_s} \right) \quad K_s = \frac{k_s}{k_{-s}}$$

$$C_{\text{A.S}} = K_A C_A C_S$$

$$C_{\text{B.S}} = K_B C_B C_S$$

$$-r_A = k_s \left(K_A C_A C_S - \frac{K_B C_B C_S}{K_s} \right) = k_s \left(K_A C_A - \frac{K_B C_B}{K_s} \right) C_S$$

Concentração total de centros ativos

$$C_t = C_S + C_{A.S} + C_{B.S} = C_S + K_A C_A C_S + K_B C_B C_S = (1 + K_A C_A + K_B C_B) C_S$$

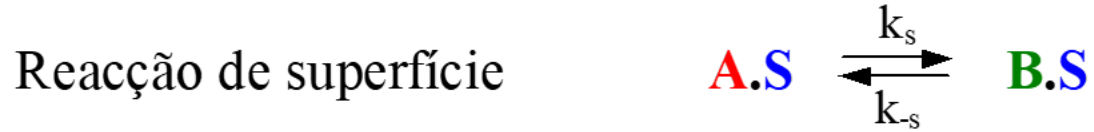
$$C_S = \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_B C_B}$$

$$-r_A = \frac{k_s \left(K_A C_A - \frac{K_B C_B}{K_s} \right) C_t}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)}$$

Caso 2 - A adsorção do reagente controla:



~~$$K_A = \frac{C_{A.S}}{C_A \cdot C_S}$$~~



$$K_s = \frac{C_{B.S}}{C_{A.S}}$$



$$K_B = \frac{C_{B.S}}{C_B \cdot C_S}$$

$$-r_A = k_a C_A C_S - k_{-a} C_{A.S} = k_a \left(C_A C_S - \frac{C_{A.S}}{K_A} \right)$$

$$K_A = \frac{k_a}{k_{-a}}$$

$$C_{A.S} = \frac{C_{B.S}}{K_s}$$

$$C_{B.S} = K_B C_B C_S$$

$$-r_A = k_a \left(C_A C_S - \frac{\frac{K_B C_B C_S}{K_s}}{K_A} \right) = k_a \left(C_A C_S - \frac{K_B C_B C_S}{K_A K_s} \right) = k_a \left(C_A - \frac{K_B C_B}{K_A K_s} \right) C_S$$

$$C_t = C_S + C_{A.S} + C_{B.S} = C_S + \frac{K_B C_B C_S}{K_s} + K_B C_B C_S = \left(1 + \frac{K_s + 1}{K_s} K_B C_B \right) C_S$$

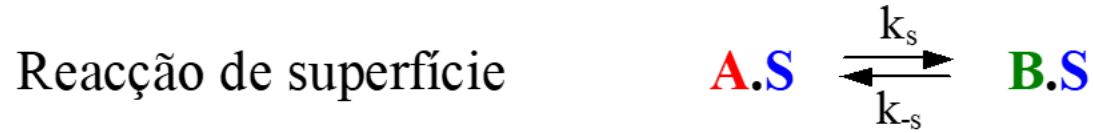
$$C_S = \frac{C_t}{\left(1 + \frac{K_s + 1}{K_s} K_B C_B \right)}$$

$$-r_A = \frac{k_a \left(C_A - \frac{K_B C_B}{K_A K_s} \right) C_t}{\left(1 + \frac{K_s + 1}{K_s} K_B C_B \right)}$$

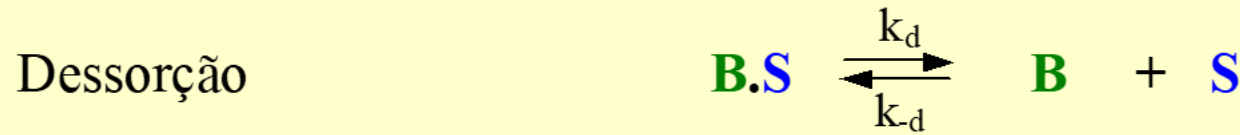
Caso 3 - A dessorção do produto controla:



$$K_A = \frac{C_{A.S}}{C_A \cdot C_S}$$



$$K_s = \frac{C_{B.S}}{C_{A.S}}$$



~~$$K_B = \frac{C_{B.S}}{C_B \cdot C_S}$$~~

$$-r_A = k_d C_{B.S} - k_{-d} C_B C_S = k_d (C_{B.S} - K_B C_B C_S)$$

$$K_B = \frac{k_{-d}}{k_d}$$

$$C_{A.S} = K_A C_A C_S \quad C_{B.S} = K_s C_{A.S} = K_s K_A C_A C_S$$

$$-r_A = k_d (C_{B.S} - K_B C_B C_S)$$

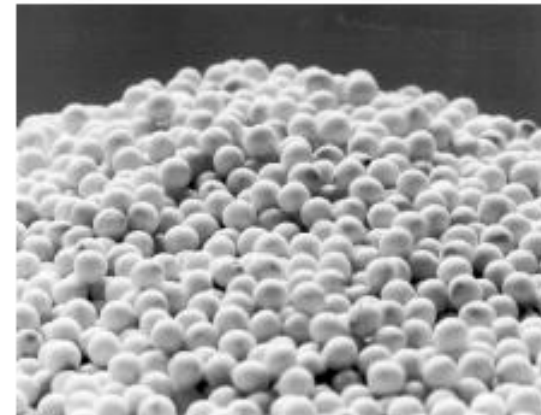
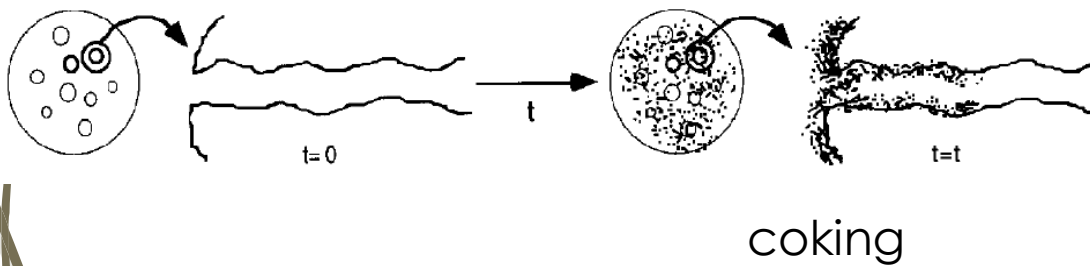
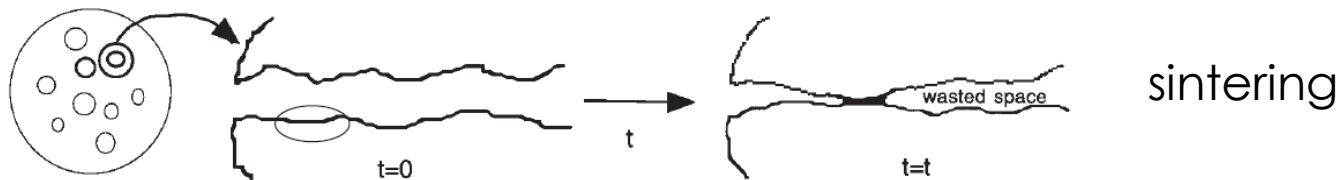
$$-r_A = k_d (K_s K_A C_A C_S - K_B C_B C_S) \quad -r_A = k_d (K_s K_A C_A - K_B C_B) C_S$$

$$C_t = C_S + C_{A.S} + C_{B.S} = C_S + K_A C_A C_S + K_s K_A C_A C_S = [1 + (1 + K_s) K_A C_A] C_S$$

$$\therefore C_S = \frac{C_t}{[1 + (1 + K_s) K_A C_A]}$$

$$-r_A = \frac{k_d (K_s K_A C_A - K_B C_B) C_t}{[1 + (1 + K_s) K_A C_A]}$$

Maior parte dos catalisadores não mantem o mesmo nível de actividade por longos períodos- **Desactivação** por *sintering* ou *aging* (fecho dos poros por efeito de temperatura); *coking* ou *fouling* (comum em reacções com hidrocarbonetos- formação de material carbonáceo (coke) na superfície do catalizador); *Poisoning* (moléculas ficam adsorvidas quimicamente nos sítios ativos).

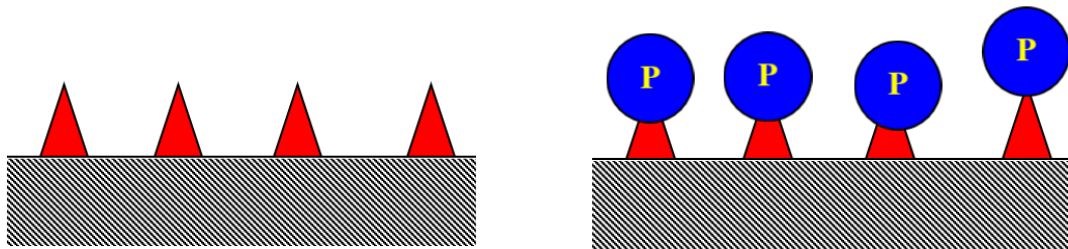


(a) Fresh catalyst

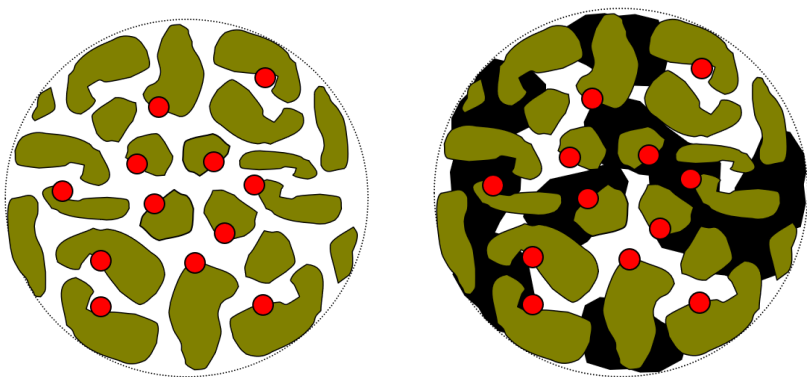


(b) Spent catalyst

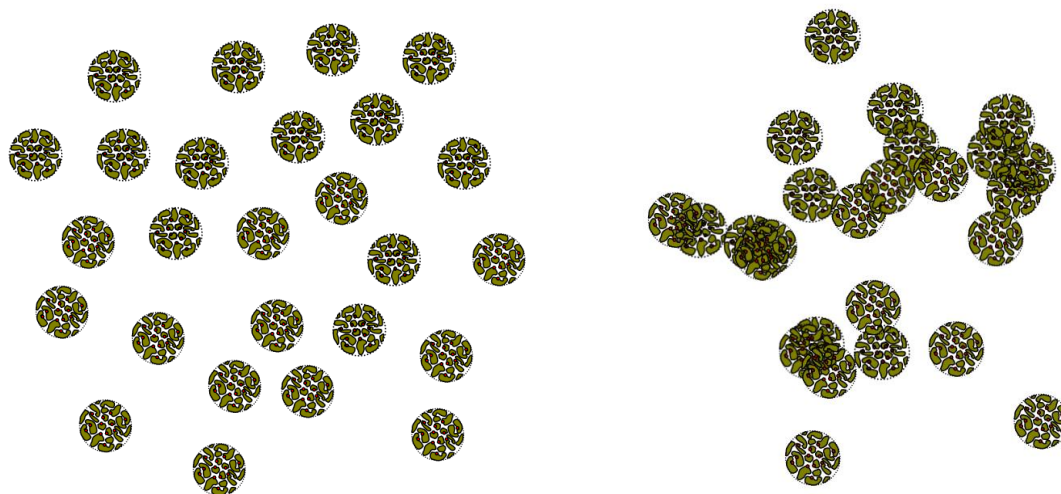
Desactivação por Envenenamento- *Poisoning*



coking



Sinterização

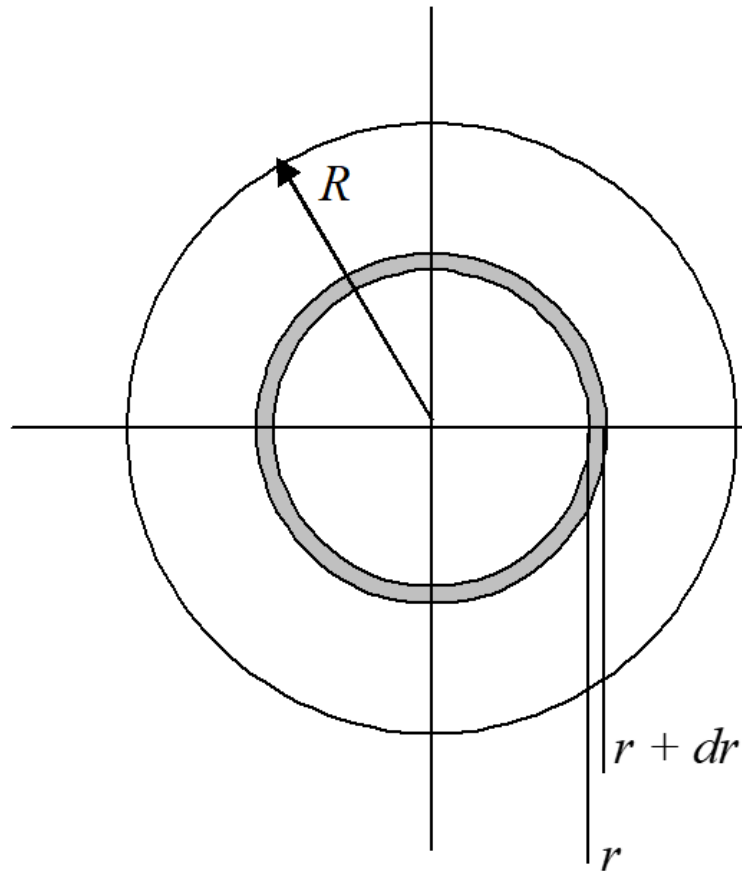


Difusão e reacção na *pellet*

Caso 1: *pellet* esférica

O perfil de concentração na *pellet*

O balanço molar é efectuado à **coroa elemental de espessura dr** , assumindo-se o estado estacionário.



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

$$\therefore -d(J_{Ar} 4\pi r^2) + r_A' \rho_p 4\pi r^2 dr = 0$$

$$\therefore \frac{d(J_{Ar} r^2)}{dr} - r_A' \rho_p r^2 = 0$$

1ª lei de Fick $J_{Ar} = -D_e \frac{dC_A}{dr}$

$$\therefore \frac{d\left(-D_e \frac{dC_A}{dr} r^2\right)}{dr} - r_A' \rho_p r^2 = 0$$

Gerado= [velocidade da reacção/massa catalisador] x [Massa catalisador/volume] x [Volume da shell]= $r_A' \times \rho_c \times 4\pi r^2 dr$

Reacção de 1ª ordem

$$-r_A' = k' C_A$$

$$\therefore \frac{d\left(-D_e \frac{dC_A}{dr} r^2\right)}{dr} - r_A' \rho_p r^2 = 0$$

$$\therefore \frac{d\left(-D_e \frac{dC_A}{dr} r^2\right)}{dr} + k' C_A \rho_p r^2 = 0$$

$$\therefore -D_e r^2 \frac{d^2 C_A}{dr^2} - 2 r D_e \frac{dC_A}{dr} + k' C_A \rho_p r^2 = 0$$

$$\therefore \frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} - \frac{k' \rho_p}{D_e} C_A = 0$$

Equação Balanço Molar
à Pellet Esférica

condições fronteira

$$\begin{cases} r = 0 \Rightarrow C_A = \text{Finito} \\ r = R \Rightarrow C_A = C_{As} \end{cases}$$

Concentração: $\varphi = \frac{C_A}{C_{As}}$

Variáveis adimensionais:

Raio: $\lambda = \frac{r}{R}$

$$\frac{dC_A}{dr} = \frac{dC_A}{d\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{dr} = \frac{d\varphi}{d\lambda} \cdot \frac{dC_A}{d\varphi} \cdot \frac{d\lambda}{dr} \quad \frac{dC_A}{d\varphi} = C_{As} \quad \frac{d\lambda}{dr} = \frac{1}{R}$$

$$\therefore \frac{dC_A}{dr} = \frac{d\varphi}{d\lambda} \cdot \frac{C_{As}}{R} \quad \therefore \frac{d^2 C_A}{dr^2} = \frac{d}{dr} \left(\frac{dC_A}{dr} \right) = \frac{d}{d\lambda} \left(\frac{d\varphi}{d\lambda} \cdot \frac{C_{As}}{R} \right) \frac{d\lambda}{dr} = \frac{d^2 \varphi}{d\lambda^2} \cdot \frac{C_{As}}{R^2}$$

$$\therefore \frac{d^2 \varphi}{d\lambda^2} \cdot \frac{C_{As}}{R^2} + \frac{2}{\lambda \cdot R} \frac{d\varphi}{d\lambda} \cdot \frac{C_{As}}{R} - \frac{k' \rho_p}{D_e} \varphi \cdot C_{As} = 0$$

$$\therefore \frac{d^2 \varphi}{d\lambda^2} + \frac{2}{\lambda} \frac{d\varphi}{d\lambda} - \frac{k' \rho_p R^2}{D_e} \varphi = 0$$

$$\begin{cases} \lambda = 0 \Rightarrow \varphi = \text{Finito} \\ \lambda = 1 \Rightarrow \varphi = 1 \end{cases}$$

$$\frac{k' \rho_p R^2}{D_e} = \frac{\text{Velocidade da reacção}}{\text{Velocidade da difusão}}$$

Módulo de Thiele

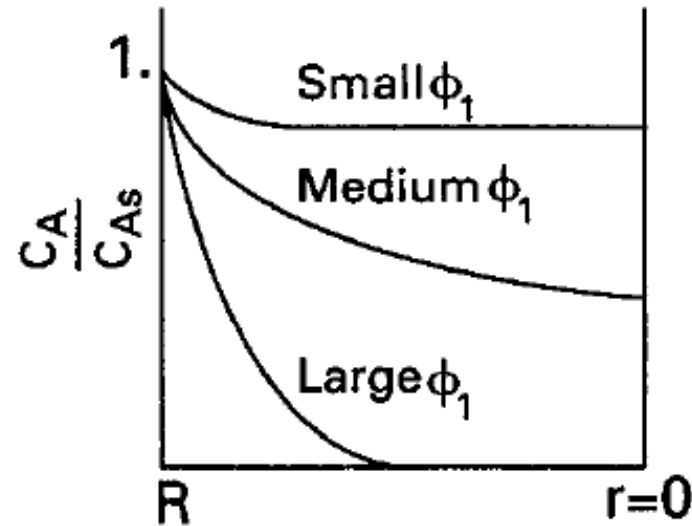
$$\phi = R \sqrt{\frac{k' \rho_p}{D_e}}$$

ϕ grande: Velocidade da reacção \gg Velocidade da difusão

ϕ pequeno: Velocidade da reacção \ll Velocidade da difusão

$$\therefore \frac{d^2 \varphi}{d\lambda^2} + \frac{2}{\lambda} \frac{d\varphi}{d\lambda} - \phi^2 \varphi = 0$$

Perfil de concentração numa pellet esférica para diferentes módulos de Thiele



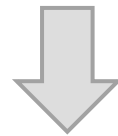
ϕ pequenos- reacção à superfície controla. Quantidades significativas de reagente difundem bem para o interior da pellet sem reagir

ϕ grandes- reacção de superfície é rápida. O reagente é consumido muito perto da superfície exterior da pellet e muito pouco penetra no interior da pellet (se o catalisador fosse revestido com um metal precioso não valia a pena cobrir a pellet inteira já que a difusão interna é limitante).

Quando os reagentes se difundem pelos poros do catalisador a concentração na entrada dos poros será superior à concentração dentro do poro.

A mesma concentração não está acessível a toda a área de superfície catalítica.

Para ter em consideração as variações de concentração através da pellet



Factor de Efectividade η

Mede quanto o reagente se difunde na *pellet* antes de reagir

O Factor de Efectividade

$$\eta = \frac{r'_{Aobs}}{r'_A(C_{As})}$$

r'_{Aobs} – velocidade de reacção observada experimentalmente =

velocidade à qual o reagente se difunde para dentro da “pellet” = N° de moles gerados/consumidos por unidade de massa do catalisador.

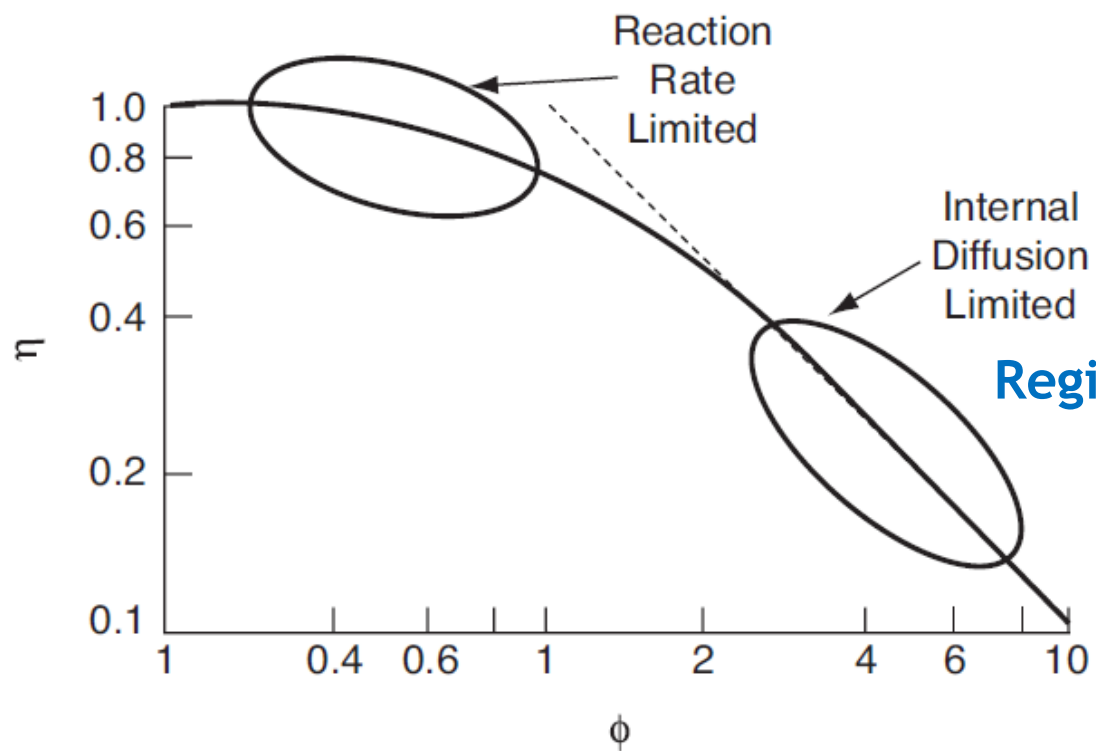
$r'_A(C_{As})$ – velocidade de reacção intrínseca = velocidade que se

observaria se toda a superfície activa do catalisador (poroso)

estivesse exposta à mesma concentração (C_{As}) que a sua

superfície externa

Regime cinético



Regime difusional interno

Zona de fortes
limitações
difusionais: $\phi > 3$

$$\eta \propto \frac{1}{\phi}$$

Relação entre o Factor de Efectividade e o Módulo de Thiele

$$\eta = \frac{r'_{Aobs}}{r'_A(C_{As})} \quad r'_{Aobs} = \frac{\left(\text{Área Exterior} \right) \cdot \left(\text{Fluxo Molar} \right)}{\left(\text{Massa da "Pellet"} \right)}$$

$$[-r'_A]_{obs} = - \frac{\left(4\pi R^2 \right) \cdot \left(J_A \Big|_{r=R} \right)}{\left(\frac{4}{3} \pi \rho_p R^3 \right)}$$

$$[-r'_A(C_{As})] = k' C_{As}$$

$$\therefore \eta = \frac{-r'_{Aobs}}{-r'_A(C_{As})} = \frac{-\frac{4\pi R^2 J_A \Big|_{r=R}}{\frac{4}{3} \pi R^3 \rho_p}}{k' C_{As}} = \frac{-4\pi R^2 J_A \Big|_{r=R}}{k' C_{As} \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_p}$$

$$\eta = \frac{-4\pi R^2 J_A|_{r=R}}{k' C_{As} \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_p}$$

1ª Lei de Fick

$$J_A|_{r=R} = -D_e \frac{dC_A}{dr} \Big|_{r=R} = -\frac{De C_{As}}{R} \frac{d\phi}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1}$$

$$\phi = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{\sinh \phi \lambda}{\sinh \phi} \right)$$

$$\frac{d\phi}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1} = \left(\frac{\phi \cosh(\phi \lambda)}{\lambda \sinh \phi} - \frac{1}{\lambda^2} \cdot \frac{\sinh(\phi \lambda)}{\sinh \phi} \right) \Big|_{\lambda=1} = \frac{\phi \cosh \phi}{\sinh \phi} - 1 = \phi \coth \phi - 1$$

**Perfil de concentração adimensional na pellet
esférica em função do Módulo de Thiele**

$$\eta = \frac{-4\pi R^2 J_A|_{r=R}}{k' C_{As} \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_p}$$

1ª Lei de Fick

$$J_A|_{r=R} = -D_e \frac{dC_A}{dr} \Big|_{r=R} = -\frac{De C_{As}}{R} (\phi \coth \phi - 1) \quad \phi = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{\sinh \phi \lambda}{\sinh \phi} \right)$$

$$\frac{d\phi}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1} = \left(\frac{\phi \cosh(\phi \lambda)}{\lambda \sinh \phi} - \frac{1}{\lambda^2} \cdot \frac{\sinh(\phi \lambda)}{\sinh \phi} \right) \Big|_{\lambda=1} = \frac{\phi \cosh \phi}{\sinh \phi} - 1 = \phi \coth \phi - 1$$

Perfil de concentração adimensional na pellet esférica em função do Módulo de Thiele

$$\eta = \frac{4\pi R^2 \frac{De C_{As}}{R} (\phi \coth \phi - 1)}{k' C_{As} \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_p}$$

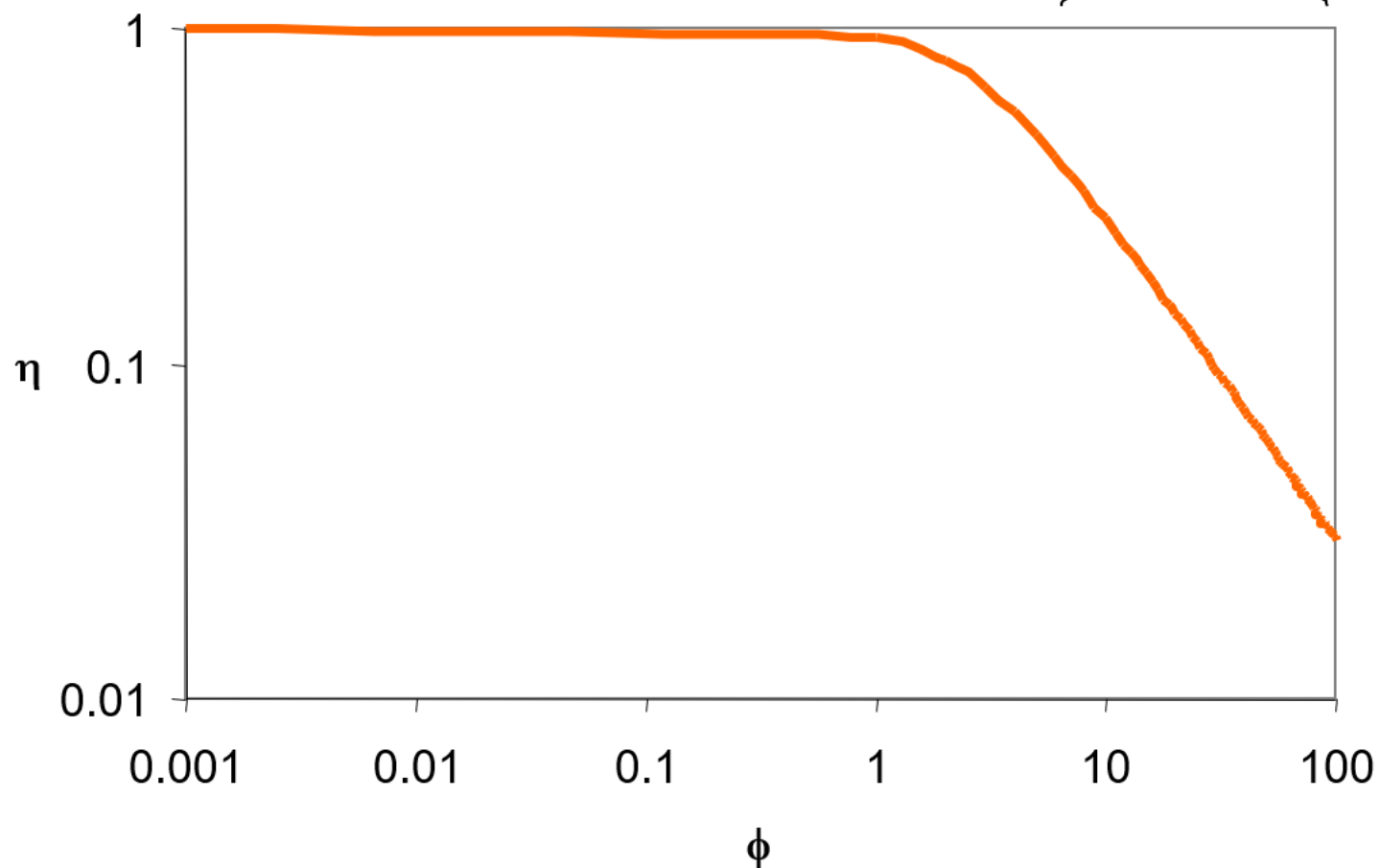
$$\therefore \eta = \frac{3}{\underbrace{\left(R \sqrt{\frac{k' \rho_p}{De}} \right)^2}_{\phi}} \cdot (\phi \coth \phi - 1)$$

**Função trigonométrica
do
Factor de Efectividade**

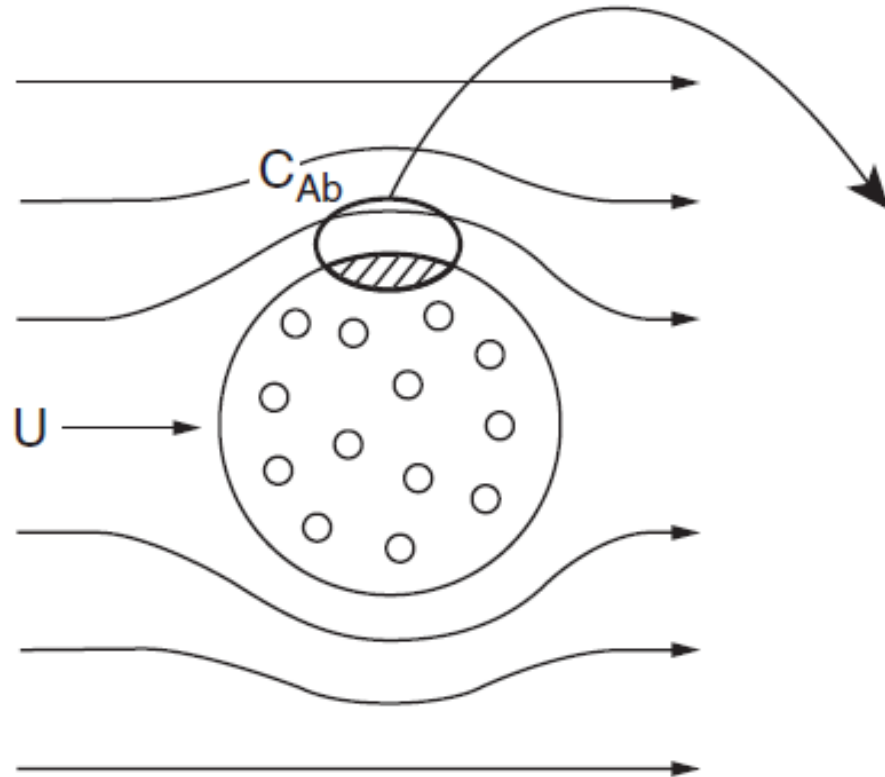
$$\eta = \frac{3}{\phi^2} \cdot (\phi \coth \phi - 1)$$

Zona de fortes
limitações
difusionais: $\phi > 3$

$$\eta \propto \frac{1}{\phi}$$



Resistência Externa à Transferência de Massa

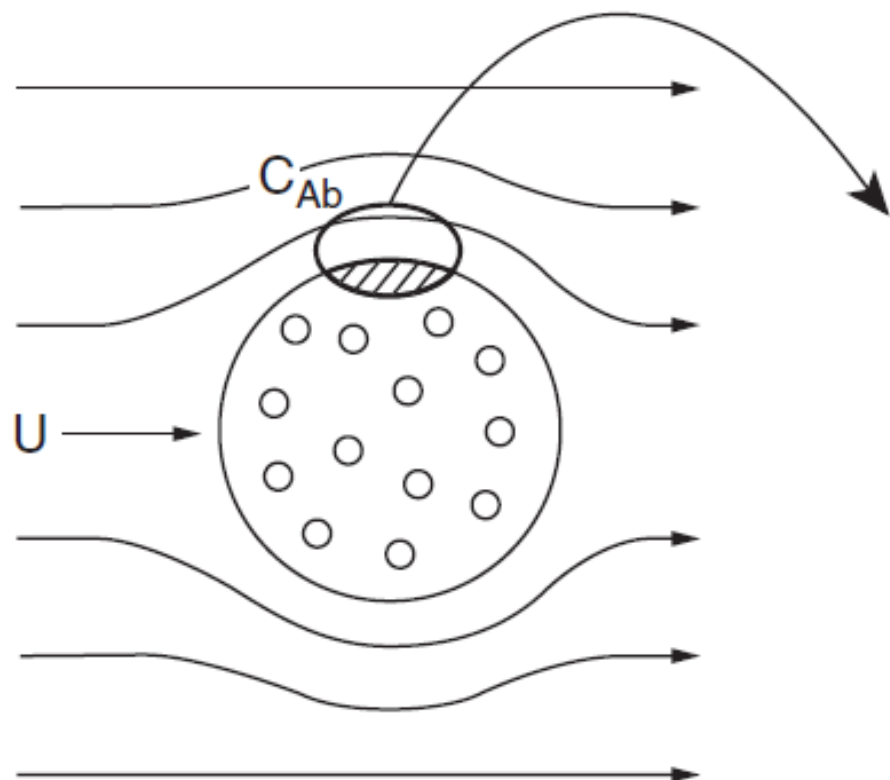


Transporte para a esfera

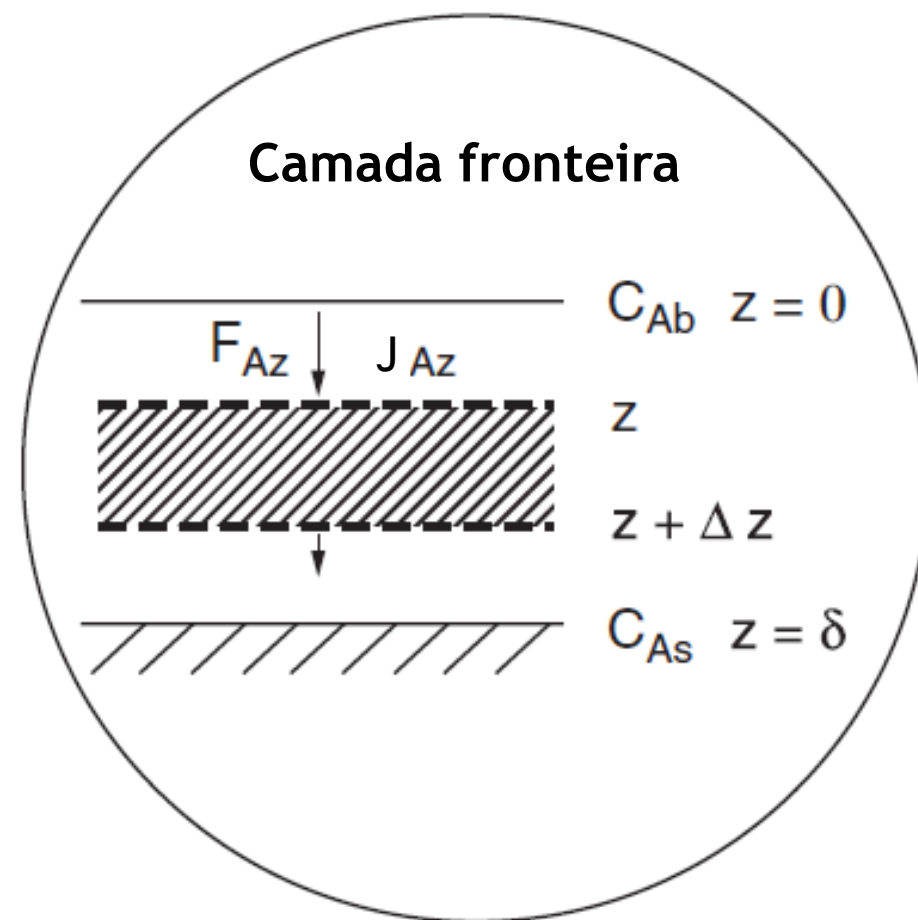
Hipótese do filme estagnado de espessura δ

C_{Ab} concentração de A na fronteira externa do filme

U velocidade linear do fluido- *bulk flow*



Transporte para a esfera

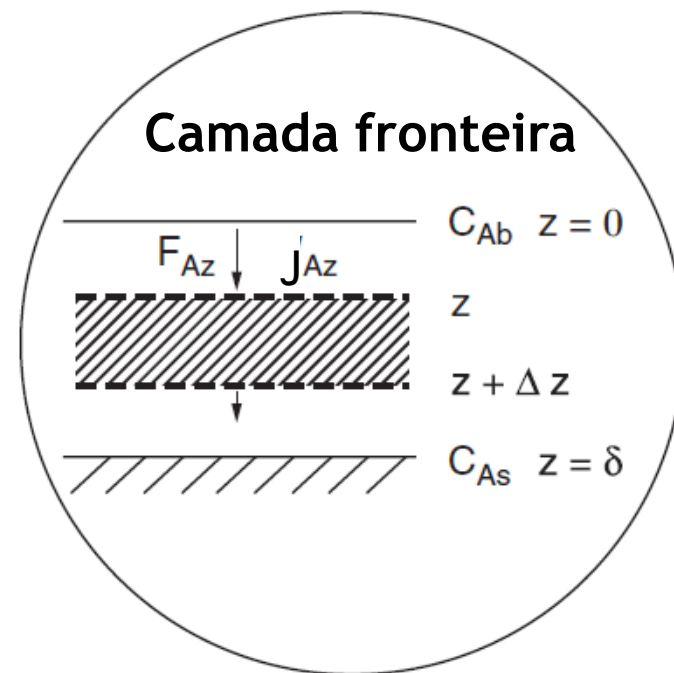


Como $\delta \ll d_p$ podemos negligenciar a curvatura da *pellet* e representar a difusão em termos de coordenadas retilíneas

Balanço molar

$$\begin{array}{ccccccc} \left[\begin{array}{c} \text{Rate} \\ \text{in} \end{array} \right] & - & \left[\begin{array}{c} \text{Rate} \\ \text{out} \end{array} \right] & + & \left[\begin{array}{c} \text{Rate of} \\ \text{generation} \end{array} \right] & = & \left[\begin{array}{c} \text{Rate of} \\ \text{accumulation} \end{array} \right] \\ F_{Az}|_z & - & F_{Az}|_{z+\Delta z} & + & 0 & = & 0 \end{array}$$

Só há reacção na pellet



$$F_A|_z - F_A|_{z+dz} = 0 \quad dF_A = 0$$

$$F_A = J_{Az} \cdot A_c \quad \frac{dJ_{Az} \cdot A_c}{dz} = 0$$

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

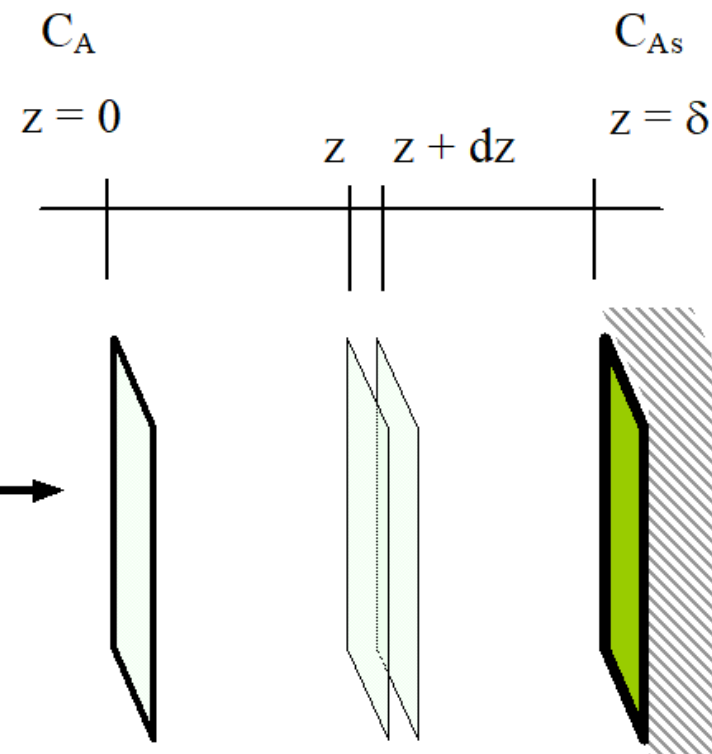
$$\frac{dJ_{Az}}{dz} = 0$$

1ª lei de Fick

$$J_{Az} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz}$$

$$\frac{dJ_{Az}}{dz} = -D_{AB} \frac{d^2 C_A}{dz^2} = 0$$

Equação diferencial que descreve a difusão através de um filme líquido

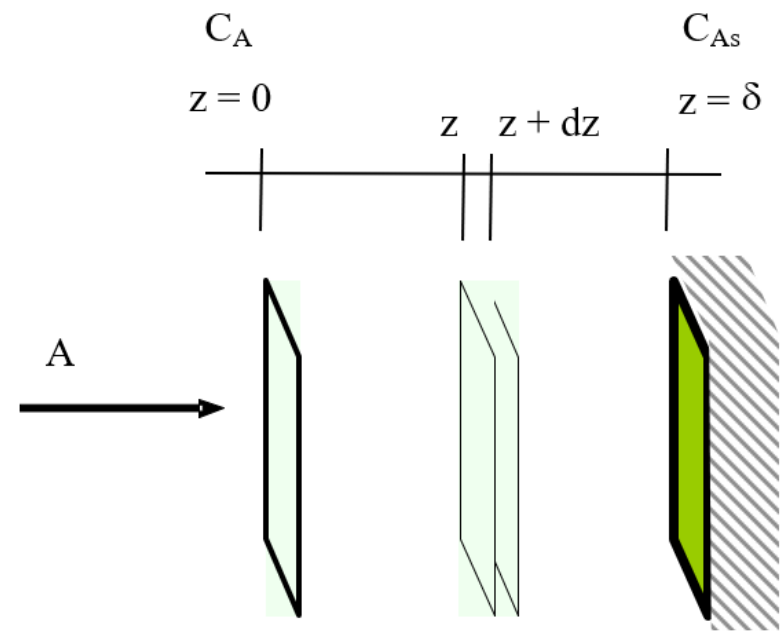


D_{AB} = Difusividade, m^2/s

$$\frac{dJ_{Az}}{dz} = -D_{AB} \frac{d^2 C_A}{dz^2} = 0$$

Condições fronteira:

$$\begin{aligned} z = 0, \quad C_A &= C_{A0} \\ C_{A0} &= C_{Ab} \end{aligned} \quad \begin{aligned} z = \delta, \quad C_A &= C_{As} \end{aligned}$$



Integração

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dz} &= K_1 & C_A &= K_1 z + K_2 & \therefore K_1 &= \frac{C_{As} - C_{A0}}{\delta} \\ \text{1ª integração} & & \text{2ª integração} & & & \end{aligned}$$

Pela 1ª condição: $C_{A0} = 0 + K_2$

$$C_A = \frac{C_{As} - C_{A0}}{\delta} \cdot z + C_{A0}$$

Pela 2ª condição: $C_{As} = K_1 \delta + K_2 = K_1 \delta + C_{A0}$

Equação diferencial
elementar- Resolução
por integração dupla
relativamente z

K1 e K2- Constantes
arbitrárias de integração

$$J_{Az} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz}$$

$$J_{Az} = -D_{AB} \frac{d}{dz} \left[\frac{C_{As} - C_{A0}}{\delta} \cdot z + C_{A0} \right]$$

$$\therefore J_{Az} = \frac{D_{AB}}{\delta} (C_{A0} - C_{As})$$

Coeficiente de
transferência
de massa

$$k_c = \frac{D_{AB}}{\delta}$$

$$J_{Az} = k_c (C_{A0} - C_{As})$$

Fluxo molar médio desde o bulk
até à superfície da pellet

$$\text{Flux} = \frac{\text{Driving force}}{\text{Resistance}} = \frac{C_{Ab} - C_{As}}{(1/k_c)}$$

Reacção química e transferência de massa



Como o fluxo molar é proporcional à diferença de concentrações entre uma qualquer ponto da solução (afastado da superfície do catalisador uma distância superior à espessura δ da camada limite), C_A , e a superfície do catalisador, C_{As} , *a velocidade da transferência de massa terá de ser igual à velocidade da reacção química.*

$$J_{Az} = k_c (C_A - C_{As}) = k_r C_{As} = (-r''_A)$$

$$\therefore C_{As} = \frac{k_c \cdot C_A}{k_r + k_c}$$

$$\therefore -r''_A = k_r \cdot \frac{k_c \cdot C_A}{k_r + k_c}$$

Caso 1: velocidade da reacção química muito superior à velocidade da transferência de massa ($k_r \gg k_c$) – a transferência de massa controla.

$$\therefore -r''_A = k_r \cdot \frac{k_c \cdot C_A}{k_r + k_c} = \frac{k_c \cdot C_A}{1 + \frac{k_c}{k_r}}$$

$$\frac{k_c}{k_r} \ll 1$$

$$\therefore -r''_A \approx k_c C_A$$

Caso 2: velocidade da transferência de massa muito superior à da reacção química ($k_c \gg k_r$).

$$\therefore -r''_A = k_r \cdot \frac{k_c \cdot C_A}{k_r + k_c} = \frac{k_r \cdot C_A}{\frac{k_r}{k_c} + 1}$$

$$\frac{k_r}{k_c} \ll 1$$

$$\therefore -r''_A \approx k_r C_A$$

Correlações para o coeficiente de transferência de massa

Número de Sherwood $Sh = \frac{k_c d_p}{D_{AB}}$

d_p = diameter of pellet, m
 D_{AB} is the diffusivity m^2/s

Número de Schmidt $Sc = \frac{\nu}{D_{AB}}$

$\nu = \frac{\mu}{\rho}$ = kinematic viscosity (momentum diffusivity), m^2/s

Número de Reynolds $Re = \frac{\rho d_p U}{\mu} = \frac{d_p U}{\nu}$

U = free-stream velocity, m/s
= u velocidade linear

Correlação de Frössling

$$Sh = 2 + 0.6Re^{1/2}Sc^{1/3}$$

Correlação da transferência de massa
do fluxo à volta da *pellet* esférica

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 L/min, à temperatura de 373 K e à pressão de 2 atm.

- Calcule o valor da constante cinética observada, sabendo que se obtém uma conversão de 34,1% à saída do reactor.
- 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.
- Diga, justificando a sua resposta, se o reactor se encontra em regime cinético, difusional interno, difusional externo ou misto.
- Determine o valor do coeficiente de difusão externo.

Dados:

$\rho_p = 1.3 \text{ g/cm}^3$; viscosidade cinemática: $(\mu/\rho) = 4 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$; $\varepsilon_b = 0.48$; Difusividade efectiva intraparticular: $D_e = 1.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$; constante cinética intrínseca: $k' = 0,044 \text{ L g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$; $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

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

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

Balanço molar ao
reactor de leito fixo

$$dW = \frac{dF_A}{r'_{Aobs}} = F_{A0} \frac{dX}{-r'_{Aobs}}$$

Lei cinética

$$-r'_{Aobs} = k'_{obs} C_A = k'_{obs} C_{A0} (1 - X)$$

Equação condensada

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

$$W = \frac{v_0}{k'_{obs}} \int_0^X \frac{dX}{1 - X} = \frac{v_0}{k'_{obs}} \ln \frac{1}{1 - X}$$

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

No reactor é sempre a velocidade da reacção observada, correspondente à transferência de massa e reacção na pellet. Se não houver qualquer resistência à transferência de massa externa, a $r'_{obs} = r'_{ap}$

Massa de catalisador:

$$V_R = V_{cat} + V_{vazios} = \frac{W}{\rho_c} + \varepsilon_b V_R$$

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

$$W = 1300000 \times (1 - 0.48) \times \frac{\pi \times 0.02^2}{4} \times 2 \times 100 = 42474 \text{ g}$$

$$k'_{obs} = \frac{v_0}{W} \ln \frac{1}{1 - X} = \frac{20}{42474} \times \ln \frac{1}{1 - 0.341} = 1.964 \times 10^{-4} \frac{L}{g \cdot min}$$

$$\equiv 3.273 \times 10^{-9} m^3 / (g \cdot s)$$

Peso do
catalisador

Porosidade
do bulk

Volume do
reactor

área da
secção recta

O reactor é multitubular. Tem
100 tubos iguais com 2m de
comprimento e 20 cm de
diâmetro de secção recta

comprimento do reactor

34.1% de
conversão

Pellet esférica

Atenção às unidades.
Está por L e por min

$$\phi = R \sqrt{\frac{k' \rho_p}{D_e}} = 0.0025 \sqrt{\frac{0.044}{1000 \times 60} \times 13000000} = 652$$

$$\eta = \frac{3}{\phi^2} (\phi \coth \phi - 1) = \frac{3}{652^2} (652 - 1) = 0.00459$$

$$k'_{ap} = \eta k' = 0.00459 \times 0.044 = 2.02 \times 10^{-4} \frac{L}{min.g} \equiv 3.367 \times 10^{-9} m^3/(g.s)$$

O fluxo de A do *bulk* para a superfície = à velocidade de consumo de A na superfície

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

CAS não é tão facilmente medida como CAb, logo eliminamos CAS da equação

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

Resolvemos para CAS e substituímos na velocidade

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

k'_{obs} - constante cinética observada da transferência de massa e reacção na pellet

$$\therefore k'_{obs} = \frac{k'_{ap} k'_c}{k'_{ap} + k'_c} \quad \therefore k'_c = \frac{k'_{obs} k'_{ap}}{k'_{ap} - k'_{obs}}$$

$$\therefore k'_c = \frac{k'_{obs} k'_{ap}}{k'_{ap} - k'_{obs}} = \frac{3.273 \times 10^{-9} \times 3.367 \times 10^{-9}}{3.367 \times 10^{-9} - 3.273 \times 10^{-9}} = 1.169 \times 10^{-7} \text{ m}^3 / (g.s)$$

Coeficiente de Transferência de Massa

$$k'_{ap} = 3.367 \times 10^{-9} \text{ m}^3/(\text{g.s})$$

$$k'_c = 1.169 \times 10^{-7} \text{ m}^3/(\text{g.s})$$

Comparando os valores do coeficiente de transferência de massa e da constante cinética aparente (que seria a observada, na ausência de limitações difusionais externas), concluimos que esta última é inferior em duas ordens de grandeza.



Nestas condições, o passo controlador é a reacção química e a transferência de massa interna.

Como o valor do módulo de Thiele é elevado ($\phi = 652$) exclui o regime cinético, concluimos então que o reactor se encontra a operar em regime difusional interno.

$$v_{tubo} = \frac{v}{N_{tubos}} = \frac{0.02}{60 \times 100} = 3.333 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$$

Caudal
volumétrico

$$u = \frac{v_{tubo}}{A_c} = \frac{v_{tubo}}{\frac{\pi D^2}{4} \varepsilon_b} = \frac{3.333 \times 10^{-6}}{\frac{\pi \times 0.02^2}{4} \times 0.48} = 0.0221 \text{ m/s}$$

Velocidade
linear

Área de secção recta
efectiva= área x porosidade
do leito

$$Re = \frac{u d_p}{\frac{\mu}{\rho} (1 - \varepsilon_b)} = \frac{0.0221 \times 0.005}{4 \times 10^{-6} \times (1 - 0.48)} = 53.1$$

Viscosidade
cinemática

$$k_c = k'_c \frac{\text{massa cat}}{\text{área externa}} = k'_c \frac{\frac{\pi d_p^3}{6} \rho_c}{\pi d_p^2} = k'_c \frac{d_p \rho_c}{6}$$

$$= 1.169 \times 10^{-7} \times \frac{0.005 \times 1300000}{6} = 1.266 \times 10^{-4} \text{ m/s}$$

Para transformar as unidades do coeficiente de transferência
de massa. No número de Sh o k_c vem em m/s

$$Sh = Re^{1/2} Sc^{1/3} = Re^{1/2} \left(\frac{\mu/\rho}{D_A} \right)^{1/3}$$

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D_A} \frac{\varepsilon_b}{1 - \varepsilon_b}$$

$$\frac{k_c d_p}{D_A} \frac{\varepsilon_b}{1 - \varepsilon_b} = Re^{1/2} \left(\frac{\mu/\rho}{D_A} \right)^{1/3}$$

$$D_A^{1/3} D_A^{-3/3} = Re^{1/2} \frac{(\mu/\rho)^{1/3} (1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b k_c d_p}$$

$$D_A^{2/3} = \frac{\varepsilon_b k_c d_p}{Re^{1/2} (\mu/\rho)^{1/3} (1 - \varepsilon_b)}$$

Coeficiente de
Difusão externo
ou Difusividade

$$D_A = \left(\frac{\varepsilon_b k_c d_p}{Re^{1/2} (\mu/\rho)^{1/3} (1 - \varepsilon_b)} \right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{0.48 \times \overbrace{1.266 \times 10^{-4} \times 0.005}^{k_c \text{ em m/s}}}{53.1^{1/2} \times (4 \times 10^{-6})^{1/3} \times (1 - 0.48)} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$= 1.13 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

Correlação de Frössling- correlaciona a
transferência de massa no fluxo à volta da
pellet esférica

Sc Número de Schmidt

Sh Número de Sherwood