I

Um reactor de leito fluidizado constituído por partículas de carvão é operado à pressão atmosférica e à temperatura de 1100 K. A esta temperatura o processo é limitado pela difusão do oxigénio presente no ar, em contra corrente em relação ao fluxo de CO que se forma por reacção instantânea na superfície das partículas. O carvão usado tem uma densidade de $1.28 \times 10^3 Kg/m^3$ e as partículas são esféricas com um diâmetro médio de 0.25 cm. Considere que o coeficiente de difusão do oxigénio na mistura gasosa é $1.0 \times 10^{-4} m^2/s$. Calcule:

a) O tempo necessário para reduzir o diâmetro das partículas a metade, considerando válido o estado estacionário.
b) Repita o cálculo anterior utilizando a abordagem de estado pseudo-estacionário.
c) Qual a abordagem que lhe parece mais adequada? Justifique.
d) Como seria afetado o processo se usasse oxigénio puro em vez de ar?

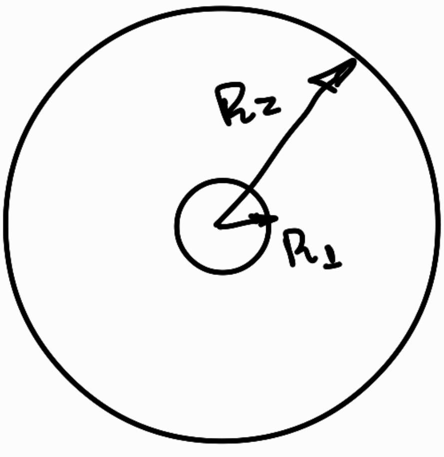
$T = 1100 K$

$$2C + O_2 \longrightarrow 2CO$$

$\rho_c = 1{,}28 \times 10^3 \frac{Kg}{m^3}$ $\quad D = 0{,}25 cm$

$D_{O\text{-mist}} = 1 \times 10^{-4} \frac{m^2}{s}$

a)



$R_1 = 1{,}25 \times 10^{-3} m$

$$N_{O_2 r}\, r^2 = N_{O_2,1}\, r_1^2 = \text{ctte}$$

$$Q_{O_2} = N_{O_2,1} \cdot S_1 = N_{O_2,1}\, 4\pi r_1^2$$

$$N_{CO_r} = -2 N_{O_2 r}$$

$$\frac{Q_{CO}}{+2} = \frac{Q_{O_2}}{+1} \Rightarrow Q_{CO} = 2 Q_{O_2}$$

$$N_{O_2 r} = y_{O_2}\left(N_{O_2 r} + N_{CO_r}\right) - c D_{O_2 \cdot mis} \frac{dy_{O_2}}{dr}$$

$$N_{O_2 r}\left(1 + y_{O_2}\right) = -c D_{O_2} \frac{dy_{O_2}}{dr}$$

$$\text{cf} \begin{cases} R_0 = R_1 \rightarrow y_0 = y_{O_2} = 0 \\ \quad \text{reacção Instantanea} \\ R_f = \infty \rightarrow y_f = y_{O_2} = 0{,}21 \\ \quad \text{espaço Infinito do ambiente} \end{cases}$$

Substituindo a relação de fluxos e a expressão da velocidade no balanço de massa;

$$-\frac{Q_{O_2}}{4\pi}\int_{R_1}^{\infty}\frac{1}{r^2}dr = -\frac{PD_{O_2}}{RT}\int_{0}^{y_{O_2}}\frac{1}{1+y_{O_2}}dy_{O_2}$$

$$-\frac{Q_{O_2}}{4\pi}\left(-\frac{1}{R_1}\right) = \frac{PD_{O_2}}{RT}\ln(1+y_{O_2})$$

$$Q_{O_2} = \frac{4\pi R_1 P . D_{O_2}\ln(1+y_{O_2})}{RT}$$

$$= \frac{4\pi(1,25\times10^{-3})(1\times10^{5})(1\times10^{-4})\ln(1,21)}{(8,314)(1100)}$$

$$= 3,274\times10^{-6}\ \frac{mol}{s}$$

$$Q_C = 2\,Q_{O_2} = 6,548\times10^{-6}\ \frac{mol}{s}$$

$$Q = \frac{n}{t} \Rightarrow t = \frac{n}{Q}$$

$$\frac{\frac{V \cdot \rho}{M}}{Q} = \frac{\frac{\left(\frac{4}{3} - \frac{4}{24}\right)\pi\left(1{,}25\times10^{-3}\right)^{3}(1280)}{12\times10^{-3}}}{6{,}548\times10^{-6}}$$

$$t = 116{,}6\ s$$

b) $$Q_c = -C_{AL}\frac{dV}{dt} = -C_{AL}\,4\pi r^2\frac{dr}{dt}$$

$$-C_{AL}\, r\frac{dr}{dt} = \frac{2\, P\, D_{O_2\text{-mist}} \cdot \ln(1.21)}{RT}$$

$$CF \begin{cases} t = 0 \longrightarrow R_0 = R_1 \\ t = t \longrightarrow R_f = \frac{1}{2}R_1 \end{cases}$$

$$-C_{AL}\int_{R_1}^{\frac{1}{2}R_1} r\,dr = \frac{2PD_{O_2-mist}}{RT}\int_0^t dt$$

$$-\frac{C_{AL}R_1^2}{2}\left(\frac{1}{4}-1\right) = \frac{2PD_{O_2}}{RT}t$$

$$t = \frac{C_{AL}(R_1)^2(0{,}75).R.T}{4\,P\,D_{O_2}\ln(1{,}21)}$$

$$t = \frac{(1280)(1{,}25\times10^{-3})^2(0{,}75)(8{,}314)(1100)}{(12\times10^{-2})\;4\;(1\times10^{5})(1\times10^{-7})\ln(1{,}21)}$$

$= 150$ s

c) A abordagem de pseudo estacionário, porque toma em conta a diminuição da superfície do composto que difunde, e como a Velocidade $\frac{n}{t}$, a medida que a superfície diminui Q também diminui

$$Q = \frac{n}{t} = \frac{\frac{V \cdot P}{M}}{t}$$ Se $V \downarrow \Rightarrow Q \downarrow$

d) O tempo iria a diminuir porque o tempo é inversamente proporcional ao $\ln(1 + S_{O_2})$

II

Num processo de fabrico de um semicondutor, lâminas de silício são expostas a uma atmosfera gasosa com átomos de fósforo. A concentração de átomos de fósforo na superfície da lâmina é mantida constante e igual a 7.5×10^{20} átomos/cm^3. Após 5h, a concentração de fósforo para a posição z=0.5 µm é igual a 2.9×10^{20} átomos/cm^3.

a) Determine o coeficiente de difusão do fósforo no silício.

b) Determine a concentração de átomos de fósforo para a mesma distância após 10h do início do ensaio.

$$\frac{c_{As} - c_A}{c_{As} - c_{A0}} = erf\left(\frac{z}{\sqrt{4Dt}}\right)$$

$$\xi = \frac{z}{\sqrt{4Dt}}$$

Table 7-1. Error function values. For negative a, erf(a) is negative

a	erf(a)	a	erf(a)	a	erf(a)
0.0	0.0	0.48	0.50275	0.96	0.82542
0.04	0.04511	0.52	0.53790	1.00	0.84270
0.08	0.09008	0.56	0.57162	1.10	0.88021
0.12	0.13476	0.60	0.60386	1.20	0.91031
0.16	0.17901	0.64	0.63459	1.30	0.93401
0.20	0.22270	0.68	0.66378	1.40	0.95229
0.24	0.26570	0.72	0.69143	1.50	0.96611
0.28	0.30788	0.76	0.71754	1.60	0.97635
0.32	0.34913	0.80	0.7421	1.70	0.98379
0.36	0.38933	0.84	0.76514	1.80	0.98909
0.40	0.42839	0.88	0.78669	2.00	0.99532
0.44	0.46622	0.92	0.80677	3.2[illegible]	0.99999

a) $C_{As} = 7,5 \times 10^{20} \frac{\text{atomos}}{cm^3} \cdot \frac{(100\,cm)^3}{(1\,m)^3}$

$= 7.5 \times 10^{26}$

$C_A = 2.9 \times 10^{20} \frac{\text{átomos}}{cm^3}$

$= 2,9 \times 10^{26}$ atomos/m^3

$z = 0,5\,\mu m = 0,5 \times 10^{-6}\,m$

$t = 5h = 18000\,s$

$$0,613 = \operatorname{erf}\left(\frac{0,5\times10^{-6}}{\sqrt{4D(18000)}}\right)$$

$$0,6119 = \frac{0,5\times10^{-6}}{\sqrt{4D\,18000}}$$

$$D = \frac{(0,5\times10^{-6})^2}{(0,6119)^2(4)(18000)}$$

$$= 9,274\times10^{-18}\ \frac{m^2}{s}$$