Problema B

A reacção elementar A→B é conduzida, na fase gasosa, num reactor multitubular de leito fixo, consistindo em 50 tubos de 1 m de comprimento e 2.5 cm de diâmetro da secção recta, cheios com um catalisador sólido, poroso, na forma de *pellets* esféricas de 6 mm de diâmetro. O reagente A é alimentado puro a um caudal de 100 dm^3/min. à temperatura de 673 K e à pressão de 1 atm, sendo obtida a conversão de **35% à saída do reator.**

a) Determine o valor da massa de catalisador.

b) Calcule o valor da constante cinética observada.

c) Calcule o valor da constante cinética que se observaria, no caso de ausência de limitações difusionais externas

d) Determine o valor do coeficiente de difusão externo.

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

Dados:
Massa volúmica do catalisador: ρ_c = 1.3 g/cm^3; viscosidade cinemática: $\nu = 4\times10^{-6}$ m^2/s; ε_b=0.46; Difusividade efectiva intraparticular: D_e = 1,3 x 10^{-8} m^2/s; constante cinética intrínseca: k' = 0,018 $dm^3\ g_{cat}^{-1}\ min^{-1}$; R = 0,082 atm $dm^3\ mol^{-1}\ K^{-1}$.

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

a) Determine o valor da massa de catalisador.

$$V_R = \frac{W}{\rho_{cat}} + \varepsilon_b \, V_R$$

$$V_R = \frac{W}{\rho_{cat} \, (1 - \varepsilon_b)}$$

$$V_R = N_{tubos} \, V_{tubo} = N_{tubos} \, \frac{\pi \, D^2}{4} \, L = 50 \times \frac{\pi \times 0.025^2}{4} \times 1 = 0.024544 \; m^3$$

$$W = V_R \, \rho_{cat} \, (1 - \varepsilon_b) = 0.024544 \times 1300 \times (1 - 0.46) = 17.23 \; kg$$

Calcule o valor da constante cinética observada.

b)

Balanço molar ao reator de leito fixo:

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

Lei cinética:

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

1ª ordem

Eq. condensada:

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

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

$$k'_{obs} = \frac{v_0}{W} \, ln \frac{1}{1 - X} = \frac{100}{17230} \, ln \frac{1}{1 - 0.35} = 0.0025 \, L/(g_{cat} \, min)$$

c) Calcule o valor da constante cinética que se observaria, no caso de ausência de limitações difusionais externas

Estamos a considerar apenas limitações na difusão e reacção na pellet.

$$\phi = R\sqrt{\frac{k'\rho_{cat}}{D_e}} = 0.003 \times \sqrt{\frac{0.018 \times 1.3 \times 10^6}{1000 \times 60 \times 1.3 \times 10^{-8}}} = 16.4$$

$$\eta = \frac{3}{\phi^2}\left(\phi \coth \phi - 1\right) = \frac{3}{16.4^2}\left(16.4 \times \coth 16.4 - 1\right) = 0.171$$

$$k'_{ap} = \eta\, k' = 0.171 \times 0.018 = 0.00309\ L/(g\ min)$$

d) Determine o valor do coeficiente de difusão externo.

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

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

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

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

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

$$k'_{obs} = \frac{k'_c\,k'_{ap}}{k'_c + k'_{ap}}$$

$$k'_c = \frac{k'_{obs}\,k'_{ap}}{k'_{ap} - k'_{obs}} = \frac{0.0025 \times 0.00309}{0.00309 - 0.0025} = 0.013166\ L/(g\ min)$$

$$\frac{moles\ gerados}{área\ externa \times tempo} = \frac{moles\ gerados}{massa \times tempo} \times \frac{massa}{área\ externa}$$

Permite mudar as unidades do coeficiente de massa externo de L/(gmin) para m/s (unidades a usar nos números adimensionais)

$$k_c = k'_c\,a \qquad a = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho_c}{4\pi R^2} = \frac{R\,\rho_c}{3} = \frac{d_p\,\rho_c}{6} = \frac{0.06 \times 1300}{6} = 13\ g/dm^2$$

$$k_c = 0.013166 \times 13 = 0.17116 \frac{dm}{\min} \equiv 0.17116 \times \frac{m}{10 \times 60 \text{ s}}$$
$$= 2.853 \times 10^{-4} \text{ m/s}$$

Velocidade linear

$$u = \frac{v_{tubo}}{\varepsilon_b A_c} = \frac{v}{N_{tubos}\, \varepsilon_b \frac{\pi D^2}{4}} = \frac{100}{1000 \times 60 \times 50 \times 0.46 \times \frac{\pi \times 0.025^2}{4}}$$
$$= 0.14762\, m/s$$

Área de secção reta efectiva

$$Re = \frac{u\, d_p}{\nu\,(1-\varepsilon_b)} = \frac{0.14762 \times 0.006}{4 \times 10^{-6} \times (1-0.46)} = 410$$

Viscosidade cinemática
(viscosidade/densidade)

$$Sh = Re^{1/2}\, Sc^{1/3}$$

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

$$\frac{k_c\, d_p}{D_A}\frac{\varepsilon_b}{1-\varepsilon_b} = Re^{1/2}\,\frac{\nu^{1/3}}{{D_A}^{1/3}}$$

$$k_c\, d_p\frac{\varepsilon_b}{1-\varepsilon_b} = Re^{1/2}\,\nu^{1/3} D_A^{\frac{3}{3}} D_A^{-\frac{1}{3}} = Re^{1/2}\,\nu^{1/3} D_A^{\frac{3}{3}-\frac{1}{3}} = Re^{1/2}\,\nu^{1/3} D_A^{\frac{2}{3}}$$

$$D_A^{\frac{2}{3}} = \frac{k_c\, d_p}{Re^{1/2}\,\nu^{1/3}}\frac{\varepsilon_b}{1-\varepsilon_b}$$

Coeficiente de Difusão externo ou Difusividade

$$D_A = \left(\frac{k_c\, d_p}{Re^{1/2}\,\nu^{1/3}}\frac{\varepsilon_b}{1-\varepsilon_b}\right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{2.853 \times 10^{-4} \times 0.006}{410^{1/2} \times (4 \times 10^{-6})^{1/3}} \times \frac{0.46}{1-0.46}\right)^{\frac{3}{2}} = 9.66 \times 10^{-9}\ m^2/s$$

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

Os fenómenos envolvidos numa reacção catalisada heterogeneamente são a transferência de massa através do filme externo, a transferência de massa interna (através do sistema poroso intraparticular) e a reacção química propriamente dita.

O regime de funcionamento do reactor corresponde ao passo mais lento, pois é a velocidade deste passo que determina a velocidade do processo global.

Neste caso, $\phi >> 3$ e $\eta << 1$ indicam a existência de fortes limitações internas à transferência de massa e portanto, excluem o regime cinético (reacção química como passo mais lento). Resta, portanto, decidir se o passo mais lento é a transferência de massa externa ou a interna.

$$k'_c = 0.0131664 \text{ L/(gmin)}$$
$$k_{ap} = 0.00309 \text{ L/(gmin)}$$

Como $k'c > k'ap$, o passo mais lento corresponde à difusão e reacção na pellet, pelo que o reactor está a funcionar em **regime difusional interno**.