# ERQ II – Exercises 2024.2 Resolutions

Felipe B. Pinto 61387 – MIEQB

8 de junho de 2024

## Conteúdo

# Questão A

A reacção de 1ª ordem, na fase líquida, $\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B}$, é conduzida sobre um catalisador na forma de pellets esféricas. Fizeram-se duas experiências no laboratório, em que a reacção foi conduzida em reactor batch (balão de ensaio) carregado com $150\,\mathrm{mL}$ de uma solução $0.1\,\mathrm{M_A}$ e $0.1\,\mathrm{g_{cat}}$. Em cada uma das experiências usaram-se "pellets" de diferentes diâmetros. Ambas as experiências foram interrompidas ao fim de 1 hora, sendo as misturas analisadas e as respectivas conversões finais as mostradas na tabela. Assuma ausência de limitações difusionais externas.

| Experiencia | 1 | 2 |
|---|---|---|
| Diâmetro das pellets $(\mathrm{mm})$ | $0.22$ | $1.85$ |
| $X\,(\%)$ | $93.2$ | $29.8$ |

Use:

$$\phi = r_p\sqrt{\frac{k'\,\rho_c}{D\,e}}; \qquad \eta = \frac{3}{\phi^2}\,(\phi\,\coth\phi - 1); \qquad \rho_c = 1.2\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$$

QA.a

Determine, para cada uma das experiências, o valor da constante cinética aparente

---

Resposta

$$t_m = \int_0^\infty t\,E(t)\ \mathrm{d}t;$$

$$E(t) = \frac{\exp\left(-t/\beta\,\tau\right)}{\beta\,\tau}$$

QA.b

Calcule, para cada uma das experiências, o módulo de Thiele e o factor de efectividade.

QA.c

Usando os dados calculados na alínea anterior, determine os valores da constante cinética intrínseca e da difusividade efectiva.

QA.d

Determine o valor da constante cinética aparente para o caso de pellets de $2\,\mathrm{mm}$ de diâmetro.

QA.e

Sabendo que a um reactor de leito fixo constituído por um único tubo de $20\,\mathrm{cm}$ de diâmetro de secção recta e $2\,\mathrm{m}$ de comprimento, carregado com o mesmo catalisador na forma de pellets esféricas de $5\,\mathrm{mm}$ de diâmetro, é alimentada a mesma solução de A, a um caudal volumétrico de $30\,\mathrm{L/min}$, determine a conversão à saída.

# Questão B

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

Dados:

- Massa volúmetrica do catalizador: $\rho_c = 1.3\,\mathrm{g/cm^3}$
- Viscosidade cinemática: $v = 4\,\mathrm{E}^{-6}\,\mathrm{m^2/s}$
- $\varepsilon_b = 0.46$
- Difusividade efetiva intraparticular: $\mathscr{D}_e = 1.3\,\mathrm{E}^{-8}\,\mathrm{m^2/s}$
- Constante cinética intrínseca: $k' = 1.8\,\mathrm{E}^{-2}\,\mathrm{dm^3/g\,(cat)\,min}$
- Constante dos gáses perfeitos: $R = 8.206\,\mathrm{E}^{-2}\,\mathrm{dm^3\,atm\,mol^{-1}\,K^{-1}}$

$$\boldsymbol{Sh = 1.0\,Re^{1/2}\,Sc^{1/3} = \frac{k_c\,d_p}{\mathscr{D}_A}\,\frac{\varepsilon_b}{1-\varepsilon_b};\quad Re = \frac{u\,d_p}{v\,(1-\varepsilon_b)};}$$

$$\boldsymbol{Sc = v/\mathscr{D}_A;\quad \phi = r_p\sqrt{\frac{k'\,\rho_p}{\mathscr{D}_e}};\quad \eta = (\phi\,\coth\phi - 1)\,3/\phi^2}$$

QB.a

Determine o valor da massa de catalisador

---

Resposta

$$V_R = \frac{W_{cat}}{\rho_{cat}} + \varepsilon_b V_R \implies$$
$$\implies W_{cat} = V_R \, \rho_{cat} \, (1 - \varepsilon_b) = (N_{tubos} \, V_{tubo}) \, \rho_{cat} \, (1 - \varepsilon_b) =$$
$$= 50 * 1\,\mathrm{E}^2 * \frac{\pi \, 2.5^2}{4} * 1.3 * (1 - 0.46) \cong 1.723\,\mathrm{E}^4 \, \mathrm{g_{cat}}$$

QB.b

Calcule o valor da constante cinética observada

Resposta

Lei cinética:

$$-r'_{A,obs} = k'_{obs}\,C_A = k'_{obs}\,C_{A,0}\,(1-X);$$

Balanço molar ao reator:

$$\mathrm{d}w = F_{A,0}\,\frac{\mathrm{d}X}{-r'_{A,obs}} \implies$$

$$\implies \int_0^W \mathrm{d}w = W =$$

$$= \int_0^X F_{A,0}\,\frac{\mathrm{d}X}{-r'_{A,obs}} = F_{A,0}\int_0^X \frac{\mathrm{d}X}{k'_{obs}\,C_{A,0}\,(1-X)} =$$

$$= \frac{F_{A,0}}{k'_{obs}\,C_{A,0}}\int_0^X -\frac{\mathrm{d}(1-X)}{1-X} = \frac{v_0}{k'_{obs}}\,\ln\frac{1-0}{1-X} \implies$$

$$\implies k'_{obs} = \frac{v_0}{W}\,\ln\frac{1}{1-X} \cong \frac{100}{1.723\,\mathrm{E}^4}\,\ln\frac{1}{1-0.35}\,\mathrm{dm}^3/\mathrm{min\,g\,(cat)} \cong$$

$$\cong 2.500\,\mathrm{E}^{-3}\,\mathrm{dm}^3/\mathrm{min\,g\,(cat)}$$

QB.c

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

---

Resposta

$$k'_{ap} = \eta\, k' = \left((\phi\ \coth\phi - 1)\, 3/\phi^2\right)\ k';$$

$\phi$ :

$$\phi = r_p\sqrt{\frac{k'\ \rho_{cat}}{\mathscr{D}_e}} \cong 3\,\mathrm{E}^{-2}\sqrt{\frac{k'\,1.3\,\mathrm{E}^3}{(60 * 1.3\,\mathrm{E}^{-6})}} \cong 122.474\sqrt{k'} \cong$$

$$\cong 122.474\sqrt{1.8\,\mathrm{E}^{-2}} \cong 9.129 \wedge \phi^2 \cong 1.500\,\mathrm{E}^4\,k' \implies$$

$$\implies k'_{ap} = (\phi\ \coth\phi - 1)\,\frac{3\,k'}{\phi^2} \cong$$

$$\cong (9.129\ \coth 9.129 - 1)\,\frac{3\,k'}{1.500\,\mathrm{E}^4\,k'} \cong 1.626\,\mathrm{E}^{-3}\,\mathrm{dm}^3/\mathrm{min\,g\,(cat)}$$

QB.d

Determine o valor do coeficiente de difusão externo

Resposta

Difusividade externa $\mathscr{D}_A$ :

$$Sh = \frac{k_c\, d_p}{\mathscr{D}_A} = 1.0\, Re^{1/2}\, Sc^{1/3} = Re^{1/2} \left(\frac{\upsilon}{\mathscr{D}_A}\right)^{1/3} \implies$$

$$\implies \mathscr{D}_A = \frac{(k_c\, d_p)^{3/2}}{Re^{3/4}\, \upsilon^{1/2}};$$

Numero de Reynald $Re$ :

$$Re = \frac{u\, d_p}{\upsilon\,(1-\varepsilon_b)} \cong$$

$$\cong \frac{88.573\,3\,\mathrm{E}^{-2}}{\upsilon\,(1-0.46)} \cong \frac{4.921}{\upsilon};$$

Velocidade linear $u$ :

$$u = \frac{\upsilon_{tubo}}{\varepsilon_b * A_c} = \frac{\upsilon/N_{tubos}}{\varepsilon_b\, \pi\, D^2_{tubo}/4} = \frac{100/50}{0.46\,\pi\,(2.5\,\mathrm{E}^{-1})^2/4} \cong$$
$$\cong 88.573\,\mathrm{dm/min};$$

$k_c$ :

$$k_c = k'_c\, a = k'_c \left(\frac{\pi\, d_p^3\, \rho_c/6}{\pi\, d_p^2}\right) = k'_c\, \frac{d_p\, \rho_c}{6} =$$

$$= \left(\frac{k'_{ap}\, k'_{obs}}{k'_{ap} - k'_{obs}}\right) \frac{d_p\, \rho_c}{6} \cong \frac{1.626\,\mathrm{E}^{-3} * 2.500\,\mathrm{E}^{-3}}{1.626\,\mathrm{E}^{-3} - 2.500\,\mathrm{E}^{-3}}\, \frac{6\,\mathrm{E}^{-2}\, 1.3\,\mathrm{E}^3}{6} \cong$$
$$\cong 7.698\,\mathrm{E}^3\,\mathrm{dm/min};$$

$k'_c$ :

$$k'_c\,(C_{A,b} - C_{A,out}) = -r'_A = k'_{ap}\, C_{A,out} = k'_{obs}\, C_{A,b} \implies$$
$$\implies k'_{ap}\, C_{A,out} = \frac{k'_{ap}\, k'_c}{k'_{ap} + k'_c}\, C_{A,b} = k'_{obs}\, C_{A,b} \implies$$
$$\implies \frac{k'_{ap}\, k'_c}{k'_{ap} + k'_c} = k'_{obs} \implies k'_c = \frac{k'_{ap}\, k'_{obs}}{k'_{ap} - k'_{obs}};$$

$$\therefore \mathscr{D}_A = \frac{(k_c\, d_p)^{3/2}}{Re^{3/4}\, \upsilon^{1/2}} \cong \frac{(7.698\,\mathrm{E}^3 * 6\,\mathrm{E}^{-2})^{3/2}}{(\frac{4.921}{\upsilon})^{3/4}\, \upsilon^{1/2}} \cong \frac{9.927\,\mathrm{E}^3}{4.921^{3/4}\, \upsilon^{-1/4}} \cong$$
$$\cong 3.005\,\mathrm{E}^3\,(4\,\mathrm{E}^{-4} * 60)^{1/4} \cong 1.183\,\mathrm{E}^3\,\mathrm{dm^2/min}$$

QB.e

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

---

Resposta

Regime de funcionamento corresponde ao paço mais lento.

- Cinético: reação química é mais lenta
- Difusional interno: Transf de massa interna é mais lenta
- Difusional externo: Transf de massa externa é mais lenta
- Difusional misto: Transf de massa interna $\approx$ externa

$\phi \gg 3 \wedge \eta \ll 1 \implies$ fortes limitações internas, paço mais lento é transferencia de massa interna ou externa.

$$\frac{k'_c}{k'_{ap}} = \frac{\frac{k'_{ap}\, k'_{obs}}{k'_{ap} - k'_{obs}}}{k'_{ap}} = \left(\frac{k'_{ap}}{k'_{obs}} - 1\right)^{-1} \cong \left(\frac{7.703\,\mathrm{E}^{-3}}{2.500\,\mathrm{E}^{-3}} - 1\right)^{-1} \cong 0.481 < 1$$

$\therefore$ Paço mais lento é transferencia de massa atravez do filme externo $\implies$ Regime difusional externo

## Questão C

A reacção elementar A $\longrightarrow$ B é conduzida, na fase gasosa, num reactor multitubular de leito fixo, consistindo em 100 tubos de $2\,\mathrm{m}$ de comprimento e $2\,\mathrm{cm}$ de diâmetro da seção recta, cheios com um catalisador sólido, poroso, na forma de pellets esféricas de $5\,\mathrm{mm}$ de diâmetro. O reagente A é alimentado puro a um caudal de $100\,\mathrm{dm}^3/\mathrm{min}$, à temperatura de $373\,\mathrm{K}$ e à pressão de $6\,\mathrm{atm}$

dados

- Massa volúmetrica dos pellets: $\rho_p = 1.3\,\mathrm{g/cm^3}$
- Coeficiente de difusão externo: $\mathscr{D}_A = 2.7\,\mathrm{E}^{-7}\,\mathrm{m^2/s}$
- Viscosidade cinemática: $v = 4\,\mathrm{E}^{-6}\,\mathrm{m^2/s}$
- $\varepsilon_b = 0.45$
- Difusividade efetiva intraparticular: $\mathscr{D}_e = 1.3\,\mathrm{E}^{-8}\,\mathrm{m^2/s}$
- Constante cinética intríseca: $k' = 2.3\,\mathrm{E}^{-2}\,\mathrm{dm^3/g\,(cat)\,min}$
- Constante dos gáses perfeitos:
  $R = 8.206\,\mathrm{E}^{-2}\,\mathrm{dm^3\,atm\,mol^{-1}\,K^{-1}}$

$$\boldsymbol{Sh = 1.0\,Re^{1/2}\,Sc^{1/3} = \frac{k_c\,d_p}{\mathscr{D}_A}\,\frac{\varepsilon_b}{1-\varepsilon_b}}; \quad \boldsymbol{Re = \frac{u\,d_p}{v\,(1-\varepsilon_b)}};$$

$$\boldsymbol{Sc = v/\mathscr{D}_A}; \quad \boldsymbol{\phi = r_p\sqrt{\frac{k'\,\rho_p}{\mathscr{D}_e}}}; \quad \boldsymbol{\eta = (\phi\,\coth\phi - 1)\,3/\phi^2}$$

Perfil de concentração dos pellets:

$$\varphi = \frac{\sinh\phi\,\lambda}{\lambda\,\sinh\phi}$$

QC.a

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

---

Resposta

$$k'_{ap} = \eta\, k' = ((\phi\, \coth\phi - 1)\, 3/\phi^2)\, k';$$

$\phi$

$$\phi = r_p \sqrt{\frac{k'\,\rho_p}{\mathscr{D}_e}} \cong 2.5\,\mathrm{E}^{-2} \sqrt{\frac{k'\,1.3\,\mathrm{E}^3}{60 * 1.3\,\mathrm{E}^{-6}}} \cong 1.021\,\mathrm{E}^2 \sqrt{k'} \cong$$
$$\cong 1.021\,\mathrm{E}^2 \sqrt{2.3\,\mathrm{E}^{-2}} \cong 1.548\,\mathrm{E}^1 \wedge \phi^2 \cong 1.042\,\mathrm{E}^4\, k';$$

$$\therefore k'_{ap} = (\phi\, \coth\phi - 1)\,\frac{3\,k'}{\phi^2} \cong$$
$$\cong (1.548\,\mathrm{E}^1\, \coth 1.548\,\mathrm{E}^1 - 1)\,\frac{3\,k'}{1.042\,\mathrm{E}^4\, k'} \cong$$
$$\cong 4.170\,\mathrm{E}^{-3}\,\mathrm{dm}^3/\mathrm{min\,g\,(cat)}$$

QC.b

Calcule o valor do coeficiente de transferência de massa

---

Resposta

$$k_c' = k_c\, a^{-1} = k_c\, \left(\frac{\pi\, d_c^3\, \rho_c/6}{\pi\, d_c^2}\right)^{-1} = \frac{k_c\, 6}{d_c\, \rho_c};$$

$k_c$ :

$$Sh = \frac{k_c\, d_p}{\mathscr{D}_A} = 1.0\, Re^{1/2}\, Sc^{1/3} \implies$$

$$\implies k_c = Re^{1/2}\, Sc^{1/3}\, \frac{\mathscr{D}_A}{d_p} = \left(\frac{u\, d_p}{v\,(1-\varepsilon_b)}\right)^{1/2} \left(\frac{v}{\mathscr{D}_a}\right)^{1/3} \frac{\mathscr{D}_A}{d_p} =$$

$$= \frac{\mathscr{D}_A^{2/3}}{v^{1/6}} \sqrt{\frac{u}{d_p\,(1-\varepsilon_b)}} \cong$$

$$\cong \frac{(2.3\,\mathrm{E}^{-5} * 60)^{2/3}}{(4\,\mathrm{E}^{-4} * 60)^{1/6}} \sqrt{\frac{1131.768}{5\,\mathrm{E}^{-2}\,(1-0.45)}} \cong 4.682\,\mathrm{dm}^3/\mathrm{g\,(cat)\,min};$$

Velocidade Linear $u$ :

$$u = \frac{v_{tubos}}{\varepsilon_b\, A_c} = \frac{v/N_{tubos}}{\varepsilon_b\, \pi\, d_{tubo}^2/4} = \frac{100/100}{0.45 * \pi * (5\,\mathrm{E}^{-2})^2/4} \cong 1131.768\,\mathrm{dm/min};$$

$$\therefore k_c' \cong \frac{4.682 * 6}{5\,\mathrm{E}^{-2} * 1.3\,\mathrm{E}^3} \cong 0.432\,\mathrm{dm}^3/\mathrm{min\,g\,(cat)}$$

## QC.c

Calcule o valor da constante cinética realmente observada.

---

Resposta

$k'_{obs}$ :

$$k'_c\,(C_{A,b} - C_{A,out}) = -r'_A = k'_{ap}\,C_{A,out} = k'_{obs}\,C_{A,b} \implies$$

$$\implies k'_{ap}\,C_{A,out} = \frac{k'_{ap}\,k'_c}{k'_{ap} + k'_c}\,C_{A,b} = k'_{obs}\,C_{A,b} \implies$$

$$\implies k'_{obs} = \frac{k'_{ap}\,k'_c}{k'_{ap} + k'_c} = \frac{4.170\,\mathrm{E}^{-3}\,0.432}{4.170\,\mathrm{E}^{-3} + 0.432} \cong 4.050\,\mathrm{E}^{-3}\,\mathrm{dm}^3/\mathrm{min\,g\,(cat)}$$

QC.d

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

---

Resposta

$$\eta = \frac{k'_{ap}}{k'} \cong \frac{4.170\,\mathrm{E}^{-3}}{\mathbf{2.3}\,\mathrm{E}^{\mathbf{-2}}} \cong 0.181 \ll \mathbf{1} \wedge \phi \cong 15.478 \gg \mathbf{3}$$

$\therefore$ Fortes limitações difusionais internas

$$\frac{k_c}{k'_{ap}} \cong \frac{4.682}{4.170\,\mathrm{E}^{-3}} \cong 1122.831 \gg \mathbf{1}$$

$\therefore$ Efeitos de transferencia de massa externa despresível $\implies$ Regime difusional interno

QC.e

Calcule a conversão à saída do reator

---

Resposta

$$\int_0^W \mathrm{d}w = W = \int_0^X F_{A,0}\,\frac{\mathrm{d}X}{-r'_{A,obs}} = \int_0^X F_{A,0}\,\frac{\mathrm{d}X}{k'_{obs}\,C_A} =$$
$$= \int_0^X F_{A,0}\,\frac{\mathrm{d}X}{k'_{obs}\,C_{A,0}(1-X)} = \int_0^X \frac{v_0}{k'_{obs}}\,\frac{\mathrm{d}X}{(1-X)} =$$
$$= \frac{v_0}{k'_{obs}}\int_0^X -\frac{\mathrm{d}(1-X)}{(1-X)} = \frac{v_0}{k'_{obs}}\ln\frac{1-0}{1-X} \implies$$
$$\implies X = 1-\exp\left(\frac{W\,k'_{obs}}{v_0}\right)^{-1} = 1-\exp\left(\frac{W\,k'_{obs}}{v_0}\right)^{-1};$$

$W$ :

$$V_R = \frac{W}{\rho_p} + \varepsilon_b\,V_R \implies W = V_R\,\rho_p\,(1-\varepsilon_b) =$$
$$= N_{tubos}\,\frac{\pi\,d_{tubos}^2}{4}\,L_{tubos}\,\rho_p\,(1-\varepsilon_b) =$$
$$= 100 * \frac{\pi\,(2\,\mathrm{E}^{-1})^2}{4} * 2\,\mathrm{E}^1 * 1.3\,\mathrm{E}^3 * (1-0.45) \cong 44\,924.775\,\mathrm{g};$$

$$\therefore X = 1-\exp\left(\frac{W\,k'_{obs}}{v_0}\right)^{-1} \cong 1-\exp\left(\frac{44\,924.775 * 4.050\,\mathrm{E}^{-3}}{100}\right)^{-1} \cong$$
$$\cong 83.789\%$$

QC.f

Determine o valor da contreção de A no centro das *pellets*, à saída do reator

---

Resposta

$$C_A = \frac{C_{A,out}\ \sinh \phi\, \lambda}{\lambda\ \sinh \phi};$$

$C_{A,out}$ :

$$k_c'(C_{A,b} - C_{A,out}) = k_{ap}'\, C_{A,out} \implies C_{A,out} = \frac{1}{1 + k_{ap}'/k_c'}\, C_{A,b} =$$

$$= \frac{1}{1 + k_{ap}'/k_c'}\, C_{A,b,0}(1 - X) = \frac{1}{1 + k_{ap}'/k_c'}\, \frac{P_0}{RT}\, (1 - X) \cong$$

$$\cong \frac{1}{1 + 4.170\,\mathrm{E}^{-3}/4.682}\, \frac{6}{8.206\,\mathrm{E}^{-2} * 373}\, (1 - 0.838) \cong$$

$$\cong 3.175\,\mathrm{E}^{-2}\,\mathrm{M};$$

$$\lambda = 1\,\mathrm{E}^{-5};$$

$$\therefore C_A = \frac{C_{A,out}\ \sinh \phi\, \lambda}{\lambda\ \sinh \phi} \cong \frac{3.175\,\mathrm{E}^{-2}\ \sinh 15.478\, 1\,\mathrm{E}^{-5}}{1\,\mathrm{E}^{-5}\ \sinh 15.478} \cong 1.863\,\mathrm{E}^{-7}\,\mathrm{M}$$