

# NÚCLEO MORTO EM CATALISADORES POROSOS NA FORMA CILÍNDRICA E PARA REAÇÃO DE ORDEM ZERO

*Flávio Augusto Dias de Oliveira*<sup>1</sup>, *Miguel Angelo Granato*<sup>2</sup>, *Luiz Carlos de Queiroz*<sup>2</sup>

FAENQUIL – Faculdade de Engenharia Química de Lorena, DEQUI – Departamento de Engenharia Química, Rodovia Itajubá-Lorena, km 74,5 – Caixa Postal 116 – CEP: 12600-970 – Lorena - SP – Brasil  
<sup>1</sup>flavio\_d2000@yahoo.com.br <sup>2</sup>m\_granato@uol.com.br <sup>3</sup>queiroz@dequi.fauenquil.br

**Palavras-chave:** Núcleo Morto, Modelagem matemática, Módulo de Thiele, Mathematica  
**Área do Conhecimento:** Engenharias

**Resumo-** O transporte de massa significa a tendência de um componente, em uma mistura, de passar de uma região de alta concentração para outra de baixa concentração deste componente. Para alguns casos em catálise heterogênea, o catalisador tem a forma de um grão poroso e os reagentes precisam difundir-se em seu interior. Caso a reação ocorra muito mais rapidamente que a difusão, o sistema poderá entrar em equilíbrio antes mesmo que os reagentes tenham-se difundido por toda a partícula do catalisador. Este trabalho apresenta este conceito denominado núcleo morto em uma partícula catalítica porosa e seu modelo matemático para uma reação química irreversível em regime permanente e isotérmico. Também são definidas as condições de existência do núcleo morto, sua posição e a distribuição da concentração do reagente para uma reação de ordem zero em catalisadores na forma cilíndrica.

## Introdução

O transporte de massa significa a tendência de um componente, em uma mistura, de passar de uma região de alta concentração para outra de baixa concentração deste componente [1]. Por exemplo, se um tubo de ensaio é colocado, aberto, com um pouco de água no seu interior, em um ambiente relativamente seco, o vapor de água se difundirá através da coluna de ar no tubo. Há um transporte de massa de água, de onde a concentração é alta (logo acima da superfície líquida) para onde a concentração é baixa (parte externa do tubo). Existem diversos mecanismos de transferência de massa abrangendo 8 tipos [2]:

1-Difusão molecular (ordinária), resultante de um gradiente de concentração.

2-Difusão térmica, resultante de um gradiente de temperatura.

3-Difusão devida à pressão, que ocorre em virtude de um gradiente de pressão.

4-Difusão forçada, que resulta de outras forças externas além das gravitacionais.

5-Transferência de massa por convecção forçada.

6-Transferência de massa por convecção natural.

7-Transferência de massa turbulenta, resultante das correntes de redemoinho existentes num fluido.

8-Transferência de massa entre as fases, que ocorre em virtude do não equilíbrio através da interface.

Para gases, o transporte por difusão molecular como resultado do movimento casual das moléculas, também é chamado de “percurso casual”.

Num sistema no qual há um gradiente de concentração, a fração das moléculas de uma espécie particular A que se moverá através do plano normal ao gradiente é a mesma tanto para o lado de alta como para o lado de baixa concentração. Como o número total de moléculas de A no lado de alta concentração é maior do que no lado de baixa concentração, há assim, um movimento global de A na direção em que sua concentração é menor.

A difusão molecular também ocorre em sólidos (um componente sólido se difundirá em outro sólido, a uma velocidade mensurável, se houver um gradiente de concentração adequado e temperatura elevada) e em líquidos, sendo importante em muitas operações de separação, extração líquido-líquido, absorção gasosa e destilação [1].

Para alguns casos em catálise heterogênea, o catalisador tem a forma de um grão poroso e os reagentes precisam difundir-se em seu interior.

“Se a taxa de reação química for pequena comparada com a taxa de difusão, o tamanho do grão não representará problema para que a concentração em pontos mais interiores do grão seja pouco diferente da concentração dos pontos na superfície da partícula” [3].

“E caso a reação ocorra muito mais rapidamente que a difusão, o sistema poderá entrar em equilíbrio antes mesmo que os

reagentes tenham-se difundido por toda a partícula do catalisador. Neste caso aparecerá uma região no interior do grão do catalisador onde nunca ocorrerá a reação”, sendo esta denominada de núcleo morto. Dependendo das dimensões do grão, nem todo catalisador é reacionalmente ativo e seu rendimento é baixo [4].

Este trabalho apresenta o modelo matemático do núcleo morto em uma partícula catalítica porosa e determina o módulo de Thiele crítico para partícula cilíndrica.

## Materiais e Métodos

Este artigo foi elaborado usando o programa *Mathematica 4.2*. O *Mathematica 4.2* é um programa capaz de trabalhar com qualquer tamanho ou precisão de número, computa com símbolos ou constantes, possui representação gráfica e ajusta a precisão dos próprios resultados. Com ele foi obtida a solução analítica das equações de núcleo morto a partir de comandos que podem ser obtidos no menu “*Help*” e também solução numérica de um caso particular de uma EDO.

A seguir são listados os comandos usados:

### AxesLabel

AxesLabel é uma opção para funções gráficas que especifica legendas para eixos.

### Table

Table[expr, imax] gera uma lista de cópias de imax de expressões

### Plot

Plot[f, {x, xmax, xmin}] gera um gráfico de f como uma função de x desde xmin a xmax.

Plot[{f<sub>1</sub>, f<sub>2</sub>,...},{ x, xmax, xmin}] plota várias funções de f.

### Plot3d

Plot3D[f, x, xmin, xmax, y, ymin, ymax] gera um gráfico tridimensional de f como uma função de x e y.

### Dsolve

Dsolve [eqn, y, x] resolve uma equação diferencial para a função y, com a variável independente x, as equações diferenciais devem ser declaradas em termos das derivadas tais como]. y'[x]. Dsolve gera constantes de integração indexadas por inteiros sucessivos, C[1], C[2]. Condições de contorno podem ser especificadas por equações como y'[0]= b.

## Resultados

Os cálculos foram realizados para reações nas condições isotérmicas, em regime transiente

e para ordem zero, seguindo as especificações da tabela abaixo.

O modelo matemático do problema de determinação do núcleo morto é dado pela equação[3]:

$$X^{1-\alpha} \frac{d}{dX} \left( X^{\alpha-1} \frac{du}{dX} \right) = \phi^2 u^n \quad (3)$$

Onde  $\phi$  é o módulo de Thiele  $u$  a concentração adimensional do reagente.

Tabela1– Definição dos fatores geométricos e dos comprimentos característicos.

Geometria	$\alpha$	Comprimento característico	X
Lamina plana infinita de espessura 2L	1	L	$X = x/L$ $-1 \leq X \leq 1$
Cilindro infinito de raio R	2	R	$X = x/R$ $0 \leq X \leq 1$
Esfera de raio R	3	R	$X = x/R$ $0 \leq X \leq 1$

Para o cilindro, tem-se que  $\alpha = 2$ , portanto a equação (3) fica:

$$\frac{1}{X} \frac{d}{dX} \left( X \frac{du}{dX} \right) = \phi^2 \quad (4)$$

Resolvendo esta equação diferencial de segunda ordem:

$$\frac{d}{dX} \left( X \frac{du}{dX} \right) = \phi^2 X \quad (5)$$

$$X \frac{d^2u}{dX^2} + \frac{du}{dX} - \phi^2 X = 0 \quad (6)$$

Fazendo:

$$\frac{du}{dX} = v \Rightarrow \frac{d^2u}{dX^2} = \frac{dv}{dX} \quad (7)$$

Substituindo:

$$X \frac{dv}{dX} + v - \phi^2 X = 0 \quad (8)$$

$$Xdv + (v - \phi^2 X)dX = 0 \quad (9)$$

$$(v - \phi^2 X)dX + Xdv = 0 \quad (10)$$

Resolvendo pelo método das equações diferenciais exatas:

$$Mdx + Ndv = 0 \quad (11)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial M}{\partial v} = 1 \\ \frac{\partial N}{\partial X} = 1 \end{cases} \Rightarrow \frac{\partial M}{\partial v} = \frac{\partial N}{\partial X}$$

Para a equação diferencial exata a solução é dada por:

$$\int M dX + \int \left( N - \frac{d}{dv} \int M dX \right) dv = C_1 \quad (12)$$

$$\int (v - \phi^2 X) dX + \int (X - X) dv = C_1 \quad (13)$$

$$vX - \frac{\phi^2}{2} X^2 = C_1 \quad (14)$$

$$v = \frac{\phi^2}{2} X + \frac{C_1}{X} \quad (15)$$

Substituindo v por  $\frac{du}{dX}$ :

$$du = \left( \frac{\phi^2}{2} X + \frac{C_1}{X} \right) dX \quad (16)$$

$$u = \frac{\phi^2}{4} X^2 + C_1 \ln X + C_2 \quad (17)$$

Aplicando as condições de contorno:

$$X = 1 \rightarrow u = 1$$

$$X = a > 0 \rightarrow u' = 0$$

para determinar as constantes de integração:

$$u(1) = 1:$$

$$1 = \frac{\phi^2}{4} + C_2 \quad (18)$$

$$C_2 = 1 - \frac{\phi^2}{4} \quad (19)$$

$$u(a) = 0:$$

$$0 = \frac{\phi^2}{2} a + \frac{C_1}{a} \quad (20)$$

$$C_1 = -\frac{\phi^2}{2} a^2 \quad (21)$$

Com isto tem-se a equação:

$$u = 1 + \frac{\phi^2}{4} X^2 - \frac{\phi^2}{2} a^2 \ln X - \frac{\phi^2}{4} \quad (22)$$

$$u - \frac{\phi^2}{4} X^2 + \frac{\phi^2}{2} a^2 \ln X = 1 - \frac{\phi^2}{4} \quad (23)$$

$$F(X, u) = 1 - \frac{\phi^2}{4} \quad (24)$$

A posição para o núcleo morto será:

$$\text{Para } u(a) = 0$$

$$1 + \frac{\phi^2}{4} (a^2 - 2a^2 \ln a - 1) = 0 \quad (25)$$

ou  $F(a, u) = 0$ , portanto:

$$1 - \frac{\phi_c^2}{4} = 0 \quad (26)$$

$$\phi_c = 2 \quad (27)$$

Portanto, se  $\phi \geq \phi_c$ , então existe o núcleo morto e "a" é a raiz de  $F(a, u) = 0$  no intervalo  $[0, 1]$ .

Nesse caso, a distribuição de concentração adimensional no reagente será:

$$u = \begin{cases} 0, X \in [0, a] \\ 1 + \frac{\phi^2}{4} X^2 - \frac{\phi^2}{2} a^2 \ln X - \frac{\phi^2}{4}, X \in [a, 1] \end{cases}$$

*Resolução pelo programa mathematica.*

O Mesmo problema será resolvido com o auxílio do software *Mathematica 4.2*, com o intuito de confirmar os resultados obtidos anteriormente.

Resolvendo a equação (3) utilizando as mesmas condições:

```
DSolve[{(X*u'[X]) + u'[X] - (X*phi^2) == 0,
u[1] == 1, u'[a] == 0}, u[X], X]
{{u[X] -> 1/4 (4 - phi^2 + X^2 phi^2 - 2 a^2 phi^2 Log[X])}}
```

A posição para o núcleo morto será:

$$\text{Para } u(a) = 0$$

$$1 + \frac{\phi^2}{4} (a^2 - 2a^2 \ln a - 1) = 0 \quad (28)$$

ou  $F(a, u) = 0$ , portanto:

$$\text{Solve}[1 - (\phi^2 / 4) == 0, \phi]$$

$$\{\{\phi \rightarrow -2\}, \{\phi \rightarrow 2\}\}$$

Assim tem-se que o módulo de Thiele crítico é 2.

Agora pode-se selecionar a posição do núcleo morto na solução da equação:

$$\frac{1}{4} (4 - \phi^2 + a^2 \phi^2 - 2 a^2 \phi^2 \text{Log}[a]) \quad (29)$$

É possível construir o gráfico que descreve o comportamento obtido, conforme a Figura 1.

```
Plot3D[ $\frac{1}{4} (4 - \phi^2 + a^2 \phi^2 - 2 a^2 \phi^2 \text{Log}[a])$ ,
{a, 0.5, 2}, {phi, 0.1, 2}, AxesLabel ->
{"a", "phi", "u[X]"}]
```

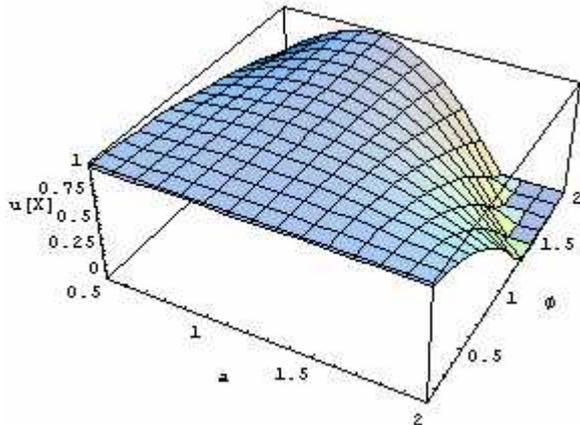


Figura 1: Gráfico 3D da concentração de acordo com os valores do módulo de Thiele e do valor de a.

E, também, um gráfico 2D para vários valores do módulo de Thiele é construído, conforme a Figura 2.

```
Table[ $\frac{1}{4} (4 - \phi^2 + X^2 \phi^2 - 2 a^2 \phi^2 \text{Log}[X])$ ,
{phi, 0.5, 2, 0.1}]
```

Com este comando é possível calcular vários valores para o módulo de Thiele, obtendo com isto várias equações.

```
Plot[ $\frac{1}{4} (3.75 + 0.25 a^2 - 0.5 a^2 \text{Log}[a])$ ,
 $\frac{1}{4} (3.64 + 0.36 a^2 - 0.72 a^2 \text{Log}[a])$ , ...
... {a, 0, 1}, AxesLabel -> {"a", "u[X]"}]
```

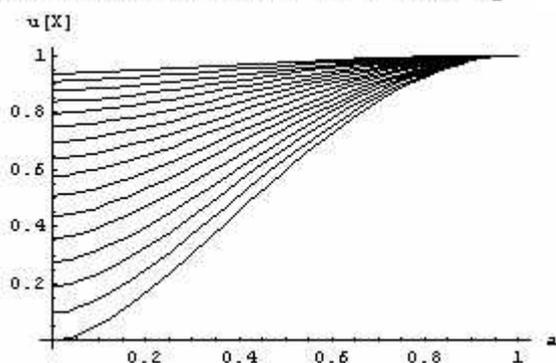


Figura 2: Concentração para vários valores do módulo de Thiele.

## Discussão

Como foi visto, o módulo de Thiele crítico para catalisadores na forma de cilindros infinitos é 2, a

partir deste ponto temos a ocorrência do núcleo morto.

Os dados obtidos analiticamente e pelo software Mathematica 4.2 foram coerentes com os da literatura.

## Referências

- [1] BENNETT, C. O.; MYERS, J. E. Transferência de calor e massa. São Paulo: Editora Mcgraw – Hill, 1978.
- [2] LEIGHTON, E. S.; DONALD, R. P. Fenômenos de transporte. Rio de Janeiro: Editora Guanabara S. A., 1988.
- [3] GRANATO, M. A., QUEIROZ, L. C. O núcleo morto para uma reação química de ordem zero em uma partícula catalítica na forma de uma lâmina infinita. In: JORNADA 2002 – JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E DE PÓS-GRADUAÇÃO DA FEG, 2002, Guaratinguetá. Anais da Jornada de Iniciação Científica e de Pós-Graduação da FEG, 2002.
- [4] ARIS, R. The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction of Permeable Catalysts – vol. 1. Clarendon Press, Oxford, 1975.