

MODELAGEM MATEMÁTICA DO NÚCLEO MORTO EM PARTÍCULAS CATALÍTICAS POROSAS PARA REAÇÕES DE ORDENS FRACIONÁRIAS

A. P. V. Rosa¹, S. C. Oliveira², L. C. Queiroz³

^{1,3}DEQUI – Departamento de Engenharia Química

²DEBIQ – Departamento de Biotecnologia

FAENQUIL – Faculdade de Engenharia Química de Lorena

Rodovia Itajubá-Lorena, km 74,5 – Caixa Postal 116 – CEP 12600-970 – Lorena – SP – Brasil

Tel.: ¹(12) 3156-3526 ²(12) 3159-5128 ³(12) 3159-5077 Fax: ³(12) 3153-3224

E-mail: anavrosa@zipmail.com.br¹ scoliveira@debiq.fauenquil.br² queiroz@dequi.fauenquil.br³

Palavras-chave: Núcleo morto, ordens fracionárias, catálise heterogênea, *Mathematica*

Área do Conhecimento: Engenharias

Resumo- O presente trabalho propõe abordar o núcleo morto em uma partícula catalítica porosa para ordens fracionárias de reação. Núcleo morto é definido como sendo a região do catalisador onde não ocorre reação devido a concentração do reagente tornar-se nula. Um modelo matemático é apresentado para análise do núcleo morto para uma reação química, irreversível, em regime isotérmico e permanente e ordens de reação no intervalo de -1 a 1. Empregou-se o software *Mathematica* para simulação dos valores críticos do módulo de Thiele e do fator de efetividade. As influências da ordem de reação sobre os valores críticos do módulo de Thiele e do fator de efetividade foram estudadas para as geometrias clássicas. Os resultados obtidos mostraram que no intervalo de ordem de reação analisado, os valores críticos do módulo de Thiele foram crescentes enquanto que os do fator de efetividade foram decrescentes para as diferentes geometrias analisadas.

Introdução

Em alguns casos da 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 for pequena quando comparada com a taxa de difusão, o tamanho do grão não representará problema para que a concentração em pontos mais interiores seja um pouco diferente da concentração dos pontos na superfície. 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. Nesse caso aparecerá uma região inativa no interior do grão denominada núcleo morto [1].

Os principais métodos analíticos de solução das equações não lineares de reação-difusão envolvem a aplicação do Princípio do Máximo para diversos casos onde a presença do núcleo morto é admitida. Casos envolvendo soluções múltiplas [2], e considerando diferentes formas geométricas da partícula catalítica [2] e [3], e problemas envolvendo equações diferenciais parciais elípticas e parabólicas [4] foram apresentados como análises matemáticas do núcleo morto.

Para partículas catalíticas esféricas e para reações de ordem zero, pode existir um núcleo morto, e para reações de ordem um, não existe núcleo morto independente do raio da partícula,

[5]. Não existe núcleo morto para reação de ordem inteira maior que um [6].

Em geral, os trabalhos consideram o sistema reação-difusão em regime isotérmico e estacionário com uma reação irreversível envolvendo um ou dois reagentes [7], e ordens fracionárias de reação [3]. A existência do núcleo morto em partículas catalíticas onde ocorrem reações de ordens fracionárias foi abordada por García-Ochoa e Romero [5], quando estudaram a determinação de valores críticos do módulo de Thiele e do fator de efetividade para sistemas que apresentam resistência à difusão mássica.

Este trabalho aborda as influências da ordem de reação sobre os valores críticos do módulo de Thiele e do fator de efetividade para ordens de reação no intervalo de -1 a 1 e partículas catalíticas porosas de geometrias clássicas.

Modelo Matemático Para Análise Do Núcleo Morto

O núcleo morto só pode ocorrer se a velocidade de reação permanecer alta, enquanto a concentração do reagente decresce. Para essa velocidade de reação pode ser que a difusão não seja suficientemente rápida para que a parte mais central do catalisador seja atingida pelo reagente.

Para uma partícula de qualquer geometria α , conforme mostra a Tabela 1, e uma reação química de ordem n , o modelo matemático para análise do núcleo morto é descrito por:

$$X^{1-\alpha} \frac{d}{dX} \left\| X^{\alpha-1} \frac{dC}{dX} \right\| = f^2 C^1 \quad (1)$$

onde α é o fator relacionado à geometria da partícula, conforme a Tabela 1, X é a coordenada de posição adimensional, C é a concentração adimensional e ϕ é o módulo de Thiele.

Tabela 1- Fatores geométricos para partículas catalíticas de geometrias convencionais [1].

Geometria	α
Lâmina plana infinita	1
Cilindro infinito	2
Esfera	3

Análise do Módulo de Thiele Crítico

A Equação 1 pode ser modificada considerando-se a possível diferença de temperatura entre a superfície da partícula e o filme que a envolve [5]. Usando o módulo de Thiele referente às condições do filme, obtém-se então a Equação 2.

$$X^{1-\alpha} \frac{d}{dX} \left\| X^{\alpha-1} \frac{dC}{dX} \right\| = f^2 \exp \left\| g - \frac{g}{T_S} \right\| C^n \quad (2)$$

onde γ é o número de Arrhenius ($E / (RT_S)$) e T_S é a temperatura da superfície adimensionalizada, com as seguintes condições de contorno:

$$\text{c.c.1: } X = 0 \quad dC/dX = 0 \quad (2a)$$

$$\text{c.c.2: } X = 1 \quad dC/dX = Bi_M (1 - C_S) \quad (2b)$$

A Equação 2, é uma forma especial da equação de Emden-Fowler, apresentando solução analítica para alguns valores de α e n . A Equação 3, representa a forma da equação generalizada de Emden-Fowler, a qual é usada na física-matemática, na física teórica e na físico-química, por apresentar interessantes propriedades físicas e matemáticas [8].

$$y'' + \frac{a}{X} y' + bX^{m-1} y^n = 0 \quad (3)$$

onde $n \neq 0$, $n \neq 1$ e m , a , b são os parâmetros da equação.

A solução da Equação de Emden-Fowler é dada por:

$$y = X^{\frac{1+m}{1-n}} r \quad (4)$$

Comparando-se as Equações 2 e 3, temos que:

$$a = 1 - \alpha \quad (4a)$$

$$b = \phi^2 \exp(\gamma - \gamma/T_S) \quad (4b)$$

$$m = 1 \quad (4c)$$

Substituindo os valores de 4a, 4b e 4c em 4, teremos então a solução para a Equação 2:

$$C = C_S X^m \quad (5)$$

Sendo:

$$m = \frac{2}{1-n} \quad (6)$$

Porém, a Equação 5 só será solução de 2, se $\phi = \phi^c$, conseqüentemente poder-se-á calcular o valor do módulo de Thiele crítico usando a Equação 7:

$$f^c = \left(\frac{m \left\| m + a \right\| 2}{\exp \left\| g - \frac{g}{T_S} \right\| C_S^{n-1}} \right) \quad (7)$$

Fazendo:

$$C_S = \frac{1}{1 + \frac{m}{Bi_M}} \quad (8)$$

a Equação 5 ficará com a seguinte forma:

$$f^c = \left(\frac{2a \left\| 1 - n \right\| + 4n \left\| 1 - n \right\| Bi_M}{\exp \left\| g - \frac{g}{T_S} \right\| \left\| 1 - n \right\|^2} \right) \quad (9)$$

A Equação 9 pode ser simplificada quando se consideram as condições limites dadas por [6], $T_S \rightarrow 1$ e $Bi_M \rightarrow \infty$, obtendo-se:

$$f^c = \left(\frac{2a \left\| 1 - n \right\| + 4n \left\| 1 - n \right\|}{\left\| 1 - n \right\|^2} \right) \quad (10)$$

A Equação 10 possibilita o cálculo do valor crítico do módulo de Thiele para reações cuja ordem de reação se encontra no intervalo $-1 < n < 1$, pois fora deste as equações são indeterminadas.

Análise do Fator de Efetividade Crítico

O cálculo do valor do fator de efetividade crítico é dado por:

$$h^c = \frac{a \left(1 + \frac{n_i}{1 - n_i} \right)}{2n + a \left(1 - \frac{n_i}{1 - n_i} \right)} \exp \left(g - \frac{g}{T_S} \right) \quad (11)$$

Sendo também possível simplificá-la quando $T \rightarrow 1$ e $Bi_M \rightarrow \infty$:

$$h^c = \frac{a \left(1 + \frac{n_i}{1 - n_i} \right)}{2n + a \left(1 - \frac{n_i}{1 - n_i} \right)} \quad (12)$$

Resultados

Empregou-se o software *Mathematica* para a simulação dos valores críticos do módulo de Thiele e do fator de efetividade [9].

A Figura 1 mostra o comportamento do módulo de Thiele crítico para cada geometria em função da ordem de reação.

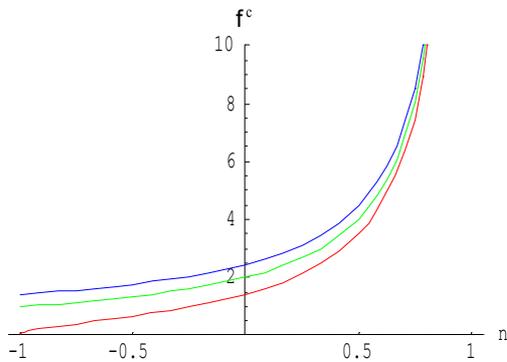


Figura 1 – Módulo de Thiele crítico em função da ordem de reação.

Os valores críticos calculados para ordem zero foram coincidentes com aqueles publicados na literatura e apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Módulo de Thiele crítico em função da geometria [1].

Geometria	Módulo de Thiele crítico (ϕ^c)
Lâmina plana infinita	$\sqrt{2}$
Cilindro infinito	2
Esfera	$\sqrt{6}$

Sendo também possível a visualização do comportamento do módulo de Thiele em função da geometria e da ordem de reação simultaneamente utilizando um gráfico tridimensional, conforme mostra a Figura 2.

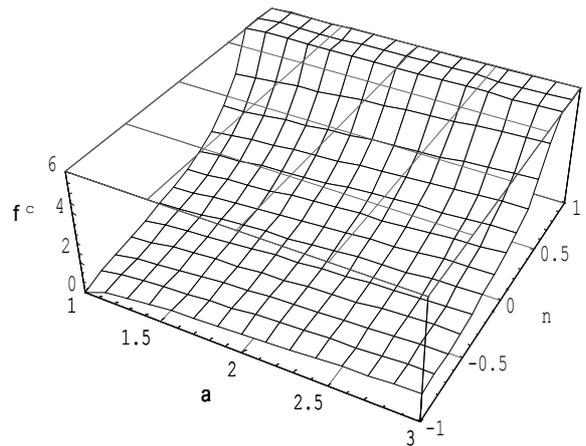


Figura 2 – Gráfico tridimensional: Módulo de Thiele crítico em função da ordem de reação e em função da geometria.

A variação do fator de efetividade crítico para cada geometria em função da ordem de reação é dado pela Figura 3.

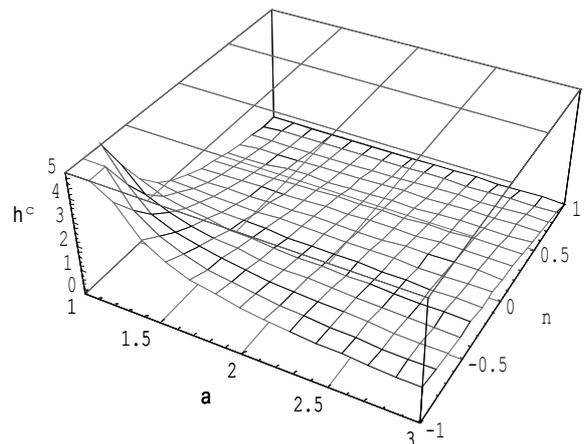


Figura 3 – Gráfico tridimensional: Fator de efetividade crítico em função da ordem de reação e em função da geometria.

Discussão

Analisando as Figuras 1 e 2 pode-se observar que no intervalo de ordem de reação estudado, os valores críticos do módulo de Thiele foram crescentes para as diferentes geometrias analisadas. Para ordens de reação negativas, o reagente comporta-se como um inibidor da reação sendo esta inibição maior na superfície da partícula e gradativamente menor nos pontos mais interiores. Desta forma, a velocidade de reação aumenta à medida que o reagente difunde-se no interior da partícula catalítica. Assim os valores críticos do módulo de Thiele tornam-se cada vez menores com o aumento da ordem de reação, em módulo, no intervalo de valores negativos considerado.

Para ordem de reação tendendo a um ($n \rightarrow 1$), os valores críticos do módulo de Thiele tendem a infinito, independentemente da geometria do catalisador. Este resultado está de acordo com dados da literatura segundo os quais não existe núcleo morto para reações de primeira ordem [1], [5], [6] e [10].

Analisando a Figura 3 pode-se observar que no intervalo de ordem de reação estudado, os valores críticos do fator de efetividade foram decrescentes para as diferentes geometrias analisadas. O gráfico sugere que para se obter uma maior eficiência do catalisador naqueles casos de reações fortemente inibidas pelo reagente, devam ser utilizadas partículas esféricas pois são as que apresentam os mais altos fatores de efetividade nestas condições.

Para ordem de reação zero, o gráfico fornece o valor unitário para o fator de efetividade crítico independentemente da geometria do catalisador. Este resultado é consistente desde que para reações de ordem zero, a velocidade de reação é independente da concentração do reagente. Portanto a velocidade média no interior da partícula é igual aquela na superfície que resulta em um fator de efetividade unitário.

Para ordem de reação tendendo a um ($n \rightarrow 1$), os valores críticos do fator de efetividade tendem a zero para todas as geometrias analisadas, o que está de acordo com os resultados publicados na literatura [11].

Conclusão

Para diferentes geometrias analisadas, observou-se que os valores críticos do módulo de Thiele apresentam-se crescentes, enquanto os valores críticos do fator de efetividade foram decrescentes, para ordens de reação variando de -1 a 1 .

Quando a ordem de reação tende a um ($n \rightarrow 1$), a influência da geometria, no módulo de Thiele desaparece gradualmente verificando-se que ϕ^c tende a infinito para as três geometrias analisadas.

Quando as ordens de reação tendem a valores negativos, a forma geométrica da partícula exerce uma significativa influência no fator de efetividade crítico devido aos fenômenos de inibição pelo reagente existentes nesses casos.

Referências

[1] GRANATO, M. A. Modelagem e Simulação do Núcleo Morto em Catalisadores Porosos com Geometrias Clássicas. Lorena – SP. 2003. 108p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – FAENQUIL.

[2] REGALBUTO, M. C.; STRIEDER, W.; VARMA, A. Approximative Solutions for Nonlinear

Diffusion-Reaction Equation Using the Maximum Principle: A Case Involving Multiple Solutions. Chemical Engineering Science, v. 44, p. 2063-2074, 1989.

[3] TEMKIN, M. I Fractional-Order Reactions in a Spherical Porous Catalyst Particle. Kinetika i Kataliz, v.22, p.844-846, 1982.

[4] PHILIPPIN, G. A.; VERNIER-PIRO, S. Applications of the Maximum principle to a variety of problems involving elliptic and parabolic equations. Nonlinear Analysis, v. 47, p. 661-679, 2001.

[5] GARCIA-OCHOA, F., ROMERO, A. The dead zone in a catalyst particle for fractional-order reactions – AIChE Journal, vol.34, nº11, p.1916-1918, 1988.

[6] ARIS, R. The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction of Permeable Catalysts – vol. 1. Oxford: Clarendon Press. 1975. 444p.

[7] STAGOLD, I.; BOBISUD, L. E. Dead Cores in Nonlinear Reaction-Diffusion System. Nonlinear Analysis, v. 11, p. 1219-1227, 1987.

[8] BERKOVICH, L.M. The Generalized Emden-Fowler Equation – Symmetry in Nonlinear Mathematical Physics, vol. 1, p. 155–163, 1997.

[9] WOLFRAM, S. Mathematica: A System for Doing Mathematics by Computer – 2nd. Ed Addison Wesley, 1991.

[10] GRANATO, M. A., QUEIROZ, L. C. Dead Core in Porous Catalysts: Modeling and Simulation of a Case Problem Using Mathematica. p. 1-8 in Modeling and Simulation in Chemical Engineering. June 30 - July 4, 2003, Coimbra, Portugal. CIM-Centro Internacional de Matemática.

[11] FROMENT G. F., BISCHOFF, K. B. Chemical Reactor Analysis and design. New York: John Wiley e Sons. 1990, 664p.