

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO NÚCLEO MORTO EM UMA PARTÍCULA CATALÍTICA ESFÉRICA PARA REAÇÕES QUÍMICAS EM REGIME ISOTÉRMICO E TRANSIENTE

Autor: Audrey Carneiro Ferraz¹, co-autor: Ricardo Almendros Mello², orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos de Queiroz³

¹Escola de Engenharia de Lorena-USP/ Departamento de Engenharia Química, Estrada Municipal do Campinho, s/nº – CEP: 12602-810 – Lorena – SP – Brasil
e-mail: audreyferraz@bol.com.br

²Escola de Engenharia de Lorena-USP/ Departamento de Engenharia Química, Estrada Municipal do Campinho, s/nº – CEP: 12602-810 – Lorena – SP – Brasil
e-mail: ricardo.mello@autoliv.com

³Escola de Engenharia de Lorena-USP/ Departamento de Engenharia Química, Estrada Municipal do Campinho, s/nº – CEP: 12602-810 – Lorena – SP – Brasil
e-mail: queiroz@dequi.eel.usp.br

Resumo- Este trabalho apresenta uma concepção de núcleo morto em partícula catalítica porosa esférica, em reação química, única, irreversível, isotérmica e transiente. O catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação sem ser consumido durante o processo, tendo no caso, a forma de um grão esférico poroso onde o reagente precisa difundir-se em seu interior para que a reação aconteça. Quando a reação ocorre com mais rapidez que a difusão, o sistema pode entrar em equilíbrio antes mesmo do reagente se difundir por toda a partícula catalítica, a região onde a concentração do reagente é nula é chamada de Núcleo Morto. Após análise da distribuição da concentração do reagente no interior do catalisador em função da posição e do tempo para vários valores do módulo de Thiele, pode-se determinar que em um catalisador esférico poroso existe núcleo morto quando $\phi > \sqrt{6}$

Palavras-chave: Núcleo Morto, Catalisador poroso, Difusão-Reação.

Área do Conhecimento: Engenharias

Introdução

Reações com interesse industrial têm que ser rápidas, o que se consegue frequentemente à custa de um catalisador, portanto não é de se admirar que grande número de processos químicos sejam catalíticos, destes a maioria emprega catalisadores sólidos (FIGUEIREDO, 1989).

Nas partículas catalíticas porosas os reagentes precisam difundir-se em seu interior e em algumas reações químicas, o reagente é consumido antes de atingir o centro da partícula, esta região onde a concentração do reagente é nula é chamada de Núcleo morto (Aris, 1975; Garcia-Ochoa e Romero, 1988; Penereiro, 1994; Granato e Queiroz, 2003).

O parâmetro ϕ^2 é o quadrado do módulo de Thiele e representa a relação entre a taxa de reação pela taxa de difusão. O núcleo morto só pode ocorrer se a taxa de reação permanecer alta, enquanto a concentração do reagente decresce.

A determinação do núcleo morto pode possibilitar uma economia com os custos do processo, pois é possível redimensionar um catalisador para que não venha a existir o núcleo

morto, sendo possível, diminuir o tamanho do reator e o número de partículas utilizadas, uma vez que estas terão um rendimento maior.

Metodologia

Os processos de difusão-reação em regime transiente podem ser descritos pela Lei de Fick, de acordo com a equação 1 de acordo com Cremasco (1989).

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{ef} \nabla^2 C_A \quad (1)$$

As soluções analíticas dos problemas de determinação do núcleo morto são obtidas para um limitado número de casos, para os demais devem ser empregados métodos numéricos. Certamente, é de interesse desenvolver métodos que dêem boas soluções aproximadas das equações de difusão-reação com relativa facilidade.

A redução das equações diferenciais parciais em equações diferenciais ordinárias é um processo muito usado (WALLAS, 1991).

O método de Boltzmann é utilizado para reduzir uma equação diferencial parcial em uma equação ng h n diferencial ordinária por meio de substituição de variáveis.

O Mathematica é um software que apresenta grande flexibilidade, nas mais diversas áreas do conhecimento e permite resolver analiticamente equações diferenciais com condições de contorno literais.

A Equação 2 representa o núcleo morto para uma partícula catalítica porosa esférica em regime isotérmico e transiente para uma reação química única, irreversível e de ordem zero.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial X^2} + \frac{2}{X} \frac{\partial u}{\partial X} = \frac{\partial u}{\partial T} + \phi^2 \quad (2)$$

Onde:

u é a concentração adimensional do reagente

X é a coordenada adimensional de posição

ϕ é o módulo de Thiele

T é tempo adimensional

As condições iniciais:

$$T = 0 \text{ e } X = 1, u = 1$$

As condições de contorno:

$$X = 0, T > 0, \frac{\partial u}{\partial X} = 0$$

$$X = 1 \text{ e } T > 0, u = 1$$

A Equação sofreu modificações feitas pelo método de Boltzmann a partir da entrada de uma nova variável $s = \frac{X}{\sqrt{T}}$ onde s varia em função das variáveis adimensionais de posição e de tempo, X e T, e da substituição da variável adimensional de concentração u (X, T) por H(s), como mostra a Equação 3.

$$\frac{d^2 H}{ds^2} + \frac{4-s^2}{2s} \frac{dH}{ds} = T\phi^2 \quad (3)$$

A partir das modificações feitas pelo método de Boltzmann, novas condições de contorno foram especificadas:

$$\text{Para } -\frac{0}{\sqrt{T}}, T > 0, \frac{\partial H}{\partial s} = 0$$

$$\text{Para } -\frac{1}{\sqrt{T}}, T > 0, H = 0$$

A Equação 3 com as novas condições iniciais e de contorno, descreve o modelo matemático para determinação do núcleo morto em uma partícula catalítica porosa esférica para uma reação química de ordem zero em regime isotérmico e transiente.

Resultados

Resolvendo a Equação 3 com o auxílio do Mathematica 5.2, foram geradas famílias de curvas da concentração adimensional em função da posição adimensional, uma para cada valor do instante do tempo adimensional. O módulo de Thiele (ϕ) variou de 0 a 7.

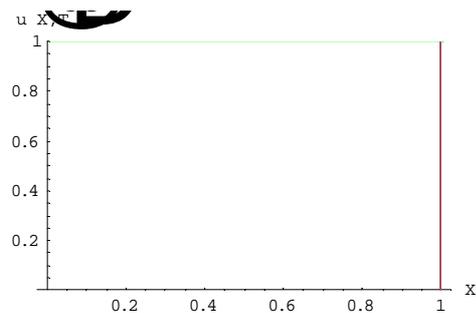


Figura 1 - Perfis de concentração para T = 0,01 em um catalisador esférico.

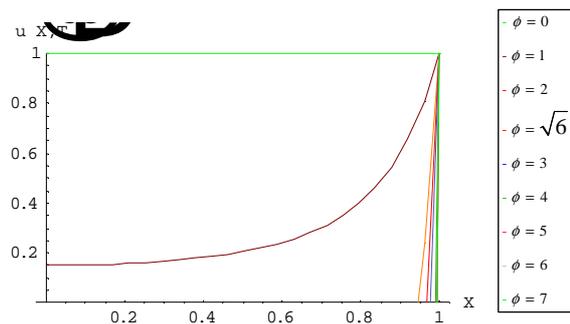


Figura 2 - Perfis de concentração para T = 0,05 em um catalisador esférico.

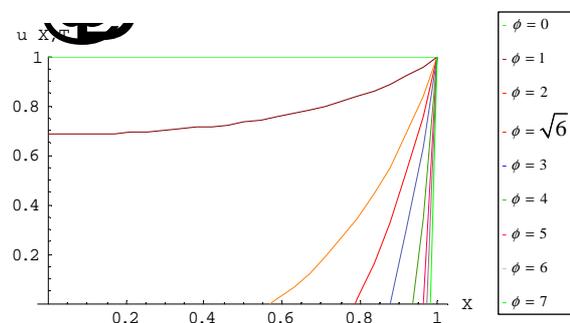


Figura 3 - Perfis de concentração para T = 0,1 em um catalisador esférico.

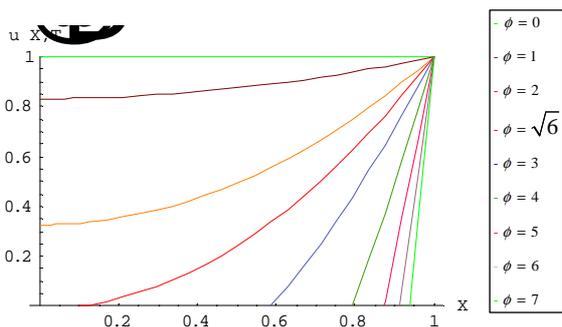


Figura 4 - Perfis de concentração para $T = 5$ em um catalisador esférico.

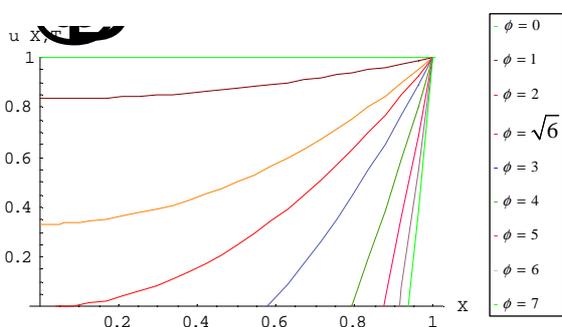


Figura 5 - Perfis de concentração para $T = 30$ em um catalisador esférico.

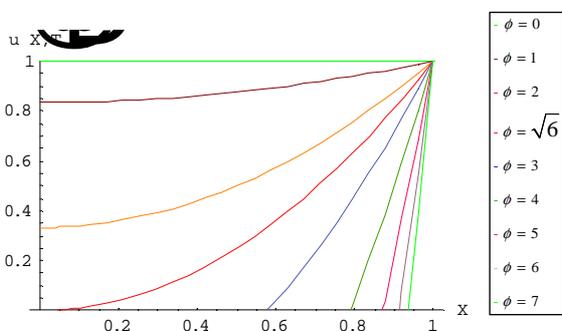


Figura 6 - Perfis de concentração para $T = 300$ em um catalisador esférico.

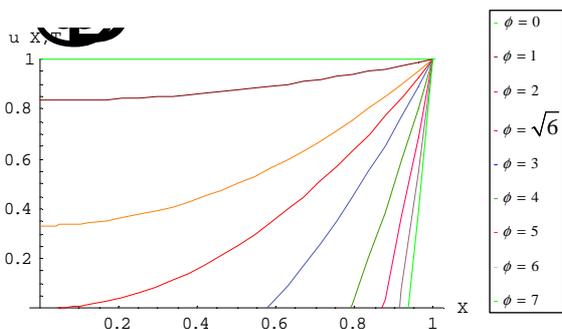


Figura 7 - Perfis de concentração para diversos valores de ϕ , para a esfera em regime permanente (AMORIM, 2006).

Discussão

Conforme mostra na Figura 1, pode ser visto que não há reação química para o caso de $\phi = 0$ ($u = 1$, para qualquer X). Para valores de ϕ maiores que zero e para $T = 0,01$ todas as curvas são coincidentes, ($X=1$), o reagente está sendo consumido na superfície da partícula catalítica, ele ainda não se difundiu para o interior da partícula.

Para $T = 0,05$ os reagentes começam a se difundir no interior da partícula catalítica, para valores de ϕ maiores que 1, pois quando ϕ assume o valor de 1 a reação química ocorre em todo o interior da partícula, como mostra a Figura 2.

Como mostra a Figura 3, no $T=0,1$ a curva $\phi = 1$ teve um acréscimo no valor da concentração adimensional no centro da partícula. As curvas para ϕ entre 2 e 7 tiveram um deslocamento para a esquerda no eixo de posição adimensional, isto porque com o passar do tempo o reagente vai penetrando em pontos mais interiores no catalisador, causando uma mudança no comportamento das curvas. O processo está evoluindo.

Como pode ser observada nas Figura 4 e 5 a variação do comportamento das curvas perde a intensidade com o passar do tempo à medida que o sistema se estabiliza e vai tendendo ao regime permanente.

Na Figura 6 podemos observar que a curva para $\phi = \sqrt{6}$ a concentração do reagente no centro da partícula é nula.

Se compararmos as Figuras 6 e 7, para $T=30$, $T=300$ respectivamente, verificamos que as curvas não variam. Portanto podemos dizer que o processo não evolui mais, está estabilizado.

Foram comparados os perfis de concentração do regime permanente, obtido por Amorim (2006), mostrado na Figura 7, com os perfis do regime já estabilizado mostrados na Figura 6. Observou-se que as curvas são coincidentes, demonstrando que o processo evoluiu do regime transiente ao estado estacionário, o que comprova a validade do modelo matemático de determinação do núcleo morto em regime transiente para o caso proposto.

Conclusão

Para uma partícula catalítica porosa esférica e para reação química de ordem zero, para regime isotérmico e transiente foram obtidas

as curvas que representam os perfis da concentração no tempo e no espaço, uma para cada valor do módulo de Thiele. Pode-se verificar neste caso que existe núcleo morto quando $\phi > \sqrt{6}$.

Foi comparado a distribuição da concentração do processo já estabilizado em $T=30$ e o comportamento para o regime permanente, verificou-se que os comportamentos são idênticos, o que comprova a validade do modelo matemático de determinação do núcleo morto em regime transiente para o caso proposto.

Referências

ARIS, R. *The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction of Permeable Catalysts: The Theory of Steady State*. Oxford: Clarendon Press, 1975.

CREMASCO, M. A. *Fundamentos de Transferência de Massa*. Campinas: Ed. UNICAMP, 1998.

FIGUEIREDO J. L., RIBEIRO F. R. *Catálise Heterogênea*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.

GARCIA-OCHOA, F.; ROMERO, A. *The dead zone in a catalyst particle for fractional-order reactions*. Ed: AIChE, vol. 34, n. 11, p. 1916-1918, 1988.

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.

PENEREIRO, J. B. *Reações catalíticas heterogêneas – existência do núcleo morto*. 1994. 120p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 1994.

WALLAS, S. M. *Modeling with Differential Equation in Quimical Engineering*. Boston: Butterworth – Heinemann, 1991.