

TRANSFERÊNCIA DE MASSA E CALOR NO INTERIOR DE PARTÍCULAS CATALÍTICAS POROSAS EM REGIME PERMANENTE

Autor: Ricardo Almendros Mello¹, co-autor: Audrey Carneiro Ferraz², 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: ricardo.mello@autoliv.com

²Escola 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

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- O presente trabalho apresenta um modelo matemático para transferência de massa e calor no interior de partículas catalíticas porosas em regime permanente para uma reação química de primeira ordem. O problema foi formulado a partir das equações gerais da conservação de massa e energia, particularizado e solucionado numericamente. Calculou-se o fator de efetividade em função do módulo de Thiele para grãos esféricos. Foram obtidos os perfis adimensionais de concentração e de temperatura no interior de um grão esférico para reações exotérmicas e endotérmicas, onde foi possível determinar a ocorrência do núcleo morto em reações exotérmicas.

Palavras-chave: Catalisador Poroso. Difusão. Modelagem

Área do Conhecimento: Engenharias.

Introdução

O progresso de uma reação que ocorre em um catalisador poroso é proporcionado pela difusão dos reagentes e produtos no interior dos poros. Portanto, se o tamanho da partícula catalítica é grande, então nos pontos distantes da superfície a reação dificilmente ocorre. A diminuição da taxa de reação de acordo com a distância no interior da partícula pode ser tal que não se torne zero, mas apenas se torne extremamente pequena, longe da superfície, por maior que seja a partícula (GRANATO, 2003). Por outro lado, para certas formas da equação cinética da reação no interior da partícula catalítica, pode existir uma região na qual a taxa de reação é igual a zero porque a concentração de um dos reagentes é igual a zero, esta região é chamada de Núcleo Morto.

Diversas etapas consecutivas devem ocorrer durante uma reação catalítica para que esta se torne efetiva, envolvendo transporte de massa dos reagentes e produtos externamente à partícula e no interior dos poros e etapas químicas de adsorção de reagentes, reação e dessorção de produtos (FOGLER, 1999).

A velocidade global da reação depende da velocidade de cada uma dessas etapas. Se houver limitações difusionais internas ou externas,

esperam-se velocidade ou taxas de reações menores. No entanto, se houver também limitações à transferência de calor, as velocidades de reação podem se comportar de forma diferente, principalmente em reações exotérmicas, levando ao aumento considerável dessas taxas provocadas por aumentos consideráveis da temperatura na superfície e no interior das partículas de catalisador, uma vez que a condutividade térmica efetiva desses materiais é normalmente baixa. Neste caso, podem ocorrer situações de múltiplos estados estacionários que correspondem à instabilidade físico-química (WEISZ, 1962; MAYMO, 1966).

Em geral, os sistemas de reação-difusão envolvem processos tanto de transferência de massa quanto de calor. Esses processos são descritos, respectivamente, pela lei de Fick e pela lei de Fourier. Para modelar tais sistemas, é necessário um balanço de massa e energia para chegar-se a um sistema de equações diferenciais que considere todas as possibilidades de variações, cuja solução analítica é difícil de obter. Atualmente, com o surgimento de diversos softwares matemáticos tais dificuldades podem ser superadas.

O objetivo do presente trabalho é modelar um sistema de equações diferenciais resultantes de

reações químicas catalíticas sujeitas às limitações difusionais internas à transferência de calor e massa.

Metodologia

Considerando uma reação química catalítica irreversível $A \rightarrow B$, cuja taxa de reação ($-r_A$) é de primeira ordem em relação à concentração de A (C_A), ocorrendo num grão de catalisador, sujeito às limitações difusionais internas à transferência de calor e massa. Partindo-se das equações de conservação de massa e de energia, em regime permanente e considerando-se que os fluxos radiais predominam, obtêm-se para um catalisador esférico, por exemplo, as seguintes equações diferenciais:

$$\frac{D_{A,ef}}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) - r_A = 0$$

$$\frac{\lambda}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) + (-\Delta H_R)(r_A) = 0$$

Sendo $(-r_A) = kC_A$, onde k é a constante de Arrhenius que depende da temperatura e pode ser descrita como $k = k_0 \exp(-E/RT)$. Desta forma, verifica-se que a taxa de reação é uma função fortemente dependente da concentração e da temperatura.

As condições de contorno são definidas na superfície e no centro de forma a garantir simetria radial e podem ser relacionadas a seguir:

$$r = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dT}{dr} = 0 \quad \frac{dC_A}{dr} = 0$$

$$r = R \quad \Rightarrow \quad T = T_S \quad C = C_S$$

A solução dessas equações para determinação dos perfis de concentração e calor ao longo de r é difícil de ser obtida analiticamente, pois devem ser resolvidas simultaneamente. No entanto, é possível, obter-se uma relação analítica entre a concentração e a temperatura em cada ponto do grão.

$$T - T_S = \frac{(-\Delta H_R) D_{A,ef}}{\lambda} (C_{AS} - C_A)$$

Para resolver este problema e obter-se o fator de efetividade, η , que expressa a razão entre a taxa real sujeita a limitação difusional e a taxa intrínseca (sem limitação), em função do módulo de Thiele, ϕ , definido como:

$$\phi = R \sqrt{\frac{k_S}{D_{AB}}}$$

Sendo $k_s = k_0 \exp(-E/RT_s)$, é preciso dividir as equações diferenciais pela taxa de reação nas condições de superfície. Pode-se então adimensionalizar as equações, introduzindo os parâmetros e as variáveis adimensionais

$$\gamma = \frac{E}{RT_S} \quad \beta = \frac{C_{AS}(-\Delta H_R) D_{A,ef}}{\lambda T_S}$$

$$X = \frac{r}{R} \quad Y = \frac{C}{C_{AS}}$$

Após as devidas substituições chega-se a seguinte equação:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial X^2} + \frac{2}{X} \frac{\partial y}{\partial X} = \phi^2 y \exp\left(\frac{\gamma \beta (1-y)}{1 + \beta(1-y)}\right)$$

As condições de contorno são:

$$r = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{dy}{dr} = 0$$

$$r = R \quad \rightarrow \quad y = 1$$

A resolução dessa equação não é trivial, pois se trata de um problema não linear de elevada complexidade, inclusive possuindo soluções múltiplas para certos valores dos parâmetros.

Resultados

A equação obtida foi resolvida com auxílio de um software computacional Maple.

Para o problema em questão, foram escolhidos valores de $\gamma=40$, $\beta= -0.3, 0, 0.3$ e um intervalo de ϕ de 0.2 a 20, como exemplo.

O valor de β negativo corresponde às reações endotérmicas, o positivo para reações exotérmicas e o nulo para reações isotérmicas.

O gráfico para o fator de efetividade (η) versus os valores de ϕ para coordenadas esféricas é apresentado na Figura 1.

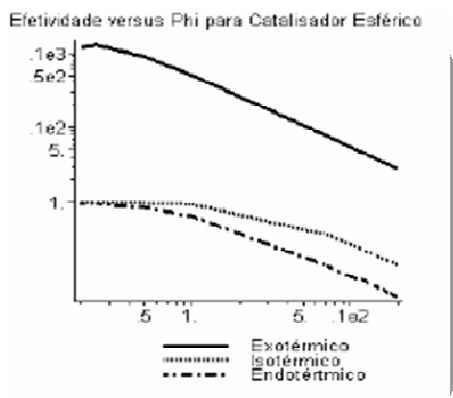


Figura 1 - Fator de Efetividade (η) versus o Módulo de Thiele Φ .

Os perfis adimensionais da concentração e temperatura em função da distância para coordenadas esféricas são mostrados pelas Figuras 2 e 3.

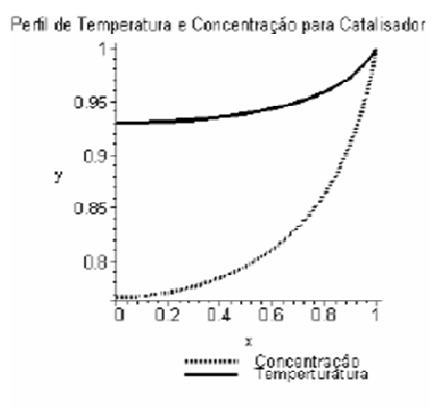


Figura 2. Perfil de Temperatura e Concentração para Reações Endotérmicas.

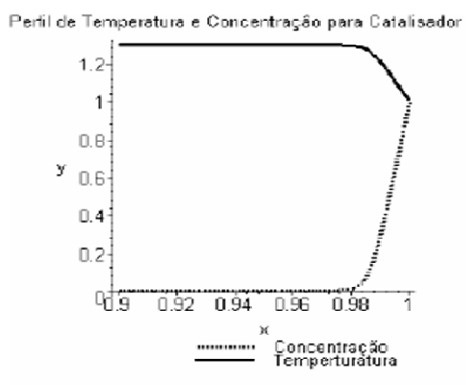


Figura 3 - Perfil de Temperatura e Concentração para Reações Exotérmicas

Discussão

Para reações exotérmicas ($\beta > 0$) devido ao aumento significativo da temperatura na superfície e no interior dos catalisadores, as taxas de reação tornam-se maiores resultando em valores altos para o fator de efetividade, maiores do que 1, conforme mostra a Figura 1.

Os valores maiores que 1 ocorrem porque a temperatura da superfície externa da partícula catalítica é menor que a temperatura no seu interior, onde ocorre uma reação exotérmica, portanto a taxa de reação no interior da partícula é maior que a taxa de reação nas condições da superfície.

Como mostra a Figura 2, para reações endotérmicas, a concentração converge para um pequeno valor positivo, pois a velocidade da reação é baixa, sempre haverá um vestígio de concentração de reagente no interior do catalisador.

Para reações exotérmicas a concentração é nula no interior do catalisador, como consequência das altas taxas de reação, conforme mostra a Figura 3.

Conclusão

Pode se concluir que em reações exotérmicas a temperatura no interior da partícula é maior que a temperatura da superfície, a taxa de reação é muito maior que a taxa de difusão, portanto a concentração do reagente se anula antes de chegar ao centro da partícula catalítica, ocorrendo núcleo morto.

Em reações endotérmicas a temperatura no interior da partícula é menor que a temperatura da superfície, a velocidade de reação é baixa e a concentração do reagente não é nula no interior da partícula, portanto não ocorre núcleo morto.

Referências

- FOGLER, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 3 ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.
- GRANATO, M. A. *Modelagem Matemática e Simulação do Núcleo Morto em Catalisadores Porosos para Geometrias Clássicas*. 2003. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, São Paulo.
- MAYMO, J. A.; SMITH, J. M. (1966). Catalytic Oxidation of Hydrogen – Intrapellet Heat and Mass Transfer. *A.I.Ch.E. Journal*, vol. 12, no 5, pp. 845-854.

- WEISZ, P. B.; HICKS, J. S. (1962). The Behaviour of Porous Catalyst Particles in View of Internal Mass and Heat Diffusion Effects. *Chemical Engineering Science*, vol. 17, pp. 265-275. London: Pergamon Press Ltd.