



GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO  
SECRETARIA DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA  
Departamento de Engenharia Química  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Ana Paula Vitorino Rosa**

**MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DO NÚCLEO MORTO EM  
CATALISADORES POROSOS  
PARA REAÇÕES DE ORDENS FRACIONÁRIAS**

Lorena - SP - Brasil  
2005

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA**  
**Departamento de Engenharia Química**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

Ana Paula Vitorino Rosa

**MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DO**  
**NÚCLEO MORTO EM CATALISADORES POROSOS**  
**PARA REAÇÕES DE ORDENS FRACIONÁRIAS**

Dissertação de mestrado apresentada  
como parte das exigências para obtenção  
do título de Mestre em Engenharia  
Química.

**Banca examinadora:**

Dr. Luiz Carlos de Queiroz (Presidente)  
Dr. João Andrade de Carvalho Júnior  
Dr. Messias Borges Silva

Lorena - SP  
2005

## Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Universitária - FAENQUIL

Rosa, Ana Paula Vitorino

R71m Modelagem matemática e simulação do núcleo morto em catalisadores porosos para reações de ordens fracionárias. / Ana Paula Vitorino Rosa. Lorena, 2005.

58f.: il.

Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Departamento de Engenharia Química.

Orientador: Luiz Carlos de Queiroz

1. Modelagem matemática. 2. Simulação. 3. Catálise heterogênea. 4. Núcleo morto. 5. Emden-Fowler. 6. Ordens fracionárias. 7. Módulo de Thiele. I. Queiroz, Luiz Carlos de, orient. II. Título.

CDU: 66.011

**GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO**  
SECRETARIA DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA**  
Departamento de Engenharia Química

**MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DO  
NÚCLEO MORTO EM CATALISADORES POROSOS  
PARA REAÇÕES DE ORDENS FRACIONÁRIAS**

Ana Paula Vitorino Rosa

Este exemplar corresponde à versão final da  
Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca  
Examinadora

---

Prof. Dr. Luiz Carlos de Queiroz  
Orientador

Lorena – SP – Brasil  
**2005**

Dedico este trabalho aos meus pais, Jair e Tereza, que sempre acreditaram em mim.

Ao meu irmão Paulo, companheiro e amigo em todas as horas.

E a Deus, pois sem Ele nada seria.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, a Deus, pela oportunidade de poder estar aqui e pelos amigos que cultivei durante os anos de meus estudos.

Quero agradecer de forma especial ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Carlos de Queiroz, pelo incentivo e pelo apoio dado durante esse tempo.

Agradeço aos meus pais, Jair e Tereza, e ao meu irmão Paulo, pelo apoio dado em todos os momentos.

Um obrigado muito especial à Fátima, secretária do Departamento de Engenharia Química, pelo auxílio aos alunos.

E ao Prof. Dr. Samuel pelas sugestões dadas para o melhoramento deste trabalho.

*Confia ao Senhor tuas obras, e terão bom êxito teus projetos.*

(Pv. 16,3)

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

RESUMO

ABSTRACT

<b>1 – INTRODUÇÃO</b>	1
1.1 – Considerações Preliminares	1
1.2 – Objetivos	1
1.3 – Justificativa	2
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	3
2.1 – Catálise Heterogênea	3
2.2 – Partículas Catalíticas Porosas	6
2.3 – Núcleo Morto	7
2.4 – Ordens Fracionárias	8
2.4.1 – Hidrogenação do etileno catalisada por platina	9
<b>3 – MODELAGEM MATEMÁTICA</b>	11
3.1 – Modelagem Matemática do Núcleo Morto	11
3.2 – Conceito do Módulo de Thiele	16
3.3 – Conceito de Fator de Efetividade	16
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	19
4.1 – Análise do Módulo de Thiele Crítico	19
4.2 – Análise do Fator de Efetividade Crítico	23
4.3 – Relação entre o Módulo de Thiele Crítico e o Fator de Efetividade Crítico	26
4.4 – Distribuição da concentração de reagente no interior da partícula catalítica porosa	28



4.4.1 – Lâmina plana infinita e $n = 0,4$	28
4.4.2 – Lâmina plana infinita e $n = -0,43$	29
4.4.3 – Cilindro infinito e $n = 0,4$	30
4.4.4 – Cilindro infinito e $n = -0,43$	31
4.4.5 – Esfera e $n = 0,4$	31
4.4.6 – Lâmina plana infinita e diferentes ordens de reação	32
<b>5 – CONCLUSÕES</b>	<b>34</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>35</b>
<b>ANEXO I – EQUAÇÃO DE EMDEN-FOWLER</b>	<b>37</b>
<b>ANEXO II – EFEITOS DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO SOBRE A ORDEM DE REAÇÃO</b>	<b>39</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Amostras de catalisadores sólidos	4
FIGURA 2 – Fator de efetividade em função do quadrado do módulo de Thiele para geometria plana e reação química irreversível de primeira ordem	17
FIGURA 3 – Módulo de Thiele crítico em função da ordem de reação	22
FIGURA 4 – Módulo de Thiele crítico em função da ordem de reação e do fator geométrico	23
FIGURA 5 – Fator de efetividade crítico em função da ordem de reação	24
FIGURA 6 – Fator de efetividade crítico em função da ordem de reação e do fator geométrico	25
FIGURA 7 – Módulo de Thiele em função do fator de efetividade e da ordem de reação, para placa plana infinita	27
FIGURA 8 – Perfil de concentração em função da posição para lâmina plana infinita ( $\alpha = 1$ ) e ordem de reação $n = 0,4$	29
FIGURA 9 – Perfil de concentração em função da posição para lâmina plana infinita ( $\alpha = 1$ ) e ordem de reação $n = -0,43$	30
FIGURA 10 – Perfil de concentração em função da posição para cilindro infinito ( $\alpha = 2$ ) e ordem de reação $n = 0,4$	30
FIGURA 11 – Perfil de concentração em função da posição para cilindro infinito ( $\alpha = 2$ ) e ordem de reação $n = -0,43$	31
FIGURA 12 – Perfil de concentração em função da posição para esfera ( $\alpha = 2$ ) e ordem de reação $n = 0,4$	32
FIGURA 13 – Perfis da concentração para lâmina plana infinita para diferentes ordens de reação e hidrogenação do etileno	32
FIGURA 14- Variação da energia de Arrhenius para a reação catalisada por A	41

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Reações químicas e seus respectivos catalisadores	5
TABELA 2 – Ordens experimentais de reação para a hidrogenação do etileno para várias temperaturas	10
TABELA 3 – Fatores geométricos	13
TABELA 4 – Módulo de Thiele crítico em função da geometria, adaptado de Granato (2003)	22
TABELA 5 – Equações do módulo de Thiele crítico e do fator de efetividade crítico para as geometrias clássicas	25
TABELA 6 – Valores do módulo de Thiele crítico e fator de efetividade crítico referentes à ordem de reação fracionária, para $\alpha = 1$	26
TABELA 7 – Equações que relacionam o módulo de Thiele crítico e o fator de efetividade crítico para cada geometria clássica	27
TABELA 8 – Efeitos da temperatura sobre o recobrimento do reagente e a ordem de reação	41

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ed. – edição

KL – Kummer-Liouville

MF – mead-fields

p. – página

v. – volume

## LISTA DE SÍMBOLOS

- A, B – espécies químicas
- a – dimensão característica da partícula
- b – parâmetro da equação de Emden-Fowler
- $b_A$  – é o coeficiente de adsorção de A
- $Bi_M$  – número de Biot mássico
- c – concentração ( $\text{kmol} / \text{m}^3$ )
- C – concentração adimensional
- $C_s$  – concentração do reagente constante na superfície da partícula catalítica ( $\text{kmol} / \text{m}^3$ )
- $C_{WP}$  – critério de Weisz-Prater
- D – coeficiente de difusão ( $\text{m}^2 / \text{s}$ )
- $D_{ef}$  – difusividade efetiva ( $\text{m}^2 / \text{s}$ )
- $D_o$  – valor característico do coeficiente de difusão ( $\text{m}^2 / \text{s}$ )
- $D'$  – coeficiente de difusão adimensional
- div – divergente
- $E_{ap}$  – energia de ativação aparente ( $\text{kJ} / \text{kmol}$ )
- $E_{ar}$  – energia de ativação verdadeira ( $\text{kJ} / \text{kmol}$ )
- grad – gradiente
- H – calor de reação ( $\text{kJ} / \text{kmol}$ )
- $H_A$  – calor molar de adsorção de A ( $\text{kJ} / \text{kmol}$ )
- K,  $K_e$  – condutividade térmica
- $K'$  – valor característico da condutividade térmica
- $K_S$  – coeficiente de transferência de massa ( $\text{m} / \text{s}$ )
- L – comprimento da partícula (m)
- m – parâmetro da equação de Emden-Fowler
- n – ordem de reação química
- $P_A$  – pressão parcial de A (kPa)
- r – taxa de reação química por unidade de área ( $\text{mol} / \text{m}^2 \text{s}$ )
- R – constante universal dos gases ( $\text{kJ} / \text{mol} \cdot \text{K}$ )
- $R_A$  – taxa de reação química adimensional

$S$  – área da superfície do catalisador por unidade de massa  
 $T$  – temperatura (K)  
 $T_s$  – temperatura na superfície da partícula catalítica (K)  
 $v$  – temperatura adimensional  
 $x$  – coordenada de posição (m)  
 $X$  – coordenada de posição adimensional  
 $\alpha$  – fator geométrico  
 $\beta$  – temperatura Prater  
 $\delta$  – parâmetro da Equação 13, espessura (m)  
 $\Delta$  – variação  
 $\nabla$  – operador nabla  
 $\phi$  – módulo de Thiele  
 $\phi^c$  – módulo de Thiele crítico  
 $\gamma$  – número de Arrhenius  
 $\eta$  – fator de efetividade  
 $\eta^c$  – fator de efetividade crítico  
 $\mu$  – expoente na Equação 14  
 $\theta$  – fração da superfície recoberta  
 $\theta_A$  – recobrimento superficial do catalisador pelas moléculas de A  
 $\rho$  – densidade ( $\text{kg/m}^3$ )  
 $\approx$  – aproximadamente

ROSA, A. P. V. **Modelagem matemática e simulação do núcleo morto em catalisadores porosos para reações de ordens fracionárias**. 2005. 58p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena.

## RESUMO

A proposta deste trabalho consiste em abordar o núcleo morto em uma partícula catalítica porosa para ordens fracionárias de reação química. Núcleo morto é definido como sendo a região do catalisador onde não ocorre reação química devido à concentração do reagente ser 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 química no intervalo de -1 a 1. Empregou-se o software Mathematica para a simulação do problema difusão-reação proposto. As influências da ordem de reação química sobre os valores críticos do módulo de Thiele e do fator de efetividade dentro do intervalo de ordem de reação proposto foram estudadas para as geometrias clássicas, assim também foi estudado o comportamento da concentração em função da posição, utilizando a solução obtida a partir da equação de Emden-Fowler. Os resultados obtidos mostraram que no intervalo de ordem de reação química analisado, os valores críticos do módulo de Thiele foram crescentes enquanto que os do fator de efetividade foram decrescentes para as diferentes geometrias analisadas.

ROSA, A P. V. **Mathematical modeling and simulation of dead core in porous catalysts for reactions fractional orders.** 2005. 58p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena.

### **ABSTRACT**

The present work considers to approach the concept of dead core in a porous catalytic particle for fractional orders of chemical reaction. Dead core is defined as being the region of the catalyst where the reactant does not react due to the concentration to be null. A mathematical model is presented for analysis of the dead core for a chemical, irreversible reaction, in isothermal and steady state and reaction orders varying between -1 and 1. The influences of the reaction order on both the critical values of the Thiele's Module and on the effectiveness factor were studied for the classic geometries, as well as the behavior of the concentration in function of the position, using the Emden-Fowler's equation. The results showed that in the analyzed interval of reaction order, the critical values of Thiele's Module increased while that the values of the effectiveness factor decreased for the different analyzed geometries.



## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUÇÃO**

#### **1.1 – CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES**

Em casos importantes da catálise heterogênea, o catalisador tem a forma de um grão poroso e os reagentes precisam difundir-se em seu interior, para que a reação química possa ocorrer. Se a taxa de reação química for pequena quando comparada com a taxa de difusão de reagentes, o tamanho do grão não representará problema para que a concentração de reagentes em pontos mais interiores do grão seja pouco diferente da concentração de reagentes nos pontos da superfície externa do grão.

Caso a reação química ocorra muito mais rapidamente que a difusão de reagentes, 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 (Aris, 1975; Garcia-Ochoa e Romero, 1988; Penereiro, 1994; Granato e Queiroz, 2003).

Como nesta região não ocorre reação química, o seu aparecimento é uma desvantagem. Assim, economicamente é interessante evitar a existência do núcleo morto, o que levará a uma economia de material e a uma operação de menor custo.

#### **1.2 – OBJETIVOS**

A proposta deste trabalho consiste em abordar o conceito de núcleo morto em partículas catalíticas porosas, apresentando um modelo matemático para sua análise em reações químicas de ordens fracionárias, no intervalo de -1 a 1, para partículas de formas geométricas clássicas. Apresentar e simular os principais fatores que influenciam a existência do núcleo morto, tais como o módulo de Thiele crítico e o fator de efetividade crítico.

### 1.3 – JUSTIFICATIVA

Na segunda metade do século XX, obtiveram-se avanços muito importantes na ciência e na tecnologia, como por exemplo, na eletrônica, na física nuclear, na biologia e na medicina. Pode-se citar o petróleo como um dos fatores que tem contribuído para tal desenvolvimento (Fuentes e Díaz, 1997), por ser uma das fontes de obtenção de energia no mundo, em uso em grande escala. Ao longo de quase 40 anos, para se obter uma vasta quantidade de produtos derivados do petróleo, a indústria do petróleo tem se preocupado com grande número de problemas técnico-científicos. Esta revolução pacífica em torno do petróleo (já que tem existido um grande número de outras) tem sido possível em noventa por cento graças à utilização de catalisadores. Estas substâncias têm permitido obter processos energética e financeiramente mais econômicos ou novos produtos de maior pureza ou rendimento. É por este motivo que as fórmulas de tais substâncias se mantêm em segredo e só podem ser adquiridas a custos elevados.

A determinação dos parâmetros cinéticos em uma reação catalítica é importante de vários pontos de vista. Como por exemplo, a determinação das ordens de reação em respeito aos reagentes e produtos é essencial para o estabelecimento do mecanismo da reação cujo conhecimento é indispensável na otimização do catalisador. Desse modo, a informação relativa a ordens de reação é utilizada no desenvolvimento de reatores, no tamanho e forma do catalisador a ser empregado, etc.

Portanto, este trabalho pretende contribuir nesta área do conhecimento, analisando características do núcleo morto em partículas catalisadoras porosas, que serão de interesse no desenvolvimento de processos e equipamentos que utilizem tais partículas.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A cinética química é a parte da Química que estuda as velocidades das reações químicas e os fatores que as influenciam. A velocidade de uma reação química pode depender de variáveis sob controle como pressão e temperatura ou pela presença de um catalisador e, assim, pode ser otimizada pela escolha apropriada de condições.

Catalisadores são componentes que não alteram as constantes de equilíbrio das reações químicas, mas diminuem a energia de ativação da conversão de reagentes em produtos e alteram as velocidades das reações químicas. São amplamente utilizados na indústria para acelerar reações químicas que produzem substâncias de interesse econômico, mas que seriam muito lentas sem eles.

Do ponto de vista cinético, o catalisador diminui a energia de ativação da reação química oferecendo um caminho de energia menor para a reação química acontecer.

A compreensão do mecanismo de adsorção e dessorção está relacionada a um conhecimento molecular de vários fatores incluindo fenômenos de adsorção, estrutura da superfície catalítica, ligação e coordenação dos reagentes com a superfície. Os benefícios das reações catalíticas são bem representados pelos dados de que perto de 85% de todos os produtos químicos são fabricados com a utilização de catalisadores que possibilitam a produção em grande escala de numerosos produtos para uso diário.

#### 2.1 – CATÁLISE HETEROGÊNEA

Os processos catalíticos podem ser divididos em dois grupos importantes: homogêneos e heterogêneos.

Os processos homogêneos são aqueles em que as reações químicas ocorrem em uma única fase.

Já nos processos heterogêneos as reações químicas exigem a presença de, pelo menos, duas fases para ocorrerem numa certa velocidade (Levenspiel, 2000).

Os processos catalíticos heterogêneos de maior importância são os que empregam principalmente catalisadores sólidos. Além do comportamento catalítico específico, os sólidos têm a vantagem de possuírem maior estabilidade térmica e facilidade de separação dos fluidos reagentes. São vários os exemplos de reações de importância industrial catalisadas por sólidos.

Se o catalisador pode ser usado em forma sólida, há vantagens adicionais para o processo químico, porque vários estágios de separação são eliminados, a corrosão do equipamento é minimizada e o prospecto de poluição do ambiente é menor. Também o catalisador sólido tem mais estabilidade térmica que facilita temperaturas altas e permite maior regeneração do mesmo.

Na Figura 1 são apresentadas amostras de alguns catalisadores sólidos usados em determinadas reações químicas.



FIGURA 1 – Amostras de catalisadores sólidos (Fuentes e Díaz, 2000).

O sucesso de muitos processos comerciais catalíticos envolvendo química em superfícies de metais de transição depende do envenenamento seletivo ativo, um dos promotores do processo catalítico, e da dopagem das superfícies, além de uma melhor compreensão teórica das interações, reações e processos envolvidos. Por isso para um melhor controle desses processos é necessário conhecer o mecanismo de reação em cada etapa de uma reação catalítica, a ordem envolvida, como também a interação entre molécula e a superfície dos metais utilizados, o que pode mudar a ligação química e produzir outras reações químicas na superfície.

Na Tabela 1 são apresentados os tipos de catalisadores sólidos e as reações em que são empregados.

TABELA 1 – Reações químicas e seus respectivos catalisadores (Fuentes e Diaz, 2000).

Tipos de sólidos	Reações químicas	Catalisadores
Condutores	Hidrogenação Desidrogenação Íon Hidrólise	Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh, Ru
Semicondutores  Óxidos e sulfetos	Oxidação Desidrogenação (hidrogenação)	NiO, ZnO, MnO <sub>2</sub> , Cr, O <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> , WS <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub>
Óxidos	Desidratação	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO
Ácidos	Polimerização Craqueamento Alcalinação	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , zeólitas

Pode-se dizer que entre os catalisadores, reagentes e produtos há a necessidade de que exista uma certa compatibilidade. Para que ocorra o fenômeno catalítico, torna-se necessária uma interação química entre o catalisador e o sistema reagente- produtos, o que não deve modificar a natureza química do catalisador com exceção de sua superfície. Isso significa que a interação entre catalisador e o sistema reacional ocorre na superfície do catalisador e não em seu interior, o que nos leva ao conceito de adsorção.

A catálise heterogênea está estritamente ligada à adsorção de moléculas de uma fase fluida (gás ou líquido) na superfície de um sólido. Todos os sólidos têm a

propriedade de fixar (adsorver) em sua superfície as moléculas, os átomos e os íons que se encontram ao seu redor.

Uma superfície pode formar-se pela ruptura de um cristal pertencente a um sólido covalente, como por exemplo, o diamante ou qualquer metal. No processo de ruptura do cristal, algumas ligações covalentes entre átomos se rompem, o que origina em cada átomo, na superfície porosa, uma ou mais valências livres. O número e o tipo destas valências dependem da estrutura do sólido e do ângulo utilizado para provocar a fratura. Qualquer átomo localizado na superfície criada se encontra em uma posição pouco usual, o número de venenos que possuía antes da formação da superfície tem diminuído e experimenta um conjunto de forças não balanceadas. Na interação com uma fase fluida, o resultado é a fixação da molécula do gás ou do líquido na superfície do sólido através de uma adsorção química ou quimissorção.

## **2.2 – PARTÍCULAS CATALÍTICAS POROSAS**

As partículas catalíticas porosas são utilizadas para aumentar a área disponível de contato (concentração de centros ativos) com os reagentes, aumentando o número de sítios ativos para a adsorção e reação química na superfície catalítica.

Quanto mais porosa for a estrutura do catalisador, maior será o número de centros ativos disponíveis, porém há um limite relativo à resistência mecânica do material.

As etapas envolvidas no mecanismo de uma reação química que ocorre em uma camada de gás adsorvido no interior de uma superfície de uma partícula catalítica sólida porosa são dadas por meio da seguinte seqüência de eventos, (Granato, 2003):

1-Difusão dos reagentes da fase fluida até a superfície externa do catalisador (difusão externa).

2-Difusão dos reagentes da superfície externa do catalisador ao interior da partícula através dos poros (difusão interna).

3-Adsorção dos reagentes, da fase fluida no interior dos poros, na superfície interna (sítios ativos).

4-Reação química na superfície catalítica.

5-Dessorção de produtos, da superfície catalítica, à fase fluida no interior dos poros.

6-Difusão dos produtos do interior dos poros até a superfície externa do catalisador.

7-Difusão dos produtos da superfície externa do catalisador até a fase fluida.

Em algumas reações químicas, devido à relação entre a taxa de reação química e a taxa de transferência de massa do reagente, por difusão, e as dimensões geométricas da partícula catalítica, a difusão e o consumo de reagentes podem atingir um equilíbrio sem que todo o catalisador esteja sendo utilizado. Isso vai definir uma região no interior da partícula catalítica porosa, onde a concentração do reagente é nula e onde não ocorre reação química. Essa região é denominada Núcleo Morto (Granato, 2003).

A existência do núcleo morto é possível desde que se tenha um alto valor para o módulo de Thiele. Isso significa: reações químicas ocorrendo mais rapidamente ou o catalisador apresentando uma baixa difusividade.

O núcleo morto só pode ocorrer se a velocidade de reação química permanecer alta, enquanto a concentração do reagente decresce. Para essa velocidade de reação química pode ser que o mecanismo de difusão não consiga trazer reagente da superfície da partícula catalítica porosa, de modo suficientemente rápido para que a parte mais central do catalisador seja atingida pelo reagente (Penereiro, 1994).

No problema de uma reação química, irreversível, em regime isotérmico e estacionário, tem-se que no interior da partícula catalítica porosa se estabelece uma distribuição da concentração do reagente, determinada de forma única pelo módulo de Thiele ( $\phi$ ) e pela taxa de reação  $f(u)$ , que descrevem as características físicas e químicas do processo (Aris, 1975; Penereiro, 1994).

### 2.3 – NÚCLEO MORTO

Os principais métodos analíticos de solução das equações não lineares de difusão-reação envolvem a aplicação do Princípio do Máximo para diversos casos onde a presença do núcleo morto é admitida. Casos envolvendo soluções múltiplas (Regalbuto *et al.*, 1989), e considerando diferentes formas geométricas da partícula catalítica (Temkin, 1975, *apud* Granato, 2003), e problemas envolvendo equações diferenciais parciais elípticas e parabólicas (Philippin e Vernier-Piro, 2001) foram apresentados como análises matemáticas do núcleo morto.

Para partículas catalíticas esféricas porosas e para reações químicas de ordem zero, pode existir um núcleo morto, e para reações químicas de ordem um, não existe núcleo morto independente do raio da partícula, segundo (Wheeler, 1951 *apud* Garcia-Ochoa e Romero, 1988). De acordo com (Aris, 1975), não existe núcleo morto para reação química de ordem inteira maior que um.

Em geral, os trabalhos consideram o sistema difusão-reação em regime isotérmico e estacionário com uma reação química irreversível envolvendo um ou dois reagentes (Stakgold e Bobisud, 1987), e ordens fracionárias de reação química (Temkin, 1982). A existência do núcleo morto em partículas catalíticas onde ocorrem reações químicas de ordens fracionárias foi abordada por GARCÍA-OCHOA e ROMERO (1988), quando estudaram a determinação de valores críticos do módulo de Thiele e do fator de efetividade para sistemas que apresentam resistência à difusão mássica.

Recentemente, surgiram análises matemáticas do núcleo morto considerando sistemas em regime transiente (Vernier-Piro e Van der Mee, 2001) e aplicações da geometria fractal para aproximações analíticas dos processos de difusão-reação em poros rugosos, muito embora este último não considere a existência do núcleo morto e conclui que o efeito da morfologia dos poros sobre a eficiência global de um sistema difusão-reação não é apenas relevante, mas governaria a reatividade das interfaces irregulares sob limitações difusionais (Andrade Jr. *et al.*, 2000).

Na literatura encontram-se poucas referências a trabalhos experimentais relacionados ao núcleo morto. Com o objetivo de descrever a variação radial da concentração de oxigênio no interior de células imobilizadas, que atuam como partículas catalíticas, foi aplicado um modelo de núcleo morto em experimentos de produção de cefalosporina C em um biorreator do tipo torre (Cruz *et al.*, 2001).

## **2.4 – ORDENS FRACIONÁRIAS**

A difusão de reagentes e a reação química em uma partícula catalítica porosa, quando ocorrem para ordens de reação maiores que 1 constituem casos conceitualmente diferentes daqueles que ocorrem para ordens menores que 1.

As reações de ordens fracionárias são pouco estudadas. A maioria dos trabalhos sobre núcleo morto é para reações de ordem zero e somente poucos consideram outras ordens de reação.



As ordens de reação fracionárias refletem a complexidade dos mecanismos de reação química, como, por exemplo, da oxidação em função da heterogeneidade dos sítios ativos do eletrodo, sendo freqüentes em eletrodos de óxidos metálicos, segundo ANDRADE *et al.* (2001).

CÓRDOBA-TORRES *et al.* (2003) exploraram os efeitos das ordens fracionárias em cinéticas de reações químicas através da modelagem de reações eletroquímicas. De acordo com os mesmos, reações de dessorção bimolecular são descritas pelas cinéticas de ordens fracionárias.

#### **2.4.1 – Hidrogenação do etileno catalisada por platina**

Um segundo exemplo de reações envolvendo ordens fracionárias foi reportado na literatura por DUMESIC *et al.* (1993). Onde estudaram a complexidade das reações de superfície ocorridas na hidrogenação do etileno tendo como catalisador a platina.

Em seus estudos os autores observaram que a ordem de reação do etileno foi de aproximadamente igual a zero, isso ocorreu trabalhando-se com baixas temperaturas e altas pressões, mas tornou-se negativa ( $n = - 0,7$ ) à medida que se aumentou a temperatura e diminui a pressão. A ordem de reação do hidrogênio mostrou-se crescente, de 0,5 a 1,1, com o respectivo aumento da temperatura de 233 K para 333 K. Segundo DUMESIC *et al.* (1993), a desativação catalítica inicial indica que há formação de espécies inativas na superfície catalítica, que bloqueiam os sítios ativos. A ordem cinética do etileno sugere que determinadas espécies de hidrocarbonetos são mais reativas, na superfície do catalisador, e o hidrogênio compete com o etileno por adsorção nos sítios ativos a altas temperaturas e baixas pressões do etileno. A variação da ordem cinética do hidrogênio em função da temperatura sugere uma mudança na natureza da taxa determinante ou das etapas mais lentas do mecanismo de reação.

Os autores, experimentalmente, encontraram a ordem de reação do etileno aproximadamente igual a zero para temperaturas abaixo de 300 K e para o hidrogênio, nas mesmas condições, a ordem é 0,5. Um mecanismo de adsorção competitiva, onde se apresentam ordens de reação fracionárias sugere uma etapa de adsorção equilibrada do hidrogênio com um baixo grau de recobrimento pelo hidrogênio.

Na Tabela 2 são apresentadas as ordens de reação observadas, experimentalmente, para hidrogenação do etileno tendo como catalisador a platina.

TABELA 2 – Ordens experimentais de reação para a hidrogenação do etileno para várias temperaturas, (Dumesic, 1993).

Temperatura (K)	Ordem de reação experimental
223	-0,17
248	-0,17
273	-0,17
298	0,20
333	-0,43

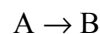
## CAPÍTULO 3

### MODELAGEM MATEMÁTICA

#### 3.1 – MODELAGEM MATEMÁTICA DO NÚCLEO MORTO

Para elaborar uma análise matemática da existência do núcleo morto com base nas equações de transporte e de cinética, é conveniente abordar o problema de uma forma adimensional e estabelecer as condições de contorno para que a velocidade de reação varie junto com a concentração e também com a posição dentro da partícula catalítica.

Considera-se uma reação química, irreversível e em regime permanente:



ocorrendo em uma partícula catalítica porosa em situações reais, isto é a partícula está envolvida por uma mistura fluida contendo o reagente cuja concentração é conhecida. Neste caso, a partícula está imersa em um banho infinito e suficientemente agitado, que permite o equilíbrio de concentração e temperatura na sua superfície.

Em geral, os sistemas de difusão-reação envolvem tanto a transferência de massa quanto de calor.

Partindo-se da equação da continuidade molar para um soluto qualquer (A) em coordenadas retangulares dada pela Equação 1 (Cremasco, 1998):

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \circ \vec{N}_A = R_A \quad (1)$$

Admitindo-se as seguintes hipóteses:

- Regime permanente:  $\partial C_A / \partial t = 0$ ;
- Fluxo unidimensional:  $\vec{\nabla} \circ \vec{N}_A = dN_{Ax} / dx$ .

De posse das suposições, tem-se a Equação 2:

$$\frac{dN_{Ax}}{dx} = R_A \quad (2)$$

A Equação 3 descreve o fluxo do reagente A no interior da partícula porosa:

$$N_{Ax} = -D_{ef} \frac{dC_A}{dx} \quad (3)$$

A taxa de reação é dada por:

$$R_A = -k_s C_A^n \quad (4)$$

Substituindo 3 e 4 em 2, obtém-se a Equação 5:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} = \frac{k_s}{D_{ef}} C_A^n \quad (5)$$

Utilizando a coordenada adimensional, a Equação 5 se torna:

$$\frac{d^2 C}{dX^2} = \phi^2 C^n \quad (6)$$

onde:

$$\phi^2 = \frac{k_s L^2}{D_{ef} C_s^{1-n}} \quad (7)$$

O parâmetro  $\phi^2$  é o quadrado do módulo de Thiele e representa a relação entre a taxa de reação pela taxa de difusão.

Para reações isotérmicas de ordem zero é possível a existência do núcleo morto, desde que  $\phi$  seja maior do que o  $\phi_c$ , o que significa, processos com reações rápidas ou catalisadores com difusividade baixa.

O Módulo de Thiele é grande quando os efeitos de difusão são importantes, seja por causa do tamanho da partícula (dimensão característica, L, grande), da velocidade da reação (R grande) ou da velocidade da difusão (D' pequeno).

A Equação 6 representa o modelo matemático do núcleo morto em regime permanente, isotérmico, para uma lâmina plana infinita e ordem de reação n. Porém, generalizando para se trabalhar com qualquer geometria clássica, tem-se a Equação 8:

$$X^{1-\alpha} \frac{d}{dX} \left( X^{\alpha-1} \frac{dC}{dX} \right) = \phi^2 C^n \quad (8)$$

onde:

$\alpha$  é o fator geométrico correspondente à forma geométrica da partícula,

X é a coordenada adimensional de posição,

C é a concentração adimensional do reagente, e

$\phi$  é o módulo de Thiele.

Na Tabela 3 são apresentados os fatores geométricos e suas respectivas formas geométricas clássicas.

TABELA 3 – Fatores geométricos, adaptado de Granato (2003).

Forma geométrica da partícula catalisadora	$\alpha$
Lâmina plana infinita	1
Cilindro infinito	2
Esfera	3

De acordo com Garcia-Ochoa e Romero (1988), a Equação 8 pode ser modificada considerando-se que existe uma possível diferença de temperaturas entre a superfície da partícula e o fluido. Essa modificação se dá através da multiplicação da derivada da lei de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT_s}\right) \quad (9)$$

E conforme Anexo II, tem-se:

$$X^{1-\alpha} \frac{d}{dX} \left( X^{\alpha-1} \frac{dC}{dX} \right) = \phi^2 \exp \left( \gamma - \frac{\gamma}{T_s} \right) C^n \quad (10)$$

onde  $T_s$  é a temperatura da superfície, adimensionalizada, com as seguintes condições de contorno (que também são válidas para a Equação 8):

$$\text{c.c.1: } X = 0 \quad dC/dX = 0 \quad (10a)$$

$$\text{c.c.2: } X = 1 \quad dC/dX = \text{Bi}_M(1 - C_s) \quad (10b)$$

onde  $\text{Bi}_M$  é o número de Biot mássico ( $\text{Bi}_M = k \delta / D_{ef}$ ).

O número de Biot mássico representa a relação entre a resistência interna à difusão de um determinado soluto no meio em que se intenta estudar o fenômeno de transferência de massa e a resistência à convecção mássica associada ao meio externo que envolve o primeiro, (Cremasco,1998).

A condição de contorno 2 se deve ao fato de que na superfície da partícula catalítica o fluxo de transferência de massa por convecção será igual àquele por difusão.

Na Equação 10,  $\gamma$  é o número de Arrhenius, dado por:

$$\gamma = \frac{E}{RT_s} \quad (11)$$

A Equação 10 é um caso especial da Equação de Emden-Fowler (descrita no Anexo I):

$$y'' + \frac{a}{X} y' + bX^{m-1} y^n = 0 \quad (12)$$

onde:

$n \neq 0$  e  $n \neq 1$ ,

$m, a, b$  são parâmetros da equação.

Comparando-se as Equações 10 e 12, tem-se:

$$a = \alpha - 1, \quad (12a)$$

$$b = -\phi^2 \exp(\gamma - \gamma/T_s), \quad (12b)$$

$$m = 1. \quad (12c)$$

Conforme (Berkovich, 1997), conforme Anexo I, a Equação 12 ao ser reduzida a uma forma autônoma, apresentará como solução:

$$y = X^{\frac{(1+m)}{1-n}} \delta \quad (13)$$

Substituindo os valores de 12a, 12b e 12c em 13, obtém-se a solução particular para a Equação 10, dada por:

$$C = C_s X^\mu \quad (14)$$

onde:

$$\mu = \frac{2}{1-n} \quad (15)$$

Segundo Temkin (1975) *apud* Garcia-Ochoa e Romero (1988), esta solução particular da Equação de Emden-Fowler é válida para valores de ordens de reação química no intervalo de  $-1 < n < 1$ . Para reações químicas de ordens zero e um, a Equação 10 pode ser resolvida analiticamente. Porém, só é possível quando se considera que  $\phi = \phi^c$ , conseqüentemente poder-se-á calcular o valor do módulo de Thiele crítico, valor a partir do qual ocorrerá núcleo morto, utilizando a Equação de Emden-Fowler:

$$\phi^c = \sqrt{\frac{4n + 2\alpha(1-n)}{(1-n)^2}} \quad (16)$$

Também, a partir da Equação de Emden-Fowler pode-se obter a Equação 17 que descreve o comportamento de um outro parâmetro que influencia no comportamento do núcleo morto, o fator de efetividade crítico. O fator de efetividade

informa o efeito que a taxa da difusão exerce na taxa de reação química numa partícula, e é definido como sendo a razão entre a taxa real de reação química e a taxa de reação química considerada nas condições da superfície externa da partícula catalítica:

$$\eta^c = \frac{\alpha(1-n)}{(2n + \alpha(1-n))} \quad (17)$$

A discussão e análise das variações do módulo de Thiele crítico e do fator de efetividade crítico serão vistas no próximo capítulo.

### 3.2 – CONCEITO DO MÓDULO DE THIELE

A quantidade  $\phi^2$  é uma medida da razão entre a taxa de reação na superfície e a taxa de difusão na partícula catalítica:

$$\phi^2 = \frac{\text{taxa de reação nas condições da superfície}}{\text{taxa de difusão}} \quad (18)$$

Quando o módulo de Thiele é grande, a difusão interna usualmente limita a taxa global da reação química; quando o módulo de Thiele é pequeno, a reação química na superfície é usualmente a taxa limitante.

### 3.3 – CONCEITO DE FATOR DE EFETIVIDADE

De acordo com FROMENT e BISCHOFF (1990), o fator de efetividade foi definido por Thiele em 1939, como sendo o fator de avaliação do efeito das limitações da difusão. Em outras palavras pode-se dizer que a grandeza do fator de efetividade (que varia de 0 a 1) indica a importância relativa das limitações da difusão e da reação química. O fator de efetividade é definido como:



$$\eta = \frac{\text{taxa global real de reação}}{\text{taxa de reação que resultaria se as condições fossem as da superfície externa da partícula}} \quad (19)$$

A Figura 2 mostra o fator de efetividade em função do quadrado do módulo de Thiele correspondente à uma reação química de primeira ordem ocorrendo em uma partícula catalítica na forma de lâmina plana infinita.

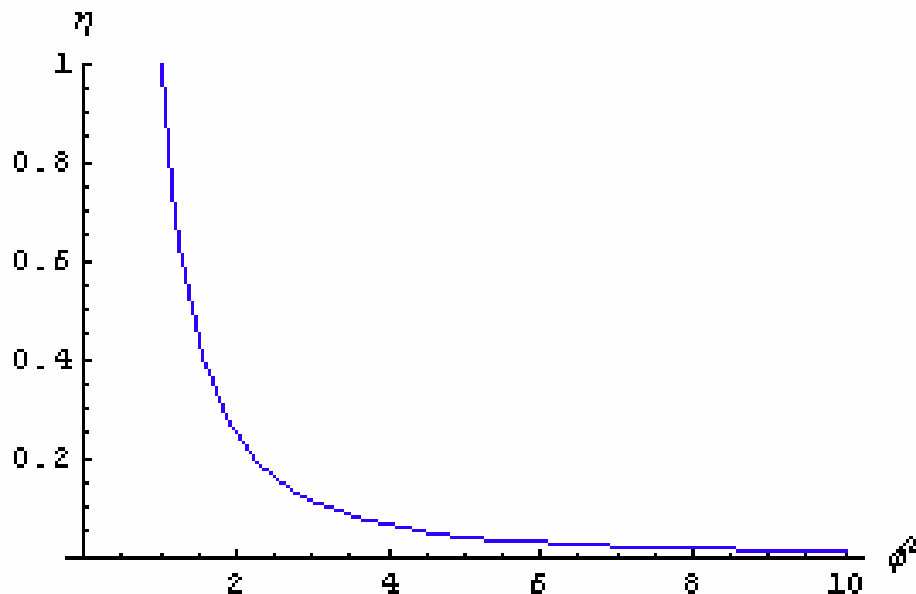


FIGURA 2 – Fator de efetividade em função do quadrado do módulo de Thiele para geometria plana e reação química irreversível de primeira ordem.

A Figura 2 é de grande importância em aplicações práticas, pois através de sua análise pode-se verificar que para baixos valores do fator de efetividade, os catalisadores apresentam altos valores de  $k$ , sendo assim muito ativos; já para altos valores do fator de efetividade, têm-se catalisadores pouco ativos em virtude de se utilizar quase toda a área do catalisador.

Em muitos casos torna-se necessário obter rápidas estimativas de qual taxa é limitante, em uma reação heterogênea.

Para se determinar se a difusão interna é limitante, utiliza-se o critério de Weisz-Prater que usa valores medidos da taxa de reação (FOGLER, 1999):

$$C_{WP} = \eta \phi^2 \quad (20)$$

Conhecendo-se os valores para o módulo de Thiele e para o fator de efetividade, pode-se então calcular o critério de Weisz-Prater. Portanto, se:

$$C_{WP} \ll 1 \quad (21)$$

não há limitação pela difusão e conseqüentemente não existe gradiente de concentração no interior da película. Se:

$$C_{WP} \gg 1 \quad (22)$$

a difusão interna limita a reação, severamente.

O critério de Mears, conforme FOGLER (1999), utiliza a taxa de reação medida, para estudar se a transferência de massa do fluido, em fase gasosa, para a superfície catalítica pode ser omitida. Ele propôs que quando:

$$(r \rho R) / k C < 0,15 \quad (23)$$

os efeitos da transferência de massa externa podem ser omitidos.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 – ANÁLISE DO MÓDULO DE THIELE CRÍTICO

Segundo GARCIA-OCHOA e ROMERO (1988), para uma partícula com geometria clássica caracterizada pelo fator geométrico  $\alpha$  mostrado na Tabela 2, e uma reação química de ordem  $n$ , o modelo matemático para análise do núcleo morto é dado pela Equação 8:

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

Que pode ser modificada considerando-se a possível diferença de temperaturas entre a superfície da partícula e o fluido, e usando-se o módulo de Thiele referente às condições do fluido, obtendo-se então a Equação 10:

$$X^{1-\alpha} \frac{d}{dX} \left( X^{\alpha-1} \frac{dC}{dX} \right) = \phi^2 \exp \left( \gamma - \frac{\gamma}{T_s} \right) C^n$$

Com as condições de contorno dadas pelas Equações 10a e 10b:

$$\text{c.c.1:} \quad x = 0 \quad dC/dX = 0$$

$$\text{c.c.2:} \quad x = 1 \quad dC/dX = \text{Bi}_M (1 - C_s)$$

A Equação 10 é uma forma especial da equação de Emden-Fowler, sendo resolvida analiticamente para reações de ordens zero e um. Segundo Temkin (1975) *apud* Garcia-Ochoa e Romero (1988), para  $-1 < n < 1$ , existe uma solução particular para a Equação 8, enquanto que para a Equação 10, a solução é dada pela Equação 14:

$$C = C_s X^\mu$$

A Equação 14 só será solução da Equação 10, se considerar o módulo de Thiele como sendo o crítico ( $\phi = \phi^c$ ). Utilizando a solução da Equação de Emden-Fowler chega-se à equação que descreve o comportamento do módulo de Thiele crítico.

Partindo da solução da Equação 10 e derivando-a, teremos as Equações 24 e 25, respectivamente:

$$\frac{dC}{dX} = \mu C_s X^{\mu-1} \quad (24)$$

$$\frac{d^2C}{dX^2} = \mu(\mu-1)C_s X^{\mu-2} \quad (25)$$

Igualando as Equações 10b e 24:

$$C_s = \frac{1}{1 + \frac{\mu}{Bi_M}} \quad (26)$$

Substituindo as Equações 14, 24 e 25 em 10, chega-se à Equação 27:

$$\phi^c = \sqrt{\frac{\mu(\alpha - 2 + \mu)}{C_s^{\mu-1} \exp\left(\gamma - \frac{\gamma}{T_s}\right)}} \quad (27)$$

Substituindo a Equação 26 na Equação 27, obtém-se:

$$\phi^c = \sqrt{\frac{\mu(\mu + \alpha - 2) \left(1 + \frac{\mu}{Bi_M}\right)^{n-1}}{\exp\left(\gamma - \frac{\gamma}{T_s}\right)}} \quad (28)$$

Substituindo a Equação 15 na Equação 28, tem-se:

$$\phi^c = \sqrt{\frac{2(\alpha - \alpha n + 2n) \left(1 + \frac{2}{(1-n)Bi_M}\right)^{n-1}}{(1-n)^2 \exp\left(\gamma - \frac{\gamma}{T_s}\right)}} \quad (29)$$

A Equação 29 pode ser simplificada ao considerar que a temperatura do fluido é igual à da partícula catalítica, ou seja, quando  $T_s \rightarrow 1$  e  $Bi_M \rightarrow \infty$ :

$$\phi^c = \sqrt{\frac{2(\alpha - \alpha n + 2n)}{(1-n)^2}} \quad (30)$$

A Equação 30 possibilita o cálculo do valor do módulo de Thiele crítico para reações de qualquer geometria clássica, sendo válida somente quando a ordem de reação se encontrar no intervalo  $-1 < n < 1$ , pois fora deste as equações são indeterminadas.

A simulação dos valores críticos do módulo de Thiele foi feita empregando-se o software Mathematica (Faleiros, 1998; Wolfram, 1991).

Na Figura 3 é mostrado o comportamento do módulo de Thiele crítico para cada geometria em função da ordem de reação.

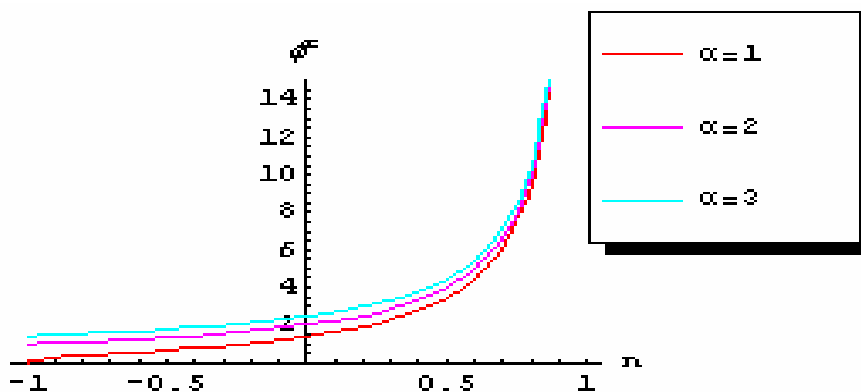


FIGURA 3 – Módulo de Thiele crítico em função ordem de reação.

Analisando os resultados obtidos 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 em 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.

Os valores críticos calculados para ordem zero foram coincidentes com aqueles publicados na literatura e são apresentados na Tabela 4.

TABELA 4 – Módulo de Thiele crítico em função da geometria, adaptado de Granato (2003).

Forma geométrica da partícula catalítica	Módulo de Thiele crítico ( $\phi_c$ )
porosa	
Lâmina plana infinita	$\sqrt{2}$
Cilindro infinito	2
Esfera	$\sqrt{6}$

Quando a ordem de reação tende 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 ocorrendo em catalisadores com geometrias clássicas (Granato, 2003; Granato e Queiroz, 2003; Aris, 1975).

Na Figura 4 é mostrado o comportamento do módulo de Thiele crítico em função da ordem de reação e do fator geométrico.

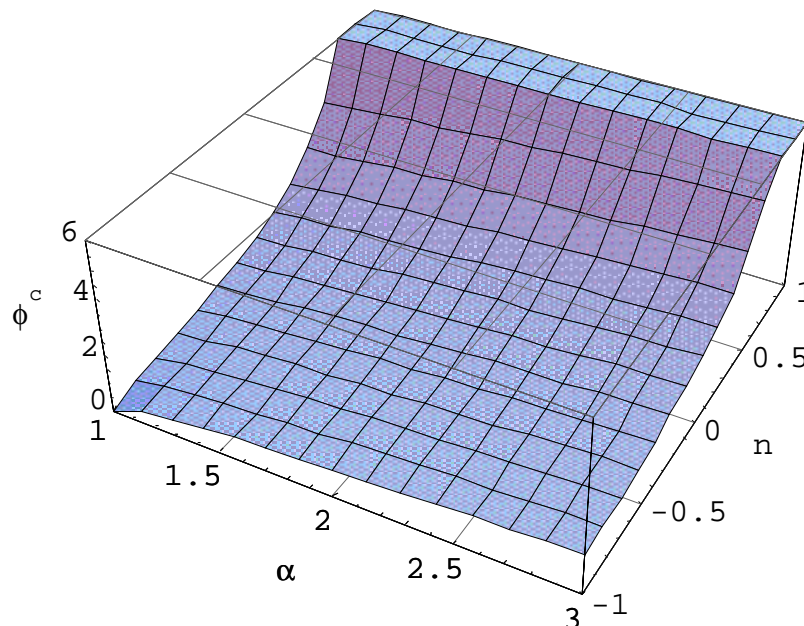


FIGURA 4 – Módulo de Thiele crítico em função da ordem de reação e do fator geométrico.

#### 4.2 – ANÁLISE DO FATOR DE EFETIVIDADE CRÍTICO

O fator de efetividade crítico é obtido através do mesmo procedimento utilizado para a Equação do módulo de Thiele crítico, a partir da equação de Emden-Fowler, (Garcia-Ochoa e Romero, 1988). Quando  $T_s \rightarrow 1$  e  $Bi_M \rightarrow \infty$ , obtém-se a Equação 17 para o fator de efetividade crítico válida para qualquer geometria clássica:

$$\eta^c = \frac{\alpha(1-n)}{(2n + \alpha(1-n))}$$

A simulação dos valores críticos do fator de efetividade foi feita empregando-se o software Mathematica (Faleiros, 1998; Wolfram, 1991).

A variação do fator de efetividade crítico para cada geometria em função da ordem de reação é mostrada na Figura 5.

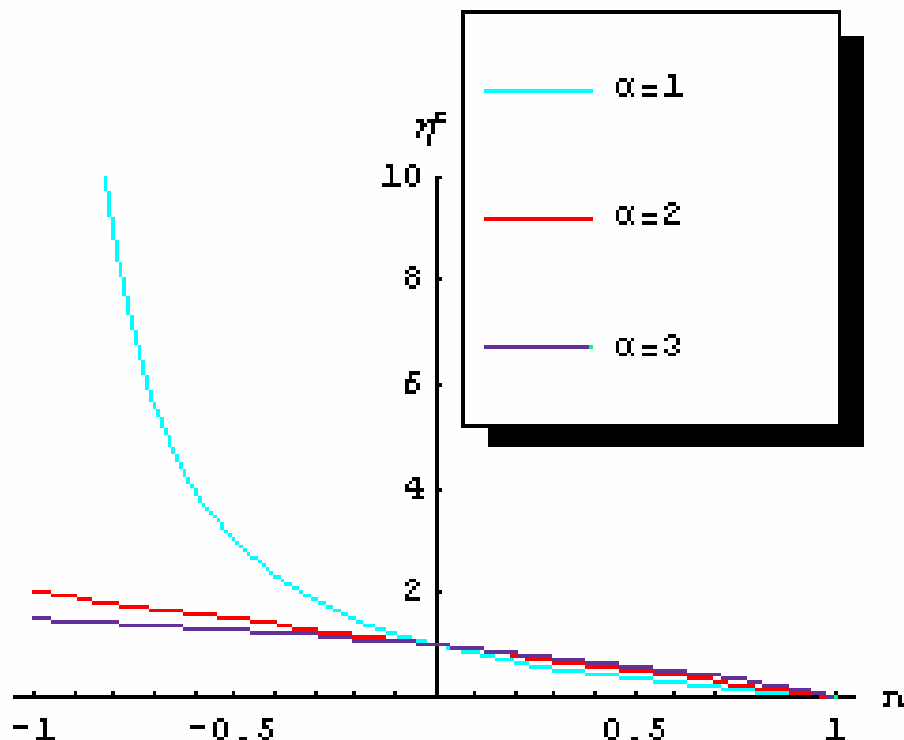


FIGURA 5- Fator de efetividade crítico em função da ordem de reação.

Analisando os resultados obtidos 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 àquela na superfície resultando em um fator de efetividade unitário.

Quando a ordem de reação tende 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 apresentados por Froment e Bischoff (1990).



Na Figura 6 é mostrado o comportamento do fator de efetividade crítico em função da ordem de reação e do fator geométrico.

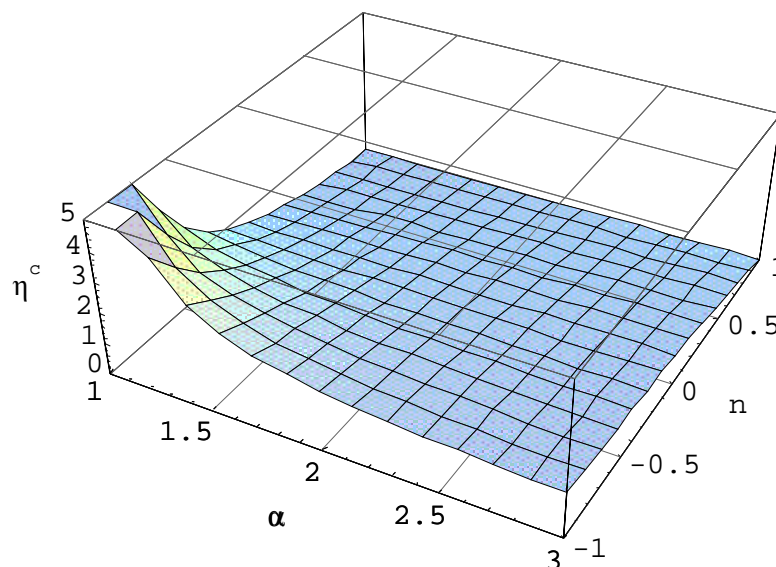


FIGURA 6 – Fator de efetividade crítico em função da ordem de reação e do fator geométrico.

Na Tabela 5 são mostradas as expressões dos módulos de Thiele e do fator de efetividade críticos em função da ordem de reação.

TABELA 5 – Equações do módulo de Thiele crítico e do fator de efetividade crítico para as geometrias clássicas.

Fator geométrico ( $\alpha$ )	Módulo de Thiele crítico ( $\phi^c$ )	Fator de efetividade crítico ( $\eta^c$ )
1	$(2 + 2n) / (1 - n)^2$	$(1 - n) / (n + 1)$
2	$4 / (1 - n)^2$	$(1 - n)$
3	$(6 - 2n) / (1 - n)^2$	$3(1 - n) / (3 - n)$

Na Tabela 6 são apresentados os valores críticos do módulo de Thiele e do fator de efetividade dentro do intervalo estudado para a forma geométrica de lâmina plana infinita ( $\alpha = 1$ ) e algumas ordens de reação no intervalo estudado.

TABELA 6 – Valores do Módulo de Thiele crítico e fator de Efetividade crítico referentes à ordem de reação fracionária, para  $\alpha = 1$ .

n	$\phi^c$	$\eta^c$
-0,9	0,235	19
-0,8	0,351	9
-0,7	0,456	5,667
-0,6	0,559	4
-0,5	0,666	3
-0,4	0,782	2,333
-0,3	0,910	1,857
-0,2	1,054	1,5
-0,1	1,220	1,222
0	1,4	1
0,1	1,648	0,818
0,2	1,936	0,667
0,3	2,303	0,538
0,4	2,789	0,429
0,5	3,464	0,3333
0,6	4,472	0,25
0,7	6,146	0,1765
0,8	9,487	0,111
0,9	19,494	0,0526

#### 4.3 – RELAÇÃO ENTRE O MÓDULO DE THIELE CRÍTICO E O FATOR DE EFETIVIDADE CRÍTICO

Com base nos resultados obtidos para os valores críticos do módulo de Thiele e do fator de efetividade, pode-se observar que quando as ordens de reação tendem a valores negativos levam a baixos valores do módulo de Thiele, ocorrendo o inverso para o fator de efetividade, e a partir das expressões dos mesmos, pode-se relacionar estas duas grandezas em equações particulares para cada geometria clássica, conforme é mostrado na Tabela 7.

TABELA 7 – Equações que relacionam o módulo de Thiele crítico e o fator de efetividade crítico para cada geometria clássica.

Forma geométrica da partícula catalisadora	Equação
Lâmina plana infinita	$\phi^c = \sqrt{\frac{2}{\eta^c(1-n)}}$
Cilindro infinito	$\phi^c = \frac{2}{\eta^c}$
Esfera	$\phi^c = \sqrt{\frac{6}{\eta^c(1-n)}}$

O módulo de Thiele crítico em função do fator de efetividade crítico e da ordem de reação no intervalo aberto de -1 a 1 é mostrado na Figura 7, para a forma de placa plana infinita.

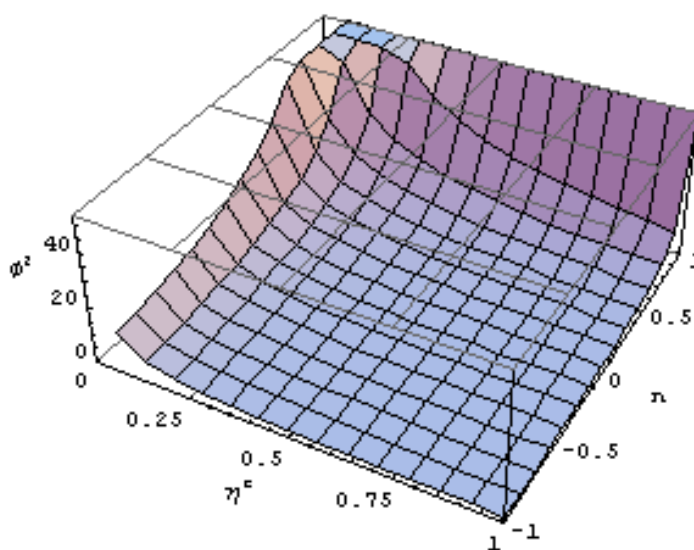


FIGURA 7 – Módulo de Thiele em função do fator de efetividade e da ordem de reação, para placa plana infinita.

#### **4.4 – DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE REAGENTE NO INTERIOR DA PARTÍCULA CATALÍTICA POROSA**

Simulações da distribuição de concentração de reagente no interior da partícula catalítica porosa foram feitas com o software Mathematica, a partir de dados de alguns casos experimentais reportados na literatura, que envolvem ordens de reação fracionárias obtidas experimentalmente.

Os eletrodos utilizados na eletroxidação do etanol (Andrade *et al*, 2001) foram preparados por decomposição térmica do  $\text{IrCl}_3$ . A solução obtida foi pincelada na superfície do titânio. No caso dos dados reportados, foi utilizado titânio na forma de placa plana. Mas para efeito de comparação foram feitas também as simulações para os casos das formas cilíndrica e esférica, para ordem de reação química fracionária de 0,4. Esse valor foi encontrado pelos autores, experimentalmente, sendo obtido através do coeficiente angular do comportamento voltamétrico em função da concentração do etanol.

Para os dados de ordem de reação da hidrogenação do etileno (Dumesic, 1993), foram feitas simulações para os casos envolvendo as formas geométricas de lâmina plana infinita e cilindro infinito.

##### **4.4.1 – Lâmina plana infinita e $n = 0,4$**

Para determinar o perfil da concentração do reagente no interior da partícula catalisadora porosa foram consideradas:

- Forma geométrica do catalisador: lâmina plana infinita ( $\alpha = 1$ );
- Ordem de reação fracionária:  $n = 0,4$ .

A ordem de reação considerada corresponde ao valor observado experimentalmente na eletroxidação do etanol em eletrodos de Ti/Ir  $\text{O}_2$  (Andrade, 2001).

O módulo de Thiele crítico correspondente foi calculado utilizando a Equação 16, obtendo-se  $\phi^c = 2,789$ .

Resolvendo o problema de valor de contorno correspondente ao caso, empregando o software Mathematica, obteve-se o perfil de concentração mostrado pela Figura 8.

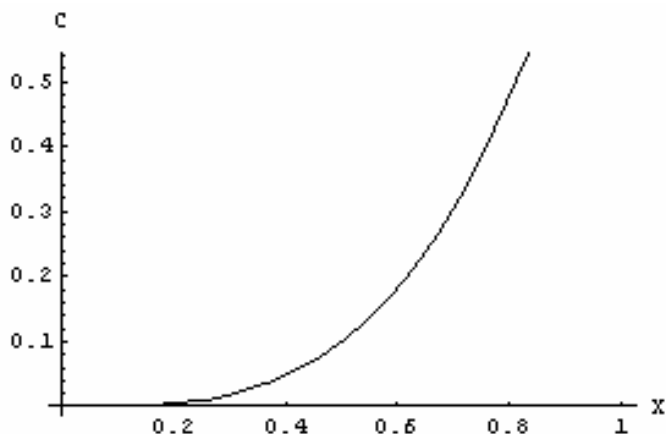


FIGURA 8 – Perfil de concentração em função da posição para lâmina plana infinita ( $\alpha = 1$ ) e ordem de reação  $n = 0,4$ .

#### 4.4.2 – Lâmina plana infinita e $n = -0,43$

Para determinar o perfil da concentração do reagente no interior da partícula catalisadora porosa foram consideradas:

- Forma geométrica do catalisador: Lâmina plana infinita ( $\alpha = 1$ );
- Ordem de reação fracionária:  $n = -0,43$ .

A ordem de reação considerada corresponde ao valor observado experimentalmente na hidrogenação do etileno (Dumesic, 1993).

O módulo de Thiele crítico correspondente foi calculado  $\phi^c = 0,747$  e o perfil de concentração foi determinado como mostrado na Figura 9.

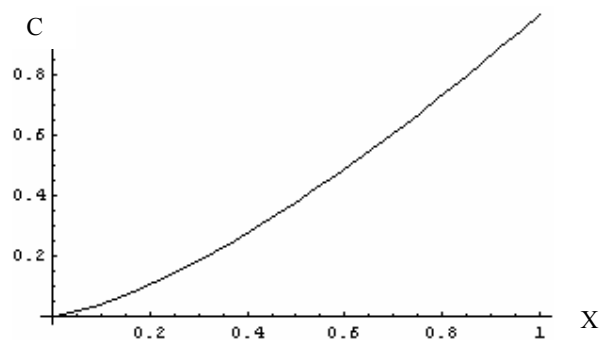


FIGURA 9 – Perfil de concentração em função da posição para lâmina plana infinita ( $\alpha = 1$ ) e ordem de reação  $n = -0,43$ .

#### 4.4.3 – Cilindro infinito e $n = 0,4$

Foram consideradas:

- Forma geométrica do catalisador: cilindro infinito ( $\alpha = 2$ );
- Ordem de reação fracionária:  $n = 0,4$ .

A ordem de reação considerada corresponde ao valor observado experimentalmente na eletroxidação do etanol em eletrodos de Ti/Ir O<sub>2</sub> (Andrade, 2001).

O módulo de Thiele crítico correspondente foi calculado  $\phi^c = 3,333$  e o perfil de concentração determinado é mostrado na Figura 10.



FIGURA 10 – Perfil de concentração em função da posição para cilindro infinito ( $\alpha = 2$ ) e ordem de reação  $n = 0,4$ .

#### 4.4.4 – Cilindro infinito e $n = -0,43$

Foram consideradas:

- Forma geométrica do catalisador: cilindro infinito ( $\alpha = 2$ );
- Ordem de reação fracionária:  $n = -0,43$ .

A ordem de reação considerada corresponde ao valor observado experimentalmente na hidrogenação do etileno (Dumesic, 1993).

O módulo de Thiele crítico correspondente foi calculado  $\phi^c = 1,399$  e o perfil de concentração determinado é mostrado na Figura 11.

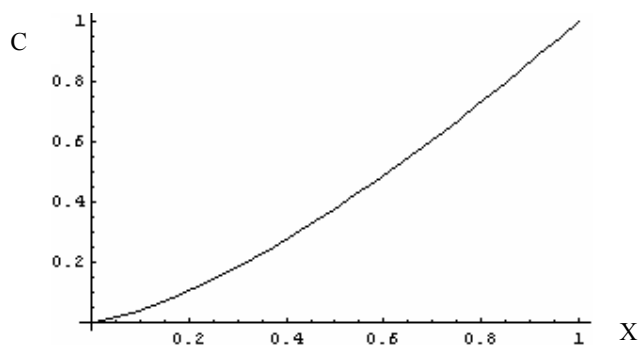


FIGURA 11 – Perfil de concentração em função da posição para cilindro infinito ( $\alpha = 2$ ) e ordem de reação  $n = -0,43$ .

Comparando os resultados obtidos na simulação do perfil da concentração no interior da partícula catalisadora utilizando os dados da eletroxidação do Etanol, foi possível observar que não houve variação nos perfis de concentração para uma mesma ordem de reação, como é mostrado nas Figuras 8 e 10.

O mesmo pode ser observado na simulação do perfil da concentração para o caso envolvendo os dados da hidrogenação do etileno, onde as curvas mostradas nas Figuras 9 e 11 são coincidentes.

#### 4.4.5 – Esfera e $n = 0,4$

Para determinar o perfil da concentração do reagente no interior da partícula catalisadora porosa na forma esférica ( $\alpha = 3$ ) foram consideradas:

- Ordem de reação fracionária:  $n = 0,4$ ;
- Eletroxidação do etanol.

O módulo de Thiele crítico correspondente foi calculado  $\phi^c = 3,800$  e o perfil de concentração foi determinado como mostrado na Figura 12.

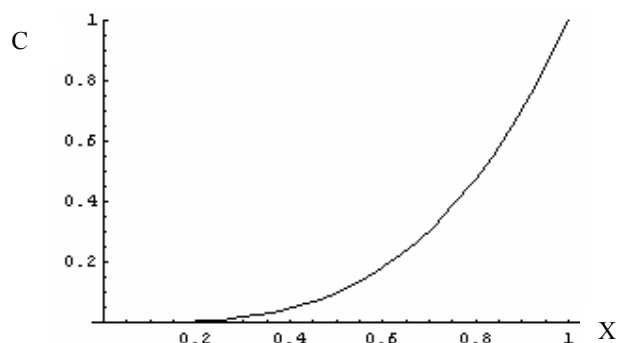


FIGURA 12 – Perfil de concentração em função da posição para esfera ( $\alpha = 3$ ) e ordem de reação  $n = 0,4$ .

A simulação desse terceiro caso para  $n = 0,4$  comprova que não há variação no perfil de concentração no interior da partícula catalítica porosa em relação à forma geométrica da partícula para uma mesma ordem de reação para o módulo de Thiele crítico.

#### 4.4.6 – Lâmina plana infinita e diferentes ordens de reação

Na Figura 13 é mostrada a variação do perfil de concentração no interior da partícula catalítica na forma de lâmina plana infinita, para diferentes ordens de reação e hidrogenação do etileno.

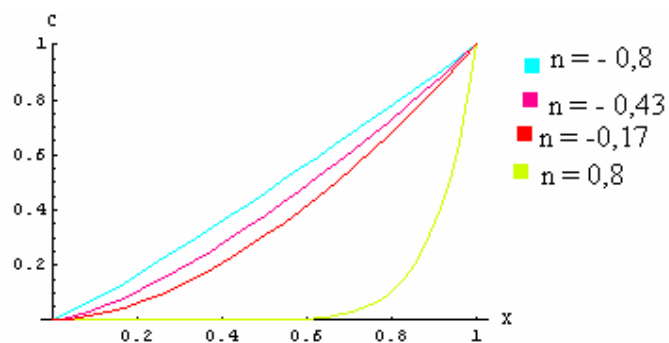


FIGURA 13 – Perfis da concentração para lâmina plana infinita para diferentes ordens de reação e hidrogenação do etileno.



Como já foi discutido anteriormente, o perfil de distribuição da concentração se mantém o mesmo independente da geometria clássica a qual se esteja trabalhando, porém ele varia de acordo com a ordem de reação.

No caso da ordem de reação igual a 0,8, pode-se observar que o reagente é praticamente consumido antes de atingir o centro da partícula catalítica, enquanto que para  $n = -0,8$ , o reagente chega a atingir pontos mais próximos do centro da partícula catalisadora, com uma concentração maior do que nos demais casos simulados.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

Partindo da equação de Emden-Fowler foi possível determinar as equações que permitem calcular os valores críticos do módulo de Thiele e do fator de efetividade para ordens de reação variando no intervalo aberto de  $-1$  a  $1$ , para as geometrias clássicas da partícula catalítica porosa.

A partir do modelo matemático apresentado foi possível simular os perfis de concentração para ordens fracionárias, observadas experimentalmente em trabalhos reportados na literatura.

Para as diferentes geometrias clássicas 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 as 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  $\phi^c$  tende a infinito para as três geometrias analisadas.

Os valores críticos do módulo de Thiele calculados para reação química de ordem zero foram coincidentes com aqueles publicados na literatura.

Para reação química de ordem zero, o valor unitário foi calculado para o fator de efetividade crítico, independentemente da forma geométrica da partícula catalisadora.

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 BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, A R *et al.* *Eletroxidação do etanol em eletrodos de Ti/IrO<sub>2</sub>* – Quím. Nova, vol. 24, n. 1, p. 43-46, 2001.
- ANDRADE Jr., J. S.; FILOCHE, M.; SAPOVAL, B. *Analytical Approximation for Reaction-Diffusion Processes in Rough Pores*. Europhysics Letters. Preprint, 2000. Disponível em <<http://www.Arxiv.Org/pdf/cond-mat/0012258>>.
- ARIS, R. *The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction of Permeable Catalysts* – vol. 1. Oxford: Clarendon Press, 1975. 444p.
- BERKOVICH, L.M. *The Generalized Emden-Fowler Equation – Symmetry in Nonlinear Mathematical Physics*, vol. 1, p. 155–163, 1997.
- CÓRDOBA-TORRES, P. *et al.* *Fractional reaction order kinetics in electrochemical systems involving single-reactant, bimolecular desorption reactions* – Journal Electroanalytical Chemistry, 560, p.25-33, 2003.
- CREMASCO, M. A *Fundamentos de Transferência de Massa*. Campinas: Ed. Unicamp, 1998. 471 p.
- CRUZ, A. J. G.; ALMEIDA, R. M. R. G.; ARAUJO, M. L. G. C.; GIORDANO, R. C. HOKKA, C. O. *The Dead Core Model Applied to Beads With Immobilized Cells in a Fed-batch Cephalosporin C Production Bioprocess*. Chemical Engineering Science, v. 56, p. 419-425, 2001.
- DUMESIC, J. A *et al.* *The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis*. ACS Professional Reference Book. 316 p. 1993.
- FALEIROS, A. C. *Aritmética, Álgebra e Cálculo Com o Mathematica*. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda, 1998. 278 p.
- FOGLER, H. S. *Elements of chemical reaction engineering*. 3<sup>a</sup> ed. Prentice-Hall PTR, 1999. 967 p.
- FROMENT G. F., BISCHOFF, K. B. *Chemical Reactor Analysis and design*. New York: John Wiley e Sons, 1990. 664p.
- FUENTES, S.; DÍAS, G.  
[omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec\\_8.htm](http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_8.htm)
- GARCIA-OCHOA, F.; ROMERO, A. *The dead zone in a catalyst particle for fractional-order reactions* – AIChE Journal, vol.34, n<sup>o</sup>11, p.1916-1918, 1988.

- GNUTZMANN S.,RITSCHEL U. *Analytic Solution of Emden-Fowler Equation and critical Adsorption in Spherical Geometry*, 1994.
- GRANATO, M. A., QUEIROZ, L. C. *Dead Core in Porous Catalysts: Modeling and Simulation of a Case Problem Using Mathematica*. p. 1-8 in *Modelling and Simulation in Chemical Engineering*. June 30 - July 4, 2003, Coimbra, Portugal. CIM-Centro Internacional de Matemática.
- 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.
- LEVENSPIEL, O. *Engenharia das Reações Químicas*. 3º ed. Edgar Blucher, 2000. 584p.
- LI, Y.; ARMOR, J. N. *Selective catalytic reduction of NO with Methane on Gallium catalysts* – *Journal of Catalysis*, 145, p.1-9, 1994.
- PENEREIRO, J. B. *Reações catalíticas heterogêneas – existência do núcleo morto*. São Carlos. 1994. 120p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos.
- 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.
- REGALBUTO, M. C.; STRIEDER, W.; VARMA, A. *Approximative Solutions for Nonlinear Diffusion-Reaction Equations Using the Maximum Principle: A Case Involving Multiple Solutions*. *Chemical Engineering Science*, v. 44, p. 2063-2074,1989.
- STAKGOLD, I.; BOBISUD, L. E. *Dead Cores in Nonlinear Reaction-Diffusion System*. *Nonlinear Analysis*, v. 11, p. 1219-1227, 1987.
- TEMKIN, M. I *Fractional-Order Reactions in a Spherical Porous Catalyst Particle*. *Kinetika i Kataliz*, v.22, p.844-846, 1982.
- VERNIER-PIRO, S.; van der MEE, C. *Dead Cores for Time Dependent Reaction-Diffusion Equations*. *Nonlinear Analysis*, v. 47, p. 2113-2123, 2001.
- WANG Y.; LIU X. *Positive solutions of singular boundary value problem of negative exponent Emden-Fowler equation*. *Proc. Indian Acad. Sci. (Math. Sci.)* Vol. 113, No. 2, May 2003, pp. 195–205
- WOLFRAM, S. *Mathematica: A System for Doing Mathematics by Computer* – 2<sup>nd</sup>. Ed. Addison Wesley, 1991.

## ANEXO I

### EQUAÇÃO DE EMDEN-FOWLER

A equação de Emden-Fowler tem grande aplicação nas áreas da Física, Matemática e Físico-química, por apresentar interessantes propriedades matemáticas e físicas (Berkovich, 1997). Em seus trabalhos, eles descrevem a autonomização de equações diferenciais ordinárias não lineares de ordem “n” a uma parte linear redutível e apresentam os grupos de classificação das equações de Emden-Fowler generalizadas.

Considerando a equação de Emden-Fowler:

$$y'' + \frac{a}{X} y' + bX^{m-1} y^n = 0 \quad (34)$$

onde:

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

A Equação 34 está na forma não-linear e não-autônoma e pode ser reduzida segundo Berkovich (1997), à forma autônoma, pela transformação  $y = X^{\frac{1+m}{1-n}} z$ ,  $dt = x^{-1} dx$ , tendo como solução  $y = X^{\frac{(1+m)}{1-n}} \delta$ .

Ao reduzir a Equação 34 a forma autônoma, utilizando a transformação de KL (Kummer-Liouville), Berkovich chegou à forma generalizada da equação de Emden-Fowler:

$$y'' + g(x)y^n = 0 \quad (35)$$

De acordo com Gnutzmann (1994), as equações não-lineares que apresentam a forma da equação de Emden-Fowler têm uma longa história na literatura. Originalmente, elas foram introduzidas na Física para descrever esferas de gás sujeitas às leis da termodinâmica e suas próprias forças gravitacionais. Atualmente, essas equações têm sido investigadas sob vários pontos de vista. Em seu trabalho de equações

MF em geometria esférica, chegou a um caso especial da forma generalizada da equação de Emden-Fowler, dada pela Equação 36:

$$y'' + \frac{d-1}{r} y' - y^3 = 0 \quad (36)$$

## ANEXO II

### EFEITOS DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO SOBRE A ORDEM DE REAÇÃO

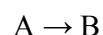
De acordo com FUENTES e DÍAZ (1997), o efeito da temperatura na velocidade de reação será observado tanto na velocidade como no grau de recobrimento. Grau de recobrimento ( $\theta$ ) é definido como a fração da superfície catalítica recoberta pelo reagente:

$$\theta = x/x_{\max} \quad (37)$$

onde  $x$ , é a quantidade adsorvida a uma certa pressão  $P$  da fase fluida, e  $x_{\max}$  é a quantidade máxima que a superfície pode adsorver.

Para encontrar a relação matemática entre o grau de recobrimento e a pressão de equilíbrio do gás imaginemos uma superfície que consiste em  $n$  "sítios", onde em cada "sítio" pode observar somente uma molécula de gás. A relação entre o grau de recobrimento e a pressão foi derivada por Irving Langmuir e é conhecida como a isoterma de Langmuir.

Para uma reação do tipo:



$$- d P_A / d T = k \theta_A \quad (38)$$

onde  $P_A$  é pressão parcial de A,  $T$  é a temperatura,  $\theta_A$  é o recobrimento superficial do catalisador pelas moléculas de A e a constante  $k$  depende da temperatura segundo a lei de Arrhnenius:

$$k = k_0 \exp (- E_a / RT) \quad (39)$$

onde:

$E_a$  é a energia de ativação,

$k_0$  é constante de velocidade, e

$R$  é a constante universal dos gases.

Tomando logaritmos naturais da Equação 38 e derivando em relação à temperatura obtemos:

$$d \ln k / d T = - E_{aR} / RT^2 \quad (40)$$

Para o grau de recobrimento ( $\theta_A$ ), o efeito da temperatura depende da equação de Langmuir. Dos casos limites, observam-se:

a) Adsorção fraca ( $b_A P_A < 1$ ),  $\theta_A = b_A P_A$  e a velocidade se transforma em  $v_R = k b_A P_A$ . Para o caso onde  $P_A = \text{constante}$ , temos ( $k_1 = k b_A$ ),

$$d \ln k_1 / d T = d \ln k / d T + d \ln b_A / d T$$

sendo:

“ $b_A$ ” o coeficiente de adsorção de A no sólido utilizado ( $b = k_a/k_d$ ).

O primeiro termo  $d \ln k / d T$ , relacionado com a Equação 39, fornece a energia de ativação verdadeira da reação. O segundo termo  $d \ln b_A / d T$ , introduz o calor molar de adsorção  $\Delta H_{aA}$  do reagente, então tem-se:

$$d \ln k_1 / d T = (E_{aR} + \Delta H_{aA}) / RT^2 = E_{aP} / RT^2$$

onde:

$E_{aR}$  = energia de ativação verdadeira,

$\Delta H_{aA}$  = calor molar de adsorção de A, e

$E_{aP}$  = energia de ativação aparente (ou energia de ativação observada experimentalmente), com a seguinte relação:

$$E_{aR} = E_{aP} - \Delta H_{aA}$$



b) Adsorção forte, ( $1 \ll b_A P_A$ ), portanto  $v_R = k$ , com isso podemos deduzir que a energia de ativação experimental é a energia de ativação verdadeira.

Para uma reação do tipo considerada, estudada em uma ampla variação de temperatura, o comportamento da energia de ativação é mostrado na Figura 14.

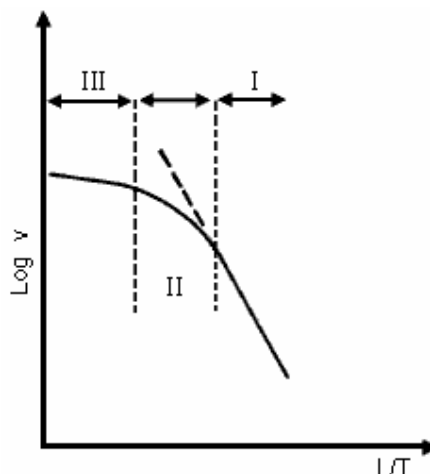


FIGURA 14. Variação da energia de Arrhenius para a reação catalisada por A.

Na Tabela 8 são mostrados os efeitos exercidos pela temperatura sobre a ordem de reação química e sobre o grau de recobrimento do catalisador.

Tabela 8 – Efeitos da temperatura sobre o recobrimento do reagente e a ordem de reação.

Caso	I	II	III
$\theta_A$	1	$0 < \theta_A < 1$	$\approx 0$
Ordem de reação (n)	0	$0 < n < 1$	1
Energia de ativação (Ea)	$E_{aR}$	—	$E_{aP}$

No caso I se tem o recobrimento total do reagente, obtendo-se uma ordem zero e a energia de ativação é a verdadeira. No caso II, ao se aumentar a temperatura, o recobrimento ( $\theta_A$ ) diminui, assim como a ordem de reação; a velocidade da reação não segue a equação de Arrhenius. Finalmente, a temperaturas elevadas, caso III, a superfície não é recoberta ( $\theta_A \approx 0$ ), a ordem de reação é 1 e a energia de ativação é a aparente.