

Fenômenos de Transporte III

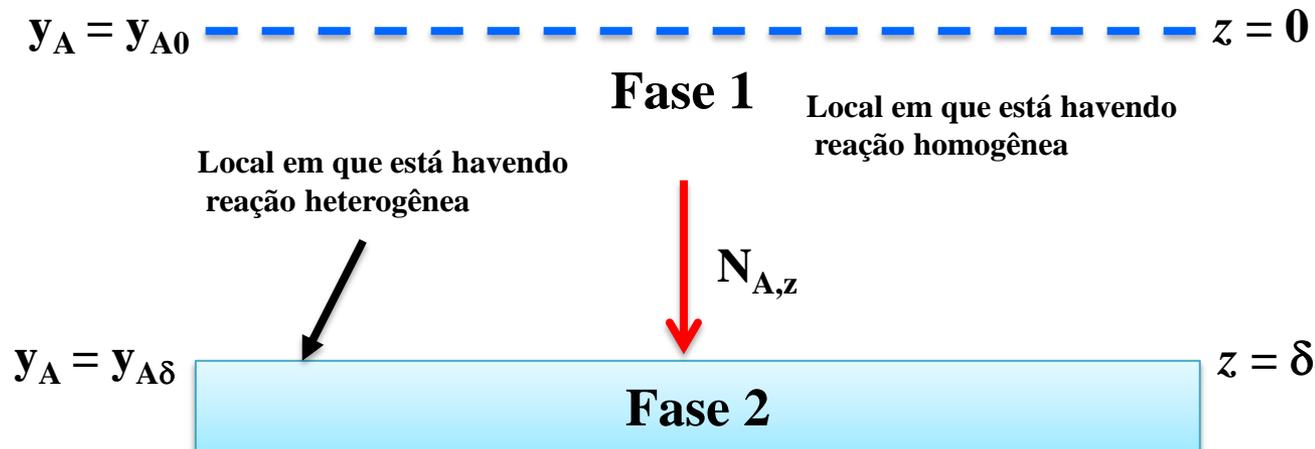
Aula 07

Prof. Gerônimo

7- DIFUSÃO EM REGIME PERMANENTE COM REAÇÃO QUÍMICA

7.1- Considerações a respeito

Vimos até então a difusão ocorrendo sem que houvesse geração ou consumo do soluto no meio de transporte. Neste capítulo estudaremos algumas situações nas quais o difundente sofre transformação por reação química à medida que difunde através de um meio reacional ou quando reage em regiões específicas do meio ou na fronteira entre dois meios, sendo um deles não-reacional, conforme a Figura a seguir:



Encontra-se a difusão com reação química em várias aplicações dentro da engenharia, entre as quais: absorção química, como na absorção de SO₂ em ácido sulfúrico; reações catalisadas por sólidos, como na síntese da amônia utilizando-se *pellets* de ferro-alumina como catalisador e na combustão do carvão, visando gerar energia.

O transporte de massa foi demonstrado anteriormente através das equações da continuidade molar e mássica:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_A = R_A''' \quad (\text{Molar}) \quad \frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A = r_A''' \quad (\text{Mássico})$$

A presença do termo reacional nas equações da continuidade depende do tipo de reação: *homogênea* ou *heterogênea*.

A *reação homogênea* acontece em todos os pontos do elemento de volume, portanto, ela aparece diretamente na equação da continuidade do soluto.

Quanto à *reação heterogênea*, pelo fato de exigir duas fases para caracterizá-la, ela se fará presente na fronteira do sistema, sendo dessa maneira, uma condição de contorno da equação da continuidade (mássica ou molar).

Há situações em que a *reação heterogênea* também pode aparecer na equação da continuidade de A. Este caso é conhecido como sistema *pseudo-homogêneo* e é encontrado, por exemplo, na difusão com reação química com reação heterogênea em partículas catalíticas porosas que apresentam sua área interna da mesma magnitude da superfície externa.

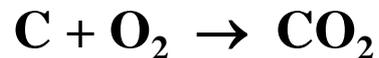
7.2- Difusão em regime permanente com reação química heterogênea

A reação química heterogênea será considerada quando ocorrer na superfície externa de uma partícula não-porosa ou quando o soluto difunde dentro de uma partícula indo reagir nos seus sítios ativos.

No **primeiro caso**, considerando a reação sobre a superfície de uma partícula, teremos:

i- Reação heterogênea na superfície de uma partícula catalítica não-porosa, a qual se refere por exemplo, às reações químicas que ocorrem na superfície de catalisadores não-porosos.

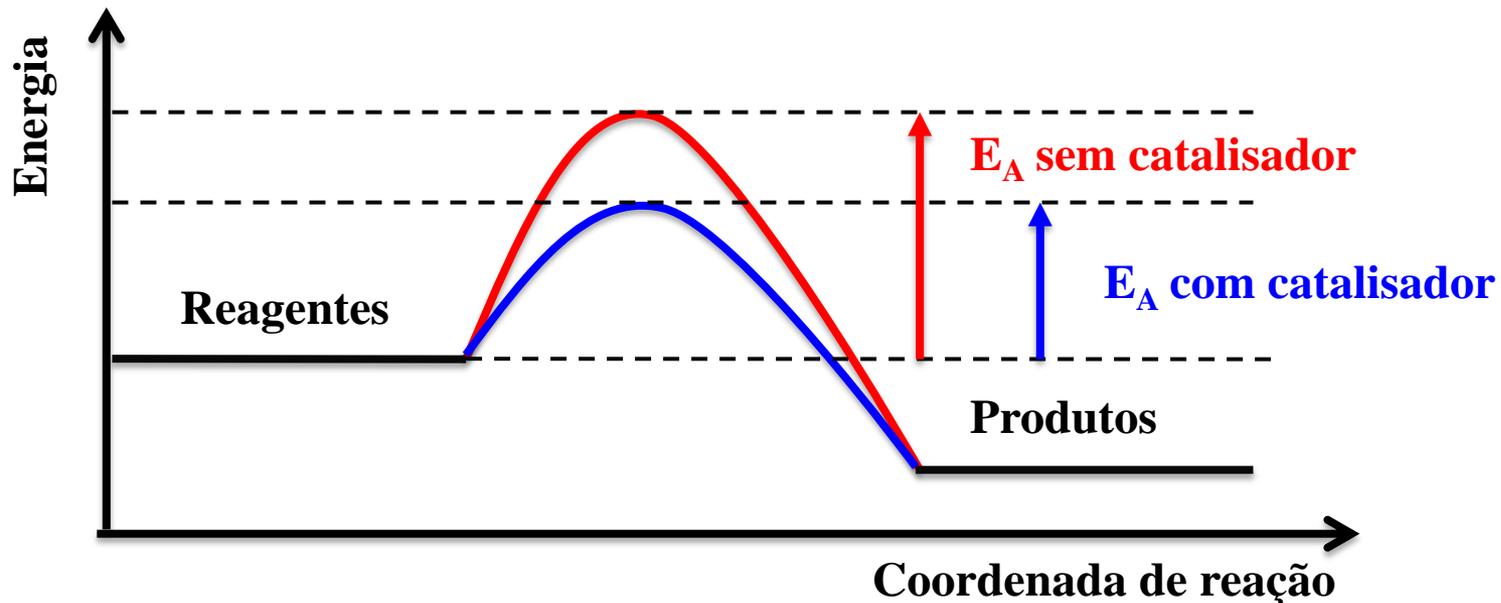
ii- Reação heterogênea na superfície de uma partícula não-catalítica e não-porosa, como é o caso de partículas que participam da reação química, as quais são consumidas ao longo do processo.



7.2.1- Difusão com reação química heterogênea na superfície de uma partícula catalítica não-porosa.

Esse fenômeno é analisado tomando como referência as reações catalisadas por sólidos não-porosos. “As velocidades de algumas reações são afetadas por materiais que não são reagentes nem produtos. Tais materiais, denominados catalisadores, retardam (*catalisadores negativos*) ou aceleram as reações (*catalisadores positivos*)” [Bird *et al.*, 1960]

Os **catalisadores** são substâncias que alteram a velocidade de uma reação química sem sofrerem nenhuma alteração.



Em nosso estudo, consideraremos esses catalisadores envoltos por uma camada gasosa, na qual existe o fluxo de matéria (Figura 1) havendo reação química na superfície do catalisador. O fenômeno da difusão bem como a reação na superfície do sólido não-poroso são estipulados como estágios que ocorrem na seguinte sucessão (modelo de *Lewis*):

1° Estágio: Difusão do soluto A através da camada gasosa até a superfície catalítica.

2° Estágio: Contato de A com a superfície catalítica acompanhada de reação.

3° Estágio: Difusão dos produtos da reação da superfície de contato através da camada gasosa.

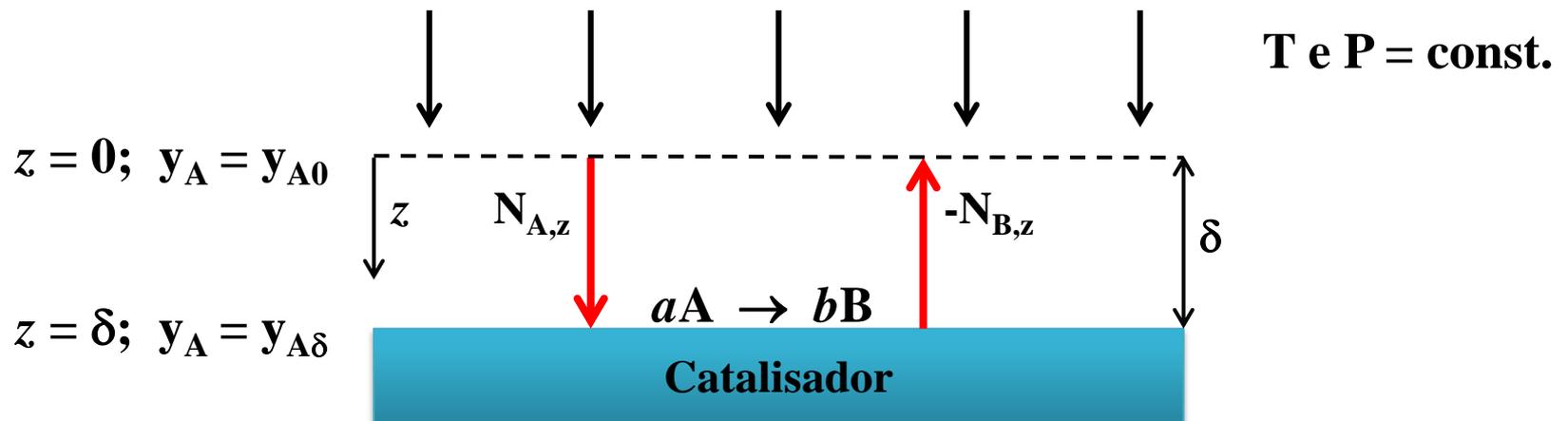


Figura 1

O fluxo global molar do reagente A unidirecional é dado pela seguinte equação:

$$N_{A,Z} = -CD_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A (N_{A,Z} + N_{B,Z}) \quad (1)$$

A relação entre os fluxos molares do reagente “A” e do produto “B” para a reação $aA \rightarrow bB$ é:

$$N_{B,Z} = -\frac{b}{a} N_{A,Z} \quad (2)$$

Substituindo a equação (2) na (1) em função da espécie A, fica:

$$N_{A,Z} = -CD_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A \left(\frac{a-b}{a} \right) N_{A,Z}$$

$$\alpha = \frac{a-b}{a}$$

$$N_{A,Z} = - \frac{CD_{AB}}{1 - \alpha y_A} \frac{dy_A}{dz} \quad (3)$$

A equação da continuidade molar em coordenadas retangulares é:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_A = R_A''' \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0 \text{ (regime permanente)}$$

$$R_A''' = 0 \text{ (não há reação homogênea)}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{N}_A = 0 \rightarrow \frac{dN_{A,Z}}{dz} = 0 \quad (5)$$

Substituindo (3) em (5), fica:

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{CD_{AB}}{1 - \alpha y_A} \frac{dy_A}{dz} \right) = 0 \quad (6)$$

Integrando a equação (6), temos:

$$-\frac{1}{\alpha} \ln(1 - \alpha y_A) = C_1 z + C_2 \quad (7)$$

Condições de contorno:

CC1: em $z = 0$; $y_A = y_{A0}$

CC2: em $z = \delta$; $y_A = y_{A\delta}$

Aplicando as condições de contorno na equação (7), obtêm-se:

$$C_1 = -\frac{1}{\delta\alpha} \text{Ln} \left(\frac{1 - \alpha y_{A0}}{1 - \alpha y_{A\delta}} \right) \quad (8)$$

$$C_2 = -\frac{1}{\alpha} \text{Ln}(1 - \alpha y_{A0}) \quad (9)$$

Inserindo as equações (8) e (9) na equação (7), obtêm-se:

(solução final)

$$1 - \alpha y_A = (1 - \alpha y_{A\delta})^{\frac{z}{\delta}} (1 - \alpha y_{A0})^{1 - \frac{z}{\delta}} \quad (10)$$

Ao admitirmos que ocorra reação química heterogênea de *pseudoprimeira ordem na superfície do catalisador*, a fração molar de A será obtida por:

$$N_{A,\delta} = R_A'' = k_S C_A = C k_S y_{A\delta} \quad (11)$$

ou

$$y_{A\delta} = \frac{N_{A,\delta}}{C k_S} \quad (12)$$

Substituindo a equação (12) na equação (10), temos:

(Solução final)

$$1 - \alpha y_A = \left(1 - \alpha \frac{N_{A,z}}{C k_S} \right)^{\frac{z}{\delta}} (1 - \alpha y_{A0})^{1 - \frac{z}{\delta}} \quad (13)$$

No caso de a reação química na superfície do sólido ser rápida, $k_s \rightarrow \infty$ ($y_{A\delta} \cong 0$ na equação 12), a distribuição da fração molar de A é posta como se segue:

(Solução final)
$$1 - \alpha y_A = (1 - \alpha y_{A0})^{1 - \frac{z}{\delta}} \quad (14)$$

A distribuição (14) reflete a situação em que $y_{A\delta} \cong 0$, tal qual na reação química instantânea. Por outro lado, a equação (14) é uma particularidade da equação (13), que, por sua vez, depende do conhecimento do fluxo de matéria na interface gás/sólido.

Fluxo global da espécie A na superfície da partícula em $z = \delta$

Integrando a equação (3) com as suas respectivas condições de contorno, temos:

$$\underbrace{N_{A,z}}_{\text{const.}} \int_0^{\delta} dz = -CD_{AB} \int_{y_{A0}}^{y_{A\delta}} \frac{dy_A}{(1 - \alpha y_A)}$$

Efetuando as integrações, chega-se:

$$N_{A,\delta} = \frac{1}{\alpha} \frac{CD_{AB}}{\delta} \ln \left(\frac{1 - \alpha y_{A\delta}}{1 - \alpha y_{A_0}} \right) \quad (15)$$

Pelo fato de que, em regime permanente, todo o soluto A transportado através do filme de espessura δ ser convertido na superfície catalítica por intermédio de uma reação química, como aquela exposta na equação (11), iremos obter a fração molar do soluto na superfície da partícula segundo a igualdade entre as equações (11) e (15), resultando:

$$N_{A,\delta} = R_A'' = k_s C_A = C k_s y_{A\delta} \quad (11)$$

$$y_{A\delta} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{D_{AB}}{\delta k_s} \right) \ln \left(\frac{1 - \alpha y_{A\delta}}{1 - \alpha y_{A_0}} \right)$$

ou

$$y_{A\delta} = \left(\frac{D_{AB}}{\delta k_s} \right) \left[\frac{\ln(1 - \alpha y_{A\delta})}{\alpha} - \frac{\ln(1 - \alpha y_{A_0})}{\alpha} \right] \quad (16)$$

Vamos admitir para efeito de análise a seguinte reação: $A \rightarrow B$.
Da relação,

$$\alpha = \frac{a - b}{a}$$

obtêm-se que $\alpha = 0$, pois $a = 1$ e $b = 1$.

Ao substituirmos este valor na equação (16) ficamos com indeterminações tipo 0/0. Se aplicarmos a regra de *L'Hopital* nessas indeterminações, bem como rearranjando o resultado obtido, chegaremos no seguinte resultado:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{f(\alpha)}{g(\alpha)} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{f'(\alpha)}{g'(\alpha)} \quad (\text{regra de L'Hopital})$$

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \left[\frac{\ln(1 - \alpha y_{A_\delta})}{\alpha} - \frac{\ln(1 - \alpha y_{A_0})}{\alpha} \right] = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left[\frac{-y_{A_\delta} / (1 - \alpha y_{A_\delta})}{1} - \frac{-y_{A_0} / (1 - \alpha y_{A_0})}{1} \right] = y_{A_0} - y_{A_\delta}$$

$$y_{A_\delta} = \left(\frac{D_{AB}}{\delta k_s} \right) [y_{A_0} - y_{A_\delta}]$$

$$y_{A_\delta} + \left(\frac{D_{AB}}{\delta k_s} \right) y_{A_\delta} = \left(\frac{D_{AB}}{\delta k_s} \right) y_{A_0}$$

$$y_{A_\delta} \left[1 + \left(\frac{D_{AB}}{\delta k_s} \right) \right] = \left(\frac{D_{AB}}{\delta k_s} \right) y_{A_0}$$

(Solução final)

$$y_{A_\delta} = \left(\frac{D_{AB} / \delta k_s}{1 + D_{AB} / \delta k_s} \right) y_{A_0} \quad (17)$$

Observe na equação (17) o termo $D_{AB}/\delta k_s$. Ele mostra a relação entre as resistências à reação química heterogênea irreversível de primeira ordem ou pseudoprimera ordem na superfície de uma partícula ($1/k_s$) e à difusão em um filme gasoso que envolve o catalisador (δ/D_{AB}).

$$\frac{D_{AB}}{\delta k_s} = \frac{\frac{1}{k_s}}{\frac{\delta}{D_{AB}}} = \frac{\text{Resistência à reação química}}{\text{Resistência à difusão química}}$$

Na situação em que $[(1/k_s)/(\delta/D_{AB})] \rightarrow 0$, diz que a resistência à difusão é quem controla o fluxo global de A na superfície da partícula, levando a $y_{A\delta} \rightarrow 0$.

Assumindo que $y_{A\delta} = 0$, a equação (15), em $z = \delta$ e para qualquer α , fica:

$$N_{A,z} = \frac{1}{\alpha} \frac{CD_{AB}}{\delta} \ln\left(\frac{1 - \alpha y_{A\delta}}{1 - \alpha y_{A_0}}\right) \quad (15)$$

$$N_{A,\delta} = \frac{1}{\alpha} \frac{CD_{AB}}{\delta} \ln\left(\frac{1 - 0}{1 - \alpha y_{A_0}}\right)$$

$$N_{A,\delta} = -\frac{1}{\alpha} \left(\frac{CD_{AB}}{\delta}\right) \ln(1 - \alpha y_{A_0}) \quad (18)$$

Esse fluxo é obtido quando se tem *reação instantânea* na superfície da partícula, a qual é característica de reações rápidas que apresentam $k_s \rightarrow \infty$.

Na situação em que $[(1/k_s)/(\delta/D_{AB})] \rightarrow \infty$, diz que a resistência à reação química controla o fluxo do soluto na superfície catalítica e a fração molar de A na superfície do catalisador, de acordo com a equação (17), é $y_{A\delta} \rightarrow y_{A0}$. Neste caso, $k_s \rightarrow 0$, ou seja, a reação química na superfície do catalisador é lenta.

$$y_{A\delta} = \left(\frac{D_{AB}/\delta k_s}{1 + D_{AB}/\delta k_s} \right) y_{A0} = \left(\frac{1}{1 + \frac{D_{AB}/\delta k_s}{D_{AB}/\delta k_s}} \right) y_{A0} = \left(\frac{1}{1 + \frac{\delta k_s}{D_{AB}}} \right) y_{A0} = \left(\frac{1}{1 + \frac{K_s}{D_{AB}}} \right) y_{A0}$$

Portanto, o efeito do fenômeno difusivo é desprezível no fluxo global, o qual, em virtude da continuidade de matéria, continua sendo dado pela equação (11) ou seja:

$$N_{A,\delta} = R_A'' = Ck_s y_{A\delta} \quad (11)$$

Uma outra informação decorrente da análise da relação $D_{AB}/\delta k_s$ refere-se a espessura do filme gasoso. Na medida em que δ aumenta, eleva-se a influência da resistência à difusão no fluxo global do soluto. Para $k_s \rightarrow 0$ a zona de reação é desprezível, o que leva a $\delta \rightarrow 0$.

Exemplo 1: O soluto-reagente A decompõe-se na superfície de uma lâmina catalítica sólida não-porosa segundo a reação irreversível de primeira ordem $A \rightarrow B$. O composto A faz parte de uma mistura gasosa estagnada de espessura δ em volta da placa. Estabeleça as equações para o fluxo na superfície da partícula quando:

- a) A difusão do soluto controla o fluxo de matéria;
- b) A reação química na superfície da partícula controla o fluxo de matéria.

Solução: Retomando a equação (15) avaliada na superfície do catalisador:

$$N_{A,z} = N_{A,\delta} = \frac{1}{\alpha} \frac{CD_{AB}}{\delta} \ln \left(\frac{1 - \alpha y_{A\delta}}{1 - \alpha y_{A0}} \right) \quad (15)$$

ou

$$N_{A,\delta} = \left(\frac{CD_{AB}}{\delta} \right) \left[\frac{\ln(1 - \alpha y_{A\delta})}{\alpha} - \frac{\ln(1 - \alpha y_{A0})}{\alpha} \right] \quad (1)$$

A equação estequiométrica é posta como $aA \rightarrow bB$, da qual se têm $a = 1$ e $b = 1$. Da relação:

$$\alpha = \frac{a-b}{a} = \frac{1-1}{1} = 0 \quad (2)$$

que, substituída em (1), nos fornece:

$$N_{A,\delta} = \left(\frac{CD_{AB}}{\delta} \right) \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3)$$

Utilizando a regra de *L'Hopital* nas indeterminações oriundas da equação (1), ficamos com:

$$N_{A,\delta} = \left(\frac{CD_{AB}}{\delta} \right) [y_{A_0} - y_{A_\delta}] \quad (4)$$

a) Na situação em que a difusão controla o fluxo global temos $y_{A\delta} \rightarrow 0$. Assumindo que $y_{A\delta} = 0$ (reação instantânea), a equação (4) nos fornece o seguinte fluxo do soluto:

$$N_{A,\delta} = \left(\frac{CD_{AB}}{\delta} \right) [y_{A_0} - y_{A\delta}] \quad (4)$$

ou

$$N_{A,\delta} = \left(\frac{CD_{AB}}{\delta} \right) y_{A_0} \quad (5)$$

$$N_{A,\delta} = \left(\frac{D_{AB}}{\delta} \right) C_{A_0} \quad (6)$$

b) No caso de a resistência à reação química controlar o fluxo do soluto na superfície catalítica, verificamos que $y_{A\delta} \rightarrow y_{A_0}$. Da inspeção da equação (4) imaginar $N_{A,\delta} \rightarrow 0$. Ou seja, não existe reação química? Não se esqueça de que neste caso, o efeito do fenômeno difusivo é desprezível no fluxo global, o qual em virtude da continuidade de matéria, continua sendo dado pela equação (11), ou seja:

$$N_{A,\delta} = R_A'' = k_S C_A = Ck_S y_{A\delta} \quad (7)$$

Com a equação (7) e com a condição de $y_{A\delta} = y_{A0}$ ficamos com o seguinte resultado:

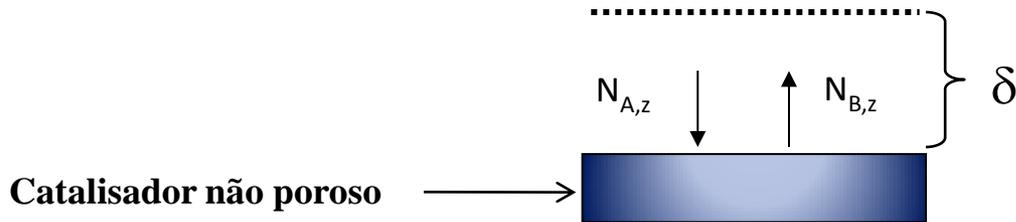
$$N_{A,\delta} = Ck_S y_{A0} = k_S C_{A0} \quad (8)$$

A equação (8) mostra o fluxo molar de A fruto da reação química irreversível de primeira ordem que ocorre na superfície do catalisador.

Exemplo 2: Considere um reator catalítico onde se realiza uma reação irreversível do tipo:



Imagine que a partícula catalítica esteja rodeada por uma película gasosa através do qual difunde o reagente A até alcançar a superfície não-porosa do catalisador. Suponhamos que a reação ocorra instantaneamente sobre a superfície do catalisador e que o produto “B” difunda no sentido contrário do reagente “A”. Considerando o processo de transferência de massa em regime permanente e a T e P constantes e que a reação ocorra sobre uma superfície plana do catalisador, determine o perfil da fração molar e o fluxo molar do soluto “A” em função da espessura da película gasosa “ δ ”.



Hipóteses:

Considere que a superfície catalítica seja uma placa plana onde ocorre a reação $2A \rightarrow B$.

Solução:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_A = R_A''' \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(\frac{\partial N_{A,x}}{\partial x} + \frac{\partial N_{A,y}}{\partial y} + \frac{\partial N_{A,z}}{\partial z} \right) = R_A''' \quad (2)$$

Considerar:

Regime permanente: $\longrightarrow \frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$

Fluxo de A somente na direção de z: $\longrightarrow \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_A = \frac{\partial N_{A,z}}{\partial z}$

Não há reação homogênea: $\longrightarrow R_A''' = 0$

Portanto, a equação (1) fica: $\frac{\partial N_{A,z}}{\partial z} = 0$ (3)

O fluxo total do reagente A até na superfície do catalisador é:

$$N_{A,z} = -C \cdot D_{A,B} \frac{dy_A}{dz} + y_A (N_{A,z} + N_{B,z}) \quad (4)$$

Pela estequiometria da reação $2A \rightarrow B$, temos:

$$N_{B,z} = -\frac{1}{2} N_{A,z} \quad (5)$$

Substituindo (5) em (4), temos:

$$N_{A,z} = -C.D_{A,B} \frac{dy_A}{dz} + y_A \left(N_{A,z} - \frac{1}{2} N_{A,z} \right)$$

$$N_{A,z} = -C.D_{A,B} \frac{dy_A}{dz} + \frac{y_A}{2} N_{A,z}$$

$$N_{A,z} - \frac{y_A}{2} N_{A,z} = -C.D_{A,B} \frac{dy_A}{dz}$$

$$N_{A,z} \left(1 - \frac{y_A}{2} \right) = -C.D_{A,B} \frac{dy_A}{dz}$$

$$N_{A,z} = - \frac{C.D_{A,B} \frac{dy_A}{dz}}{\left(1 - \frac{y_A}{2} \right)} \quad (6)$$

Substituindo (6) em (3), temos:

$$\frac{d}{dz} \left[- \frac{C.D_{A,B} \frac{dy_A}{dz}}{\left(1 - \frac{y_A}{2} \right)} \right] = 0$$

Para T e P constantes \Rightarrow C (gás ideal) e $D_{A,B}$ são constantes.

$$\frac{d}{dz} \left[\frac{1}{\left(1 - \frac{y_A}{2}\right)} \frac{dy_A}{dz} \right] = 0 \quad (7)$$

Integrando a equação (7), temos:

$$\int \frac{d}{dz} \left[\left(\frac{1}{1 - y_A/2} \right) \frac{dy_A}{dz} \right] = 0$$

$$\left(\frac{1}{1 - y_A/2} \right) \frac{dy_A}{dz} = C_1$$

$$\int \frac{dy_A}{1 - y_A/2} = C_1 \int dz$$

$$-2 \ln(1 - y_A/2) = C_1 z + C_2 \quad (8)$$

Condições de contorno:

CC1: Para $z = 0$, $y_A = y_{A,0}$

CC2: Para $z = \delta$, $y_A = 0$ (reação instantânea)

CC1: $-2\text{Ln}(1 - y_{A,0}/2) = C_1 \cdot 0 + C_2 \rightarrow C_2 = -2\text{Ln}(1 - y_{A,0}/2)$ (9)

CC2: $-2\text{Ln}(1 - 0) = C_1 \cdot \delta + C_2$
 $0 = C_1 \cdot \delta - 2\text{Ln}(1 - y_{A,0}/2) \rightarrow C_1 = \frac{2\text{Ln}(1 - y_{A,0}/2)}{\delta}$ (10)

Substituindo (9) e (10) em (8), temos:

$$-2\text{Ln}(1 - y_A/2) = \frac{2\text{Ln}(1 - y_{A,0}/2)}{\delta} z - 2\text{Ln}(1 - y_{A,0}/2)$$

$$-\text{Ln}(1 - y_A/2) = \frac{\text{Ln}(1 - y_{A,0}/2)}{\delta} z - \text{Ln}(1 - y_{A,0}/2)$$

$$-\text{Ln}(1 - y_A/2) = -(1 - z/\delta)\text{Ln}(1 - y_{A,0}/2)$$

$$\text{Ln}(1 - y_A/2) = \text{Ln}(1 - y_{A,0}/2)^{(1 - z/\delta)}$$

(Solução final) $(1 - y_A/2) = (1 - y_{A,0}/2)^{(1 - z/\delta)}$ **(11)**

Cálculo do fluxo $N_{A,z}$

Considerando o fluxo $N_{A,z}$ constante sobre a superfície do catalisador, temos:

$$N_{A,z} = -\frac{C \cdot D_{A,B}}{\left(1 - \frac{y_A}{2}\right)} \frac{dy_A}{dz} = \text{constante}$$

$$N_{A,z} \int_0^{\delta} dz = -C \cdot D_{A,B} \int_{y_{A,0}}^0 \frac{dy_A}{1 - \frac{y_A}{2}}$$

$$N_{A,z} \cdot \delta = -C \cdot D_{A,B} \left[-2 \ln\left(1 - \frac{y_A}{2}\right) \right]_{y_{A,0}}^0$$

$$N_{A,z} \cdot \delta = 2C \cdot D_{A,B} \left[\ln(1 - 0) - \ln\left(1 - \frac{y_{A,0}}{2}\right) \right]$$

$$N_{A,z} = -\frac{2C \cdot D_{A,B}}{\delta} \ln\left(1 - \frac{y_{A,0}}{2}\right) \quad (12)$$

Exemplo 3: Resolver o mesmo problema anterior quando a reação $2A \rightarrow B$ não é instantânea na superfície catalítica para $z = \delta$. Supor que a velocidade com que desaparece o reagente A na superfície catalítica é dado por:

$$R_A'' = \vec{N}_{A,z}|_{z=S} = k_S C_A = Ck_s y_A \quad (\text{reação de 1º ordem})$$

Solução:

A equação (8) é a mesma para este problema, ou seja:

$$-2\text{Ln}(1 - y_A/2) = C_1 z + C_2 \quad (8)$$

Condições de contorno:

CC1: Para $z = 0$, $y_A = y_{A,0}$

CC2: para $z = \delta$, $y_A = N_{A,z}/Ck_s$

CC1: $-2\text{Ln}(1 - y_{A,0}/2) = C_1 \cdot 0 + C_2 \quad \longrightarrow \quad C_2 = -2\text{Ln}(1 - y_{A,0}/2) \quad (9)$

CC2:

$$-2\text{Ln}\left(1 - \frac{N_{A,z}}{2Ck_s}\right) = C_1 \cdot \delta + C_2$$

$$-2\text{Ln}\left(1 - \frac{N_{A,z}}{2Ck_s}\right) = C_1 \cdot \delta - 2\text{Ln}(1 - y_{A,0}/2)$$

$$-2\text{Ln}\left(1 - \frac{N_{A,z}}{2Ck_s}\right) + 2\text{Ln}(1 - y_{A,0}/2) = C_1 \cdot \delta$$

$$C_1 = \frac{2\text{Ln}(1 - y_{A,0}/2) - 2\text{Ln}\left(1 - \frac{N_{A,z}}{2Ck_s}\right)}{\delta} \quad (10)$$

Substituindo as equações (9) e (10) na equação (8), temos:

$$-2\text{Ln}(1 - y_A/2) = \frac{2z}{\delta}\text{Ln}(1 - y_{A,0}/2) - \frac{2z}{\delta}\text{Ln}(1 - N_{A,z}/2Ck_s) - 2\text{Ln}(1 - y_{A,0}/2)$$

$$-\text{Ln}(1 - y_A/2) + \text{Ln}(1 - y_{A,0}/2) = \frac{z}{\delta}\text{Ln}(1 - y_{A,0}/2) - \frac{z}{\delta}\text{Ln}(1 - N_{A,z}/2Ck_s) \quad (x-1)$$

$$\text{Ln}(1 - y_A/2) - \text{Ln}(1 - y_{A,0}/2) = -\frac{z}{\delta}\text{Ln}(1 - y_{A,0}/2) + \frac{z}{\delta}\text{Ln}(1 - N_{A,z}/2Ck_s)$$

$$\text{Ln}\left(\frac{1 - y_A/2}{1 - y_{A,0}/2}\right) = \frac{z}{\delta}\text{Ln}\left(\frac{1 - N_{A,z}/2Ck_s}{1 - y_{A,0}/2}\right)$$

$$\text{Ln}\left(\frac{1 - y_A/2}{1 - y_{A,0}/2}\right) = \text{Ln}\left(\frac{1 - N_{A,z}/2Ck_s}{1 - y_{A,0}/2}\right)^{\frac{z}{\delta}}$$

(solução parcial)

$$\left(\frac{1 - y_A/2}{1 - y_{A,0}/2} \right) = \left(\frac{1 - N_{A,z}/2Ck_s}{1 - y_{A,0}/2} \right)^{\frac{z}{\delta}} \quad (11)$$

A solução (11) é uma equação transversal de $N_{A,z}$ em função de y_{A0} , k_s , C , D_{AB} e δ .

O logaritmo de $\frac{1 - N_{A,z}/2Ck_s}{1 - y_{A,0}/2}$ pode ser desenvolvido em *série de Taylor*, desprezando todos os términos, a exceção dom primeiro:

$$\text{Ln}(a + x) = \text{Ln}(a) + \frac{x}{a} - \frac{x^2}{2a^2} + \frac{x^3}{2a^3} - \dots \quad (\text{série de Taylor})$$

Considerando somente o primeiro e segundo termo da série de *Taylor*, temos:

$$\text{Ln}(a + x) = \text{Ln}(a) + \frac{x}{a} \quad (12)$$

Cálculo do fluxo $N_{A,z}$

Considerando o fluxo $N_{A,z}$ constante sobre a superfície do catalisador, temos a equação (6) do problema anterior:

$$N_{A,z} = - \frac{C \cdot D_{AB}}{\left(1 - \frac{y_A}{2}\right)} \frac{dy_A}{dz} \quad (6)$$

$$N_{A,z} = - \frac{C \cdot D_{AB}}{\left(1 - \frac{y_A}{2}\right)} \frac{dy_A}{dz} = \text{constante}$$

$$N_{A,z} \int_0^{\delta} dz = -C \cdot D_{AB} \int_{y_{A,0}}^{N_{A,z}/Ck_s} \frac{dy_A}{1 - \frac{y_A}{2}}$$

$$N_{A,z} \cdot \delta = -C \cdot D_{AB} \left[-2 \ln\left(1 - \frac{y_A}{2}\right) \right]_{y_{A,0}}^{N_{A,z}/Ck_s}$$

$$N_{A,z} \cdot \delta = 2C \cdot D_{AB} \left[\ln\left(1 - \frac{N_{A,z}}{2Ck_s}\right) - \ln\left(1 - \frac{y_{A,0}}{2}\right) \right]$$

$$N_{A,z} = \frac{2C.D_{AB}}{\delta} \text{Ln} \left(\frac{1 - N_{A,z}/2Ck_s}{1 - y_{A,0}/2} \right) \quad (13)$$

Abrindo a equação (13), temos:

$$N_{A,z} = \frac{2C.D_{AB}}{\delta} \text{Ln} \left(1 - \frac{N_{A,z}}{2Ck_s} \right) - \frac{2C.D_{AB}}{\delta} \text{Ln} \left(1 - \frac{y_{A0}}{2} \right) \quad (14)$$

Onde: a = 1; x = - N_{A,z}/2Ck_s

Com os valores de a e x, a equação (12), fica:

$$\text{Ln} \left(1 - \frac{N_{A,z}}{2Ck_s} \right) = \underbrace{\text{Ln}(1)}_{=0} - \frac{N_{A,z}/2Ck_s}{1}$$

$$\boxed{\text{Ln}\left(1 - \frac{N_{A,z}}{2Ck_s}\right) = -\frac{N_{A,z}}{2Ck_s}} \quad (15)$$

Substituindo a equação (15) na equação (14), temos:

$$N_{A,z} = \frac{2C.D_{AB}}{\delta} \left(-\frac{N_{A,z}}{2Ck_s} \right) - \frac{2C.D_{AB}}{\delta} \text{Ln}\left(1 - \frac{y_{A0}}{2}\right)$$

$$N_{A,z} = -\frac{D_{AB}}{\delta k_s} N_{A,z} - \frac{2C.D_{AB}}{\delta} \text{Ln}\left(1 - \frac{y_{A0}}{2}\right)$$

$$N_{A,z} + \frac{D_{AB}}{\delta k_s} N_{A,z} = -\frac{2C.D_{AB}}{\delta} \text{Ln}\left(1 - \frac{y_{A0}}{2}\right)$$

$$N_{A,z} \left(1 + \frac{D_{AB}}{\delta k_s}\right) = -\frac{2C.D_{AB}}{\delta} \text{Ln}\left(1 - \frac{y_{A0}}{2}\right)$$

$$N_{A,z} = -\frac{2C \cdot D_{AB}}{\delta \left(1 + \frac{D_{A,B}}{\delta k_s}\right)} \text{Ln} \left(1 - \frac{y_{A0}}{2}\right) \quad (16)$$

Substituindo a equação (16) na equação (11), temos:

$$\left(\frac{1 - \frac{y_A}{2}}{1 - \frac{y_{A,0}}{2}} \right) = \left(1 + \frac{\frac{2C \cdot D_{AB}}{\delta \left(1 + \frac{D_{A,B}}{\delta k_s}\right)} \text{Ln} \left(1 - \frac{y_{A0}}{2}\right)}{2Ck_s} \right)^{\frac{z}{\delta}}$$

$$\left(\frac{1 - \frac{y_A}{2}}{1 - \frac{y_{A,0}}{2}} \right) = \left(\frac{1 + \frac{D_{AB}}{(\delta k_s + D_{A,B})} \text{Ln} \left(1 - \frac{y_{A0}}{2} \right)}{1 - \frac{y_{A,0}}{2}} \right)^{\frac{z}{\delta}} \quad (17)$$

Onde: $k_s \equiv$ constante de velocidade da reação de 1° ordem em cm/s

$\delta \equiv$ espessura do filme gasoso em cm

$D_{AB} \equiv$ coeficiente de difusão da espécie A em B em cm²/s

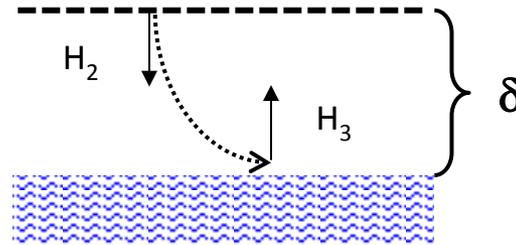
$y_{A,0} \equiv$ fração molar em fase gasosa do soluto A na alimentação em $z = 0$

$y_A \equiv$ fração molar em fase gasosa do soluto A em z qualquer

Exemplo 4: Um reator catalítico é usado para transformar água (H_2O) em água pesada (H_3O). Supondo que o processo possa ser simplificado para o estudo da transformação de H_2 em H_3 no reator catalítico, onde na superfície do catalisador em $Z = \delta$ ocorre uma reação instantânea e irreversível do tipo:



Encontre uma expressão para o perfil da fração molar em função da espessura δ e do fluxo molar do reagente na superfície do catalisador em $Z = \delta$. Suponha que em $Z = 0$ a fração molar do reagente (H_2) seja igual a y_{A0} e em $Z = \delta$ seja nula. Considere que a reação ocorra sobre uma superfície plana do catalisador e que o processo de transferência de massa ocorra em regime permanente e que o reator esteja operando a T e P constante.



Solução:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(\frac{\partial N_{A,x}}{\partial x} + \frac{\partial N_{A,y}}{\partial y} + \frac{\partial N_{A,z}}{\partial z} \right) = R_A''' \quad (1)$$

Considerar:

Regime permanente: $\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$

Fluxo de A somente na direção de z: $\vec{\nabla} \cdot \vec{N}_A = \frac{\partial N_{A,z}}{\partial z}$

Não há reação química homogênea: $R_A''' = 0$

Portanto, a equação (1) fica:

$$\frac{\partial N_{A,z}}{\partial z} = 0 \quad (2)$$

O fluxo total do reagente A até na superfície do catalisador é:

$$N_{A,z} = -C.D_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A (N_{A,z} + N_{B,z}) \quad (3)$$

Pela estequiometria da reação $3H_2 \rightarrow 2H_3$. Seja: $H_2 = A$; $H_3 = B$, temos:

$$N_{B,z} = -\frac{2}{3} N_{A,z} \quad (4)$$

Substituindo (4) em (3), temos:

$$N_{A,z} = -\frac{C.D_{A,B}}{\left(1 - \frac{y_A}{3}\right)} \frac{dy_A}{dz} \quad (5)$$

Substituindo (5) em (2), temos:

$$\frac{d}{dz} \left[-\frac{C.D_{A,B}}{\left(1 - \frac{y_A}{3}\right)} \frac{dy_A}{dz} \right] = 0$$

Para T e P constantes $\Rightarrow C$ (gás ideal) e $D_{A,B}$ são constantes.

$$\frac{d}{dz} \left[\frac{1}{\left(1 - \frac{y_A}{3}\right)} \frac{dy_A}{dz} \right] = 0 \quad (6)$$

Integrando a equação (6), temos:

$$\int \frac{d}{dz} \left[\left(\frac{1}{1 - y_A/3} \right) \frac{dy_A}{dz} \right] = 0$$

$$\left(\frac{1}{1 - y_A/3} \right) \frac{dy_A}{dz} = C_1$$

$$\int \frac{dy_A}{1 - y_A/3} = C_1 \int dz$$

$$-3\text{Ln}(1 - y_A/3) = C_1 z + C_2 \quad (7)$$

Condições de contorno:

CC1: Para $z = 0$, $y_A = y_{A,0}$

CC2: Para $z = \delta$, $y_A = 0$ (reação instantânea)

CC1: $-3\text{Ln}(1 - y_{A,0}/3) = C_1 \cdot 0 + C_2 \longrightarrow C_2 = -3\text{Ln}(1 - y_{A,0}/3) \quad (8)$

CC2: $-3\text{Ln}(1 - 0) = C_1 \cdot \delta + C_2$
 $0 = C_1 \cdot \delta - 3\text{Ln}(1 - y_{A,0}/3) \longrightarrow C_1 = \frac{3\text{Ln}(1 - y_{A,0}/3)}{\delta} \quad (9)$

Substituindo (8) e (9) em (7), temos:

$$-3\text{Ln}(1 - y_A/3) = \frac{3\text{Ln}(1 - y_{A,0}/3)}{\delta} z - 3\text{Ln}(1 - y_{A,0}/3)$$

$$-\text{Ln}(1 - y_A/3) = \frac{\text{Ln}(1 - y_{A,0}/3)}{\delta} z - \text{Ln}(1 - y_{A,0}/3)$$

$$-\text{Ln}(1 - y_A/3) = -(1 - z/\delta)\text{Ln}(1 - y_{A,0}/3)$$

$$\text{Ln}(1 - y_A/3) = \text{Ln}(1 - y_{A,0}/3)^{(1 - z/\delta)}$$

$$(1 - y_A/3) = (1 - y_{A,0}/3)^{(1 - z/\delta)} \quad (10)$$

Cálculo do fluxo $N_{A,z}$

Considerando o fluxo $N_{A,z}$ constante sobre a superfície do catalisador, temos:

$$N_{A,z} = -\frac{C \cdot D_{A,B}}{(1 - y_A/3)} \frac{dy_A}{dz} = \text{constante}$$

$$N_{A,z} \int_0^\delta dz = -C \cdot D_{A,B} \int_{y_{A,0}}^0 \frac{dy_A}{1 - y_A/3}$$

$$N_{A,z} \cdot \delta = -C \cdot D_{A,B} [-3 \text{Ln}(1 - y_A/3)]_{y_{A,0}}^0$$

$$N_{A,z} \cdot \delta = 3C \cdot D_{A,B} [\text{Ln}(1 - 0) - \text{Ln}(1 - y_{A,0}/3)]$$

$$N_{A,z} = -\frac{3C \cdot D_{A,B}}{\delta} \text{Ln}(1 - y_{A,0}/3) \quad (11)$$