

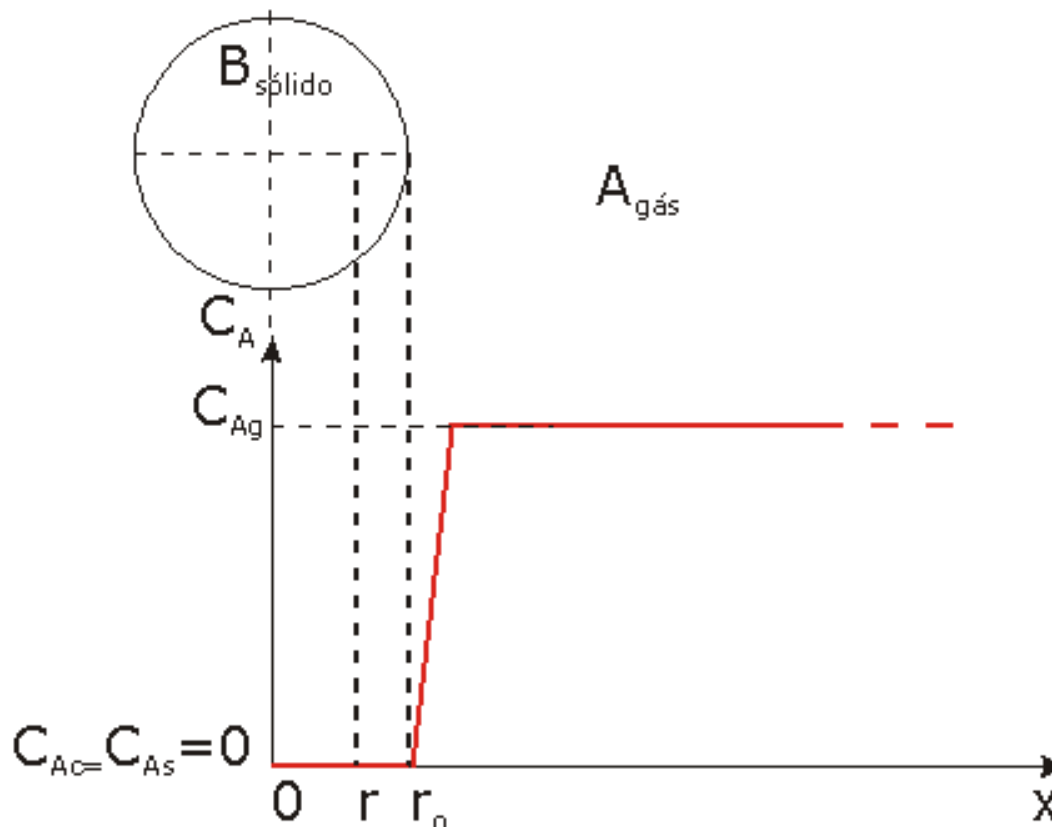


METMAT

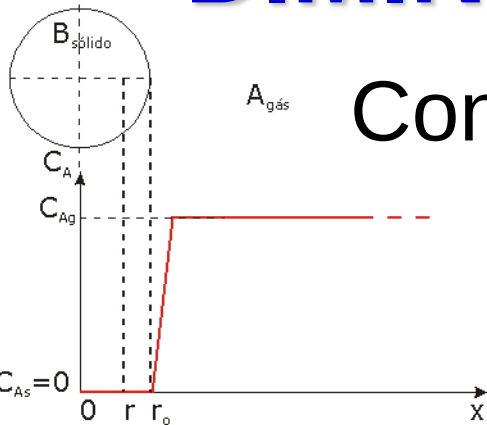
CINÉTICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

Controle por TM na camada gasosa



MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO



Controle por TM na camada gasosa

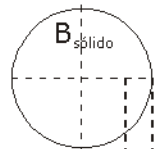
$$J_A = k^{TM} \cdot (C_{As} - C_{Ag})$$

$$A_{\text{gás}} + bB_{\text{sólido}} = cC + dD + \dots$$

$$J_A = \frac{1}{S_{\text{ext}}} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{S_{\text{ext}}} \cdot \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\frac{dm}{M_B}}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_B \cdot \frac{dV}{M_B}}{dt}$$

$$J_A = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\frac{\rho_B \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 dr}{M_B}}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_{M_B} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 dr}{dt}$$

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO



$A_{\text{gás}}$

Controle por TM na camada gasosa

$$k^{TM} \cdot (C_{As} - C_{Ag}) = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_{MB} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr}{dt}$$

$$Sh = 2,0 + 0,6 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$$

Correlação de Frössling
(convecção/difusão)

$$Sh = \frac{k^{TM} \cdot r}{D_{Ag}} \Rightarrow k^{TM} = \frac{2 \cdot D_{Ag}}{r}$$

Para fluidos estagnados $Re=0$ e dessa forma $Sh=2$

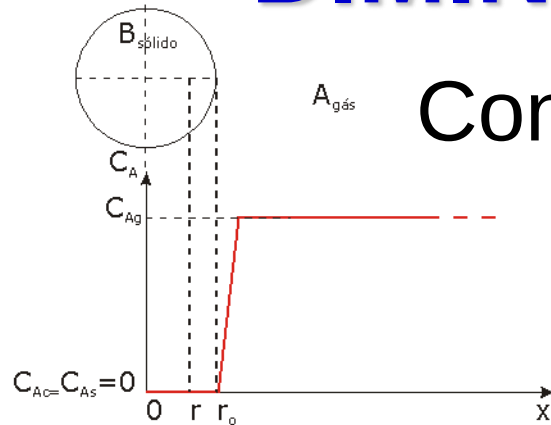
$$Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D}$$

$$Re = \frac{v \cdot \phi \cdot \rho}{\eta}$$

Difusão viscosa/Difusão de massa

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

Controle por TM na camada gasosa



$$\frac{2 \cdot D_{Ag}}{r} \cdot (C_{As} - C_{Ag}) = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_{MB} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr}{dt} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \int_{r_0}^r r \cdot dr = - \frac{2 \cdot D_{Ag} \cdot b \cdot C_{Ag}}{\rho_{MB}} \cdot \int_0^t dt \Rightarrow$$

$$\frac{r^2}{2} - \frac{r_0^2}{2} = - \frac{2 \cdot D_{Ag} \cdot b \cdot C_{Ag}}{\rho_{MB}} \cdot t$$

ou

$$1 - (1 - \alpha)^{2/3} = \frac{4 \cdot D_{Ag} \cdot b \cdot C_{Ag}}{\rho_{MB} \cdot r_0^2} \cdot t$$

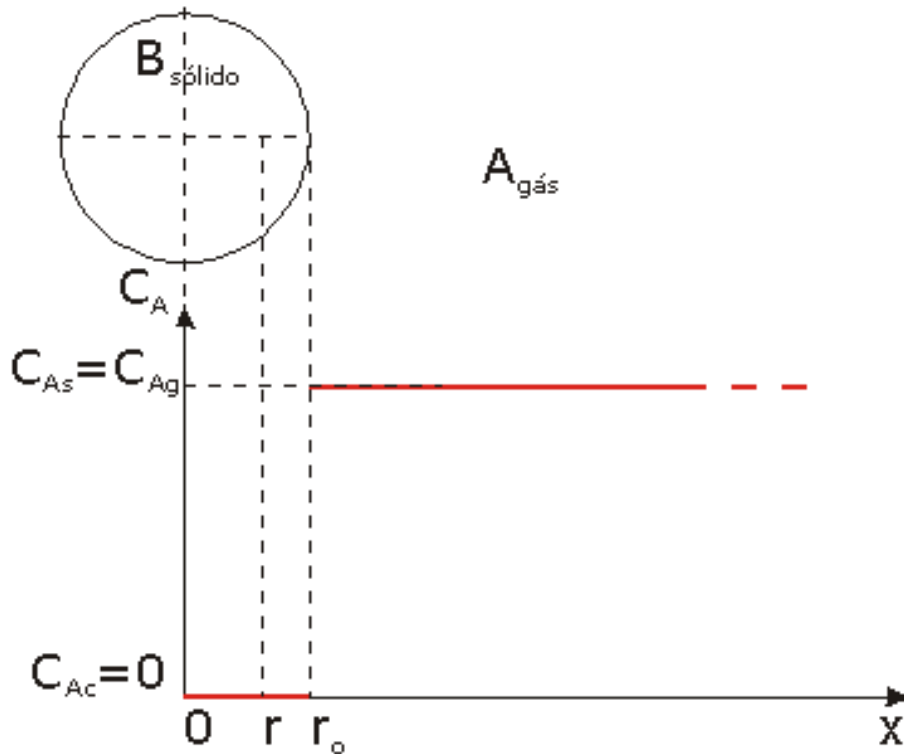
$$k_{cin} = \frac{4 \cdot D_{Ag} \cdot b \cdot C_{Ag}}{\rho_{MB} \cdot r_0^2}$$

O tempo total de reação (τ) será ($\alpha = 1$):

$$\tau = \frac{\rho_{MB} \cdot r_0^2}{4 \cdot D_{Ag} \cdot b \cdot C_{Ag}} = \frac{1}{k_{cin}}$$

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

Controle por RQ na interface



$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_{\text{cin}}^{\text{RQ}} \cdot t$$

$$k_{\text{cin}}^{\text{RQ}} = \frac{b \cdot k^{\text{RQ}} \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B} \cdot r_o}$$

$$\tau = \frac{\rho_{M_B} \cdot r_o}{b \cdot k^{\text{RQ}} \cdot C_{Ag}} = \frac{1}{k_{\text{cin}}}$$

Para casa

- Derivar a equação de velocidade do slide anterior

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

Calcule o tempo necessário para queimar completamente partículas de grafite de 10 mm de raio em um gás contendo 8% de O_2 a $900^\circ C$ sob controle por reação química ($k=30$ cm/s). Faça as hipóteses necessárias. Dados:

$$\rho_{\text{grafite}} = 2,2 \text{ g/cm}^3$$

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

Claramente, o modelo cinético que é compatível com o sistema, é o modelo da esfera diminuindo de tamanho já que o produto da reação é gasoso. Conseqüentemente a equação cinética é:

- $g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_{\text{cin}} \cdot t$ onde
- $k_{\text{cin}} = b \cdot k_{\text{RQ}} \cdot C_{\text{Ag}} / \rho_{\text{Mi}} \cdot r_o$
- para $\alpha = 1 \rightarrow t_t = \rho_{\text{Mi}} \cdot r_o / b \cdot k_{\text{RQ}} \cdot C_{\text{Ag}}$
- $\rho_{\text{Mc}} = 2,2/12 = 0,1833 \text{ mol/cm}^3$
- $r_o = 1 \text{ cm}$
- $k_{\text{RQ}} = 30 \text{ cm/s}$
- $b = 2$ (supondo a formação de CO)

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

- Supondo que o gás é ideal e utilizando uma base de cálculo de 100 moles de gás (o resultado final é independente da BC), tem-se uma $C_{O_{2g}}$ de:
 - 100 moles de gás $\rightarrow$ 8 moles de O_2
 - 100 moles de gás $\rightarrow$ ocupam $22,4 \times 10^5 \text{ cm}^3$
- Portanto: $C_{O_{2g}} = 8 / (22,4 \times 10^5) = 3,57 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$
 - $k_{\text{cin}} = 2 \times 30 \times 3,57 \times 10^{-6} / 0,1833 \times 1 = 1,17 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$
- Portanto: $t_t = 1 / (1,17 \times 10^{-3}) = \mathbf{855,74 \text{ s ou } 14 \text{ min}}$
- Uma outra forma de resolver o exercício é considerar a formação de CO_2 ao invés de CO . Neste caso a única diferença é que $b=1$. O tempo total de reação seria então de $\mathbf{1711,48 \text{ s ou } 28,5 \text{ min.}}$

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

Considerando agora a lei de Charles:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{2.240.000 cm^3}{273K} = \frac{V_2}{1173K} \Rightarrow V_2 = 9,62 \times 10^6 cm^3$$

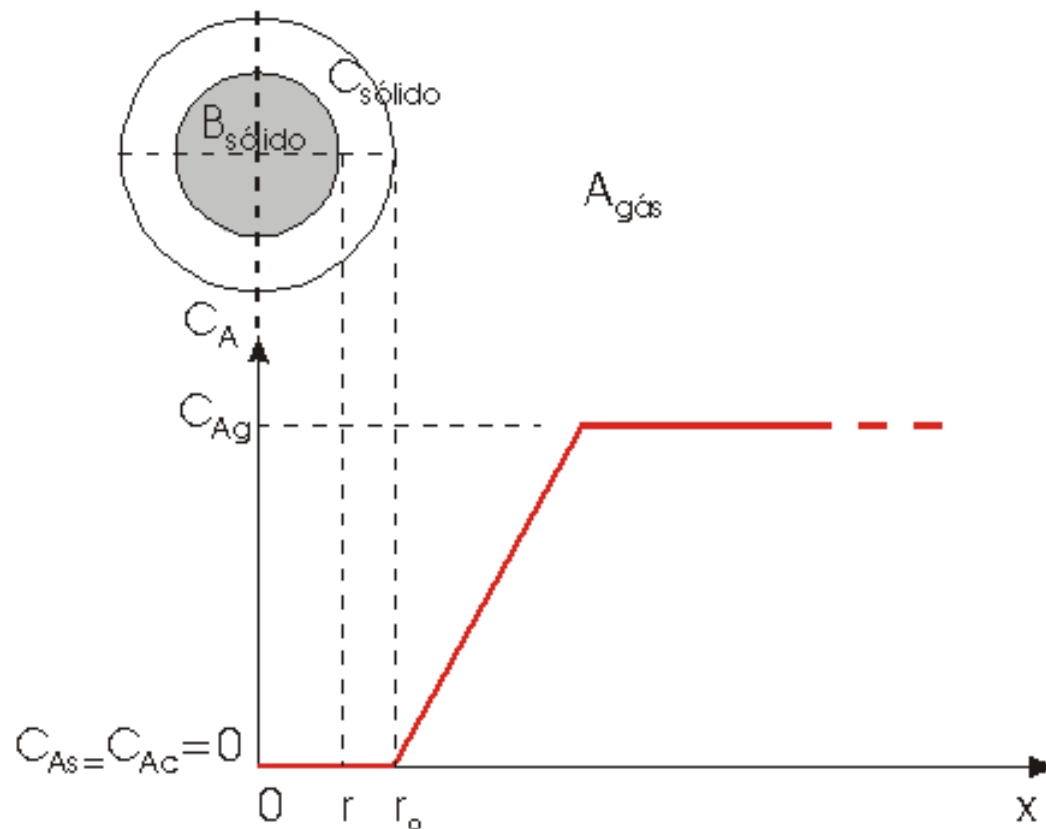
$$C_{O_{2g}} = \frac{8}{9,62 \times 10^6} = 8,32 \times 10^{-7} mol/cm^3$$

O tempo para a queima total das partículas será:

$$\tau = \frac{0,1833 \times 1}{2 \times 30 \times 8,32 \times 10^{-7}} = 3672s \text{ ou } 61,2min \text{ ou } 1,02h$$

MODELO DO NÚCLEO NÃO REAGIDO

Controle por TM no gás



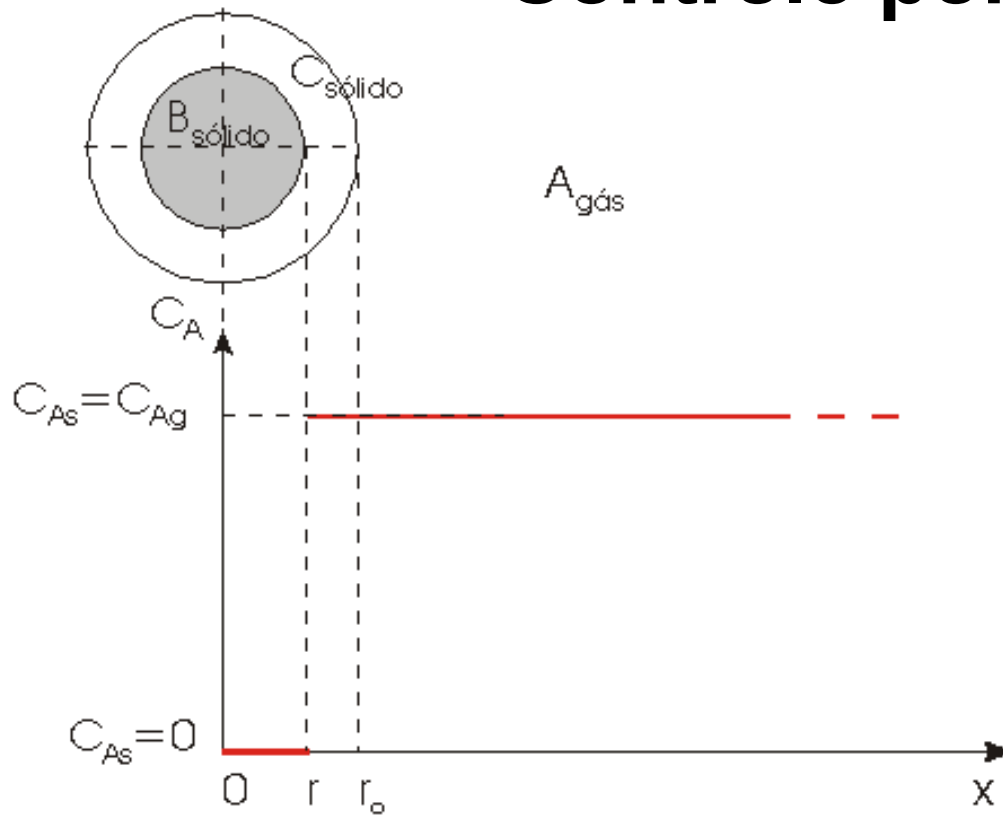
$$\alpha = k_{\text{cin}}^{\text{TMg}} \cdot t$$

$$k_{\text{cin}} = \frac{3 \cdot b \cdot k_g^{\text{TM}} \cdot C_{\text{Ag}}}{\rho_{M_B} \cdot r_o}$$

$$\tau = \frac{\rho_{M_B} \cdot r_o}{3 \cdot b \cdot k_g^{\text{TM}} \cdot C_{\text{Ag}}} = \frac{1}{k_{\text{cin}}}$$

MODELO DO NÚCLEO NÃO REAGIDO

Controle por RQ na interface



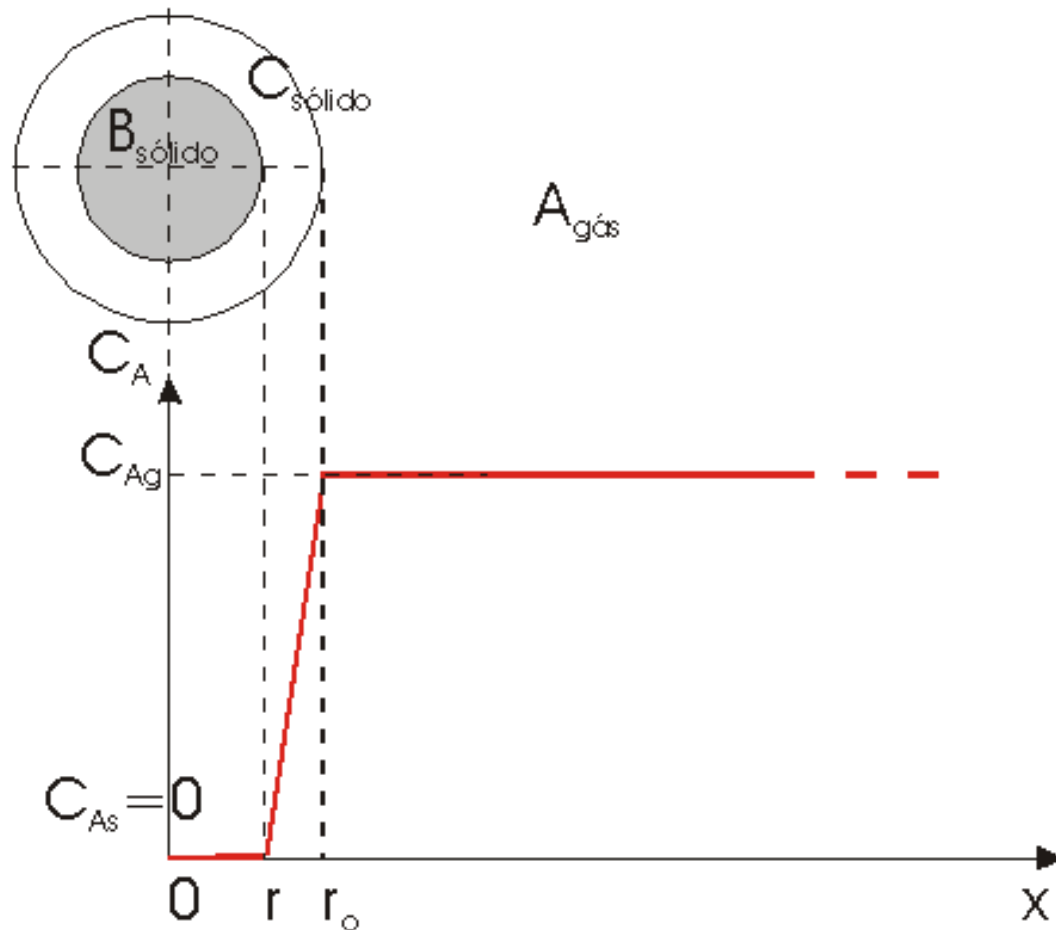
$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_{cin}^{RQ} \cdot t$$

$$k_{cin}^{RQ} = \frac{b \cdot k^{RQ} \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B} \cdot r_o}$$

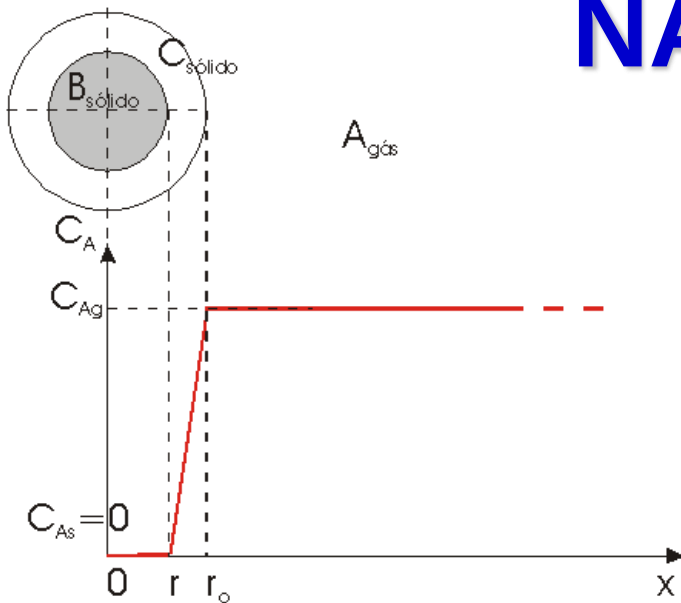
$$\tau = \frac{\rho_{M_B} \cdot r_o}{b \cdot k^{RQ} \cdot C_{Ag}} = \frac{1}{k_{cin}}$$

MODELO DO NÚCLEO NÃO REAGIDO

Controle por TM no produto



MODELO DO NÚCLEO NÃO REAGIDO



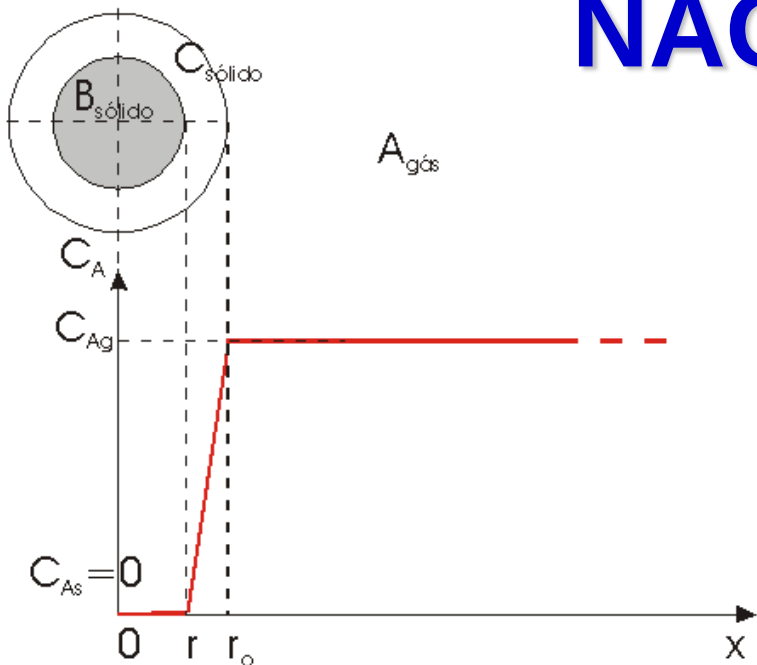
$$J_A = -\frac{dn_A}{S \cdot dt} = D \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} \Rightarrow$$

$$-\frac{dn_A}{dt} = S \cdot D \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot D \cdot \frac{dC_A}{dr} \Rightarrow$$

$$-\frac{dn_A}{dt} \int_{r_o}^r \frac{dr}{r^2} = 4 \cdot \pi \cdot D \cdot \int_{C_{As}=C_{Ag}}^{C_{Ag}=0} dC_A \Rightarrow -\frac{dn_A}{dt} \cdot \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_o} \right) = 4 \cdot \pi \cdot D \cdot C_{Ag} \Rightarrow$$

$$-\frac{4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr \cdot \rho_{MB}}{b \cdot dt} \cdot \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_o} \right) = 4 \cdot \pi \cdot D \cdot C_{Ag} \Rightarrow -r^2 \cdot \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_o} \right) \cdot dr = \frac{b \cdot D \cdot C_{Ag}}{\rho_{MB}} \cdot \int_0^t dt \Rightarrow$$

MODELO DO NÚCLEO NÃO REAGIDO



$$1 - 3 \cdot (1 - \alpha)^{2/3} + 2 \cdot (1 - \alpha) = \frac{6 \cdot b \cdot D \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B} \cdot r_o^2} \cdot t$$

ou

$$1 - 3 \cdot (1 - \alpha)^{2/3} + 2 \cdot (1 - \alpha) = k_{cin}^{TMp} \cdot t$$

Equação de Ginstling-Brounshein

$$k_{cin} = \frac{6 \cdot b \cdot D \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B} \cdot r_o^2}$$

$$\tau = \frac{\rho_{M_B} \cdot r_o^2}{6 \cdot b \cdot D \cdot C_{Ag}} = \frac{1}{k_{cin}}$$

EXERCÍCIO

- Uma carga sólida consistindo de 20% de partículas com raio de 1 mm, 30% de partículas de 2 mm e 50% de partículas de 4 mm é alimentada num reator tubular rotativo. A carga reage com um gás de composição uniforme resultando em um produto sólido e não friável. Experiências mostraram que a conversão pode ser razoavelmente representada pelo modelo do núcleo não reagido com controle por transporte de massa na camada de produto e que o tempo para a conversão completa de partículas de 4 mm é de 4 horas. Encontre o tempo de residência no forno tubular para: [95]
 - a) 75% de conversão;
 - b) 100% de conversão.