

ESTUDO DAS LIMITAÇÕES DIFUSIONAIS INTRA-PARTÍCULA PARA A REAÇÃO DE DESLOCAMENTO DE MONÓXIDO DE CARBONO

Príamo A. Melo Junior*

Aluno do DEQ / UFS

Marcos Wandir Nery Lobão

Professor do DEQ / UFS - Cx. Postal 353

CEP: 49100-000 - São Cristóvão - Sergipe

* Bolsista CNPq

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo da transferência de massa nos poros do catalisador de ferro-cromo e cobre-zinco-alumina para reação de deslocamento de CO. Apresentou-se uma descrição dos catalisadores nas condições de processo tanto através de parâmetros físicos como o fator de efetividade, quanto através do perfil de pressão parcial do CO dentro dos catalisadores porosos. Foi usado um modelo de difusão-reação em estado estacionário, considerando a partícula do catalisador isotérmica, geometria plana e a resistência à transferência de massa externa desprezível. A partir da literatura, foi escolhido um modelo de taxa de reação intrínseca. Estimativas da difusividade efetiva foram calculadas fazendo uso de correlações encontradas na literatura. Então, combinando esta informação com a cinética intrínseca da reação, foi possível encontrar o perfil de pressão parcial dos componentes da mistura reacional no interior das partículas catalíticas e o fator de efetividade para cada tipo de catalisador. O método de diferenças finitas foi usado para simular o modelo difusão-reação e o método de Simpson para calcular o fator de efetividade. Os métodos acima citados, implementados no Mathcad 5.0, uma ferramenta numérico-computacional, geraram os resultados deste trabalho.

INTRODUÇÃO

A reação de deslocamento de gás d'água (*water gas shift reaction*) é a reação do vapor d'água com monóxido de carbono para produzir dióxido de carbono e hidrogênio. É reversível, exotérmica e normalmente assistida por um catalisador. Esta reação é representada estequiometricamente como segue: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

A catálise desta reação tem sido o assunto de muitas investigações teóricas e experimentais, pois a reação é também de particular interesse devido à sua importância industrial. Esta reação é um passo importante em muitos processos industriais, incluindo produção de amônia, geração hidrogênio e síntese de metanol.

Na prática industrial esta reação exotérmica é comumente realizada em dois reatores adiabáticos conectados um ao outro através de um trocador de calor. O primeiro, um conversor a alta temperatura (*High Temperature Shift - HTS*) operando a 350-450°C, tem o ferro como catalisador. O segundo, um conversor a baixa temperatura

(*Low Temperature Shift - LTS*) operando a 180-250°C, tem cobre/zinco suportados sobre alumina como catalisador.

A relevância da resistência difusional intra-partícula para esta reação tem sido observada em operações tanto a altas temperaturas [1,2], quanto a baixas temperaturas [3].

CINÉTICA DA REAÇÃO

Os modelos cinéticos utilizados neste trabalho foram retirados da literatura.

Para a reação catalisada por óxido de ferro e óxido de cromo, o modelo escolhido foi o de Haynes [4]:

$$R_{\text{CO}} = k P_{\text{CO}}^{0,9} P_{\text{H}_2\text{O}}^{0,3} P_{\text{CO}_2}^{-0,6} \left(1 - \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{K P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (1)$$

Para a reação catalisada por óxido de cobre e óxido de zinco suportados sobre alumina, o modelo escolhido foi o de Amadeo et al. [5]:

$$R_{CO} = kP_{CO}^{1,1} P_{H_2O}^{0,76} P_{CO_2}^{-0,27} P_{H_2}^{-0,46} \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K P_{CO} P_{H_2O}} \right) \quad (2)$$

DESCRIÇÃO DO MODELO

A modelagem da partícula foi realizada considerando geometria plana. Assim, um balanço molar em estado estacionário resulta na equação:

$$D_{CO}^e \frac{d^2 P_{CO}}{dx^2} = \rho_p R T L^2 R_{CO}(P_{CO}) \quad (3)$$

com as seguintes condições de contorno:

- na superfície da partícula:

$$P_{CO} = P_{CO,s} \quad (4)$$

- no centro da partícula:

$$\frac{dP_{CO}}{dx} = 0 \quad (5)$$

O cálculo do fator de efetividade foi feito a partir da seguinte equação:

$$\eta = \frac{\frac{1}{W} \int_0^W R_{CO}(P_{CO}) dW}{R_{CO}(P_{CO,s})} \quad (6)$$

Com base na literatura, [4] e [6], as pressões parciais de todas as espécies presentes no meio poroso estão relacionadas com a pressão parcial do monóxido de carbono como segue:

$$P_i = P_{i,s} - \frac{\nu_i D_{CO}^e}{\nu_{CO} D_i^e} (P_{CO,s} - P_{CO}) \quad (7)$$

se i é um reagente, e

$$P_i = P_{i,s} \quad (8)$$

se i é um inerte.

As difusividades binárias foram calculadas a partir da equação de Fuller, Schettler e Giddings [10]:

$$D_{i,j} = \frac{0,001T^{1,75} \left(\frac{M_i + M_j}{M_i M_j} \right)^{1/2}}{P \left(\left(\sum \nu_i \right)^{1/3} + \left(\sum \nu_j \right)^{1/3} \right)^2} \quad (9)$$

A partir das difusividades binárias foi possível calcular as difusividades de cada componente na mistura, pela equação proposta por Satterfield [9]:

$$D_{i,m} = (1 - Y_i) \left(\sum_{j \neq i}^n \frac{Y_j}{D_{ij}} \right)^{-1} \quad (10)$$

As difusividades Knudsen foram calculadas a partir da equação obtida com auxílio da Teoria Cinética dos Gases:

$$D_{K,i} = 9700 r_p \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad (11)$$

As difusividades na mistura e Knudsen efetivas foram estimadas a partir das equações:

$$D_{i,m}^e = \frac{D_{i,m} \epsilon}{\tau} \quad (12)$$

e

$$D_{K,i}^e = \frac{D_{K,i} \epsilon}{\tau} \quad (13)$$

A equação de Bosanquet foi utilizada para calcular a difusividade efetiva da espécie i a partir das difusividades moleculares na mistura e das Knudsen efetivas:

$$\frac{1}{D_i^e} = \frac{1}{D_{i,m}^e} + \frac{1}{D_{K,i}^e} \quad (14)$$

MÉTODOS NUMÉRICOS

O método de diferenças finitas foi utilizado para transformar a eq. (3) no seguinte sistemas de equações algébricas não lineares:

$$P_{CO_{m-1}} - 2P_{CO_m} + P_{CO_{m+1}} - \dots - \frac{\rho_p R T (\Delta x)^2}{D_{CO}^e} R_{CO}(P_{CO_m}) = 0 \quad (m=1, \dots, N-1)$$

$$2P_{CO_{N-1}} - 2P_{CO_N} - \dots - \frac{\rho_p R T (\Delta x)^2}{D_{CO}^e} R_{CO}(P_{CO_N}) = 0 \quad (m=N) \quad (15)$$

O conjunto de equações (15) foi resolvido pelo método de Newton-Raphson e gerou o perfil de pressão parcial do monóxido de carbono dentro do meio poroso.

O fator de efetividade foi calculado a partir do perfil de pressão parcial do CO, utilizando-se o método Simpson para a solução da eq. (6).

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

A partir da literatura, [9], foram escolhidas condições reais de operação dos conversores industriais, bem como as características dos catalisadores utilizados. Estas informações estão contidas na Tabela 1.

Tabela 1 - Dados operacionais na entrada dos conversores industriais.

| Conversor/ Catalisador | HTS Fe ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃ | LTS CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ |
|--|---|---|
| Temperatura (K) | 628 | 486 |
| Pressão (atm) | 26,53 | 25,85 |
| Dimensão da partícula cilíndrica (cm) | 0,635x0,635 | 0,635x0,3175 |
| L (cm) | 0,10583 | 0,07937 |
| Massa específica partícula (g/cm ³) | 2,020 | 2,485 |
| Y _{CO} | 0,07879 | 0,01770 |
| Y _{H₂O} | 0,39394 | 0,33280 |
| Y _{CO₂} | 0,04788 | 0,10900 |
| Y _{H₂} | 0,34424 | 0,40540 |
| Y _{N₂} | 0,13212 | 0,13212 |
| Y _{CH₄} | 0,00303 | 0,00303 |

Para os catalisadores cilíndricos foram calculados seus comprimentos característicos (Tabela 1) para a simulação do modelo difusão-reação em geometria plana.

Os valores de ε e τ usados para o cálculo das difusividades efetivas foram 0.5 e 3, respectivamente. Estes valores são recomendados por Satterfield [10] quando não se dispõe da informação experimental dos mesmos. A relação ε/τ usada neste trabalho, $\sim 0,17$, é bastante próxima da utilizada por Petrini et. al. [3], que foi 0,18. Testes adicionais em relação a ε e τ mostraram sensibilidade do modelo frente a estes parâmetros, o que implica que tais parâmetros devem ser otimizados no caso da simulação dos conversores industriais

O cálculo das difusividades, a solução das equações (15) e da equação (6) foi feito com auxílio da ferramenta numérico-computacional *Mathcad 5.0*. Utilizando-se para o teste de convergência (o cálculo do fator de efetividade) uma tolerância de 10^{-6} , 20 pontos nodais fizeram-se necessários. A convergência do método de Newton-Raphson se mostrou pouco sensível à diferentes estimativas iniciais do perfil de CO intra-partícula. O tempo de processamento computacional foi em média de 10s para que o método convergisse (AT 486DX2-66 com 8MB de RAM). A Tabela 2 fornece os valores das difusividades estimadas neste trabalho.

Tabela 2 - Estimativa das difusividades efetivas nas condições da Tabela 1.

| Componente | D _i ^o estimada para HTS (cm ² /s) | D _i ^o estimada para LTS (cm ² /s) |
|------------|--|--|
| CO | 0,00563 | 0,00274 |

| | | |
|------------------|---------|---------|
| H ₂ O | 0,00746 | 0,00361 |
| CO ₂ | 0,00458 | 0,00236 |
| H ₂ | 0,01569 | 0,00806 |
| N ₂ | 0,00458 | 0,00236 |
| CH ₄ | 0,00593 | 0,00311 |

A Figura 1 fornece os perfis de pressão parcial de monóxido de carbono intra-partícula para os catalisadores Fe₂O₃/Cr₂O₃ e CuO/ZnO/Al₂O₃.

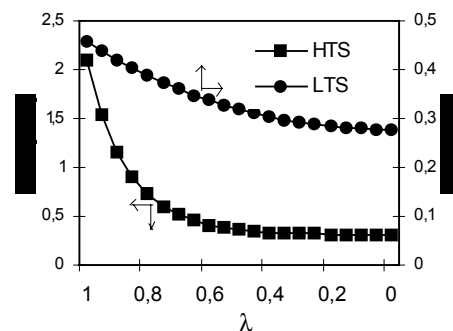


Figura 1. Perfis de pressão parcial do CO (em atm) intra-partícula para os catalisadores Fe₂O₃/Cr₂O₃ e CuO/ZnO/Al₂O₃.

Os fatores de efetividade calculados nas condições encontradas na Tabela 1 são fornecidos pela Tabela 3.

Tabela 3 - Fatores de efetividade estimados.

| Conversor | η estimado neste trabalho |
|-----------|--------------------------------|
| Alta | 0,10345 |
| Baixa | 0,68034 |

A Figura 1 e os dados da Tabela 3 mostram que adotar a hipótese simplificadora de geometria plana para a simulação da partícula foi bastante razoável para HTS. Um valor próximo foi obtido por Haynes [4], $\eta=0,0845$ (desvio de $\sim 18\%$ em relação ao da Tabela 3), em condições diferentes da Tabela 1. O mesmo é questionável para LTS, onde um alto valor para η sugere que simulações com outras geometrias sejam realizadas. Petrini e Schneider [3] obtiveram para LTS, também em condições diferentes da Tabela 1, $\eta(473K)=0,445$ e $\eta(493K)=0,28$, considerando geometria esférica.

CONCLUSÕES

A metodologia empregada mostrou-se satisfatória para alcançar os objetivos propostos. Foi gerado o perfil de pressão parcial do monóxido de carbono intra-partícula para os dois catalisadores estudados. Os fatores de efetividade obtidos confirmam a importância da difusão intra-partícula para a

reação de deslocamento de CO para as duas faixas de temperatura (HTS e LTS) e também mostraram o efeito das limitações difusionais mais pronunciado na operação a altas temperaturas. Adotar a geometria plana como hipótese simplificadora foi satisfatório para HTS, não podendo se afirmar o mesmo para LTS. A ferramenta numérico-computacional *Mathcad 5.0* comportou a metodologia proposta, resolvendo o problema de forma objetiva e simplificada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao DEQ/UFS e ao CNPq pela infra-estrutura disponível e suporte financeiro para realização do trabalho.

NOTAÇÃO

| | |
|-----------------|---|
| $D_{i,j}$ | Difusividade molecular de i em j (cm^2/s) |
| $D_{i,m}$ | Difusividade molecular de i na mistura (cm^2/s) |
| $D_{K,i}$ | Difusividade Knudsen de i (cm^2/s) |
| $D_{i,m}^e$ | Difusividade molecular efetiva de i na mistura (cm^2/s) |
| $D_{K,i}^e$ | Difusividade Knudsen efetiva de i (cm^2/s) |
| D_i^e | Difusividade efetiva de i na mistura (cm^2/s) |
| k | Constante de taxa ($\text{mol/g}\cdot\text{s}\cdot\text{atm}^{0,6}$, para a eq. (1) e $\text{mol/g}\cdot\text{s}\cdot\text{atm}^{1,13}$, para a eq. (2)) |
| K | Constante de equilíbrio da reação |
| L | Comprimento característico da partícula ($L=\text{volume}/\text{área}$) (cm) |
| M_i | Peso molecular da espécie i (g/mol) |
| N | Número de pontos nodais |
| P_i | Pressão parcial do componente i (atm) |
| $P_{i,s}$ | Pressão parcial de i na superfície da partícula (atm) |
| R | Constante dos gases ($\text{atm}\cdot\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{K}$) |
| R_{CO} | Taxa de reação ($\text{mol/g}\cdot\text{s}$) |
| r_p | Raio médio dos poros (cm) |
| T | Temperatura (K) |
| x | Coordenada do comprimento (cm) |
| Y_i | Fração molar do componente i |
| W | Massa de catalisador (g) |

Letras Gregas

| | |
|---------------|--------------------------------|
| ε | Porosidade da partícula |
| η | Fator de efetividade da reação |

| | |
|-----------|--|
| λ | Posição adimensional ($\lambda = x/L$) |
| v_i | Volume difusão da espécie i |
| ρ_p | Massa específica do catalisador (g/cm^3) |
| τ | Tortuosidade da partícula |
| ν_i | Coefficiente estequiométrico de i |

REFERÊNCIAS

- [1] SINGH, C. P. P. e SARAF, D. N., Simulation of High Temperature Water Gas Shift Reactors, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., Vol. 16, No. 3, 1977.
- [2] MOE, J. M., Design of Water-Gas Shift Reactors, Chem. Eng. Prog., 58, 33, 1962.
- [3] PETRINI, G. e SCHNEIDER, P., Catalyst Effectiveness in Low Temperature Water-Gas Shift Reaction, Chem. Eng. Sci., Vol 39, N. 4, pp 637-641, 1984.
- [4] HAYNES, H. W. Jr., Multicomponent Diffusion and Reaction in Porous Catalysts, American Chemical Society, 1984.
- [5] AMADEO, N., CERRELLA, G., LABORDE, M., Cinética Inicial de la Reacción de Conversión de CO a Baja Temperatura, Referencia incompleta.
- [6] XU, J. e FROMENT, G. F., AIChE Journal, 35(1), 97-103, 1989.
- [7] FULLER, E. N., SCHESSLER, P. D., GIDDINGS, J. C., Ind. Eng. Chem., 58(5), 18, 1966.
- [8] SATTERFIELD, C. N., Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, M.I.T. Press, Massachusetts, 1970.
- [9] RASE, H. F., Chemical Reactors Design for Process Plants, vol. III, Wiley, New York, 1977.
- [10] SATTERFIELD, C. N., Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, 2nd Ed., McGraw Hill, New York, 1993.