

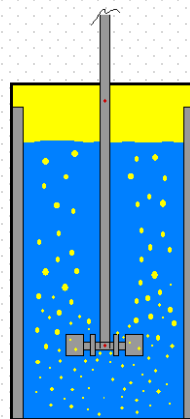


**UNIVERSIDADE FEDERAL
DE LAVRAS**



Departamento de Engenharia (DEG)

Engenharia das Reações Químicas



Graduação em Engenharia Química

Prof. Irineu Petri Júnior

2018

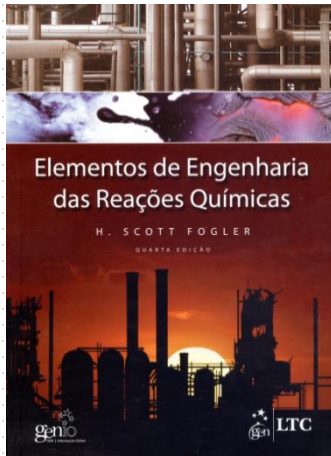
Ementa

Engenharia das Reações Químicas (GNE337)

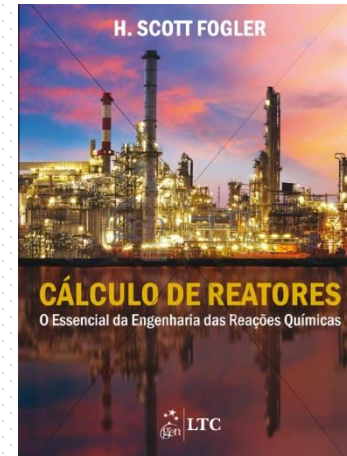
CONTEÚDO PROGRAMÁTICO

- **1. Reatores ideais não isotérmicos**
 - 1.1. Balanço de energia
 - 1.2. Reatores de escoamento contínuo
 - 1.3. Conversão de equilíbrio
 - 1.4. Múltiplos regimes estacionários
 - 1.5. Reações químicas múltiplas
 - 1.6. Reatores não isotérmicos em regime transiente
- **2. Catálise e reatores catalíticos**
 - 2.1. Catalisadores
 - 2.2. Lei de velocidade e etapa limitante
 - 2.3. Reatores para reações gás-sólido
 - 2.4. Desativação catalítica
- **3. Efeitos da difusão externa sobre as reações heterogêneas**
 - 3.1. Fundamentos de transferência de massa
 - 3.2. Difusão binária
 - 3.3. Resistência externa à transferência de massa
- **4. Difusão e reação em catalisadores porosos**
 - 4.1. Difusão e reação em partículas esféricas
 - 4.2. Fator de efetividade
 - 4.3. Cinética aparente
 - 4.4. Estimativa dos regimes limitados por difusão e reação
 - 4.5. Transferência de massa e reação em leito de recheio
 - 4.6. Reatores multifásicos
 - 4.7. Reatores de leito fluidizado
- **5. Distribuição de tempo de residência**
 - 5.1. Função de distribuição de tempo de residência (DTR)
 - 5.2. Determinação da DTR
 - 5.3. Características da DTR
 - 5.4. DTR em reatores ideais
 - 5.5. Modelagem de reatores com DTR
 - 5.6. DTR e reações múltiplas

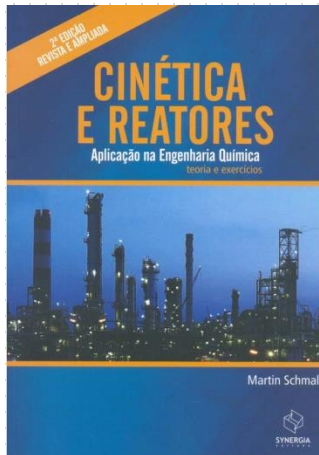
Bibliografia



FOGLER, H.S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, 4ª Edição, Editora LTC, 888p., 2009.



FOGLER, H.S. **Cálculo de Reatores - O Essencial da Engenharia das Reações Químicas**, 1ª Edição, LTC, 598p., 2014.



SCHMAL, M. **Cinética e Reatores. Aplicação na Engenharia Química**. Teoria e Exercícios, 2ª Edição, Synergia, 700p., 2013.



LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**, 3ª Edição, Editora Edgard Blucher, 584p., 2010.

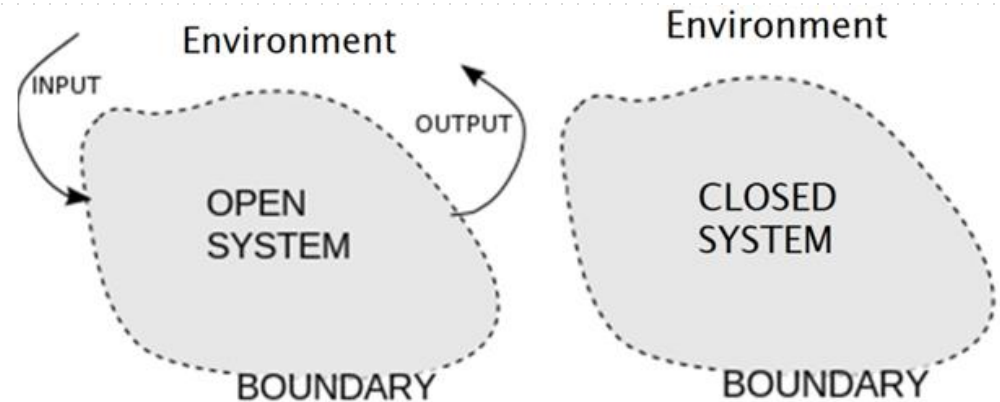
Reatores ideais não isotérmicos

■ 1.1 Balanço de energia

1ª Lei da Termodinâmica

Para um sistema fechado, onde não há entrada e saída de massa, a variação de energia total (E) do sistema é igual ao fluxo de calor (Q) menos o trabalho (W) realizado pelo sistema nas vizinhanças.

$$dE = \delta Q - \delta W \quad (1.1)$$



Para reatores contínuos, o sistema é aberto pois existe troca de massa com as vizinhanças.

Pra um sistema aberto, o balanço de energia quando existe apenas uma espécie entrando e saindo é dado da seguinte maneira:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + F_e E_e - F_s E_s \quad (1.2)$$

Considerando um total de n espécies entrando e saindo com vazão molar F_i (mol por s) e energia E_i (J por mol da espécie i):

$$\left(\frac{dE}{dt} \right)_{SISTEMA} = \dot{Q} - \dot{W} + \sum_{i=1}^n F_i E_i|_e - \sum_{i=1}^n F_i E_i|_s \quad (1.3)$$

Termo de trabalho realizado (W)

O termo W pode ser dividido entre **trabalho de eixo ($\dot{W}_s$)** e **trabalho de fluxo**, que é o trabalho necessário para colocar e retirar massa do sistema:

$$\dot{W} = \dot{W}_s - \sum_{i=1}^n F_i P \hat{V}_i \Big|_e + \sum_{i=1}^n F_i P \hat{V}_i \Big|_s \quad [P] = \text{kPa} \quad [\hat{V}_i] = \text{m}^3 \text{ mol}_i^{-1} \quad (1.4)$$

Substituindo a equação 1.4 em 1.3, temos:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_i \left(E_i + P \hat{V}_i \right) \Big|_e - \sum_{i=1}^n F_i \left(E_i + P \hat{V}_i \right) \Big|_s \quad (1.5)$$

Termo de energia (E)

Mas, a energia total é a soma da energia interna, energia cinética e energia potencial, ou seja:

$$E_i = U_i + \frac{u_i^2}{2} + gz_i \quad (1.6)$$

Considerando:

- Baixas vazões de escoamento (energia cinética ≈ 0)
- Diferença de cotas desprezível (energia potencial ≈ 0)

Com isso, temos que a energia total é igual a energia interna:

$$E_i = U_i \quad (1.7)$$

Pela definição de entalpia (termodinâmica), temos que H é a soma da energia interna e da quantidade de energia quando um fluido ocupa um volume (V) em uma determinada pressão (P):

$$H_i = U_i + P\hat{V}_i \quad (1.8)$$

Substituindo a equação 1.7 em 1.8, temos que:

$$H_i = E_i + P\hat{V}_i \quad (1.9)$$

Substituindo a equação 1.9 em 1.5, chegamos finalmente na equação da energia para sistemas abertos:

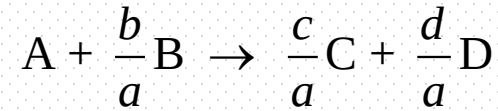
$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_i H_i|_e - \sum_{i=1}^n F_i H_i|_s \quad (1.10)$$

ou

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i H_i \quad (1.11)$$

Termo de entalpia (H)

Para uma aplicação genérica de um sistema aberto com uma reação do tipo:



Temos,

■ Na entrada:
$$\sum_{i=1}^n H_{i0} F_{i0} = H_{A0} F_{A0} + H_{B0} F_{B0} + H_{C0} F_{C0} + H_{D0} F_{D0} + H_{I0} F_{I0} \quad (1.12)$$

■ Na saída:
$$\sum_{i=1}^n H_i F_i = H_A F_A + H_B F_B + H_C F_C + H_D F_D + H_I F_I \quad (1.13)$$

Logo:
$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n H_{i0} F_{i0} - \sum_{i=1}^n H_i F_i = & H_{A0} F_{A0} + H_{B0} F_{B0} + H_{C0} F_{C0} + H_{D0} F_{D0} + H_{I0} F_{I0} - \\ & - H_A F_A - H_B F_B - H_C F_C - H_D F_D - H_I F_I \end{aligned} \quad (1.14)$$

Sabe-se da cinética química que:
$$F_i = F_{A0} (\theta_i + \alpha_i X) \quad (1.15)$$

Substituindo a equação 1.15 em 1.14, temos:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n H_{i0} F_{i0} - \sum_{i=1}^n H_i F_i = & H_{A0} F_{A0} + H_{B0} F_{B0} + H_{C0} F_{C0} + H_{D0} F_{D0} + H_{I0} F_{I0} - \\ & - H_A F_{A0} (1 - X) - H_B F_{A0} \left(\theta_B - \frac{b}{a} X \right) - H_C F_{A0} \left(\theta_C + \frac{c}{a} X \right) + \\ & - H_D F_{A0} \left(\theta_D + \frac{d}{a} X \right) - H_I F_{A0} \theta_I \end{aligned} \quad (1.16)$$

Rearranjando, obtém-se:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n H_{i0} F_{i0} - \sum_{i=1}^n H_i F_i = & F_{A0} \left[(H_{A0} - H_A) + \theta_B (H_{B0} - H_B) + \theta_C (H_{C0} - H_C) + \right. \\ & \left. + \theta_D (H_{D0} - H_D) + \theta_I (H_{I0} - H_I) \right] + \\ & - F_{A0} X \underbrace{\left(\frac{d}{a} H_D + \frac{c}{a} H_C - \frac{b}{a} H_B - H_A \right)}_{\Delta H_R} \end{aligned} \quad (1.17)$$

Ou seja,

$$\sum_{i=1}^n H_{i0} F_{i0} - \sum_{i=1}^n H_i F_i = F_{A0} \sum_{i=1}^n \theta_i (H_{i0} - H_i) - F_{A0} X \Delta H_R (T) \quad (1.18)$$

Substituindo a equação 1.18 na 1.11, chegamos finalmente à equação geral de reatores não isotérmicos.

$$\boxed{\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + F_{A0} \sum_{i=1}^n \theta_i (H_{i0} - H_i) - F_{A0} X \Delta H_R (T)} \quad (1.19)$$

Avaliando as entalpias da equação 1.19:

- Negligenciando a variação de entalpia com a mistura, para um sistema sem mudança de fase, temos que:

$$H_i = H_i^0(T_R) + \int_{T_R}^T C_P dT \quad (1.20)$$


 $C_{Pi} = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2$

- Com mudança de fase (líquido → vapor), temos que:

$$H_i = H_i^0(T_R) + \underbrace{\int_{T_R}^{T_b} C_{Pli} dT}_{\text{Calor sensível}} + \underbrace{\Delta H_{vi}(T_b)}_{\text{Calor latente de vaporização}} + \underbrace{\int_{T_b}^T C_{Pvi} dT}_{\text{Calor sensível}} \quad (1.21)$$

- Através da equação 1.20, fazendo $H_i - H_{i0}$ temos:

$$H_i - H_{i0} = \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT \quad (1.22)$$

Substituindo a equação 1.22 em 1.19, temos que:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} \sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT - F_{A0} X \Delta H_R(T) \quad (1.23)$$

Lembrando que:

$$\Delta H_R(T) = \frac{d}{a} H_D + \frac{c}{a} H_C - \frac{b}{a} H_B - H_A \quad (1.24)$$

Aplicando a equação 1.20 na equação 1.24, chega-se à:

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R^0(T_R) + \int_{T_R}^T \underbrace{\left(\frac{d}{a} C_{PD} + \frac{c}{a} C_{PC} - \frac{b}{a} C_{PB} - C_{PA} \right)}_{\Delta C_P} dT \quad (1.25)$$

Como calcular C_{pi} ?



$$\dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} \sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT - F_{A0} X \Delta H_R(T) = 0$$

Equação geral de reatores não-isotérmicos em estado estacionário

CASO 1: C_{pi} 's variáveis

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} \sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT - F_{A0} X (\Delta H_R(T)) \quad (1.27)$$

$$\sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R^0(T_R) + \int_{T_R}^T \Delta C_P dT$$

$$C_{Pi} = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

$$\int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT = \int_{T_{i0}}^T (\alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2) dT \quad (1.28)$$

$$\int_{T_R}^T \Delta C_P dT = \int_{T_R}^T (\underbrace{\Delta \alpha + \Delta \beta T + \Delta \gamma T^2}_{\text{red bracket}}) dT \quad (1.29)$$

$$\Delta \alpha = d/a \alpha_D + c/a \alpha_C - b/a \alpha_B - \alpha_A$$

$$\Delta \beta = d/a \beta_D + c/a \beta_C - b/a \beta_B - \beta_A$$

$$\Delta \gamma = d/a \gamma_D + c/a \gamma_C - b/a \gamma_B - \gamma_A$$

Integrando 1.28 e 1.29 e substituindo em 1.27:

$$\boxed{\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} \left[\sum \alpha_i \theta_i (T - T_{i0}) + \sum \frac{\beta_i \theta_i}{2} (T^2 - T_{i0}^2) + \sum \frac{\gamma_i \theta_i}{3} (T^3 - T_{i0}^3) \right] - F_{A0} X \left[\Delta H_R^0(T_R) + \Delta \alpha (T - T_R) + \Delta \beta \frac{(T^2 - T_R^2)}{2} + \Delta \gamma \frac{(T^3 - T_R^3)}{3} \right]} \quad (1.30)$$

CASO 2: C_{pi} 's constantes

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} \sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT - F_{A0} X [\Delta H_R(T)] \quad (1.31)$$

$$\sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT = \sum_{i=1}^n \theta_i \tilde{C}_{Pi} \int_{T_{i0}}^T dT$$

↓

$$\sum_{i=1}^n \theta_i \tilde{C}_{Pi} (T - T_{i0}) \quad (1.32)$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R^0(T_R) + \int_{T_R}^T \Delta C_P dT$$

↓

$$\Delta H_R^0(T_R) + \Delta \hat{C}_P \int_{T_R}^T dT$$

↓

$$\Delta H_R^0(T_R) + \Delta \hat{C}_P (T - T_R) \quad (1.33)$$

Lembrando:

$$\Delta \hat{C}_P = d/a C_{pD} + c/a C_{pC} - b/a C_{pB} - C_{pA}$$

Substituindo 1.32 e 1.33 em 1.31:

$$\boxed{\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} \sum_{i=1}^n \theta_i \tilde{C}_{Pi} (T - T_{i0}) - F_{A0} X [\Delta H_R^0(T_R) + \Delta \hat{C}_P (T - T_R)] = 0} \quad (1.34)$$

Exemplo:

- Entalpia padrão de reação (ΔH_R^0)

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R^0(T_R) + \int_{T_R}^T \Delta C_P dT$$

$$\Delta H_R^0 = d/a H_{RD}^0 + c/a H_{RC}^0 - b/a H_{RB}^0 - H_{RA}^0$$

TABLE 2-179 Enthalpies and Gibbs Energies of Formation, Entropies, and Net Enthalpies of Combustion of Inorganic and Organic Compounds at 298.15 K

Cmpd. no.	Name	Formula	CAS no.	Mol. wt.	Ideal gas enthalpy of formation, J/kmol $\times 1E-07$	Ideal gas Gibbs energy of formation, J/kmol $\times 1E-07$	Ideal gas entropy, J/(kmol $\cdot$ K) $\times 1E-05$	Standard net enthalpy of combustion, J/kmol $\times 1E-09$
1	Acetaldehyde	C ₂ H ₄ O	75-07-0	44.053	-16.64	-13.33	2.642	-1.1045
2	Acetamide	C ₂ H ₅ NO	60-35-5	59.067	-23.83	-15.96	2.722	-1.0741
3	Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7	60.052	-46.11	-40.3	2.825	-0.7866
4	Acetic anhydride	C ₄ H ₆ O ₃	108-24-7	102.089	-57.25	-47.34	3.899	-1.675
5	Acetone	C ₃ H ₆ O	67-64-1	58.079	-21.57	-15.13	2.954	-1.659
6	Acetonitrile	C ₂ H ₃ N	75-05-8	41.052	7.404	9.1868	2.4329	-1.19043
7	Acetylene	C ₂ H ₂	74-86-2	26.037	22.82	21.068	2.0081	-1.257
8	Acrolein	C ₃ H ₄ O	107-02-8	56.063	-8.18	-5.68	2.97	-1.5468
9	Acrylic acid	C ₃ H ₄ O ₂	79-10-7	72.063	-35.591	-30.6	3.15	-1.32717
10	Acrylonitrile	C ₃ H _{3.5} N	107-13-1	53.063	18.37	19.37	2.753	-1.69
11	Air	Mixture	132259-10-0	28.960	0	0	1.99	0
12	Ammonia	H ₃ N	7664-41-7	17.031	-4.5898	-1.64	1.9266	-0.31683
13	Anisole	C ₇ H ₈ O	100-66-3	108.138	-6.79	2.27	3.61	-3.6072
14	Argon	Ar	7440-37-1	39.948	0	0	1.54737	0
15	Benzamide	C ₇ H ₇ NO	55-21-0	121.137	-10.09	-0.211	3.641	-3.39877
16	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	78.112	8.288	12.96	2.693	-3.136
17	Benzenethiol	C ₆ H ₆ S	108-98-5	110.177	11.15	14.76	3.369	-3.4474
18	Benzoic acid	C ₇ H ₆ O ₂	65-85-0	122.121	-29.41	-21.42	3.69	-3.0951

Exemplo:

- C_{pi} 's variáveis

$$\int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT = \int_{T_{i0}}^T (C1_i + C2_i T + C3_i T^2 + C4 T^3 + C4 T^4) dT$$

$$\int_{T_R}^T \Delta C_P dT = \int_{T_R}^T (\Delta C1 + \Delta C2 T + \Delta C3 T^2 + \Delta C4 T^3 + \Delta C4 T^4) dT$$

TABLE 2-153 Heat Capacities of Inorganic and Organic Liquids [J/(kmol·K)]

$$C_{pL} = C1 + C2T + C3T^2 + C4T^3 + C4T^4$$

Cmpd. no.	Name	Formula	CAS no.	Mol. wt.	C1	C2	C3	C4	C5	T _{min} , K	C _p at T _{min} × 1E-05	T _{max} , K	C _p at T _{max} × 1E-05
1	Acetaldehyde	C ₂ H ₄ O	75-07-0	44.053	115,100	-433	1.425			150.15	0.8221	294.00	1.1097
2	Acetamide	C ₂ H ₅ NO	60-35-5	59.067	102,300	128.7				354.15	1.4788	571.00	1.7579
3	Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7	60.052	139,640	-320.8	0.8985			289.81	1.2213	391.05	1.5159
4	Acetic anhydride	C ₄ H ₆ O ₃	108-24-7	102.089	36,600	511				250.00	1.6435	350.00	2.1545
5	Acetone	C ₃ H ₆ O	67-64-1	58.079	135,600	-177	0.2837	0.000689		178.45	1.1696	329.44	1.3271
6	Acetonitrile	C ₂ H ₃ N	75-05-8	41.052	97,582	-122.2	0.34085			229.32	0.8748	354.75	0.9713
7	Acetylene	C ₂ H ₂	74-86-2	26.037	-122,020	3,082.7	-15.895	0.027732		192.40	0.8021	250.00	0.8853
8	Acrolein	C ₃ H ₄ O	107-02-8	56.063	103,090	-247.8	1.0343			253.00	1.0660	379.50	1.5801
9	Acrylic acid	C ₃ H ₄ O ₂	79-10-7	72.063	55,300	300				286.15	1.4114	375.00	1.6780
10	Acrylonitrile	C ₃ H ₃ N	107-13-1	53.063	109,900	-109.75	0.35441			189.63	1.0183	400.00	1.2271
11	Air	Mixture	132259-10-0	28.960	-214,460	9,185.1	-106.12	0.41616		75.00	0.5307	115.00	0.7132
12	Ammonia [use Eq. (2)]	H ₃ N	7664-41-7	17.031	61,289	80,925	799.4	-2,651		203.15	0.7575	401.15	4.1847
13	Anisole	C ₇ H ₈ O	100-66-3	108.138	150,940	93,455	0.23602			298.15	1.9978	484.20	2.5153
14	Argon	Ar	7440-37-1	39.948	134,390	-1,989.4	11.043			83.78	0.4523	135.00	0.6708
15	Benzamide	C ₇ H ₇ NO	55-21-0	121.137	161,440	260.66				403.00	2.6649	563.15	3.0823
16	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	78.112	129,440	-169.5	0.64781			278.68	1.3251	353.24	1.5040

- C_{pi} 's constantes

$$\sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT = \sum_{i=1}^n \theta_i \tilde{C}_{Pi} (T - T_{i0})$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R^0(T_R) + \Delta \hat{C}_P (T - T_R)$$

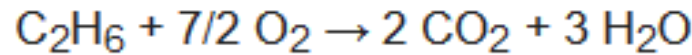
TABLE 2-154 Specific Heats of Organic Solids

Recalculated from *International Critical Tables*, vol. 5, pp. 101–105

Compound	Formula	Temperature, °C	sp ht, cal/(g·°C)	
Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	-200 to +25	0.330 + 0.00080 <i>t</i>	
Acetone	C ₃ H ₆ O	-210 to -80	0.540 + 0.0156 <i>t</i>	
Aminobenzoic acid (<i>o</i> -)	C ₇ H ₇ NO ₂	85 to mp	0.254 + 0.00136 <i>t</i>	
		(<i>m</i> -)	120 to mp	0.253 + 0.00122 <i>t</i>
		(<i>p</i> -)	128 to mp	0.287 + 0.00088 <i>t</i>
Aniline	C ₆ H ₇ N		0.741	
Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	50	0.308	
		100	0.350	
		150	0.382	
Anthraquinone	C ₁₄ H ₈ O ₂	0 to 270	0.258 + 0.00069 <i>t</i>	
Apiol	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	10	0.299	
Azobenzene	C ₁₂ H ₁₀ N ₂	28	0.330	
Benzene	C ₆ H ₆	-250	0.0399	
		-225	0.0908	
		-200	0.124	
		-150	0.170	
		-100	0.227	
		-50	0.299	
		0	0.375	

Exemplo 1 → Para Casa

- Calcule o $\Delta H_R(T)$ e $\sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT$ da reação de combustão do etano (20°C) com ar atmosférico (20°C). A temperatura do processo é de 1500°C.



Dados:

$$H^0_{\text{C}_2\text{H}_6}(298 \text{ K}) = -8,38 \cdot 10^7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$H^0_{\text{O}_2}(298 \text{ K}) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$H^0_{\text{CO}_2}(298 \text{ K}) = -39,35 \cdot 10^7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$H^0_{\text{H}_2\text{O}}(298 \text{ K}) = -24,18 \cdot 10^7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C_{\text{PC}_2\text{H}_6} = 44 + 89,72T + 918,8T^2 - 1,886T^3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{\text{PO}_2} = 175,4 - 6,15T + 113,9T^2 - 0,924T^3 + 0,0027T^4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{\text{PCO}_2} = -8,3 + 104,4T - 433,3T^2 + 0,6T^3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{\text{PH}_2\text{O}} = 276,4 - 2,09T + 8,12T^2 - 0,014T^3 + 9,37 \cdot 10^{-6}T^4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{\text{PN}_2} = 281,97 - 12,28T + 248T^2 - 2,22T^3 + 0,0075T^4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Termo do calor trocado (Q)

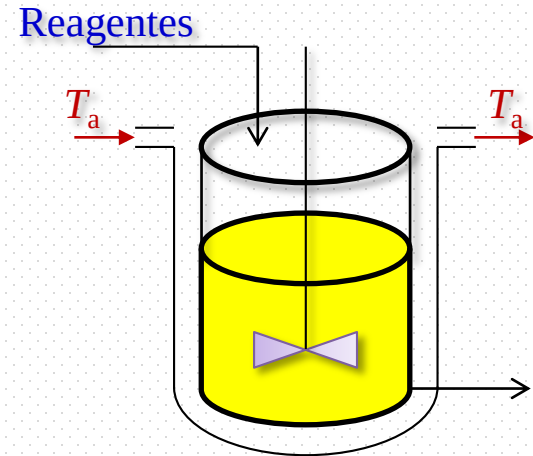
O fluxo de calor para o reator (Q) é dada pela expressão:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} \sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT - F_{A0} X \Delta H_R (T)$$



$$\dot{Q} = U_c A \Delta T = U_c A (T_a - T) \quad (1.35)$$

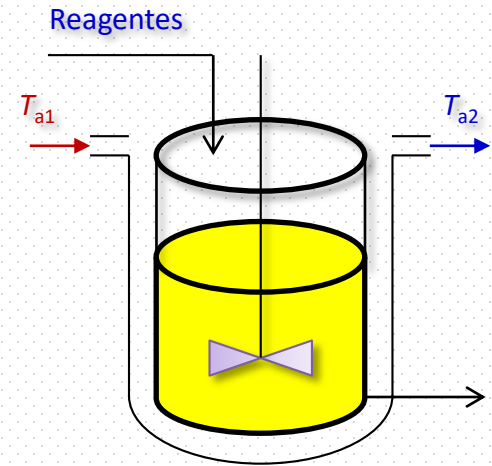
- U_c Coeficiente global de troca térmica (lbf ft⁻²)
 A Área disponível para troca térmica
 T_a Temperatura ambiente/camisa (K)
 T Temperatura da reação (K)



Para um reator de mistura em que o fluido que faz a troca térmica entra na camisa do reator a uma temperatura T_{a1} e sai na temperatura T_{a2} , o fluxo de calor fica:

$$\dot{Q} = U_c A \Delta T_{\ln} \quad (1.36)$$

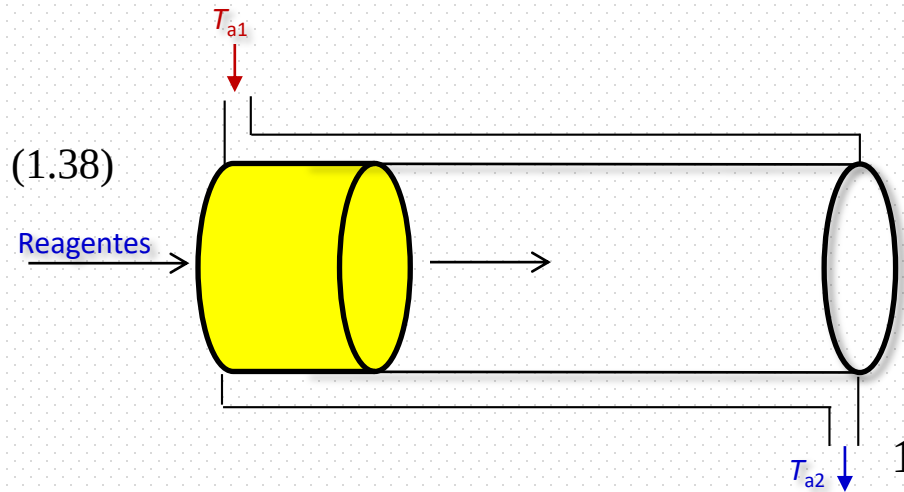
$$\Delta T_{\ln} = \frac{T_{a1} - T_{a2}}{\ln \left(\frac{T_{a1} - T}{T_{a2} - T} \right)} \quad (1.37)$$



Se o fluxo de calor varia ao longo do reator (PFR), precisa-se integrar o termo ao longo do comprimento:

$$\dot{Q} = \int^A U_c (T_a - T) dA = \int^V U_c a (T_a - T) dV \quad (1.38)$$

a é a área de troca térmica por unidade de volume do reator



Continuous Stirred-Tank Reactor (CSTR)

ADIABÁTICO

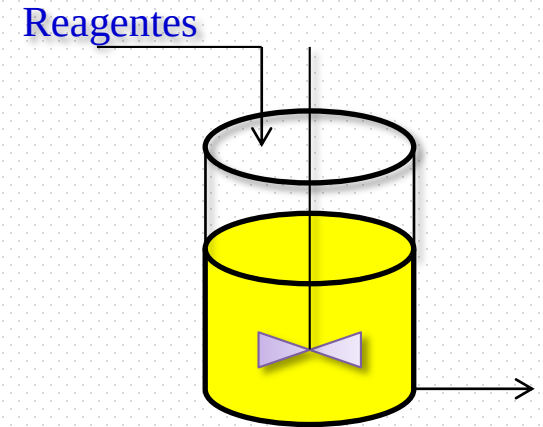
B.M.

$$F_A - F_{A0} - r_A V = 0$$

$$F_{A0}(1 - X) - F_{A0} - r_A V = 0$$

$$-F_{A0}X - r_A V = 0$$

$$V = \frac{F_{A0}X}{-r_A} \quad (1.39)$$



A equação da taxa é: $-r_A = kC_A = kC_{A0}(1 - X) = C_{A0}(1 - X)A_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (1.40)$

Substituindo na equação do balanço molar:

$$V = \frac{v_0 X}{A_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)(1 - X)} \quad (1.41)$$

onde:

vazão
volumétrica

$$v_0 = \frac{F_{A0}}{C_{A0}}$$

Continuous Stirred-Tank Reactor (CSTR)

ADIABÁTICO

B.E.

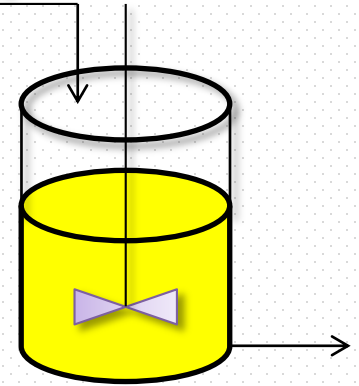
$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} \sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT - F_{A0} X \Delta H_R(T)$$

adiabática
sem trabalho de eixo

$$-F_{A0} \sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT - F_{A0} X \Delta H_R(T) = 0$$

$$\sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT = -X \Delta H_R(T)$$

Reagentes



(1.42)

Continuous Stirred-Tank Reactor (CSTR)

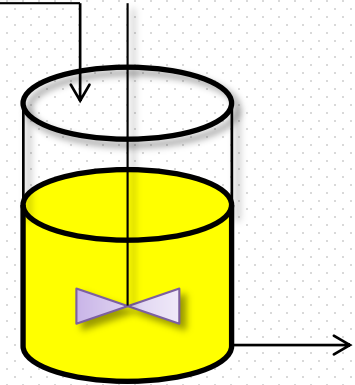
ADIABÁTICO

Resolver as equações simultaneamente

$$V = \frac{v_0 X}{A_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)(1-X)} \quad (1.43)$$

$$\sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT = -X \Delta H_R(T) \quad (1.44)$$

Reagentes



- **Caso 1:** Especifica-se a conversão (X) e as variáveis de entrada, C_{A0} e F_{i0} e pede-se o volume
 - ✓ Resolver o balanço de energia e encontrar T (Eq. 1.44)
 - ✓ Cálculo de k a partir da equação de Arrhenius
 - ✓ Cálculo de V (Eq. 1.43)

Continuous Stirred-Tank Reactor (CSTR)

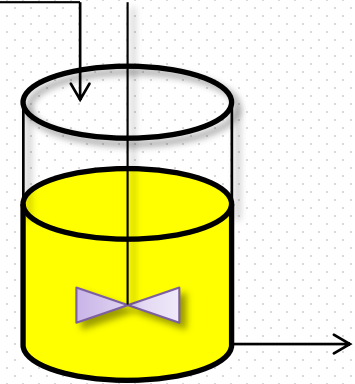
ADIABÁTICO

Resolver as equações simultaneamente

$$V = \frac{v_0 X}{A_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)(1-X)} \quad (1.43)$$

$$\sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT = -X \Delta H_R(T) \quad (1.44)$$

Reagentes



- **Caso 2:** Especifica-se V e as variáveis de entrada, C_{A0} , F_{i0} e pede-se a conversão e as composições de saída

✓ Isolar a conversão no balanço de energia (Eq. 1.44)

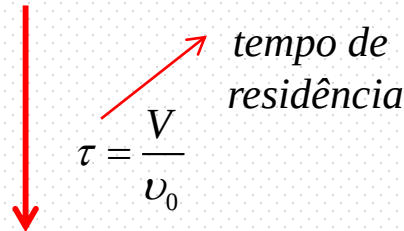
$$X_{BE} = \frac{\sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT}{-\Delta H_R(T)} \quad (1.45)$$

Continuous Stirred-Tank Reactor (CSTR)

ADIABÁTICO

- ✓ Para reações de primeira ordem, isolar a conversão no balanço de massa (Eq. 1.43)

$$\frac{V}{v_0} A_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) = \frac{X_{BM}}{(1 - X_{BM})}$$



$$X_{BM} = \frac{\tau k}{1 + \tau k} = \frac{\tau A_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)}{1 + \tau A_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)} \quad (1.46)$$

- ✓ Igualar-se a Eq. 1.46 à Eq. 1.45 e encontra-se T .
- ✓ Substitui-se T em alguma das duas equações (1.45 ou 1.46) e encontra-se X .

Continuous Stirred-Tank Reactor (CSTR)

COM TROCA TÉRMICA

B.M.

$$V = \frac{v_0 X_{BM}}{A_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) (1 - X_{BM})} \quad (1.47)$$

B.E.

sem trabalho de eixo

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} \sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT - F_{A0} X \Delta H_R(T)$$

$$\dot{Q} - F_{A0} \sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT - F_{A0} X \Delta H_R(T) = 0$$

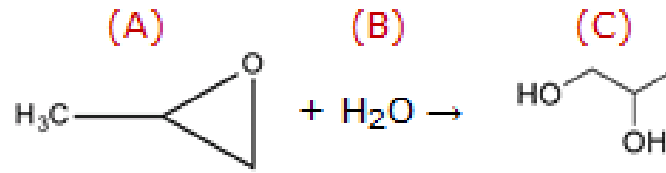
$$\frac{\dot{Q}}{F_{A0}} - \sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT = X \Delta H_R(T)$$

$$X_{BE} = \frac{\frac{U_c A (T_a - T)}{F_{A0}} - \sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT}{\Delta H_R(T)} \quad (1.48)$$

Exemplo 2

Deseja-se produzir propileno glicol a partir do óxido de propileno em um reator de mistura de 300 galões adiabático.

Dados:



$$H_A^0 (68^\circ\text{F}) = -66.600 \text{ Btu lbmol}^{-1}$$

$$C_{PA} = 35 \text{ Btu lbmol}^{-1} ^\circ\text{F}^{-1}$$

$$H_B^0 (68^\circ\text{F}) = -123.000 \text{ Btu lbmol}^{-1}$$

$$C_{PB} = 18 \text{ Btu lbmol}^{-1} ^\circ\text{F}^{-1}$$

$$H_C^0 (68^\circ\text{F}) = -226.000 \text{ Btu lbmol}^{-1}$$

$$C_{PC} = 46 \text{ Btu lbmol}^{-1} ^\circ\text{F}^{-1}$$

A alimentação consiste de duas correntes:

Corrente 1: 46,62 ft³ h⁻¹ de óxido de propileno (43,03 lbmol h⁻¹)
 46,62 ft³ h⁻¹ de metanol (71,87 lbmol h⁻¹)

} $C_{Pm} = 19,5 \text{ Btu lbmol}^{-1} ^\circ\text{F}^{-1}$

Corrente 2: Água com 0,1% em massa de H₂SO₄ 233,1 ft³ h⁻¹ (802,8 lbmol h⁻¹)

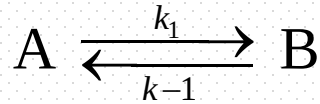
As correntes são misturadas antes de entrar no reator e a temperatura de entrada é de 75 °F. A reação é de 1ª ordem em relação ao óxido de propileno e ordem zero em relação à água.

$$k = 19,96 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{32400}{RT}\right) \text{ h}^{-1}$$

A temperatura máxima de operação do reator é 125 °F. **Pode-se operar o reator adiabaticamente? Qual será a conversão?**

Plug Flow Reactor (PFR) - Adiabático

Considere uma reação reversível de 1ª ordem em fase gasosa



$$r_A = k_1 C_A - k_{-1} C_B \quad \xrightarrow{K_e = \frac{k_1}{k_{-1}}} \quad r_A = k_1 C_A - \frac{k_1}{K_e} C_B \quad \xrightarrow{\quad} \quad r_A = \left[k_1 C_{A0} (1 - X) - \frac{k_1}{K_e} C_{A0} X \right] \quad (1.49)$$

Negligenciando a queda de pressão e admitindo que a espécie A entra pura no reator:

B.M. → Tia Zuy $V = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-r_A} \quad (1.50)$

Lembrando que: $k_1 = f(T)$
 $K_e = f(T)$

$$\boxed{V = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{k_1 C_{A0} \left[(1 - X) - \frac{X}{K_e} \right]}} \quad (1.51)$$



$$\sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT = -X \Delta H_R(T) \quad (1.52)$$

Procedimento MANUAL para solução simultânea das equações de B.M e B.E:

1) Fazer $X = 0$ (conversão na entrada do reator)

2) Calcular T usando a equação 1.52

3) Calcular k $k = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

ou

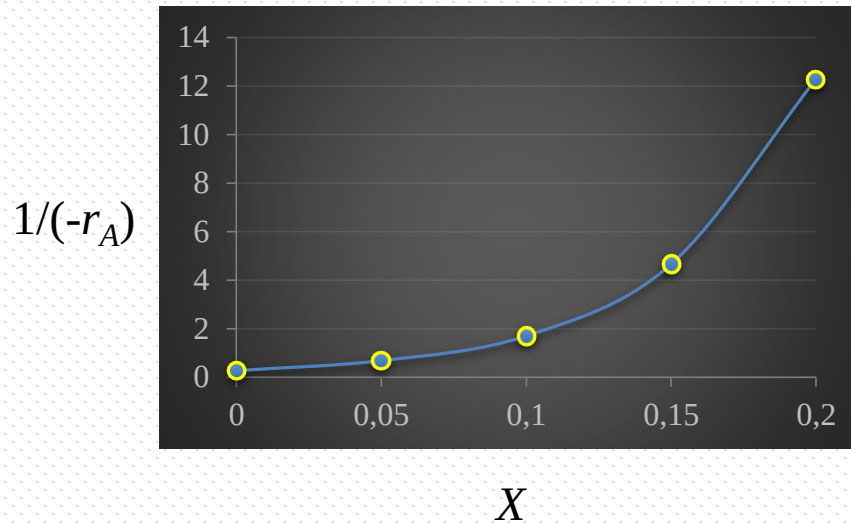
$$\frac{k}{k_1} = \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$$

4) Calcular K_e

$$\ln \frac{K_p(T)}{K_p(T_1)} = \left[\frac{\Delta H_R^0(T_R) - T_R \Delta \hat{C}_p}{R} \right] \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta \hat{C}_p}{R} \ln \left(\frac{T}{T_1} \right)$$

ou
$$\frac{K_e(T)}{K_e(T_1)} = \exp\left[\frac{\Delta H_R^0(T_R)}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

- 5) Calcular a taxa (Eq. 1.49)
- 6) Incrementar X e voltar ao passo 2
- 7) Construir uma tabela de $1/(-r_A)$ vs. X e integrar numericamente (1/3 Simpson)



$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{h}{3} [f(x_0) + 4f(x_1) + 2f(x_2) + \dots + 4f(x_{n-2}) + 2f(x_{n-1}) + f(x_n)]$$

$\downarrow$
 $h = \frac{b-a}{n}$

- 8) Encontrar V do reator

$$V = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-r_A}$$

Procedimento COMPUTACIONAL para solução simultânea das equações de B.M e B.E:

$$1) \quad V = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{k_1 C_{A0} \left[(1-X) - \frac{X}{K_e} \right]}$$

$$2) \quad k = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{ou} \quad \frac{k}{k_1} = \exp\left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$$

$$3) \quad \ln \frac{K_p(T)}{K_p(T_1)} = \left[\frac{\Delta H_R^0(T_R) - T_R \Delta \hat{C}_p}{R} \right] \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta \hat{C}_p}{R} \ln \left(\frac{T}{T_1} \right)$$

ou

$$\frac{K_e(T)}{K_e(T_1)} = \exp \left[\frac{\Delta H_R^0(T_R)}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

$$4) \quad \sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{pi} dT = -X \Delta H_R(T)$$

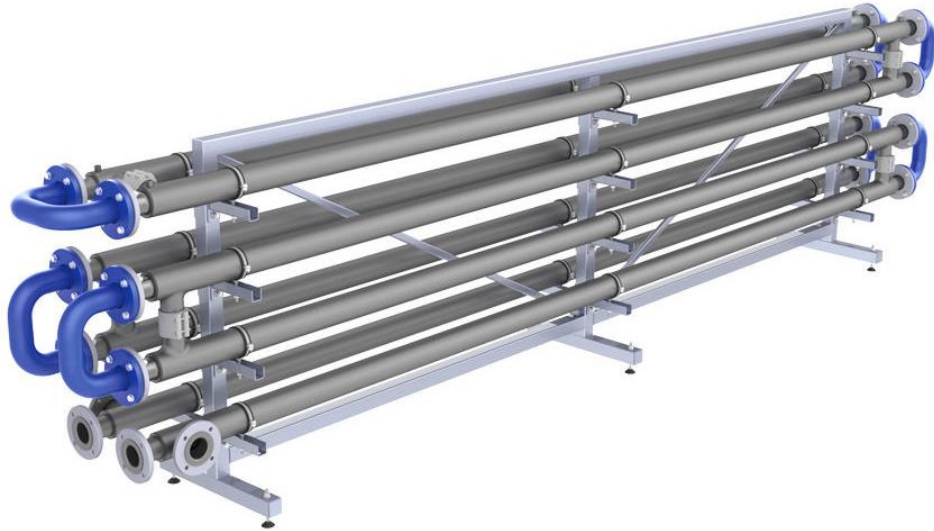
5) Entrar com os valores: $F_{Ai}, C_{A0}, T_0, A_0, E_a, R, \Delta H_R^0, C_{pi}, T_R$

6) Entrar com as condições de contorno: $X = 0, V = 0, X = X_f, V = V_f$

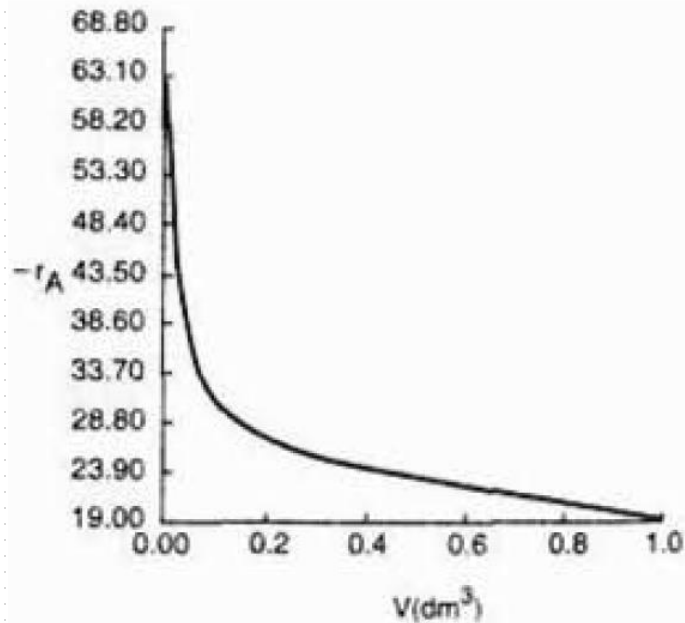
Plug Flow Reactor (PFR) – troca térmica

Reator tubular com troca térmica

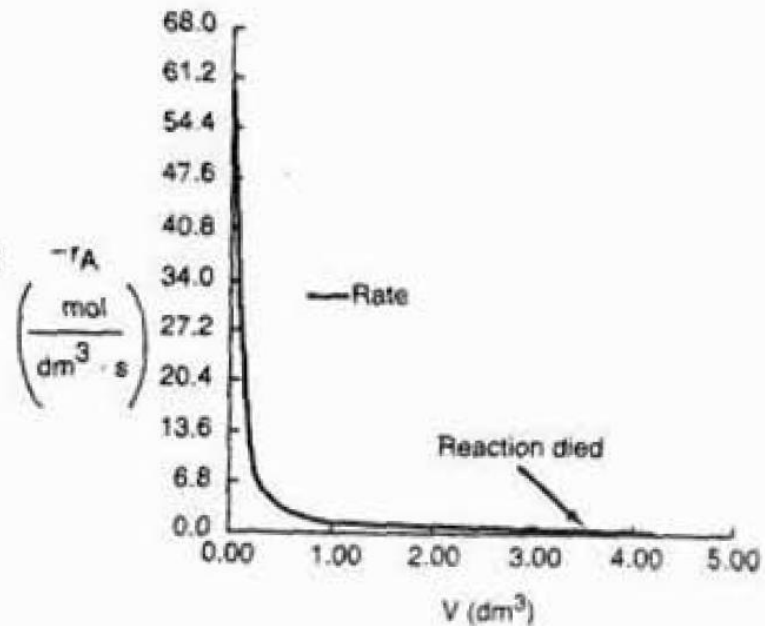
Exemplo: Casco e tubo



Com troca térmica



Sem troca térmica



Plug Flow Reactor (PFR) – troca térmica

B.M.

$$-r_A = F_{A0} \frac{dX}{dV} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{dX}{dV} = \frac{-r_A}{F_{A0}}} \quad (1.53)$$

■ Hipóteses:

- ✓ Não existem gradientes radiais de concentração e temperatura
- ✓ A taxa de calor através da parede do reator é dada por:

$$\dot{Q} = \int_V U_c a (T_a - T) dV \quad (1.54)$$

Área de troca térmica por unidade de volume do reator

Desprezando o trabalho de eixo (Ws), a equação da energia fica:

$$\int_V U_c a (T_a - T) dV - F_{A0} \int_{T_0}^T \sum_{i=1}^n \theta_i C_{Pi} dT - F_{A0} X \underbrace{\left[\Delta H_R^0(T_R) + \int_{T_R}^T \Delta C_P dT \right]}_{\Delta H_R(T)} = 0 \quad (1.55)$$

Plug Flow Reactor (PFR) – troca térmica

Diferenciando a equação anterior em relação ao volume:

$$U_c a (T_a - T) - F_{A0} \left(\sum_{i=1}^n \theta_i C_{Pi} + X \Delta C_P \right) \frac{dT}{dV} - F_{A0} \Delta H_R (T) \frac{dX}{dV} = 0 \quad (1.56)$$

Substituindo a eq. do balanço molar na eq. do balanço de energia:

$$U_c a (T_a - T) - F_{A0} \left(\sum_{i=1}^n \theta_i C_{Pi} + X \Delta C_P \right) \frac{dT}{dV} - r_A (-\Delta H_R (T)) = 0 \quad (1.57)$$

ou

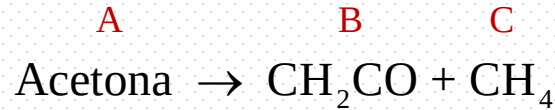
$$\boxed{\frac{dT}{dV} = \frac{U_c a (T_a - T) - r_A (-\Delta H_R (T))}{F_{A0} \left(\sum_{i=1}^n \theta_i C_{Pi} + X \Delta C_P \right)}} \quad (1.58)$$

As equações 1.58 e 1.53 devem ser resolvidas simultaneamente.

Exemplo 3



Craqueamento de acetona.



A reação é de 1ª ordem em relação à acetona.

$$\ln k = 34,34 - \frac{34222}{T} \quad [T] = K \quad [k] = s^{-1}$$

Deseja-se alimentar 8000 kg h⁻¹ de acetona pura a 1035 K e 1,6 atm em um reator tubular adiabático. Pede-se o volume do reator para 20% de conversão negligenciando-se a queda de pressão.

Dados:

$$MM_{\text{Acetona}} = 58 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\Delta H_R^0 (298 \text{ K}) = 80,77 \text{ kJ mol}^{-1}$$

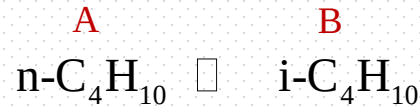
$$C_{PA} = 26,63 + 0,183T \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{PB} = 20,04 + 0,0945T \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{PC} = 13,39 + 0,077T \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Exemplo 4

N-butano, C_4H_{10} , é isomerizado para isobutano em um reator PFR. A reação é realizada em um reator adiabático, em fase líquida, sobre altas pressões com $k(360K)=31,1 \text{ h}^{-1}$ e $K_e(330K)=3,03$. Calcule o volume do reator para processar 100.000 gal/dia (163 kmol/h) de uma mistura de 90%_m de n-butano e 10%_m i-pentano. A alimentação entra a 330K e a conversão deve ser de 70%.



Informações adicionais:

$$\Delta H_R^0 (298 \text{ K}) = -6900 \text{ J mol}^{-1}$$

$$C_{PA} = 141 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{PB} = 141 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p^{i\text{-pentano}} = 161 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$E_a = 65,7 \text{ kJ/mol}$$

$$C_{a0} = 9,3 \text{ mol/L}$$

Reatores batelada, semi-batelada e de mistura em início de operação

Lembrando a equação para sistema abertos:

$$\left(\frac{dE}{dt} \right)_{SISTEMA} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i H_i \quad (1.59)$$

A energia total do sistema reacional é dada por:

$$E_{SISTEMA} = \sum_{i=1}^n N_i E_i \quad (1.60)$$

Mas,

$$E_i = U_i + \frac{u_i^2}{2} + gz_i \quad (1.61)$$

Desprezando as energias cinéticas e potenciais, temos

$$E_{SISTEMA} = \sum_{i=1}^n N_i U_i \quad (1.62)$$

Sabemos que:

$$H_i = U_i + P\hat{V}_i \longrightarrow E_{SISTEMA} = \sum_{i=1}^n N_i (H_i - P\hat{V}_i) \quad (1.63)$$

Reatores batelada, semi-batelada e de mistura em início de operação

Diferenciando em relação ao tempo:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^n N_i (H_i - P\hat{V}_i) = \sum_{i=1}^n N_i \frac{dH_i}{dt} + H_i \frac{dN_i}{dt} - \frac{d}{dt} \left(P \sum_{i=1}^n N_i \hat{V}_i \right) \quad (1.64)$$

Substituindo a equação 1.64 em 1.59, temos

$$\sum_{i=1}^n N_i \frac{dH_i}{dt} + H_i \frac{dN_i}{dt} - \frac{d}{dt} \left(P \sum_{i=1}^n \overbrace{N_i \hat{V}_i}^V \right) = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i H_i \quad (1.65)$$

Se o sistema é uniforme e não há variações de pressão e volume:

$$\sum_{i=1}^n N_i \frac{dH_i}{dt} + H_i \frac{dN_i}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i H_i \quad (1.66)$$

Lembrando que:

$$H_i = H_i^0(T_R) + \int_{T_R}^T C_p dT \quad (1.67)$$

Então:

$$\frac{dH_i}{dt} = C_{pi} \frac{dT}{dt} \quad (1.68)$$

Substituindo a Eq. 1.68 em 1.66

Reatores batelada, semi-batelada e de mistura em início de operação

Temos,

$$\sum_{i=1}^n N_i C_{Pi} \frac{dT}{dt} + H_i \boxed{\frac{dN_i}{dt}} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i H_i \quad (1.69)$$

Definir através do B.M. para a espécie i

B.M. para espécie i em um reator de mistura:

$$\frac{dN_i}{dt} = -\nu_i r_A V + F_{i0} - F_i \quad (1.70)$$

Substituindo Eq. 1.70 em 1.69, temos:

$$\sum_{i=1}^n N_i C_{Pi} \frac{dT}{dt} + H_i \left(\overset{\text{coef. estequiométrico}}{-\nu_i r_A V} + F_{i0} - F_i \right) = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i H_i$$



$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_{i0} (H_i - H_{i0}) + (-\Delta H_R)(-r_A V)}{\sum_{i=1}^n N_i C_{Pi}} \quad (1.71)$$

Reatores batelada, semi-batelada e de mistura em início de operação

Como,

$$H_i = H_i^0 + \int_{T_R}^{T_i} C_{pi} dt \quad \text{e} \quad H_{i0} = H_{i0}^0 + \int_{T_R}^{T_{i0}} C_{pi} dt$$

$$H_i - H_{i0} = \int_{T_{i0}}^{T_i} C_{pi} dt \quad (1.72)$$

A Eq. 1.71 fica desta forma:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_{i0} \int_{T_{i0}}^{T_i} C_{pi} dt + (-\Delta H_R)(-r_A V)}{\sum_{i=1}^n N_i C_{Pi}} \quad (1.72)$$

Equação geral de reatores não-isotérmicos transientes

- Caso especial: Operação em fase líquida, na qual ΔC_p é pequeno e pode ser desprezado, pode-se fazer a seguinte aproximação:

$$\sum N_i C_{Pi} \cong \sum N_{i0} C_{Pi} = N_{A0} \sum \theta_i C_{Pi} = N_{A0} C_{PS} \quad (1.73)$$

Capacidade calorífica da solução

Portanto,

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} C_{Ps} (T - T_{i0}) + (-\Delta H_R)(-r_A V)}{N_{A0} C_{PS}} \quad (1.74)$$

Reator batelada

Aplicando a Eq. 1.72 com $F_{A0} = 0$:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_R)(-r_A V)}{\sum_{i=1}^n N_i C_{Pi}} \quad (1.75)$$

Em termos de conversão:

$$N_i = N_{A0} (\theta_i + \nu_i X) \quad (1.76)$$

Logo,

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_R)(-r_A V)}{N_{A0} \left(\sum_{i=1}^n \theta_i C_{Pi} + \Delta C_P X \right)} \quad (1.77)$$

Validade da Eq. 1.77:

- Sistemas uniformes sem variações de pressão e volume
- Capacidades caloríficas constantes
- Se a reação é em fase líquida, pode-se fazer $\sum \theta_i C_{Pi} = C_{PS}$ (1.78)

Reator batelada

ADIABÁTICO

Para reações em fase líquida, se o trabalho de eixo puder ser desprezado, a Eq. 1.77 com a equação 1.78 podem ser escrita como:

$$N_{A0} (C_{PS} + \Delta C_P X) \frac{dT}{dt} = (-\Delta H_R) (-r_A V) \quad (1.79)$$

Do balanço molar para a espécie A:

$$\frac{dN_A}{dt} = N_{A0} \frac{dX}{dt} - X \frac{dN_{A0}}{dt} = N_{A0} \frac{dX}{dt} = -r_A V \quad (1.80)$$

Substituindo a Eq. 1.80 na Eq. 1.79, temos

$$\cancel{N_{A0}} (C_{PS} + \Delta C_P X) \cancel{\frac{dT}{dt}} = (-\Delta H_R) \cancel{N_{A0}} \cancel{\frac{dX}{dt}} \quad (1.80)$$



$$(C_{PS} + \Delta C_P X) dT = (-\Delta H_R) dX \quad (1.80)$$



$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{-\Delta H_R(T)} = \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{C_{PS} + \Delta C_P X}$$

Reator batelada

ADIABÁTICO

Integrando:

$$\ln \left[\frac{\Delta H_R(T_1)}{\Delta H_R(T_2)} \right] = \ln \left[\frac{C_{PS} + \Delta C_P X_2}{C_{PS} + \Delta C_P X_1} \right] \Rightarrow \frac{\Delta H_R(T_1)}{\Delta H_R(T_2)} = \frac{C_{PS} + \Delta C_P X_2}{C_{PS} + \Delta C_P X_1}$$

$$X_2 = \frac{C_{PS}}{\Delta C_P} \left[\frac{\Delta H_R(T_1) - \Delta H_R(T_2)}{\Delta H_R(T_2)} \right] + X_1 \left[\frac{\Delta H_R(T_1)}{\Delta H_R(T_2)} \right] \quad (1.81)$$

Lembrando que:

$$\Delta H_R(T_1) = \Delta H_R^0(T_R) + \Delta C_P (T_1 - T_R)$$

$$\Delta H_R(T_2) = \Delta H_R^0(T_R) + \Delta C_P (T_2 - T_R)$$

então

$$\Delta H_R(T_1) - \Delta H_R(T_2) = \Delta C_P (T_1 - T_2) \quad (1.82)$$

Substituindo 1.82 em 1.81, temos

$$X_2 = \frac{C_{PS}}{\cancel{\Delta C_P}} \left[\frac{\cancel{\Delta C_P} (T_1 - T_2)}{\Delta H_R(T_2)} \right] + X_1 \left[\frac{\Delta H_R(T_1)}{\Delta H_R(T_2)} \right] \quad (1.83)$$

Reator batelada

ADIABÁTICO

$$X_2 = \frac{C_{PS} (T_2 - T_1) - X_1 \Delta H_R (T_1)}{-\Delta H_R (T_2)}$$

Voltando ao C_{pi} :

$$X_2 = \frac{\sum_{i=1}^n \theta_i C_{Pi} (T_2 - T_1) - X_1 \Delta H_R (T_1)}{-\Delta H_R (T_2)} \quad (1.84)$$

Se $T_1 (X_1 = 0) = T_0$ então: $X = \frac{\sum \theta_i \tilde{C}_{Pi} (T - T_0)}{-\Delta H_R}$ (1.85)

$T_2 (X_2 = X) = T$

Isolando T:

$$T = T_0 + \frac{[-\Delta H_R (T_0)] X}{\sum \theta_i \tilde{C}_{Pi} + X \Delta \hat{C}_P} \quad (1.86)$$

Equação de projeto de reator batelada adiabático

Pelo B.M. reator batelada

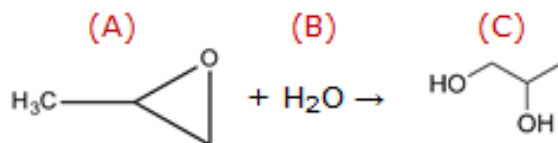
$$N_{A0} \frac{dX}{dt} = -r_A V \quad (1.87)$$

Equação do B.M. para reator batelada

Resolver as Eq. 1.86 e 1.87 simultaneamente

Exemplo 5

Deseja-se produzir propileno glicol a partir do óxido de propileno em um reator batelada adiabático de 10 galões. O reator é alimentado inicialmente com 43,04 lbmol de óxido de propileno, 71,87 lbmol de metanol e 802,8 lbmol de água.



A mistura reacional contém 0,1% em peso de H₂SO₄, que funciona como catalisador, e a temperatura inicial é de 535 R. A taxa de reação é de primeira ordem em relação ao óxido de propileno. A constante da taxa é dada por:

$$k = 4,71 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{32400}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

Calcule o tempo necessário para atingir 51,5% de conversão e a temperatura do sistema neste tempo.

Dados:

$$H_A^0 (68^\circ\text{F}) = -66.600 \text{ Btu lbmol}^{-1}$$

$$H_B^0 (68^\circ\text{F}) = -123.000 \text{ Btu lbmol}^{-1}$$

$$H_C^0 (68^\circ\text{F}) = -226.000 \text{ Btu lbmol}^{-1}$$

$$C_{PA} = 35 \text{ Btu lbmol}^{-1} ^\circ\text{F}^{-1}$$

$$C_{PB} = 18 \text{ Btu lbmol}^{-1} ^\circ\text{F}^{-1}$$

$$C_{PC} = 46 \text{ Btu lbmol}^{-1} ^\circ\text{F}^{-1}$$

$$C_{Pm} = 19,5 \text{ Btu lbmol}^{-1} ^\circ\text{F}^{-1}$$

Conversão de equilíbrio (X_e)

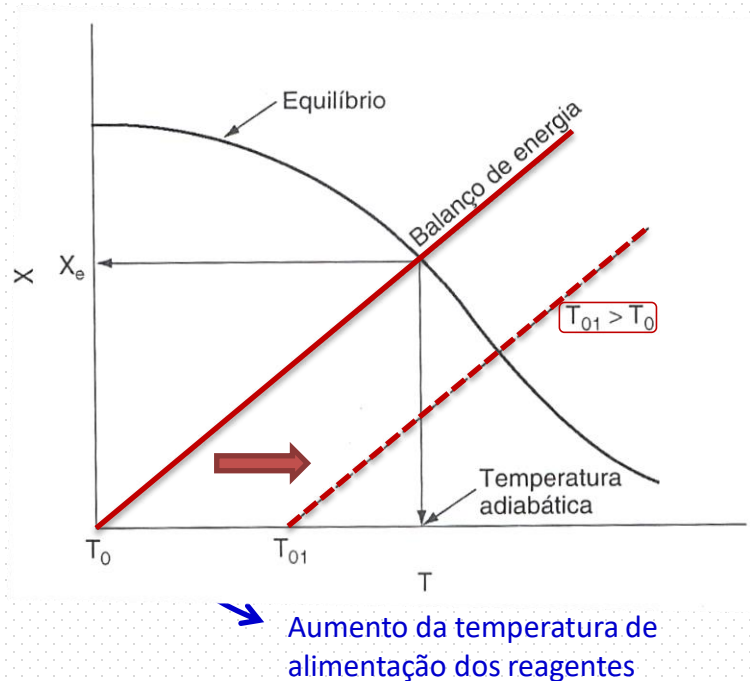
Definição: É a máxima conversão que pode ser alcançada em reações reversíveis.

Reações exotérmicas: X_e diminui com o aumento de T

Reações endotérmicas: X_e aumenta com o aumento de T

Reações exotérmicas

A figura abaixo mostra um gráfico típico de X_e versus T para reações exotérmicas.



Para determinar a conversão máxima que pode ser alcançada em uma reação exotérmica conduzida adiabaticamente, deve-se **encontrar a interseção de X_e com X_{BE}** .

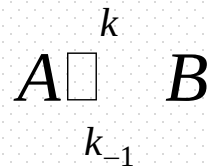
Conversão de equilíbrio (X_e)

Conversão pelo balanço de energia para reatores de mistura adiabáticos

$$X_{BE} = \frac{\sum_{i=1}^n \theta_i \tilde{C}_{Pi} (T - T_{i0})}{-\Delta H_R^0(T)} \quad (1.87)$$

Balanço de energia para reatores de mistura adiabáticos

Considere a seguinte reação química reversível elementar:



A equação da taxa é: $-r_A = k_1 C_A - k_{-1} C_B \quad (1.88)$

No equilíbrio $-r_A = 0$:

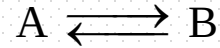
$$k_1 C_A = k_{-1} C_B \rightarrow k_1 C_{A0} (1 - X_e) = k_{-1} C_{A0} X_e \xrightarrow{K_e = \frac{k_1}{k_{-1}}} \boxed{X_e = \frac{K_e}{1 + K_e}} \quad (1.89)$$

$f(T)$

resolver Eq. 1.87 e 1.89 simultaneamente

Exemplo 6

Para a reação elementar em fase líquida catalisada por sólido



- (i) Construa um gráfico da conversão de equilíbrio em função da temperatura
- (ii) Determine a temperatura e a conversão de equilíbrio adiabáticas se A puro é alimentado ao reator na temperatura de 300 K.

Dados:

$$H_A^0(298\text{ K}) = -40.000\text{ cal mol}^{-1}$$

$$C_{PA} = 50\text{ cal mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

$$K_e(298\text{ K}) = 100.000$$

$$H_B^0(298\text{ K}) = -60.000\text{ cal mol}^{-1}$$

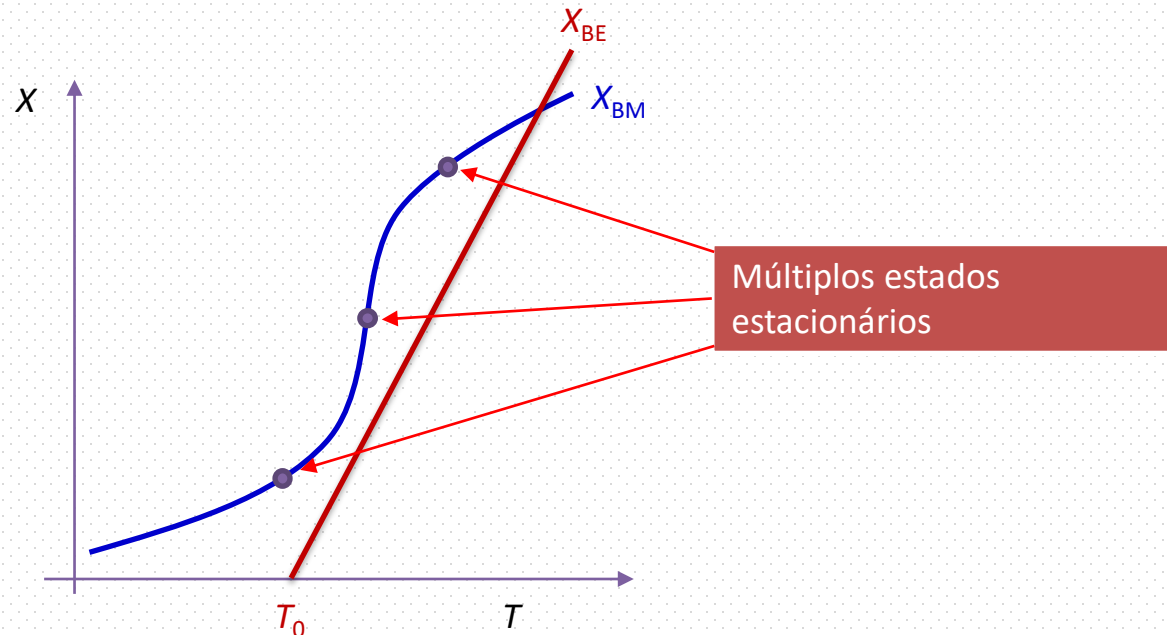
$$C_{PB} = 70\text{ cal mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

Múltiplos Estados Estacionários

- Considere um reator de mistura em que ocorre uma reação de 1ª ordem. Para encontrar a conversão faz-se um gráfico de x vs. T e observa-se a interseção do BM com BE.

$$X_{BM} = \frac{\tau k}{1 + \tau k}$$

$$X_{BE} = \frac{\sum_{i=1}^n \theta_i \tilde{C}_{Pi} (T - T_{i0})}{-\Delta H_R^0(T)}$$

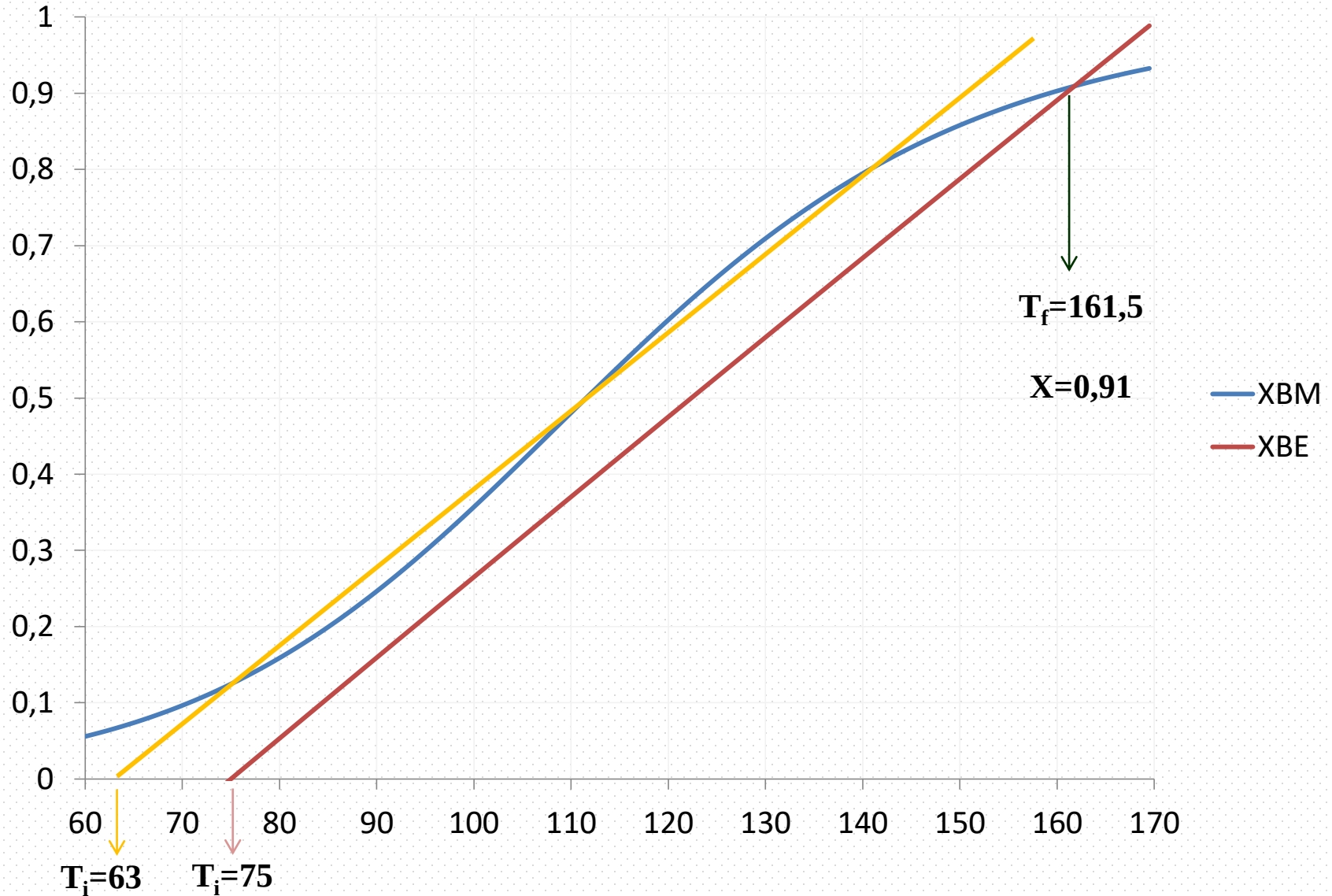


E se a curva do BE fosse assim?

Múltiplos Estados Estacionários

Exemplo 2

lembra?



Múltiplos Estados Estacionários

- Para um processo com troca térmica:

$$X_{BM} = \frac{\tau k}{1 + \tau k}$$

$$X_{BE} = \frac{\frac{U_c A (T_a - T)}{F_{A0}} - \sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT}{\Delta H_R(T)}$$

$$X_{BM} = X_{BE}$$

$$\frac{\tau k}{1 + \tau k} = \frac{\frac{U_c A (T_a - T)}{F_{A0}} - \sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT}{\Delta H_R(T)}$$

$$\Delta H_R(T) \frac{\tau k}{1 + \tau k} = \frac{U_c A (T_a - T)}{F_{A0}} - \sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT$$

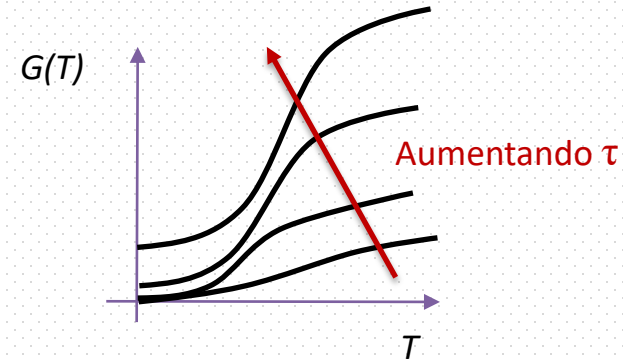
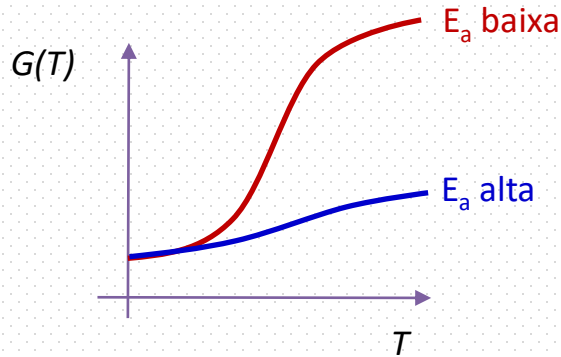
Múltiplos Estados Estacionários

$$\underbrace{\Delta H_R(T) \frac{\tau k}{1 + \tau k}}_{\text{geração de calor}} = \underbrace{\frac{U_c A (T_a - T)}{F_{A0}} - \sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT}_{\text{remoção de calor}}$$

geração de calor
(pela reação)
 $G(T)$

remoção de calor
(pelo escoamento e troca térmica)
 $R(T)$

■ $G(T)$



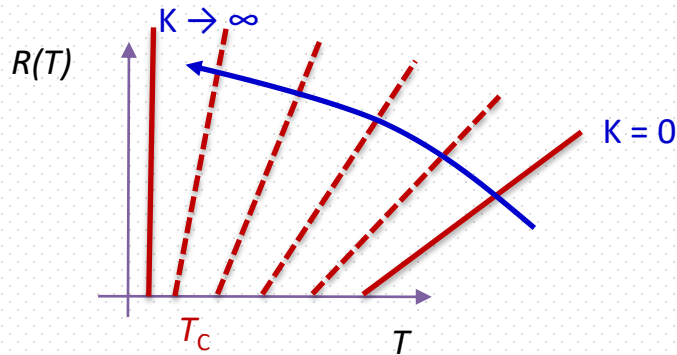
Múltiplos Estados Estacionários

$$\underbrace{\Delta H_R(T) \frac{\tau k}{1 + \tau k}}_{\text{geração de calor (pela reação) } G(T)} = \underbrace{\frac{U_c A (T_a - T)}{F_{A0}} - \sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{Pi} dT}_{\text{remoção de calor (pelo escoamento e troca térmica) } R(T)}$$

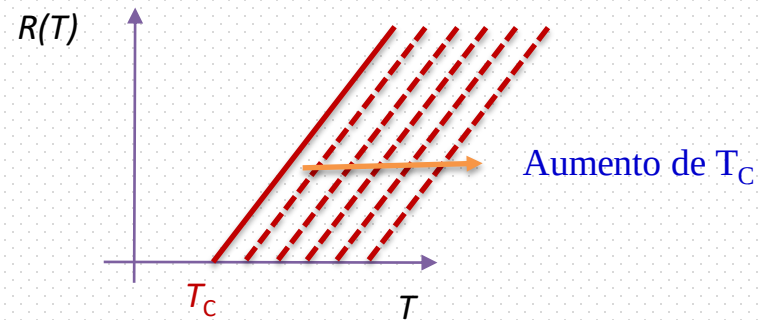
geração de calor
(pela reação)
 $G(T)$

remoção de calor
(pelo escoamento e troca térmica)
 $R(T)$

■ $R(T)$



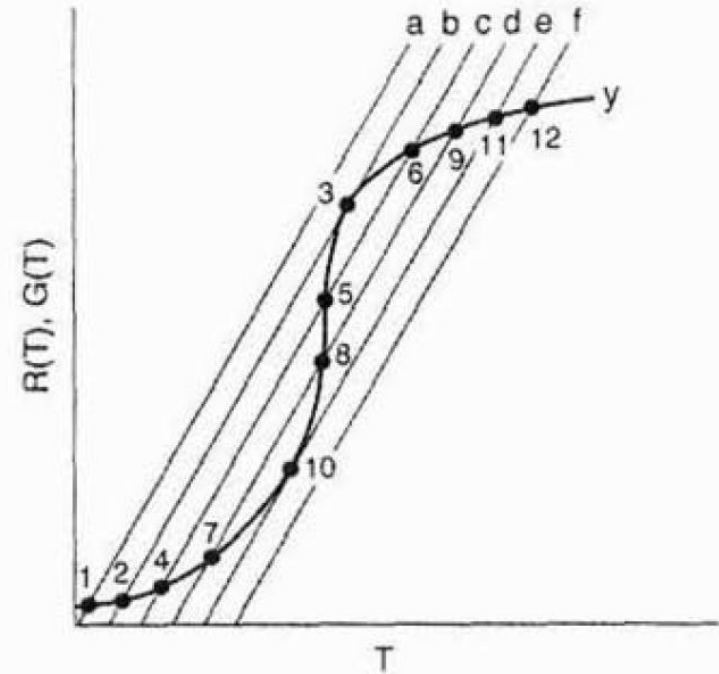
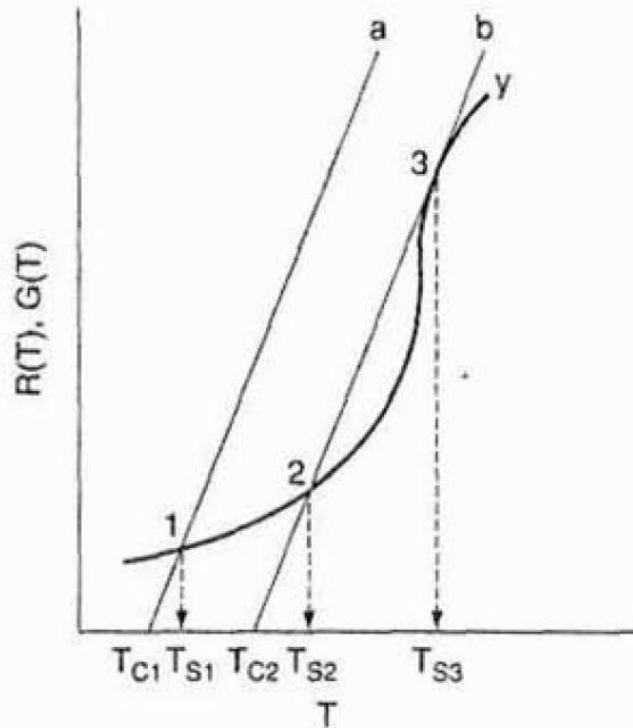
$$K = \frac{UA}{C_{P0} F_{A0}}$$



$$T_C = \frac{(T_0 + K T_a)}{(1 + K)}$$

Múltiplos Estados Estacionários

- A interseção das curvas $R(T)$ e $G(T)$ nos dá a temperatura de operação do CSTR



- **Comportamento:** alimentação com temperatura $T_{C1} \rightarrow$ Temperatura do EE: T_{S1}
- Aumentando a temperatura de alimentação de T_{C1} p/ T_{C2} , a curva a se desloca para a direita (curva b) e a temperatura do EE passa a ser T_{S2} ou T_{S3}

Reações Múltiplas

Reações múltiplas em reatores de mistura

O balanço de energia em **termos de conversão** para uma única reação ocorrendo em um CSTR é dado pela Eq. (1.90):

$$\dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} \int_{T_0}^T \sum_{j=1}^n \theta_j C_{Pj} dT - F_{A0} X \left[\Delta H_R^0(T_R) + \int_{T_R}^T \Delta C_P dT \right] = 0 \quad (1.90)$$

O balanço molar é dado por:

$$V = \frac{F_{A0} X}{-r_A} \quad \Rightarrow \quad F_{A0} X = V(-r_A) \quad (1.91)$$

Substituindo o balanço molar no balanço de energia:

$$\dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} \int_{T_0}^T \sum_{j=1}^n \theta_j C_{Pj} dT - \left[\Delta H_R^0(T_R) + \int_{T_R}^T \Delta C_P dT \right] V(-r_A) = 0 \quad (1.92)$$

Reações Múltiplas

Para q reações múltiplas independentes e n espécies:

$$\dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} \int_{T_0}^T \sum_{j=1}^n \theta_j C_{Pj} dT - V \sum_{i=1}^q (-r_{ij}) \Delta H_{Rij}(T) = 0 \quad (1.93)$$

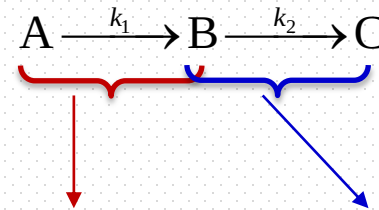
r_{ij} = taxa de consumo da espécie limitante j na reação i

ΔH_{Rij} = variação de entalpia da reação i por mol da espécie limitante j reagida

Desprezando $\dot{W}_s$, assumindo C_p 's constantes e substituindo $Q = UA(T_a - T)$:

$$UA(T_a - T) - F_{A0} \sum_{j=1}^n \theta_j C_{Pj} (T - T_0) - V \sum_{i=1}^q (-r_{ij}) \Delta H_{Rij}(T) = 0 \quad (1.94)$$

Exemplo: Balanço de energia para a reação em série $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$



$$UA(T_a - T) - F_{A0} [C_{PA} + \theta_B C_{PB} + \theta_C C_{PC}] (T - T_0) - V \left[(-r_{1A}) (\Delta H_{R1A}) + (-r_{2B}) (\Delta H_{R2B}) \right] = 0$$

Reações Múltiplas

Reações múltiplas em reator tubular

O balanço de energia em **termos de conversão** para uma única reação ocorrendo em um PFR é dado pela Eq. (1.95):

$$\frac{dT}{dV} = \frac{U_c a (T_a - T) - r_A (-\Delta H_R(T))}{F_{A0} \left(\sum_{j=1}^n \theta_j C_{Pj} + X \Delta C_P \right)} \quad (1.95)$$

Em termos de vazão molar (FOGLER, pág. 418):

$$\frac{dT}{dV} = \frac{U_c a (T_a - T) - r_A (-\Delta H_R(T))}{\sum_{j=1}^n F_j C_{Pj}} \quad (1.96)$$

Reações Múltiplas

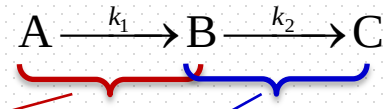
Para q reações múltiplas independentes e n espécies:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{U_c a (T_a - T) + \sum_{i=1}^q (-r_{ij}) (-\Delta H_{Rij}(T))}{\sum_{j=1}^n F_j C_{Pj}} \quad (1.97)$$

r_{ij} = taxa de consumo da espécie limitante j na reação i

ΔH_{Rij} = variação de entalpia da reação i por mol da espécie limitante j reagida

- **Exemplo:** Balanço de energia para a reação em série $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{U_c a (T_a - T) + [(-r_{1A})(-\Delta H_{R1A}) + (-r_{2B})(-\Delta H_{R2B})]}{F_A C_{PA} + F_B C_{PB} + F_C C_{PC}}$$


Lista de Exercícios I

www.irineupetri.com