

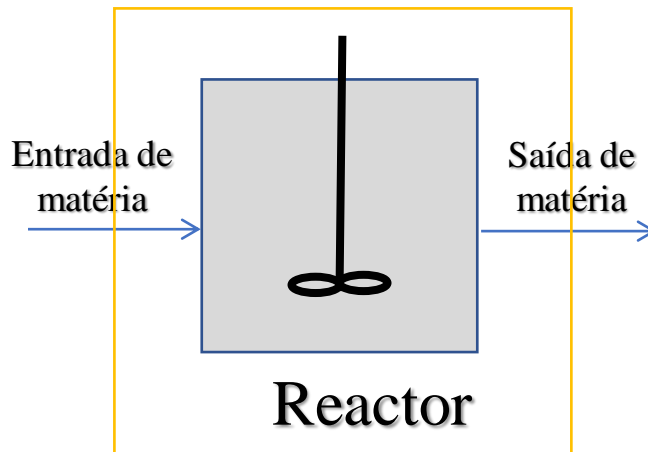
Introdução à Engenharia Química e Bioquímica

Aula 10
MIEQB
ano lectivo de 2020/2021

Balanços materiais a processos com reacção

- Estequiometria de uma reacção
- Reagente limitante e reagente em excesso; percentagem de excesso
- Conversão de uma reacção
- Rendimento e selectividade de uma reacção

Sistema **reactivo**,
Estado estacionário



$$\left[(Entrada) + (Produção) \right] - \left[(Saída) + (Consumo) \right] = 0$$

IN

OUT

Número de equações independentes:

Número de equações = Número de substâncias presentes

Por causa da estequiometria da reacção

Reacção Química – a estequiometria da reacção impõe restrições nas quantidades relativas de reagentes e produtos nas correntes de entrada e saída.

Estequiometria: Teoria das proporções em que as espécies químicas se combinam umas com as outras.

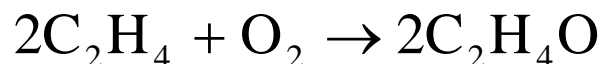
Equação estequiométrica: Balanço do número relativo de moléculas ou moles de reagentes e produtos que participam na reacção.

Coeficientes estequiométricos: Números que precedem as fórmulas de cada espécie.

Exemplo...

4.1

A oxidação de etileno para produzir óxido de etileno dá-se segundo a reacção

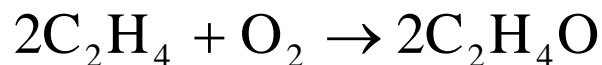


A alimentação ao reactor contém 100 kg de etileno ($M = 28$) e 100 kg de oxigénio ($M = 32$).

- a) Qual o reagente limitante?
 - b) Qual a percentagem de reagente em excesso?
 - c) Se a reacção for completa quanto restará do reagente em excesso e qual será a quantidade de produto formada?
 - d) Se a reacção for de 30% qual a quantidade de reagentes e de produtos no final da reacção?
 - e) Qual é a conversão da reacção quando no final restam 60 kg de oxigénio?
-

4.1

A oxidação de etileno para produzir óxido de etileno dá-se segundo a reacção



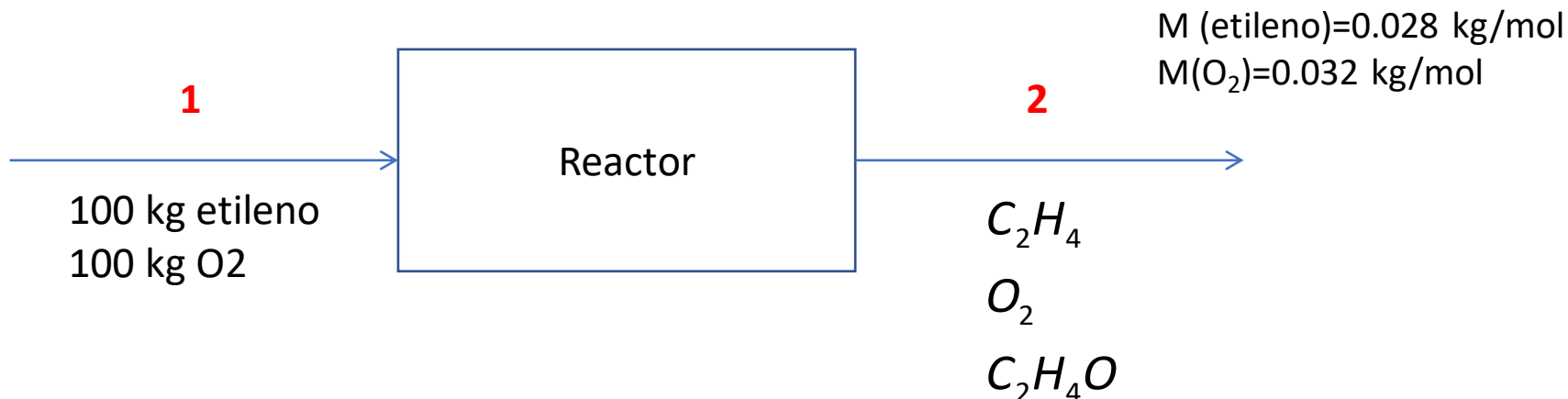
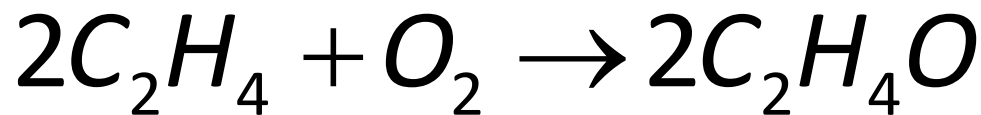
A alimentação ao reactor contém 100 kg de etileno ($M = 28$) e 100 kg de oxigénio ($M = 32$).

- a) Qual o reagente limitante?
- b) Qual a percentagem de reagente em excesso?
- c) Se a reacção for completa quanto restará do reagente em excesso e qual será a quantidade de produto formada?
- d) Se a reacção for de 30% qual a quantidade de reagentes e de produtos no final da reacção?
- e) Qual é a conversão da reacção quando no final restam 60 kg de oxigénio?

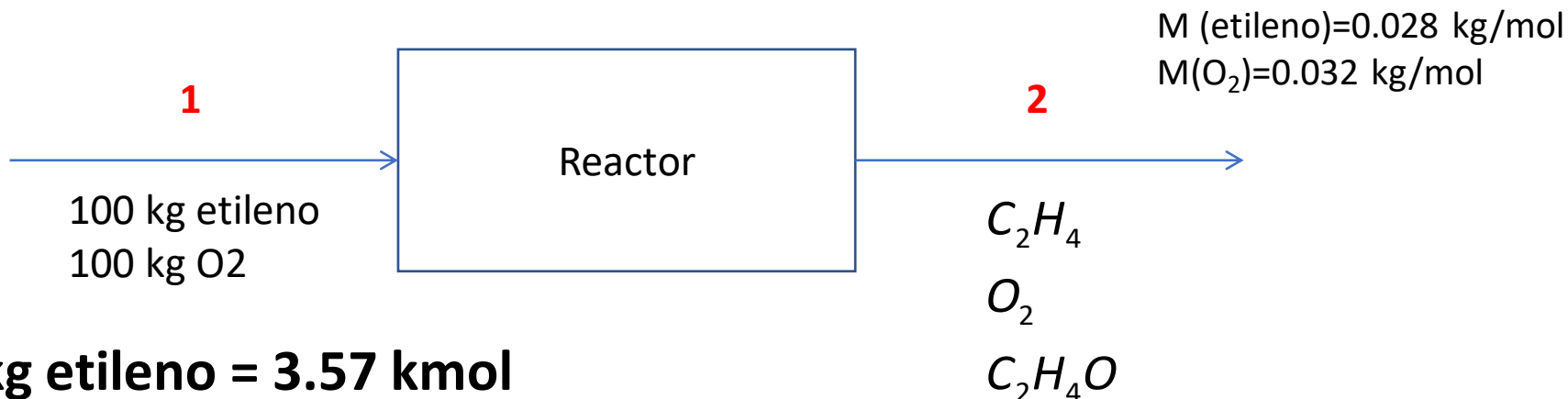
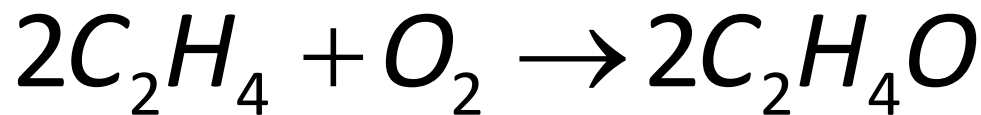
Reagente limitante e Reagente em excesso

quando os reagentes não estão em proporção estequiométrica, o reagente que se consome totalmente (caso a conversão seja total) é o reagente limitante; os restantes reagentes são reagentes em excesso.

4.1. a) Qual o reagente limitante?



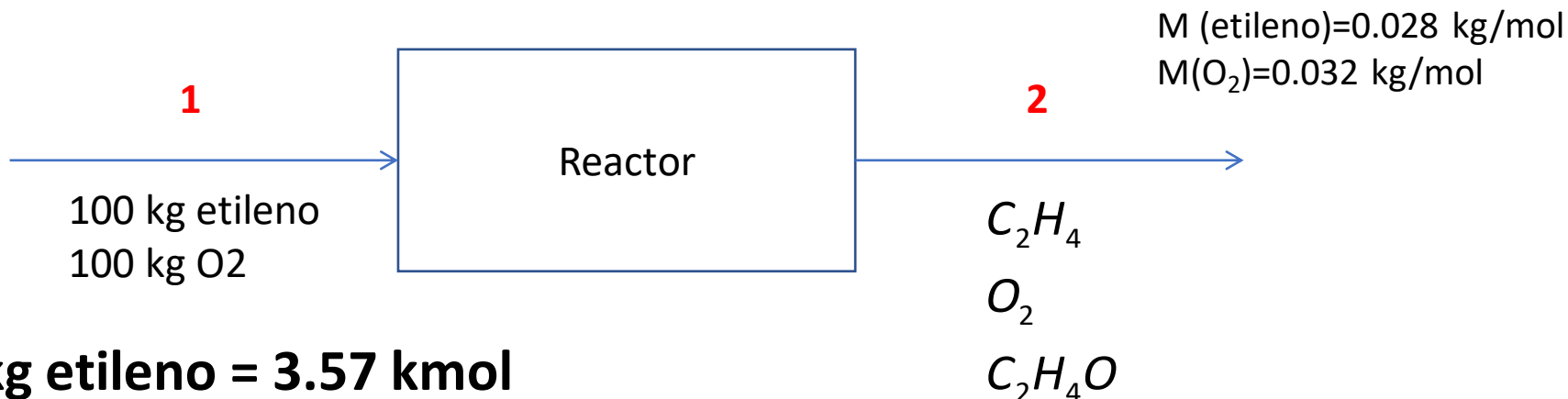
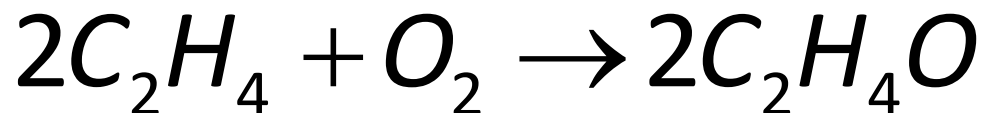
4.1. a) Qual o reagente limitante?



100 kg etileno = 3.57 kmol

100 kg (O₂) = 3.125 kmol

4.1. a) Qual o reagente limitante?



100 kg etileno = 3.57 kmol

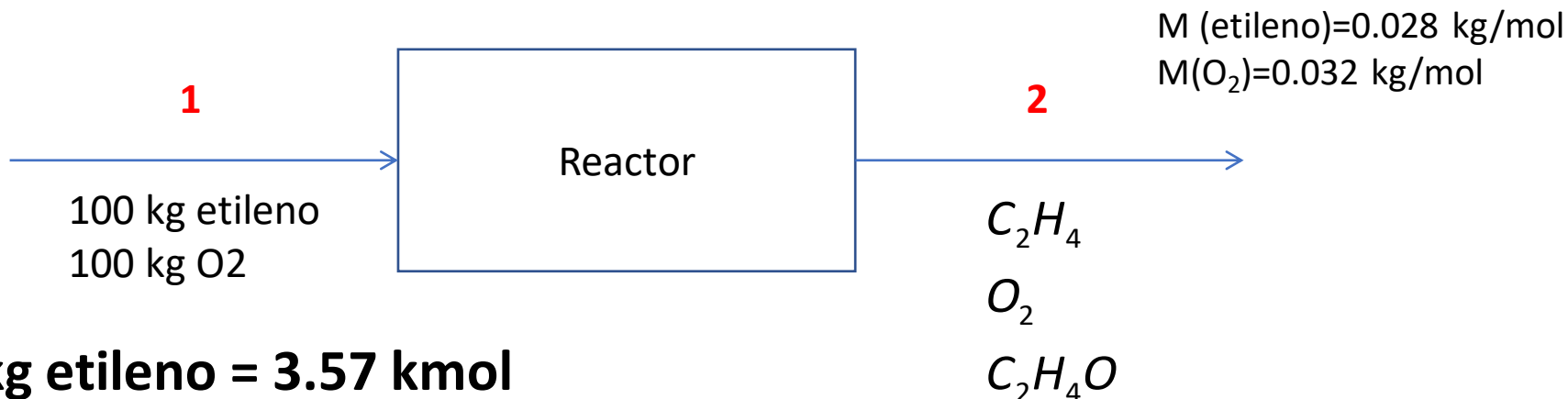
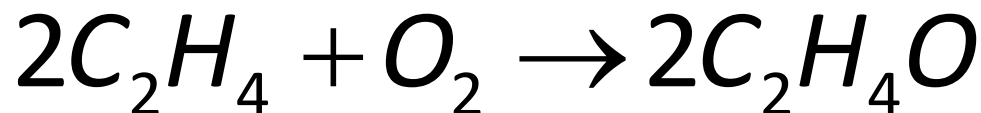
100 kg (O₂) = 3.125 kmol



Mas só temos 3.57 kmol C_2H_4 !

Logo C_2H_4 é o reagente limitante

4.1. a) Qual o reagente limitante?



100 kg etileno = 3.57 kmol

100 kg (O₂) = 3.125 kmol



Reagente limitante é o Etileno

Reagente em excesso é o Oxigénio

Percentagem de excesso: define-se sempre em moles assumindo uma conversão total do reagente limitante, de acordo com a seguinte expressão:

$$\%Excesso = \left(\frac{N - N_s}{N_s} \right) \times 100$$

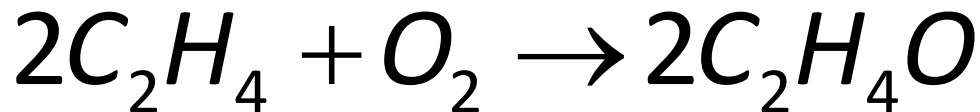
Onde:

N - designa o número de moles do reagente em excesso inicialmente presentes

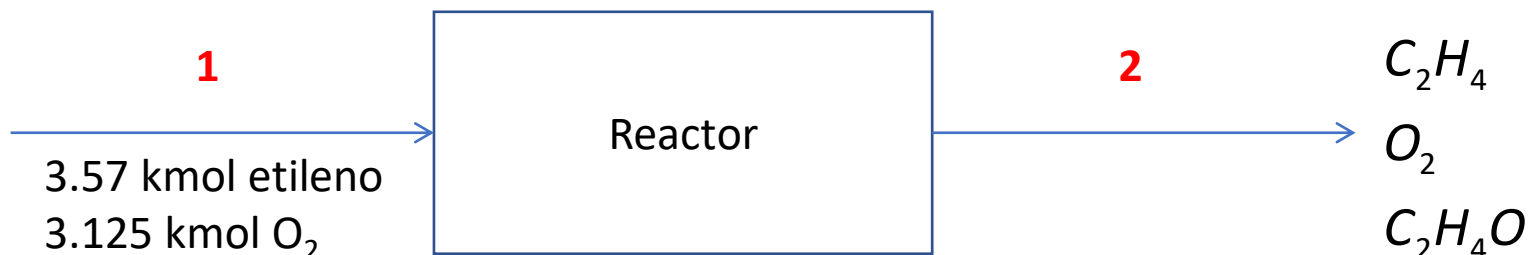
N_s - designa o número de moles do reagente em excesso estequiometricamente necessário para converter todo o reagente limitante.

☞ a percentagem de excesso pode ser **superior a 100%**!

4.1. b) Qual a percentagem de reagente em excesso?



$$\% \text{ Excesso} = \left(\frac{N - N_s}{N_s} \right) * 100$$



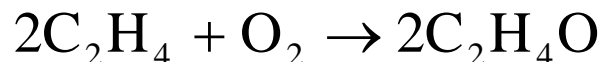
Moles do reagente em
excesso inicialmente
presentes

Moles do reagente em excesso
estequiometricamente necessários para
converter todo o reagente limitante.

$$\% \text{ Excesso de } O_2 = \frac{3.125 - \left(\frac{1}{2} \right) \times 3.57}{\left(\frac{1}{2} \right) \times 3.57} \times 100 = 75.1\%$$

4.1

A oxidação de etileno para produzir óxido de etileno dá-se segundo a reacção



A alimentação ao reactor contém 100 kg de etileno ($M = 28$) e 100 kg de oxigénio ($M = 32$).

- a) Qual o reagente limitante?
 - b) Qual a percentagem de reagente em excesso?
 - c) Se a reacção for completa quanto restará do reagente em excesso e qual será a quantidade de produto formada?
 - d) Se a reacção for de 30% qual a quantidade de reagentes e de produtos no final da reacção?
 - e) Qual é a conversão da reacção quando no final restam 60 kg de oxigénio?
-

Conversão: define-se sempre em relação ao reagente limitante, de acordo com a seguinte expressão:

$$\% \text{ Conversão} = \left(\frac{N_0 - N_f}{N_0} \right) \times 100 = \frac{N_c}{N_0} \times 100$$

Onde:

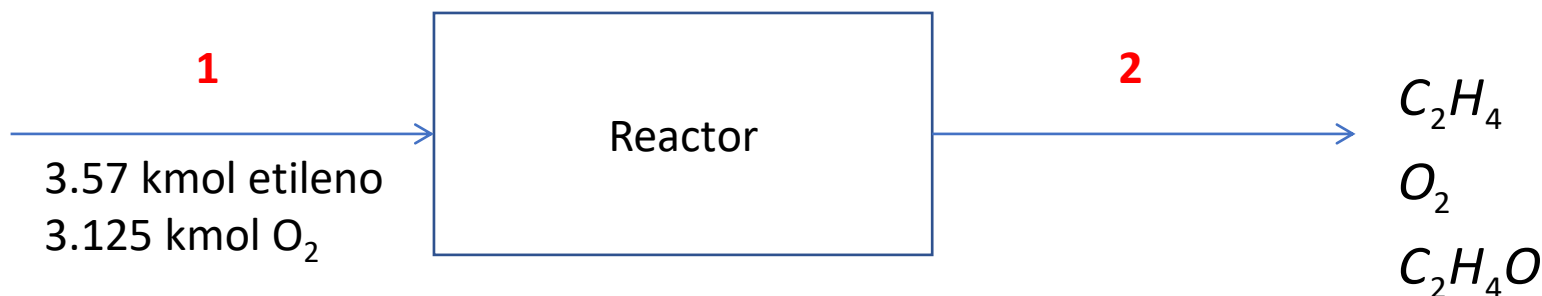
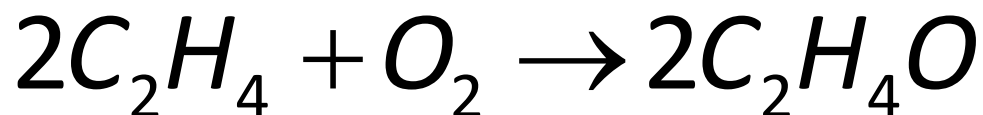
N_0 - designa o número de moles do reagente limitante inicialmente presentes

N_f - designa o número de moles final do reagente limitante

N_c – designa o número de moles do reagente limitante convertidas

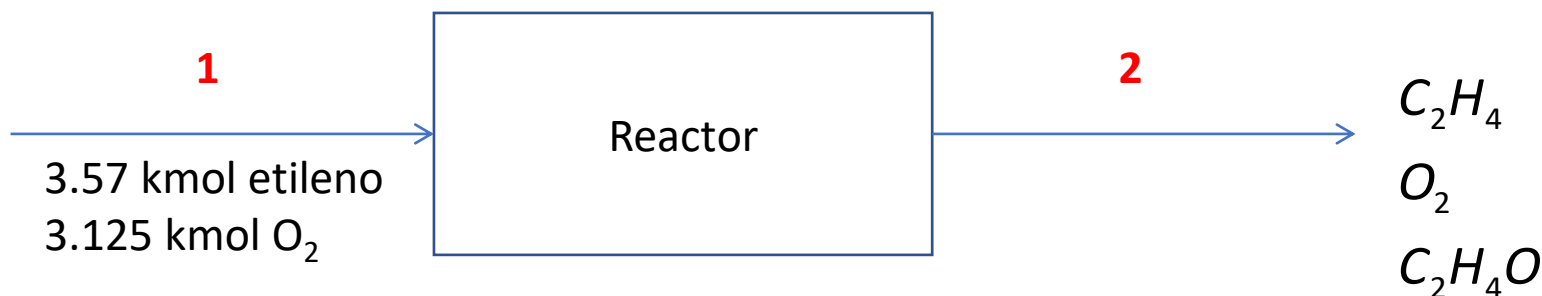
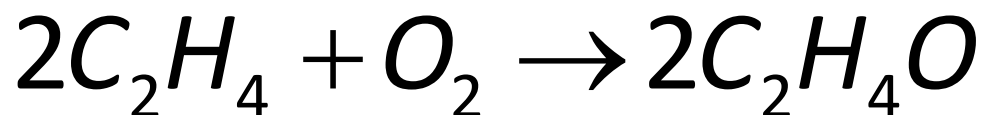
☞ a percentagem de conversão varia entre **0-100%**

4.1. c) Se a reacção for completa quanto restará do reagente em excesso e qual será a quantidade de produto formada?



Se X=100% (conversão da reacção for completa)

4.1. c) Se a reacção for completa quanto restará do reagente em excesso e qual será a quantidade de produto formada?



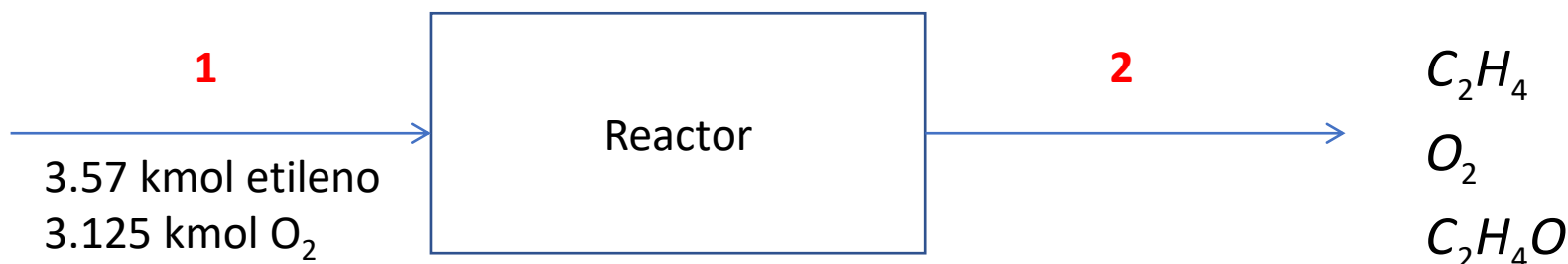
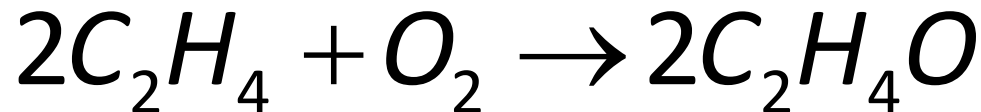
Se X=100% (conversão da reacção for completa)

Formam-se: 3.57 kmol C_2H_4O (1: 1)

$$nO_2 \text{ final} = 3.125 - \left(\frac{1}{2}\right) \times 3.57 = 1.34 \text{ kmol}$$

(Final = inicial – reagiu)

4.1. d) Se a reacção for de 30% qual a quantidade de reagentes e de produtos no final da reacção?



Se X=30%

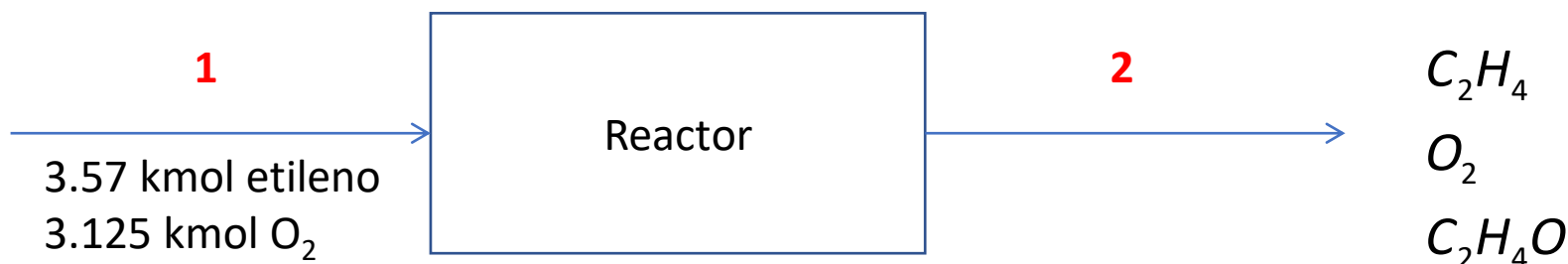
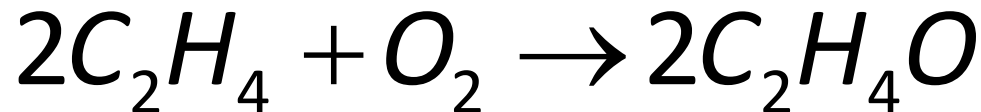
Em relação ao reagente limitante Etileno

$$\% conv = \frac{3.57 - x}{3.57} = 0.3$$

$$x = 2.50 \text{ kmol } C_2H_4 \text{ finais}$$

$$\begin{aligned} \text{Ou seja reagem (convertem-se)} &= \\ &= 3.57 - 2.50 = 1.07 \text{ kmol } C_2H_4 \end{aligned}$$

4.1. d) Se a reacção for de 30% qual a quantidade de reagentes e de produtos no final da reacção?



Se $X=30\%$

Em relação ao reagente limitante Etileno

$$\% \text{ conv} = \frac{3.57 - x}{3.57} = 0.3$$

$$x = 2.50 \text{ kmol } C_2H_4 \text{ finais}$$

Em relação ao reagente em excesso O_2

$$nO_2 \text{ final} = 3.125 - \left(\frac{1}{2}\right) \times 1.07$$

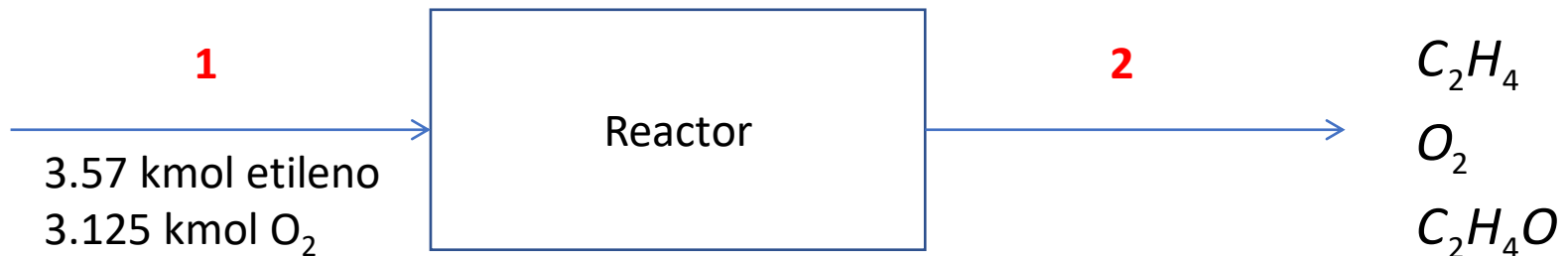
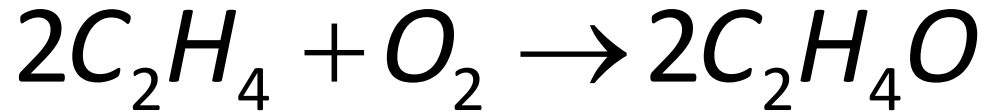
$$= 2.59 \text{ kmol}$$

Ou seja reagem (convertem-se)=
 $= 3.57 - 2.50 = 1.07 \text{ kmol } C_2H_4$



Logo formam-se
 $1.07 \text{ kmol } C_2H_4O$

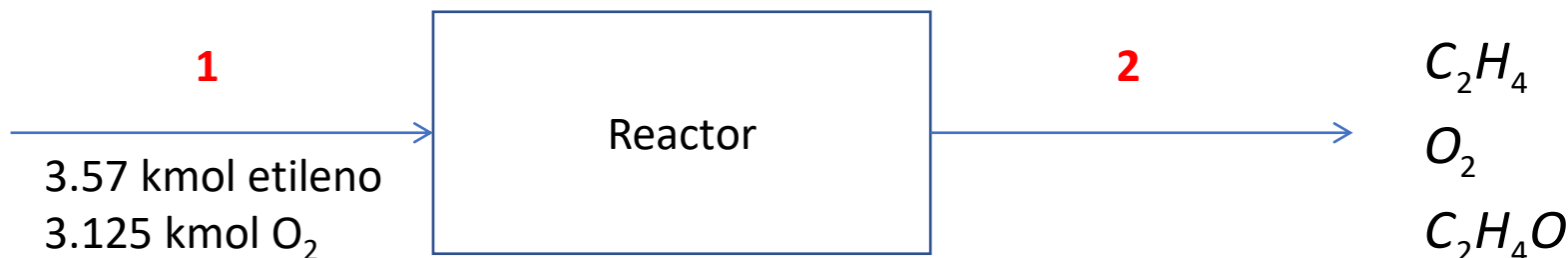
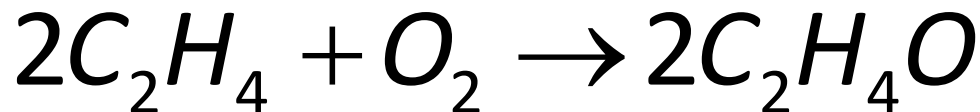
4.1. e) Qual é a conversão da reacção quando no final restam 60 kg de oxigénio?



$$60 \text{ kg } O_2 = 1.875 \text{ kmol}$$

Se restam 1.875 kmol O_2 quer dizer que reagiram $3.125 - 1.875 = 1.25 \text{ kmol}$

4.1. e) Qual é a conversão da reacção quando no final restam 60 kg de oxigénio?



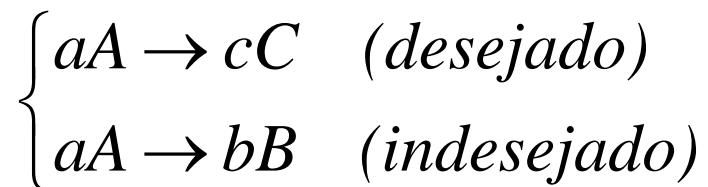
$$60 \text{ kg } O_2 = 1.875 \text{ kmol}$$

Se restam 1.875 kmol O_2 quer dizer que reagiram $3.125 - 1.875 = 1.25 \text{ kmol}$

Por cada 1.25 kmol $O_2 \rightarrow$ reagem (convertidos) $2 \times 1.25 = 2.5 \text{ kmol } C_2H_4$

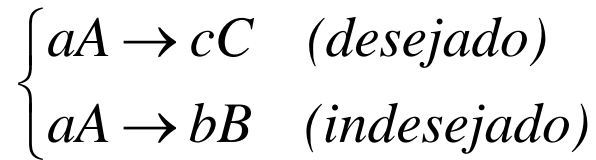
$$\% \text{ conversão} = \frac{2.5}{3.57} \times 100 = 70\%$$

Quando há várias reacções em jogo tem interesse definir o **Rendimento** de um dado produto da reacção



Há várias definições para o cálculo do rendimento de uma reacção!

Definição 1



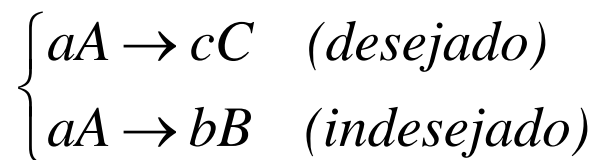
$$\eta = \left(\frac{N_p}{N_{p,estequiom}} \right) \times 100$$

Onde:

N_p - designa o número de moles de produto desejado formado

$N_{p,estequim}$ - designa o número de moles de produto desejado formado se não houvesse reacções secundárias e todo o reagente limitante tivesse sido convertido (i.e., 100% conversão)

Definição 2



$$\eta = \left(\frac{N_p * \text{factor_estequiométrico}}{N_c} \right) * 100$$

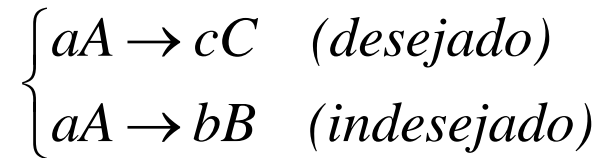
$$\text{factor_estequiométrico} = a/c$$

Onde:

N_p - designa o número de moles de produto **desejado** formado

N_c - designa o número de moles do reagente limitante convertidas

Selectividade



$$S = \left(\frac{N_p}{N_i} \right)$$

Onde:

N_p - designa o número de moles de produto desejado formado

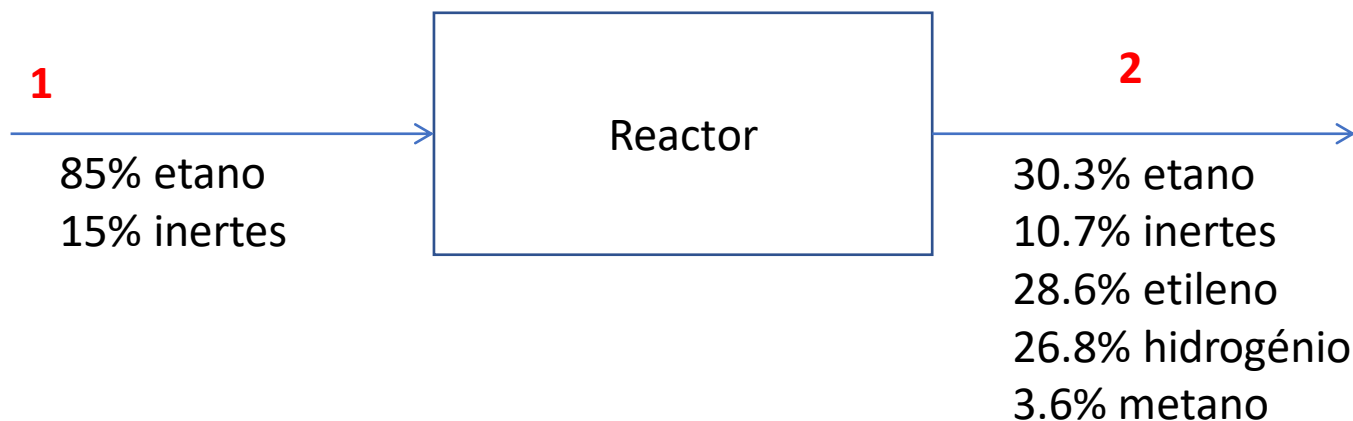
N_i - designa o número de moles de produto indesejado formado

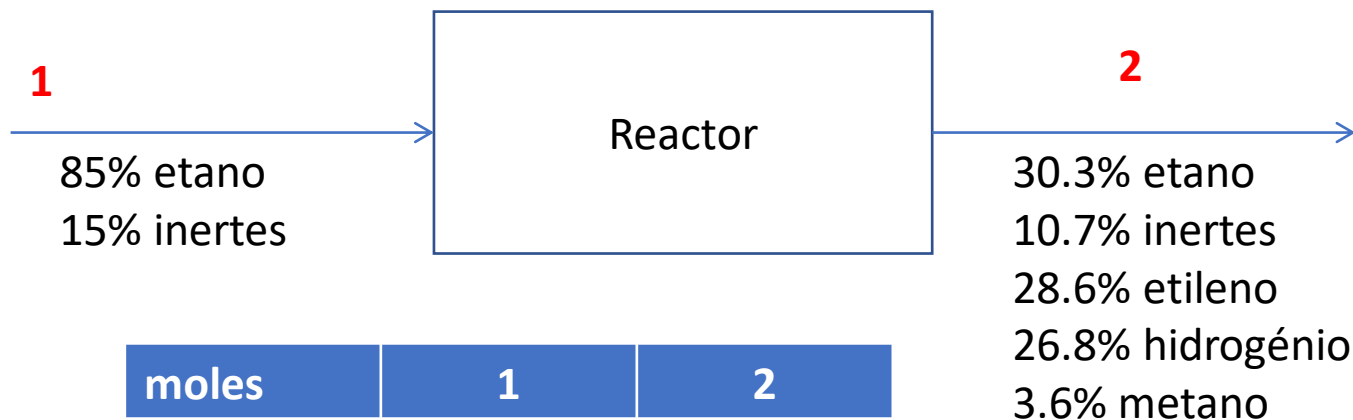
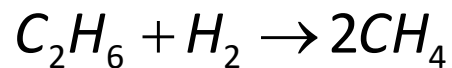
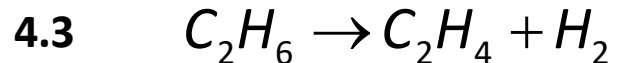
4.3

Num reactor contínuo em estado estacionário, produz-se etileno por desidrogenação de etano. Simultaneamente dá-se uma reacção indesejada com a formação de metano.



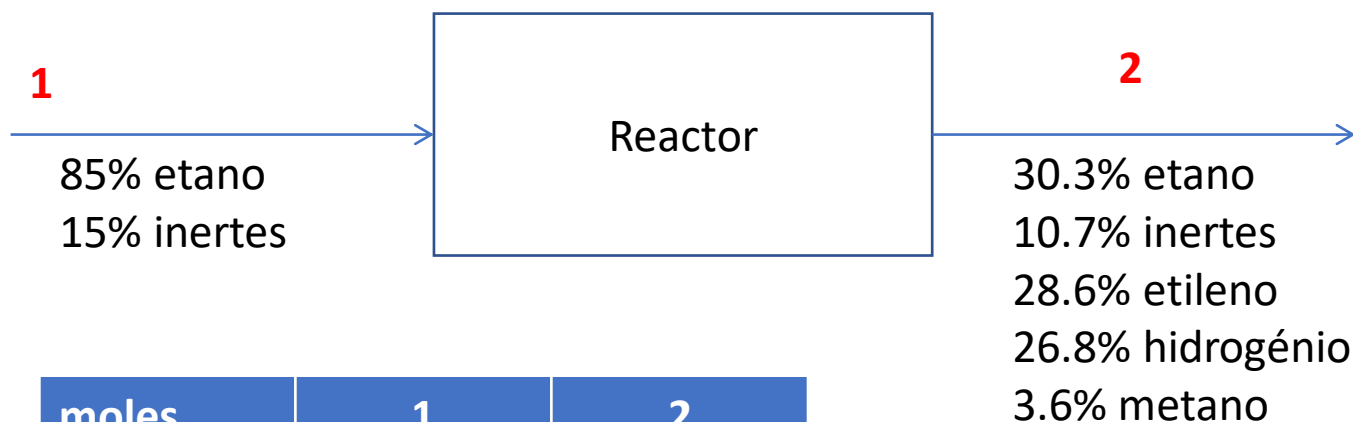
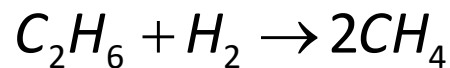
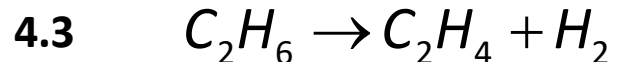
A alimentação ao reactor contém 85% molar de etano e 15% de inertes. A corrente de produto contém 30.3% molar de etano, 10.7% de inertes, 28.6% de etileno, 26.8% de hidrogénio e 3.6% de metano. Calcule a conversão do etano e o rendimento em etileno.





moles	1	2
Etano		
Inertes		
Etileno		
Hidrogénio		
Metano		
Total	100	

Base de cálculo – 100 moles na corrente 1



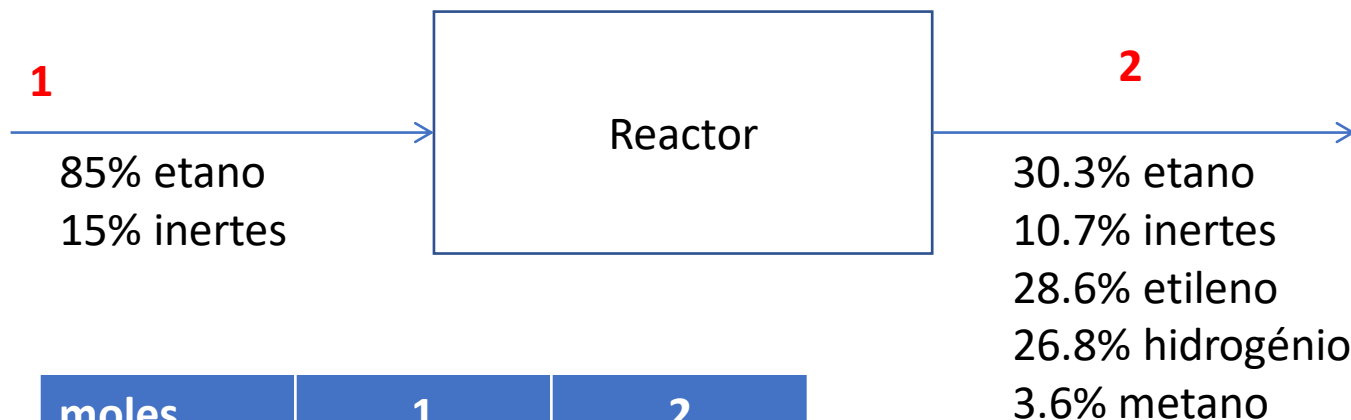
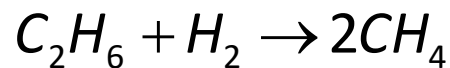
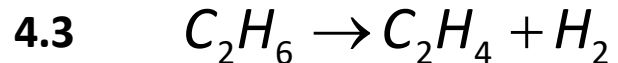
moles	1	2
Etano	85	
Inertes	15	
Etileno	0	
Hidrogénio	0	
Metano	0	
Total	100	

1º base de cálculo

2º Preenchemos corrente 1

3º Os inertes não são consumidos, logo
 $n_{i1} = n_{i2} = 15 \text{ mol}$

Base de cálculo – 100 moles na corrente 1



moles	1	2
Etano	85	42.48
Inertes	15	15
Etileno	0	
Hidrogénio	0	
Metano	0	
Total	100	

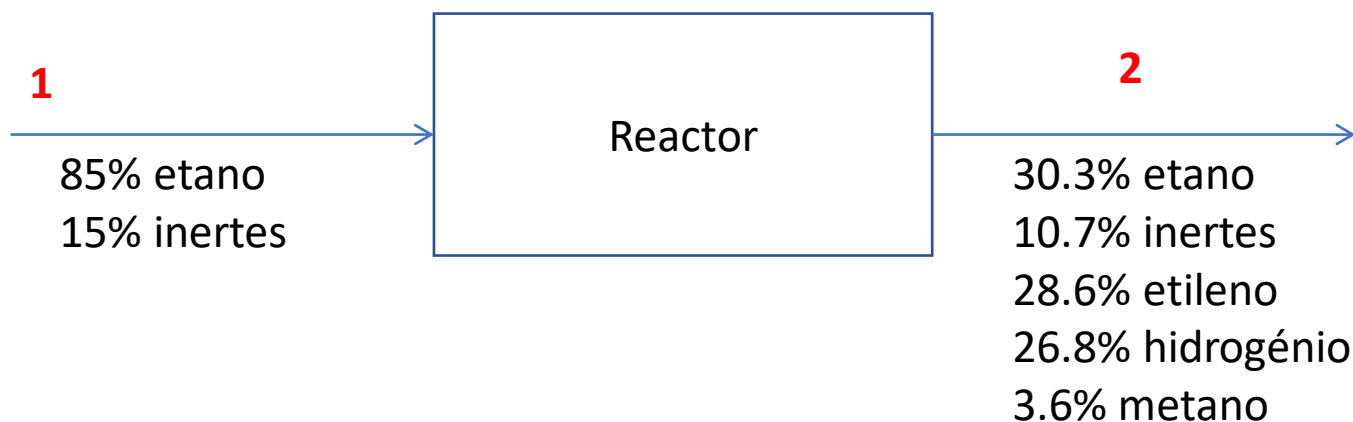
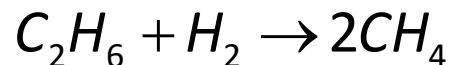
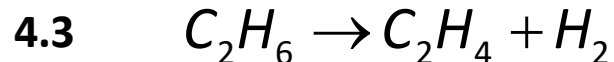
1º base de cálculo

2º Preenchemos corrente 1

3º Os inertes não são consumidos logo
 $n_{i1} = n_{i2} = 15 \text{ mol}$

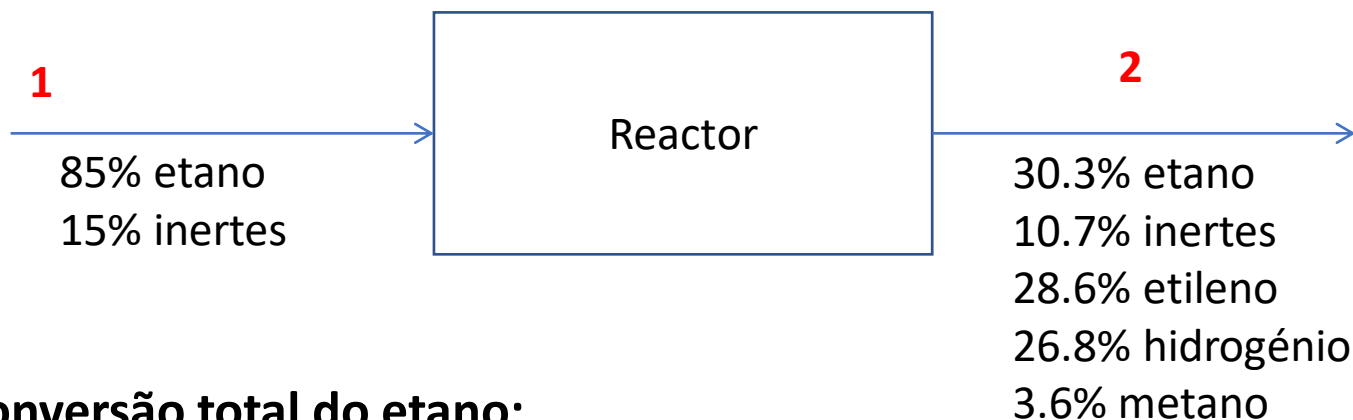
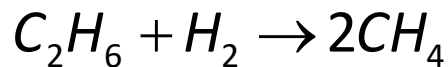
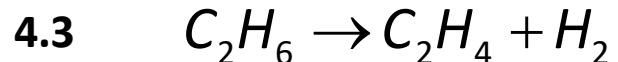
Se 15 mol --- 10.7% da corrente 2
 n ---- 30.3% etano
 n = 42.48 mol etano

Base de cálculo – 100 moles na corrente 1



4º Fazer o mesmo para o etileno, metano, hidrogénio- apenas regra de 3 simples.
5º Soma-se o total da corrente 2

moles	1	2
Etano	85	42.48
Inertes	15	15
Etileno	0	40.09
Hidrogénio	0	37.57
Metano	0	5.05
Total	100	140.19

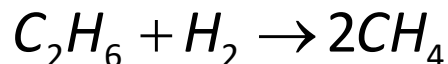
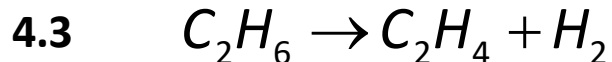


Conversão total do etano:

$$\% \text{Convers\~ao} = \left(\frac{N_0 - N_f}{N_0} \right) * 100$$

$$X = \frac{85 - 42.48}{85} \times 100 = 50\%$$

moles	1	2
Etano	85	42.48
Inertes	15	15
Etileno	0	40.09
Hidrogénio	0	37.57
Metano	0	5.05
Total	100	140.19



Rendimento em etileno:

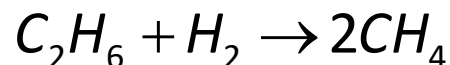
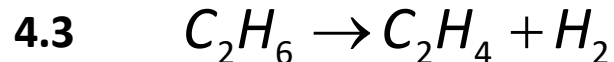
$$\eta = \left(\frac{N_p}{N_{p,estequiom}} \right) \times 100$$

N_p - designa o número de moles de produto desejado formado

$N_{p,estequim}$ – designa o número de moles de produto desejado formado se não houvesse reacções secundárias e todo o reagente limitante tivesse sido convertido (i.e., 100% conversão)

$$\eta = \frac{40.09}{85} \times 100 = 47.2\%$$

moles	1	2
Etano	85	42.48
Inertes	15	15
Etileno	0	40.09
Hidrogénio	0	37.57
Metano	0	5.05
Total	100	140.19



Rendimento em etileno:

$$\eta = \left(\frac{N_p * factor_estequiométrico}{N_c} \right) * 100$$

$$factor_estequiométrico = a/c$$

N_p - designa o número de moles de produto desejado formado

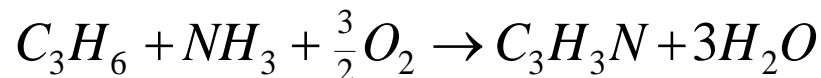
N_c - designa o número de moles do reagente limitante convertidas

$$\eta = \frac{40.09 \times 1}{85 - 42.48} \times 100 = 94\%$$

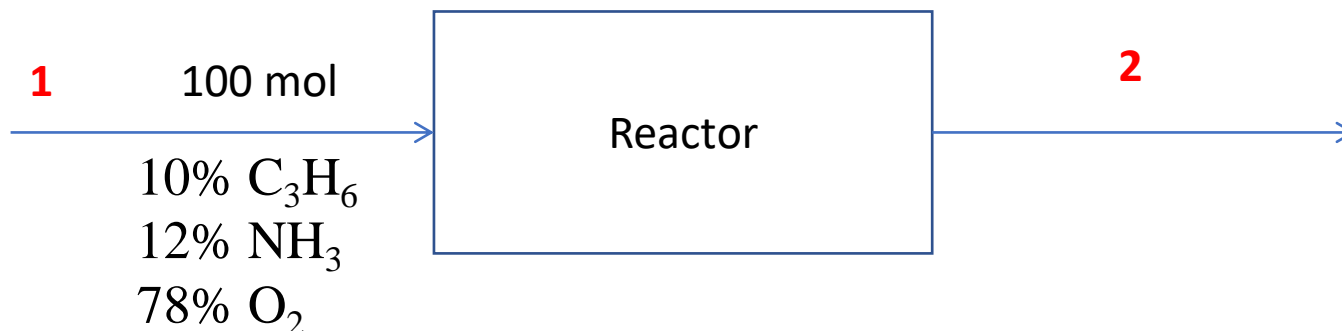
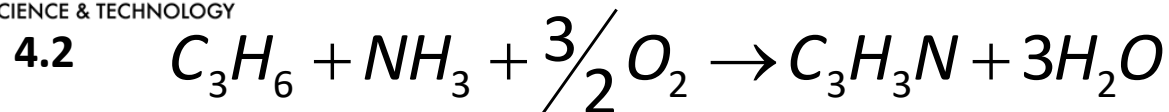
moles	1	2
Etano	85	42.48
Inertes	15	15
Etileno	0	40.09
Hidrogénio	0	37.57
Metano	0	5.05

4.2

Produz-se acrilonitrilo numa reacção entre propileno, amónia e oxigénio:



A alimentação ao reactor (100 mol) contém 10% molar de propileno, 12% molar de amónia, e 78% molar de oxigénio. Pretende-se uma conversão de 30% no reagente limitante. Determine qual o reagente limitante, a percentagem em excesso dos restantes reagentes, e as quantidades de reagentes e produtos no final da reacção.

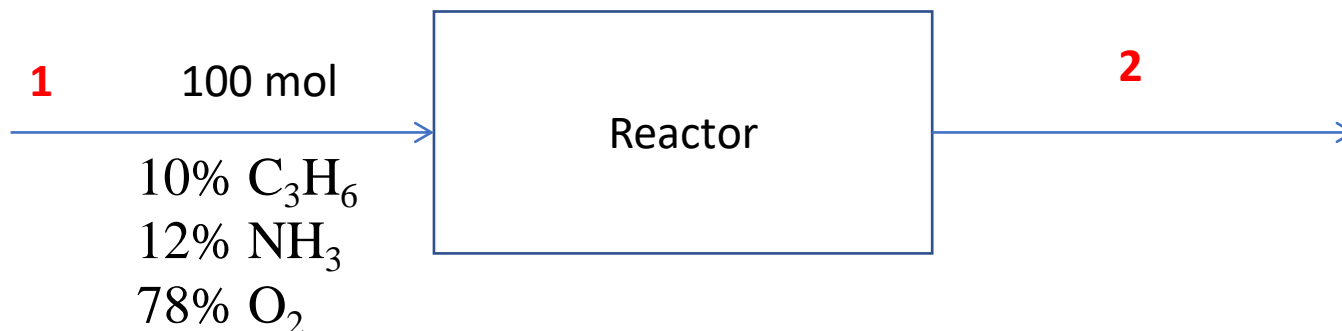
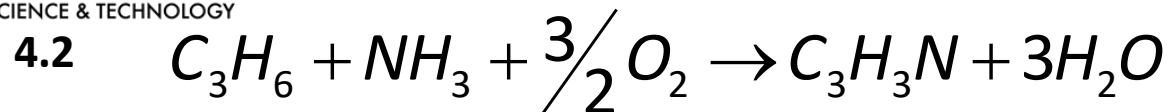


i) Determinação do reagente limitante

A alimentação ao reactor contém:

$$\left. \begin{array}{l} (n_{C_3H_6})_0 = 10 \text{ mol} \\ (n_{NH_3})_0 = 12 \text{ mol} \\ (n_{O_2})_0 = 78 \text{ mol} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} (n_{NH_3}/n_{C_3H_6})_0 = 12/10 = 1.2 \\ (n_{NH_3}/n_{C_3H_6})_{stoich} = 1 \end{array} \right\} NH_3 \text{ _is _in _excess}$$

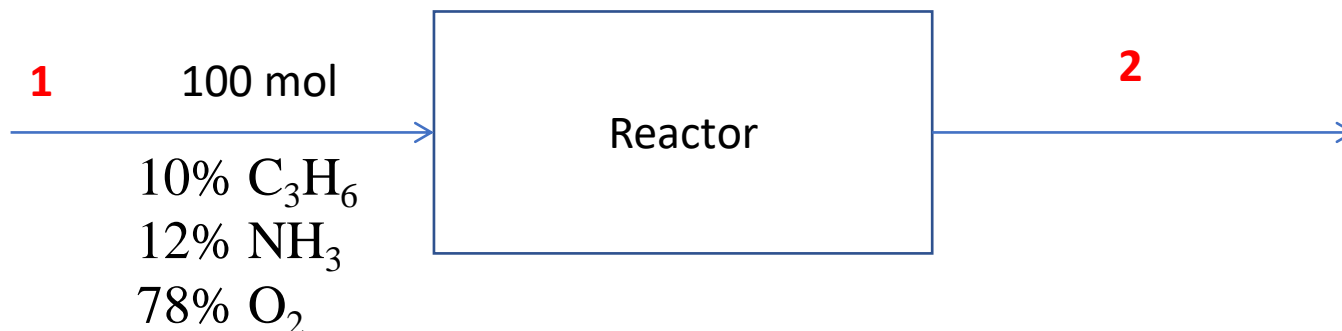
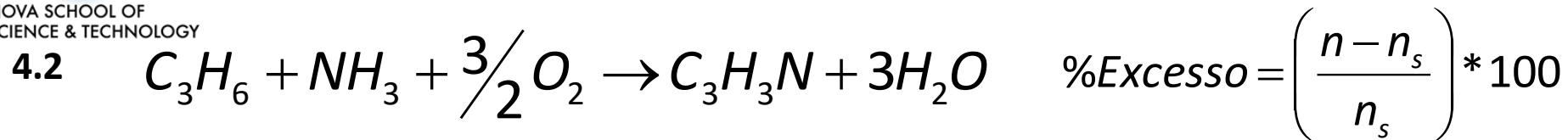
$$\left. \begin{array}{l} (n_{O_2}/n_{C_3H_6})_0 = 78/10 = 7.8 \\ (n_{O_2}/n_{C_3H_6})_{stoich} = 1.5 \end{array} \right\} O_2 \text{ _is _in _excess}$$



i) Determinação do reagente limitante

Como o propileno é alimentado numa quantidade inferior às razões estequiométricas relativamente aos outros reagentes, o propileno será o reagente limitante

$$\left. \begin{array}{l} (n_{C_3H_6})_0 = 10 \text{ mol} \\ (n_{NH_3})_0 = 12 \text{ mol} \\ (n_{O_2})_0 = 78 \text{ mol} \end{array} \right\} \begin{array}{l} (n_{C_3H_6} / n_{NH_3})_0 = 10/12 = 0,83 \\ (n_{NH_3} / n_{C_3H_6})_{stoich} = 1 \\ (n_{C_3H_6} / n_{O_2})_0 = 10/78 = 0,12 \\ (n_{C_3H_6} / n_{O_2})_{stoich} = 0,67 \end{array}$$



ii) Determinação da percentagem em excesso dos reagentes

Para **10 moles** de propileno na corrente de entrada, são precisos pela estequiometria:

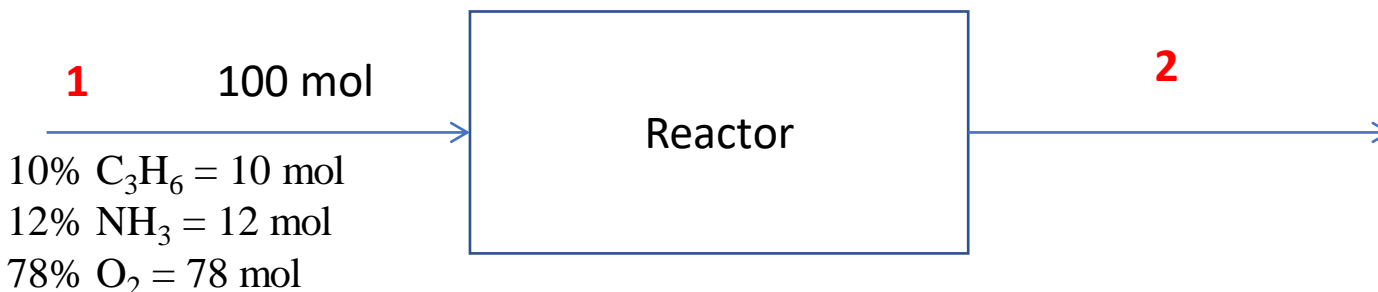
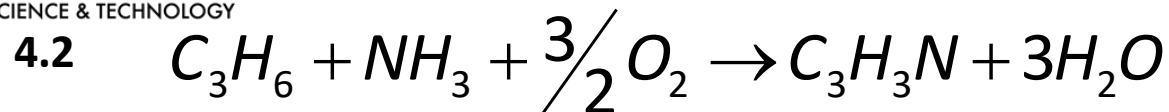
$$n_{NH_3} = 10 \text{ mol } (1:1) \quad n_{O_2} = 10 \times \frac{3}{2} = \frac{30}{2} = 15 \text{ mol } \left(1:\frac{3}{2}\right)$$

$$(\%Excesso)_{NH_3} = \left(\frac{n - n_s}{n_s} \right) * 100 = \left(\frac{12 - 10}{10} \right) * 100 = 20\%$$

$$(\%Excesso)_{O_2} = \left(\frac{n - n_s}{n_s} \right) * 100 = \left(\frac{78 - 15}{15} \right) * 100 = 420\%$$

N - moles do reagente em excesso iniciais

N_s - moles do reagente em excesso estequiometricamente necessário para converter todo o reagente limitante.



iii) Quantidades finais para conversão de 30% do reagente limitante:

$$n_{C_3H_6(2)} = 0.7 \times n_{C_3H_6(1)} = 0.7 \times 10 = 7 \text{ mol}$$

70% não reage e sai na corrente 2.

Como entram 10 moles de propileno, só 3 moles efectivamente reagem (a extensão da reacção são 3 moles)

$$n_{NH_3(2)} = n_{NH_3(1)} - n_{NH_3(\text{que reagiu})} = 12 - 3 = 9 \text{ mol} \quad (1:1)$$

$$n_{O_2(2)} = n_{O_2(1)} - n_{O_2(\text{que reagiu})} = 78 - \frac{3}{2}(3) = 73.5 \text{ mol} \quad (1:\frac{3}{2})$$

$$n_{C_3H_3N(\text{sai em 2=formado})} = n_{C_3H_6(\text{que reagiu})} = 3 \text{ mol} \quad (1:1)$$

$$n_{H_2O(\text{sai em 2=formado})} = 3 \times n_{C_3H_6(\text{que reagiu})} = 3 \times 3 = 9 \text{ mol} \quad (1:3)$$