Exercício A

Uma experiência com um traçador introduzido num reactor CSTR, a um caudal volumétrico de 25 L/min, permitiu obter a seguinte expressão para a distribuição de tempos de residência:

$$E(t) = 0.0284e^{-0.0284\,t} \quad (min^{-1})$$

$$E(t) = \frac{1}{\beta\tau}\, e^{-t/\beta\tau}$$

β é a fração de volume ativo

a) Determine o valor do tempo de residência médio.

b) Determine a expressão de $E(\theta)$, onde θ é o tempo adimensional.

c) Determine o volume do reactor real, sabendo que o desvio à idealidade consiste na existência de 12% de volumes mortos.

d) Determine a quantidade de traçador introduzida, sabendo que a introdução foi por impulso e que 5 min após o início da experiência, o valor da concentração à saída era 0.00986 M.

e) Usando o modelo da segregação, determine o valor da conversão obtida no reactor real, se nele for conduzida uma reacção de 1ª ordem (k = 0,00167 min^{-1}), nas condições de alimentação do traçador.

a) Determine o valor do tempo de residência médio.

$$t_m = \int_0^{\infty} t\,E(t)dt = \int_0^{\infty} 0.0284\; te^{-0.0284\,t}dt = 0.0284\int_0^{\infty} te^{-0.0284\,t}dt$$

$$(te^{-0.0284\,t})' = e^{-0.0284\,t} - 0.0284\; t\,e^{-0.0284\,t}$$

$$P(te^{-0.0284\,t})' = P(e^{-0.0284\,t}) - 0.0284\;P(t\,e^{-0.0284\,t})$$

$$te^{-0.0284\,t} = -\frac{1}{0.0284}e^{-0.0284\,t} - 0.0284\,P(t\,e^{-0.0284\,t})$$

A primitiva é a própria função vezes o inverso da derivada do expoente

[f(t)g(t)]'= f'(t)g(t)+f(t)g'(t)

$$P(t\,e^{-0.0284\,t}) = -\frac{1}{0.0284}\left(te^{-0.0284\,t} + \frac{1}{0.0284}e^{-0.0284\,t}\right)$$

$$\therefore\ t_m = 0.0284\int_0^\infty te^{-0.0284\,t}dt = 0.0284\,\frac{1}{0.0284}\left(te^{-0.0284\,t} + \frac{1}{0.0284}e^{-0.0284\,t}\right)\Big|_\infty^0$$

$$\therefore\ t_m = 0.0284\int_0^\infty te^{-0.0284\,t}dt = \left(te^{-0.0284\,t} + \frac{1}{0.0284}e^{-0.0284\,t}\right)\Big|_\infty^0 = \frac{1}{0.0284}$$

$$\therefore\ t_m = 35.211\,min$$

b) Determine a expressão de $E(\theta)$, onde θ é o tempo adimensional.

$$E(\theta) = t_m\, E(t)$$

$$\theta = \frac{t}{t_m} \quad \therefore t = t_m\, \theta = 35.211\, \theta$$

$$E(\theta) = t_m\, E(t) = 35.211 \times 0.0284\, e^{-0.0284 \times 35.211\, \theta} = e^{-\theta}$$

c) Determine o volume do reactor real, sabendo que o desvio à idealidade consiste na existência de 12% de volumes mortos.

Para um CSTR com volumes mortos:

$$E(t) = \frac{1}{\beta\tau} e^{-\frac{t}{\beta\tau}} = 0.0284 e^{-0.0284\, t}$$

Onde β é a fracção de volume activo.

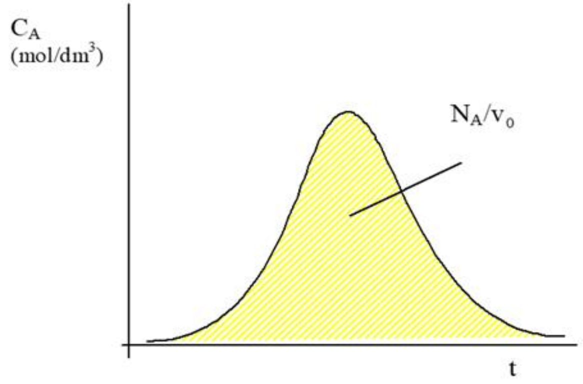
$$\therefore \frac{1}{\beta\tau} = 0.0284 \qquad \therefore \tau = \frac{1}{0.0284\times(1-0.12)} = 40\ min$$

$$\tau = \frac{V}{v} \qquad \therefore V = \tau v = 40\times 25 = 1000\ L$$

d) Determine a quantidade de traçador introduzida, sabendo que a introdução foi por impulso e que 5 min após o início da experiência, o valor da concentração à saída era 0.00986 M.

$$C(t) = \frac{N}{v} E(t) = \frac{N}{v} 0.0284 e^{-0.0284\,t}$$

$$\therefore 0.00986 = \frac{N}{25} 0.0284 e^{-0.0284 \times 5} \qquad \therefore N = \frac{0.00986 \times 25}{0.0284 e^{-0.0284 \times 5}} = 11.2\,mol$$



e) Usando o modelo da segregação, determine o valor da conversão obtida no reactor real, se nele for conduzida uma reacção de 1ª ordem (k = 0,00167 min^{-1}), nas condições de alimentação do traçador.

$$\bar{X} = \int_0^{\infty} X\, E(t)dt = \int_0^{\infty} (1 - e^{-kt})\, E(t)dt$$

$$\therefore\ \bar{X} = \int_0^{\infty} (1 - e^{-kt})\, 0.0284 e^{-0.0284\, t} dt$$

$$= \int_0^{\infty} (0.0284 e^{-0.0284\, t} - 0.0284 e^{-kt} e^{-0.0284\, t})\, dt$$

$$\therefore\ \bar{X} = 0.0284 \int_0^{\infty} \left(e^{-0.0284\, t} - e^{-(k+0.0284)\, t}\right) dt$$

$$\therefore\ \bar{X} = 0.0284 \int_0^{\infty} \left(e^{-0.0284\, t} - e^{-(0.00167+0.0284)\, t}\right) dt$$

$$\therefore\ \bar{X} = 0.0284 \int_0^{\infty} (e^{-0.0284\, t} - e^{-0.03007\, t})\, dt$$

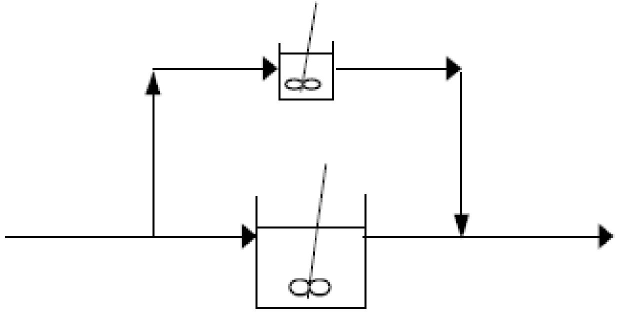
$$\therefore\quad \bar{X} = 0.0284\left(\int_0^\infty e^{-0.0284\,t}dt - \int_0^\infty e^{-0.03007\,t}dt\right)$$

$$\therefore\quad \bar{X} = 0.0284\left(\frac{1}{0.0284}e^{-0.0284\,t}\Big|_\infty^0 - \frac{1}{0.03007}e^{-0.03007\,t}\Big|_\infty^0\right)$$

$$\therefore\quad \bar{X} = 0.0284\left(\frac{1}{0.0284}(1-0) - \frac{1}{0.03007}(1-0)\right)$$

$$\therefore\quad \bar{X} = 1 - \frac{0.0284}{0.03007} = 0.056$$

Exercício B Considere um reactor real com o volume de 5 m^3 cujo escoamento pode ser modelado através da associação de reactores ideais esquematizada na figura, sabendo-se que o volume do "by-pass" corresponde a 5% do volume total do reactor e que o caudal de "by-pass" é 30% do caudal da alimentação.



a) Deduza a expressão da distribuição de tempos de residência.

b) Deduza a expressão da função cumulativa.

c) Considerando que 1 mol de um traçador são introduzidos no reactor por impulso, determine a concentração à saída ao fim de 30 min.

d) No caso em que a introdução do traçador é feita em degrau, determine a concentração da alimentação se a concentração de traçador à saída do reactor ao fim de 60 min do início da experiência for 0.05 M.

e) Considerando que no reactor é conduzida a reacção de 2ª ordem, em fase líquida, $2A \rightarrow B$, determine o valor da conversão previsto pelo modelo da segregação.

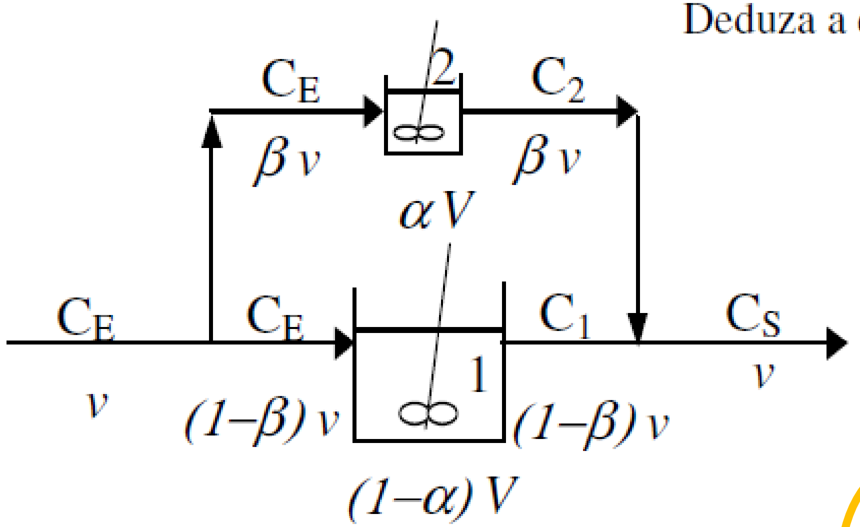
Dados:
Caudal volumétrico da alimentação: 100 dm^3/min; constante cinética: 0.1 L mol^{-1} min^{-1}; $C_{A0} = 0.1$ M.

<u>Transformadas de Laplace:</u>

$f(s)$	$F(t)$
$\frac{1}{s-a}$	$e^{a \cdot t}$

Deduza a expressão da distribuição de tempos de residência.

a)



R1 $$(1-\beta)\, v\, C_E = (1-\beta)\, v\, C_1 + (1-\alpha)\, V \frac{dC_1}{dt}$$

R2 $$\beta\, v\, C_E = \beta\, v\, C_2 + \alpha\, V \frac{dC_2}{dt}$$

Nó de Adição $$(1-\beta)\, v\, C_1 + \beta\, v\, C_2 = v\, C_S$$

$$(1-\beta)\, v\, \overline{C_E} = (1-\beta)\, v\, \overline{C_1} + (1-\alpha)\, V\, s\, \overline{C_1}$$
$$\beta\, v\, \overline{C_E} = \beta\, v\, \overline{C_2} + \alpha\, V\, s\, \overline{C_2}$$
$$(1-\beta)\, v\, \overline{C_1} + \beta\, v\, \overline{C_2} = v\, \overline{C_S}$$

$$(1-\beta)\, \overline{C_E} = (1-\beta)\, \overline{C_1} + (1-\alpha)\, \tau\, s\, \overline{C_1}$$
$$\beta\, \overline{C_E} = \beta\, \overline{C_2} + \alpha\, \tau\, s\, \overline{C_2}$$
$$(1-\beta)\, \overline{C_1} + \beta\, \overline{C_2} = \overline{C_S}$$

$\tau = \frac{V}{\nu}$ Tempo espacial

$$\overline{C_1} = \frac{(1-\beta)\,\overline{C_E}}{(1-\beta)+(1-\alpha)\,\tau\, s}$$

$$\overline{C_2} = \frac{\beta\,\overline{C_E}}{\beta+\alpha\,\tau\, s}$$

$$\overline{C_S} = \frac{(1-\beta)^2\,\overline{C_E}}{(1-\beta)+(1-\alpha)\,\tau\, s} + \frac{\beta^2\,\overline{C_E}}{\beta+\alpha\,\tau\, s}$$

$$g(s) = \frac{\overline{C_S}}{\overline{C_E}} = \frac{(1-\beta)^2}{(1-\beta)+(1-\alpha)\,\tau\, s} + \frac{\beta^2}{\beta+\alpha\,\tau\, s}$$

Função Transferência

$$g(s) = \frac{(1-\beta)^2}{(1-\alpha)\,\tau}\,\frac{1}{s+\frac{(1-\beta)}{(1-\alpha)\,\tau}} + \frac{\beta^2}{\alpha\,\tau}\,\frac{1}{s+\frac{\beta}{\alpha\,\tau}}$$

$$E(t) = \frac{(1-\beta)^2}{(1-\alpha)\,\tau}\,e^{-\frac{(1-\beta)\,t}{(1-\alpha)\,\tau}} + \frac{\beta^2}{\alpha\,\tau}\,e^{-\frac{\beta\,t}{\alpha\,\tau}}$$

$f(s)$	$F(t)$
$\frac{1}{s-a}$	$e^{a\cdot t}$

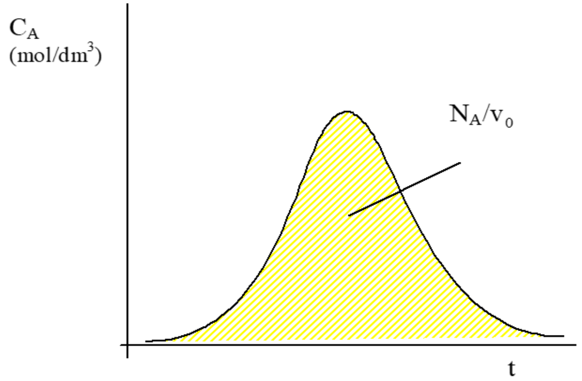
b) Deduza a expressão da função cumulativa.

$$\boxed{F(t) = \int_0^t E(t)\; dt} = \frac{(1-\beta)^2}{(1-\alpha)\,\tau}\int_0^t e^{-\frac{(1-\beta)\,t}{(1-\alpha)\,\tau}}\; dt + \frac{\beta^2}{\alpha\,\tau}\int_0^t e^{-\frac{\beta\,t}{\alpha\,\tau}}\; dt$$

$$F(t) = \frac{(1-\beta)^2}{(1-\alpha)\,\tau}\,\frac{(1-\alpha)\,\tau}{(1-\beta)}\left[1 - e^{-\frac{(1-\beta)\,t}{(1-\alpha)\,\tau}}\right] + \frac{\beta^2}{\alpha\,\tau}\,\frac{\alpha\,\tau}{\beta}\left(1 - e^{-\frac{\beta\,t}{\alpha\,\tau}}\right)$$

$$F(t) = (1-\beta)\left[1 - e^{-\frac{(1-\beta)\,t}{(1-\alpha)\,\tau}}\right] + \beta\left(1 - e^{-\frac{\beta\,t}{\alpha\,\tau}}\right)$$

c) Considerando que 1 mol de um traçador são introduzidos no reactor por impulso, determine a concentração à saída ao fim de 30 min.



$$E(t) = \frac{C(t)}{N/v} = \frac{(1-\beta)^2}{(1-\alpha)\,\tau}\, e^{-\frac{(1-\beta)\,t}{(1-\alpha)\,\tau}} + \frac{\beta^2}{\alpha\,\tau}\, e^{-\frac{\beta\, t}{\alpha\,\tau}}$$

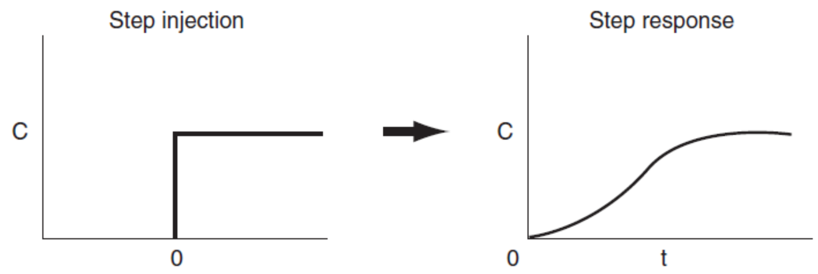
$$C(t) = \frac{N}{v}\left[\frac{(1-\beta)^2}{(1-\alpha)\,\tau}\, e^{-\frac{(1-\beta)\,t}{(1-\alpha)\,\tau}} + \frac{\beta^2}{\alpha\,\tau}\, e^{-\frac{\beta\, t}{\alpha\,\tau}}\right]$$

$$C(30) = \frac{1}{100}\left[\frac{(1-0.3)^2}{(1-0.05)\times 50}\, e^{-\frac{(1-0.3)\times 30}{(1-0.05)\times 50}} + \frac{0.3^2}{0.05\times 50}\, e^{-\frac{0.3\times 30}{0.05\times 50}}\right] =$$

$$= 7.61\times 10^{-5} M$$

α = 0.05
β = 0.3
ν = 100 dm^3/min
V = 5000 dm^3
τ= 50 min

d) No caso em que a introdução do traçador é feita em degrau, determine a concentração da alimentação se a concentração de traçador à saída do reactor ao fim de 60 min do início da experiência for 0.05 M.



$$F(t) = \frac{C_A(t)}{C_{A0}(t)}$$

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_E} = (1-\beta)\left[1 - e^{-\frac{(1-\beta)\,t}{(1-\alpha)\,\tau}}\right] + \beta\left(1 - e^{-\frac{\beta\,t}{\alpha\,\tau}}\right)$$

$$C_E = \frac{C(t)}{(1-\beta)\left[1 - e^{-\frac{(1-\beta)\,t}{(1-\alpha)\,\tau}}\right] + \beta\left(1 - e^{-\frac{\beta\,t}{\alpha\,\tau}}\right)}$$

$$C_E = \frac{0.05}{(1-0.3)\left[1 - e^{-\frac{(1-0.3)\times 60}{(1-0.05)\times 50}}\right] + 0.3\left(1 - e^{-\frac{0.3\times 60}{0.05\times 50}}\right)} = 0.07\ \ M$$

$\alpha = 0.05$
$\beta = 0.3$
$\nu\ = 100\ dm^3/min$
$V = 5000\ dm^3$
$\tau = 50\ min$

e) Considerando que no reactor é conduzida a reacção de 2ª ordem, em fase líquida, $2A \rightarrow B$, determine o valor da conversão previsto pelo modelo da segregação.

$$\overline{X} = \int_0^{\infty} X\, E(t)\; dt$$

Balanço molar ao reactor batch:

$$r_A\, V = \frac{dN_A}{dt} \qquad (-r_A)\, V = N_{A0}\, \frac{dX}{dt}$$

Lei cinética:

$$-r_A = k\, C_A{}^2 = k\, C_{A0}{}^2\, (1 - X)^2$$

Equação condensada:

$$k\, C_{A0}{}^2\, (1 - X)^2 = C_{A0}\, \frac{dX}{dt}$$

$$k\, C_{A0}\, (1-X)^2 = \frac{dX}{dt} \qquad \therefore \frac{dX}{(1-X)^2} = k\, C_{A0}\, dt$$

$$\int_0^X \frac{dX}{(1-X)^2} = k\, C_{A0} \int_0^t dt$$

$$\left.\frac{1}{1-X}\right|_0^X = k\, C_{A0}\, t \qquad \therefore \frac{X}{1-X} = k\, C_{A0}\, t$$

$$\therefore X = \frac{k\, C_{A0}\, t}{1 + k\, C_{A0}\, t}$$

$$\bar{X} = \int_0^{\infty} \frac{k\, C_{A0}\, t}{1 + k\, C_{A0}\, t} \left[\frac{(1-\beta)^2}{(1-\alpha)\,\tau}\, e^{-\frac{(1-\beta)\,t}{(1-\alpha)\,\tau}} + \frac{\beta^2}{\alpha\,\tau}\, e^{-\frac{\beta\, t}{\alpha\,\tau}}\right] dt$$

α = 0.05
β = 0.3
ν = 100 dm^3/min
V = 5000 dm^3
τ= 50 min

$$\bar{X} = \int_0^{300} \frac{0.01\, t}{1 + 0.01\, t} \left[\frac{(1-0.3)^2}{(1-0.05)\times 50}\, e^{-\frac{(1-0.3)\,t}{(1-0.05)\times 50}} + \frac{0.3^2}{0.05\times 50}\, e^{-\frac{0.3\,t}{0.05\times 50}}\right] dt$$

$$\bar{X} = \int_0^{300} \frac{0.01\, t}{1 + 0.01\, t} \left(0.01032\, e^{-0.01474\, t} + 0.036\, e^{-0.12\, t}\right) dt$$

O ponto t=300 min foi escolhido considerando-se que E(t)~0 em comparação com o seu valor máximo.

Usando-se a regra de Simpson a 3 pontos

$$\bar{X} = \frac{150}{3}\Bigg(0 + 4 \times \frac{0.01 \times 150}{1 + 0.01 \times 150}\left(0.01032\, e^{-0.01474 \times 150} + 0.036\, e^{-0.12 \times 150}\right) + \frac{0.01 \times 300}{1 + 0.01 \times 300}\left(0.01032\, e^{-0.01474 \times 300} + 0.036\, e^{-0.12 \times 300}\right)\Bigg) = 0.14$$

h/2

$$\int_0^{300} f(t)dt = \frac{150}{3}[f(0) + 4 \times f(150) + f(300)]$$

h=300