

Engenharia da Reacção Química II

2023/2024

Teresa Casimiro

teresa.casimiro@fct.unl.pt

Gab 309

Lab 510

ANÁLISE DE REACTORES NÃO IDEAIS

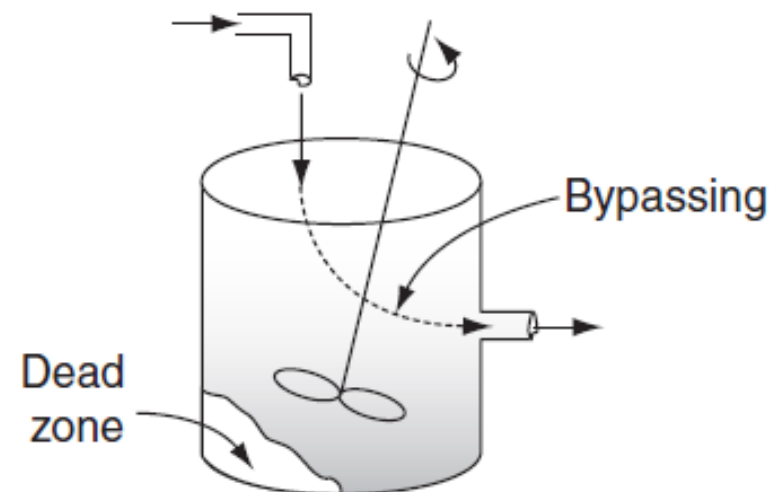
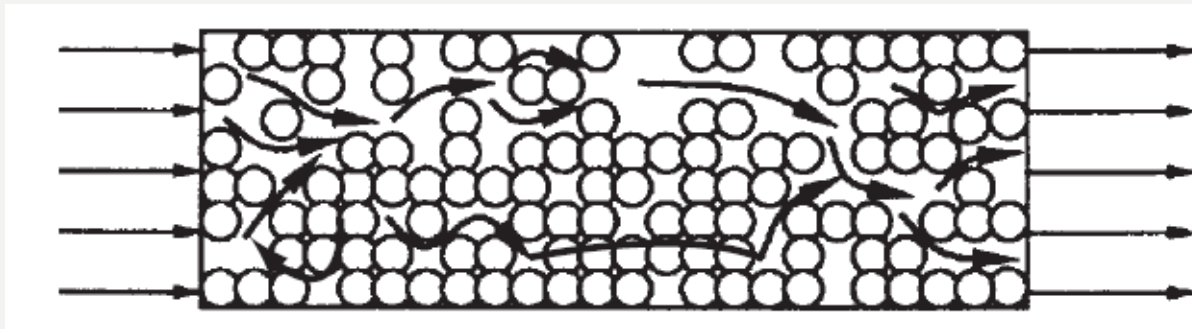
- pretende-se dotar os alunos das ferramentas necessárias à avaliação do **afastamento da idealidade**, quer através do diagnóstico das causas que levam a esse afastamento quer através da **elaboração de modelos matemáticos** que permitam prever o comportamento do reator real.

REACTORES CATALÍTICOS HETEROGÉNEOS.

- pretende-se que, os alunos sejam capazes de determinar a **quantidade de catalisador e o volume de reator necessários a uma conversão dada**. Em particular serão tratados os reatores de leito fixo, leito móvel e monolítico, funcionando sob **controlo cinético ou de transferência de massa, quer externa quer intraparticular**. Especial atenção é dada à dedução da lei cinética a partir de mecanismos do tipo Langmuir-Hinshelwood, ao **cálculo do coeficiente de transferência de massa** a partir das relações entre os números adimensionais, para o caso do regime difusional externo, e à determinação do **módulo de Thiele** e do **factor de efectividade**, no caso do regime difusional intraparticular.

we often observe behavior very different from that expected from the exemplar; this behavior is true of students, engineers, college professors, and chemical reactors. Just as we must learn to work with people who are not perfect, so the reactor analyst must learn to diagnose and handle chemical reactors whose performance deviates from the ideal.

H. Scott Fogler, The University of Michigan



Programa ERQII

AULAS TEÓRICAS

- Reatores não ideais
- Caracterização do escoamento por utilização de "traçadores"
- Modelação de reatores reais por associação de reatores ideais
- Catálise e reatores catalíticos
- Isotérmicas de adsorção
- Mecanismos de Langmuir - Hinshellwood e Eley - Rideal
- Desativação de catalisadores
- Dimensionamento do reator de leito fixo e do reator de leito móvel
- Transferência de massa externa e reação química
- Determinação do coeficiente de transferência de massa através de correlações entre números adimensionais
- Reator de leito fixo e reator monolítico. Regeneração de catalisadores: o modelo "Shrinking Core"
- Reação com transferência de massa intraparticular
- Balanço molar a uma *pellet* de catalisador. *Pellets* esférica e plana
- O módulo de Thiele e o factor de efectividade

AULAS PRÁTICAS

Lab+Tratamento de resultados:

Trabalho #1. Determinação da distribuição de tempos de residência num reator CSTR laboratorial. Modelação do reator real por associação de reatores ideais. Avaliação dos desvios à idealidade num reator CSTR laboratorial

Trabalho #2. Reação do Violeta de cristal com o Hidróxido de Sódio. Cálculo da conversão prevista para um reator CSTR real, pelos modelos propostos.

Trabalho #3. Estudo cinético da reação de Transesterificação de acetato de etilo com metanol sobre uma resina DOWEX 50W-X8. Estudo da influência das dimensões das *pellets* na velocidade de reação aparente.

AULAS TEÓRICO-PRÁTICAS

Resolução de problemas- Preparação para os testes

Bibliografia

H. Scott Fogler, Elements of Chemical Reaction Engineering, 4rd edition, Prentice-Hall, 2006.

J.L. Figueiredo e F. Ramôa Ribeiro, Catálise Heterogénea, Fund. Calouste Gulbenkian, 1989.

Francisco Lemos, José Madeira Lopes, Fernando Ramôa Ribeiro, "Reactores Químicos", IST Press, Lisboa 2002

J.F. Le Page, J. Cosyns, P. Courty, E. Freund, J.P. Franck, Y. Jacquin, B. Juguin, C. Marcilly, G. Martino, J. Miquel, R. Montarnal, A. Sugier, H. van Landeghem, "Catalyse de Contact", Technip, Paris, 1978.

A unidade curricular usa a
plataforma [Moodle@FCT](#) em:

Engenharia da Reacção Química II 2023-2024

URL: <https://moodle.fct.unl.pt/course/view.php?id=8823>

senha de auto-inscrição: **ERQII2324**

Planeamento das Aulas

Planeamento ERQII 2023_2024													
	18-19 Março	20 e 22 Março	25-26 Março	3-5 Abril	12 e 17 Abril	15-16 Abril	22 e 24 Abril	29-30 Abril	6-7 Maio	13-14 Maio	22 e 24 Maio	29 e 31 Maio	3 a 14 de Junho
P1- 2ªf 10h-12h	Trabalho 1 LAB	Tratamento de resultados	Trabalho 2 LAB			Tratamento de resultados	Conclusão trabalhos 1 e 2	Trabalho 3 LAB 1ª Parte	Trabalho 3 LAB 2ª Parte	Tratamento de resultados			
P2-2ªf 14h-16h													
P3- 3ªf 10h-12h													
tp3- 5ªf 8h-10h30		No horário das aulas TPs sala 525		Exercícios	Exercícios	sala 525	têm p3 no horário da tp3, 4ª feira 23/4 tem horário de 5ª feira sala 525			sala 525	Exercícios	Exercícios	Discussões
tp1- 6ªf 10h30-13h													
tp2- 6ªf 14h-16h30													
docente	IE	IE	IE	TC	TC	IE	IE	IE	IE	IE	TC	TC	

Março

S	T	Q	Q	S	S	D
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	31

Abril

S	T	Q	Q	S	S	D
1	2	3	4	5	6	7
8	9	EXPO	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30					

Maio

S	T	Q	Q	S	S	D
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30	31		

Junho

S	T	Q	Q	S	S	D
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30

Julho

S	T	Q	Q	S	S	D
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30	31				

1º Teste **20 de Abril**
2º Teste **12 de junho**

	2ª	3ª	4ª	5ª	6ª	S
8:00						
9:00						
10:00						
11:00	ERQ II p.1 Ed D: Lab 521/Ed.Depart.	ERQ II p.3 Ed D: Lab 521/Ed.Depart.				
12:00						
13:00			ERQ II tp.3 Ed D: 4.2/Ed.Depart.		ERQ II tp.1 Ed 4: 107/Ed.IV	
14:00						
15:00	ERQ II p.2 Ed D: Lab 521/Ed.Depart.	ERQ II t.1 Ed D: 2.2/Ed.Depart.			ERQ II tp.2 Ed D: 4.3/Ed.Depart.	
16:00						
17:00						
18:00						

Avaliação

A avaliação consiste numa **parte escrita** e numa **parte prática**.

A parte escrita consiste em **dois testes ou exame recurso**. A nota em cada um dos testes nunca poderá ser inferior a 9,45/20 val.

A parte prática engloba a **frequência das aulas práticas, entrega de trabalho em grupo+ Discussão**

A nota final é a média ponderada da parte escrita (70%) e da parte prática (30%).

$$\text{Nota final} = 0.7 \text{ Parte Escrita} + 0.3 \text{ Parte Prática}$$

A aprovação é obtida com uma nota final igual ou superior a 9,45/20 val., não podendo a nota da escrita ser inferior a 9,45/20 val.

A frequência é obrigatória, devendo ser adquirida através da realização dos trabalhos práticos e da frequência das aulas TPs. Continua válida nos dois anos letivos seguintes.

A melhoria de nota na disciplina poderá ser obtida por repetição da parte escrita ou da parte prática. Em todos os casos a nota final será sempre calculada como acima descrito.

TESTES:

1º Teste 20 Abril

2º Teste 12 Junho
data provisória

Docentes:

Teresa Casimiro T e TP teresa.casimiro@fct.unl.pt

Isabel Esteves P i.esteves@fct.unl.pt



No dia anterior ao turno prático (Trabalhos #1 e #2) ver no Moodle escala dos grupos.

No trabalho #3 fazem os grupos todos ao mesmo tempo

Apresentação e discussão dos trabalhos práticos

Máximo 20 slides

Máximo 15 min de apresentação

Todos os elementos têm de apresentar

Atenção: As notas práticas podem ser diferentes dentro de cada grupo.

Têm de formar **Grupos de até 4 elementos**. Envia por email até 5^ª dia 14 de Março com o assunto: **ERQII_Composição grupo**

EMAILS:

-pôr obrigatoriamente no assunto ERQII Grupo X assunto

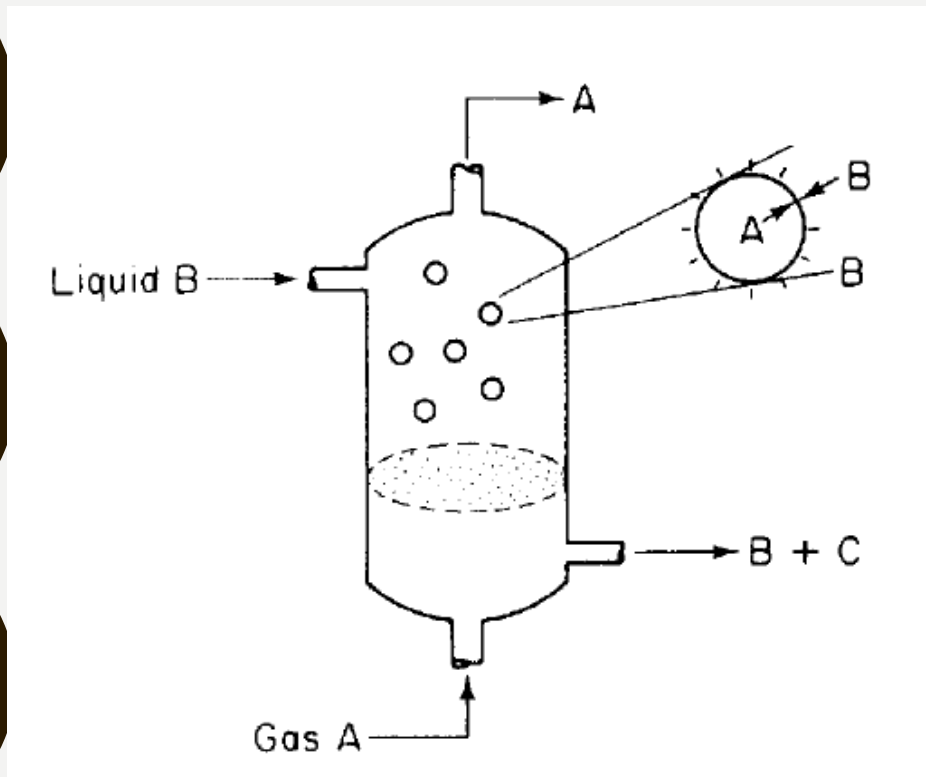
Exemplo: ERQII_ Grupo 4_ dúvida trabalho 2

Para caracterizar e fazer a modelação de
reactores não ideais

Distribuição dos tempos de residência

- Diagnóstico de problemas no funcionamento dos reatores.
- Prever a conversão ou concentração efluente do reactor quando uma nova reacção é realizada no reactor.

CSTR Continuous-stirred tank reactor Gás-Líquido



Num CSTR Gás-Líquido contínuo o reagente gasoso A é borbulhado no reator enquanto o reagente líquido B é adicionado de lado no reator.

A reação dá-se na interface Gás-Líquido das bolhas e o produto é um líquido.

Se considerarmos que é perfeitamente agitado a velocidade da reação é proporcional à área superficial total das bolhas.

A área superficial de cada bolha depende do tempo que passa dentro do reator.

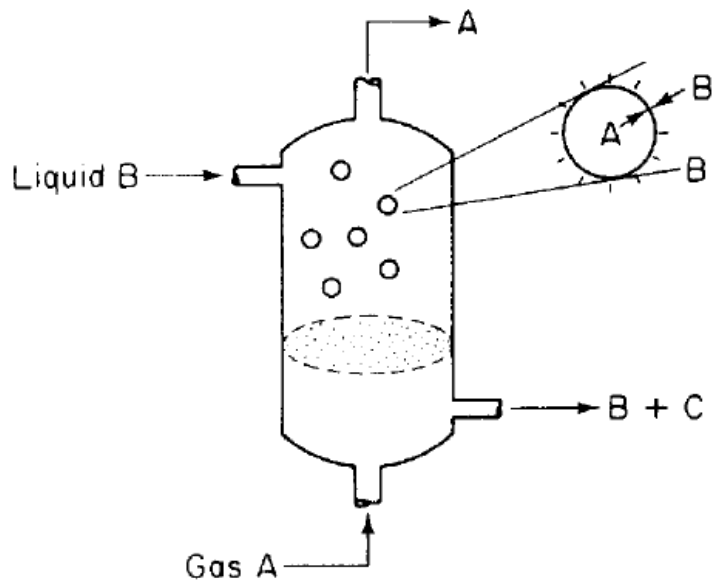
CSTR Continuous-stirred tank reactor

As bolhas têm diferentes tamanhos, logo algumas saem do reator quase imediatamente enquanto outras permanecem muito mais tempo e por isso o reagente A é quase totalmente consumido.

O tempo que a bolha permanece no reator chama-se **tempo de residência da bolha**.

O que é importante para analisar o funcionamento do reator não é o tempo de residência médio das bolhas mas sim o tempo de residência de cada bolha- **distribuição dos tempos de residência**.

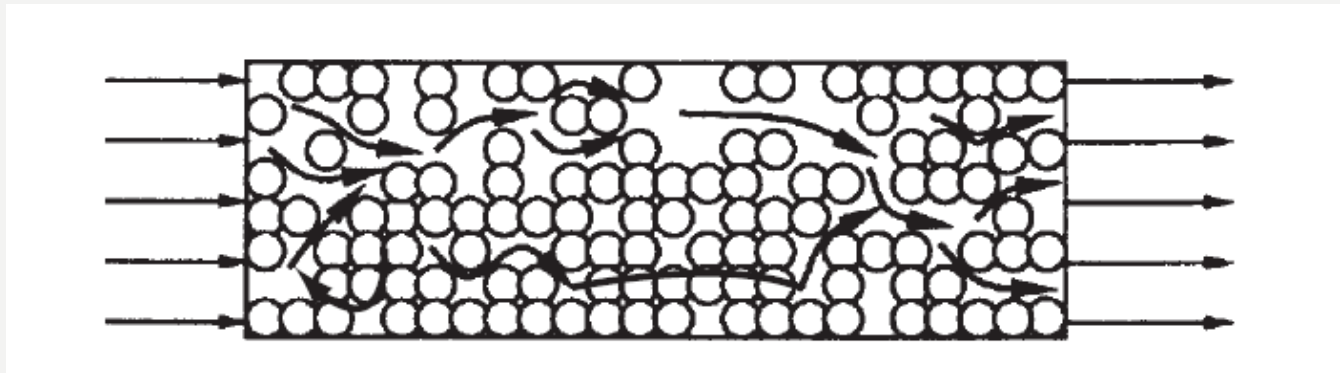
A velocidade total da reação é obtida somando todas as bolhas do reator, ou seja é necessário a **distribuição dos tempos de residência das bolhas que saem do reator**.



➔ **Distribuição dos Tempos de Residência DTR** (RTD- Residence-time distribution) e qual os seus efeitos no funcionamento do reator

Reactor de Leito Fixo *Packed-bed Reactor*

Quando o reator está cheio de catalisador o fluido reagente não flui uniformemente através do reator.

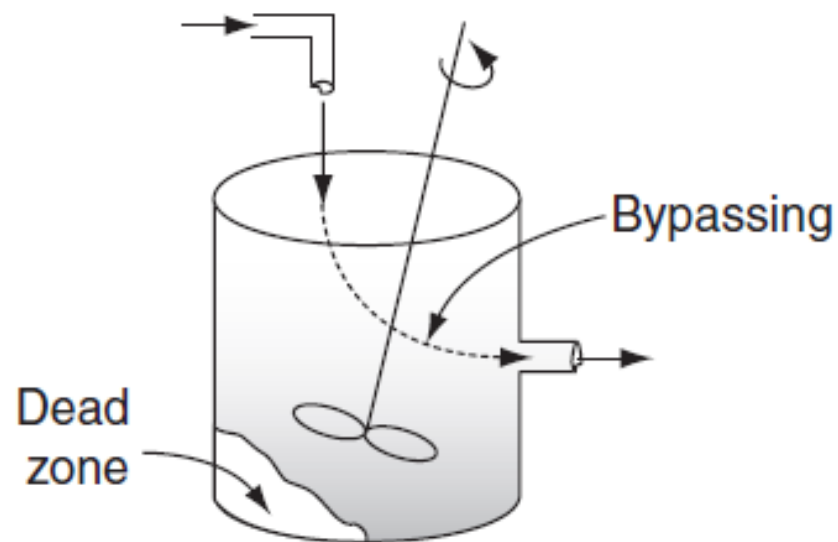


Há partes do enchimento que oferecem menor resistência à passagem do fluido o que pode levar a canais de passagem preferencial.

As moléculas que seguem por estes canais não permanecem tanto tempo no reator do que aquelas que passam pelo enchimento com maior resistência ao fluxo.

Há uma **distribuição de tempos de residência**, em que o fluido está em contacto com o catalisador.

CSTR Continuous-stirred tank reactor



Em muitos CSTR a entrada e a saída do reator estão muito próximas.

Pode ocorrer **Bypass**.

Podem existir no reator **zonas estagnadas** (ou *zonas mortas*). Nestas zonas não há trocas de material com as regiões bem agitadas, logo nestas zonas não ocorre reação.



Determinar o volume morto e a quantidade de *bypassing*.

Reatores não ideais

3 conceitos para descrever o desvio à idealidade:

- Distribuição dos tempos de residência
- Qualidade da agitação
- Modelo usado para descrever o sistema.

Modelação dos padrões de escoamento como CSTRs e PFRs ideais, como primeira aproximação.

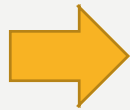
Nos reactores não ideais existem problemas de escoamento que levam a tempos de contacto ineficientes e baixas conversões.



Descrever a não idealidade usando informação da macromistura
Função de distribuição dos Tempos de Residência –DTR

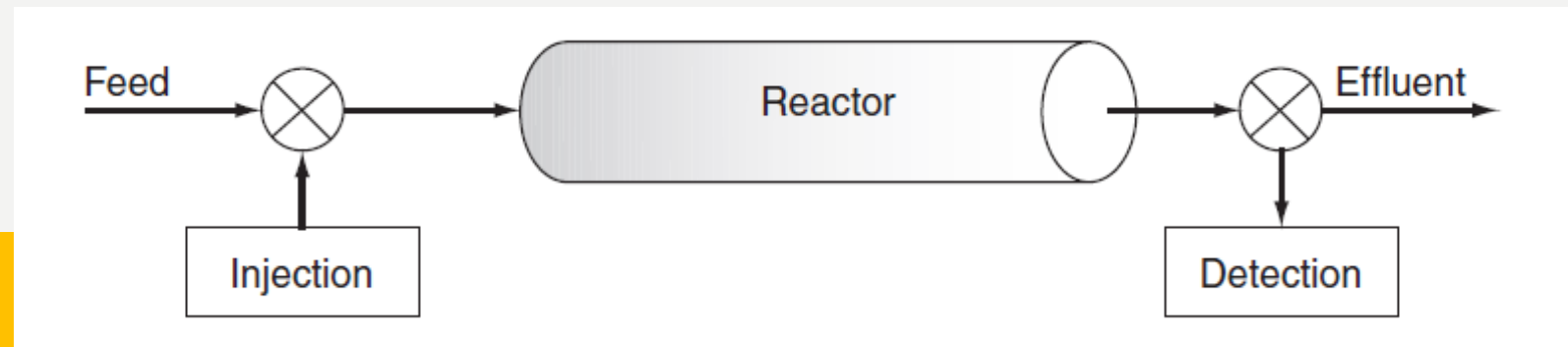
A **Distribuição dos tempos de residência -DTR-** é uma característica da mistura que ocorre no reactor químico.

É utilizada para caracterizar os reactores não-ideais.



Como se mede a DTR?

É determinada experimentalmente injetando um “**traçador**” (*tracer*) no reator a um determinado tempo ($t=0$) e medindo a concentração do traçador C , no efluente do reator em função do tempo.



Características do traçador:

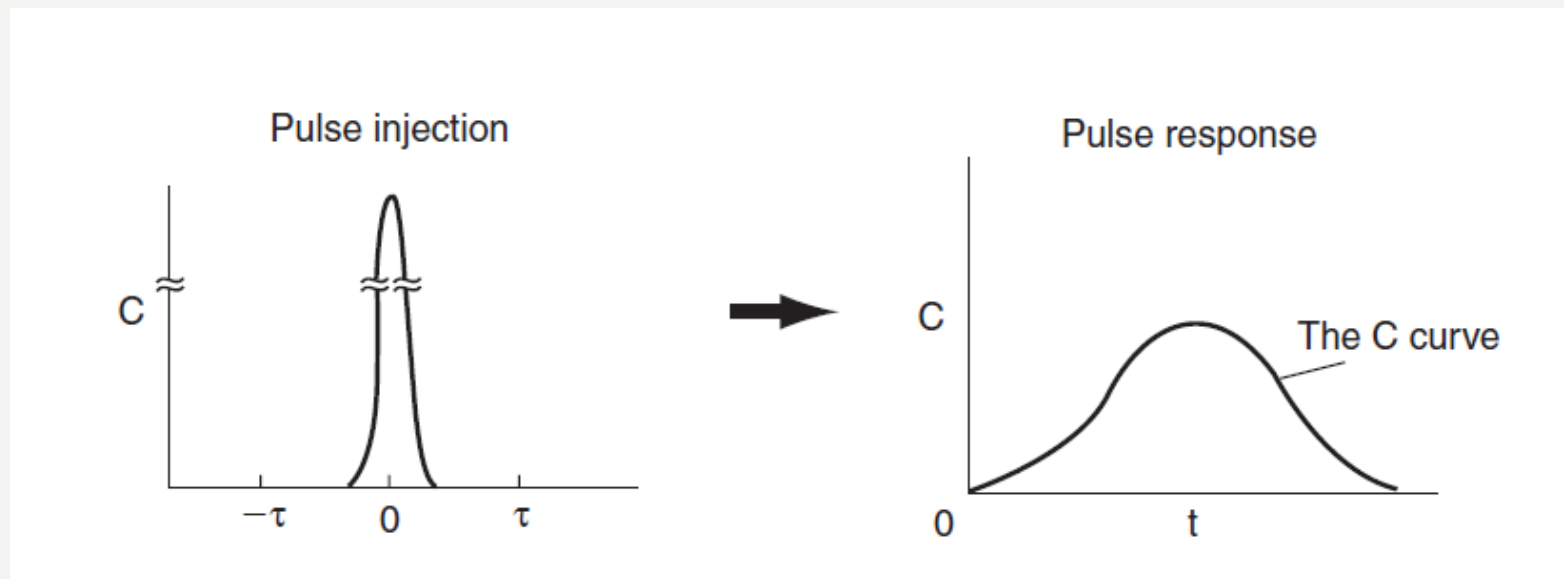
- Espécie não reativa
- Facilmente detetada
- Propriedades físicas semelhantes às da mistura reacional
- Completamente solúvel na mistura.
- Não deve adsorver nas paredes do reator

Para que o seu comportamento descrever o melhor possível o escoamento de material no reator.

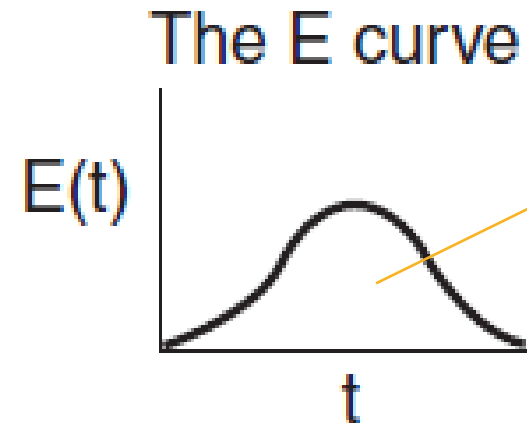
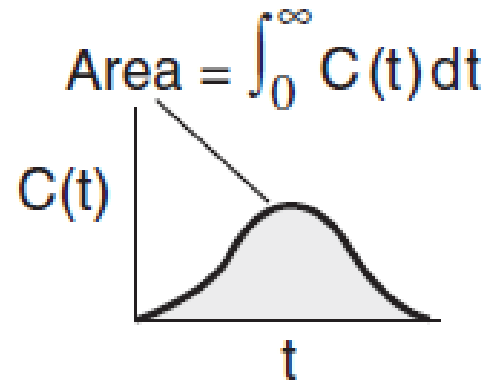
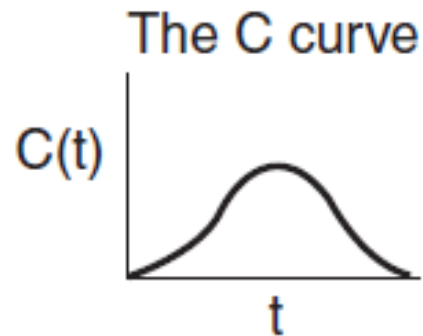
Impulso

Alimentando-se solvente continuamente introduz-se de uma só vez, uma quantidade determinada de traçador.

A concentração do traçador é medida à saída do reator em função do tempo. A curva obtida de concentração em função do tempo $C(t)$ é chamada a **curva C** na análise de DTR.



Normalização da Curva C



$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1$$

Corresponde à totalidade das moléculas de traçador introduzidas no reator.

$E(t)$ é a **função distribuição de tempos de residência**

Descreve quantitativamente quanto tempo, diferentes elementos permaneceram no reator.

A quantidade $E(t)dt$ é a fração de fluido que sai do reator que permaneceu entre t e $t+dt$ dentro do reator.

Na prática dá-nos a **probabilidade de uma molécula de traçador permanecer no reator um tempo t .**

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt}$$

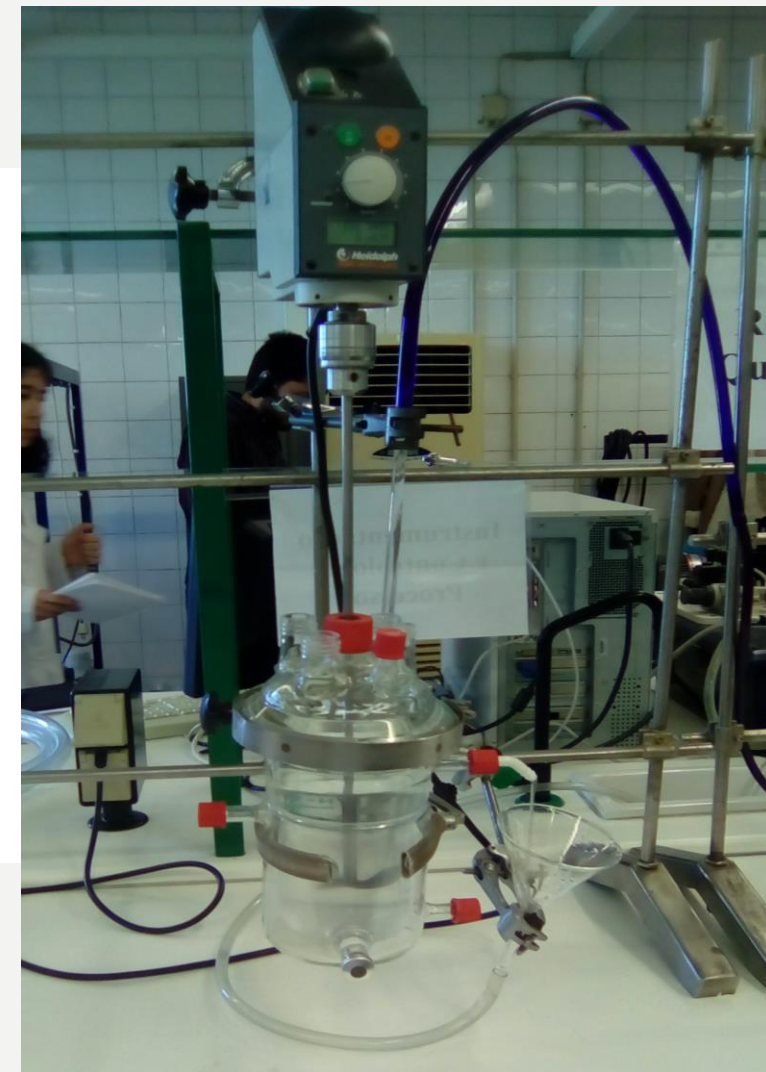
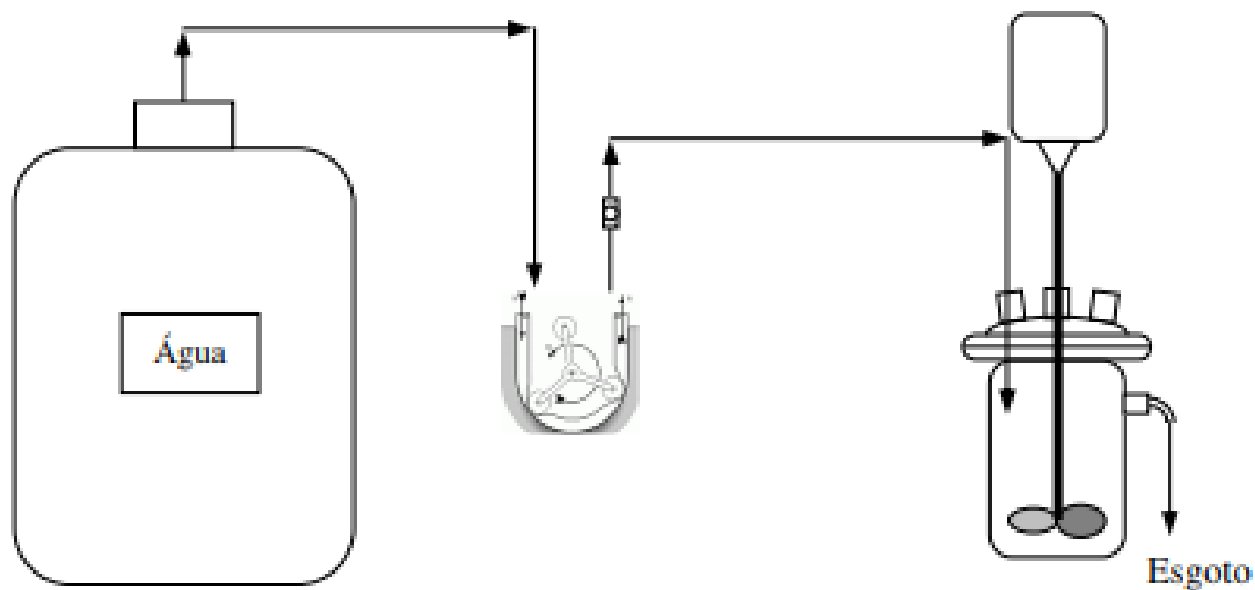
Trabalho #1

Objectivos: Avaliação dos desvios à idealidade num reator CSTR laboratorial, através da determinação da distribuição da distribuição de tempos de residência.

Proposta de modelos de escoamento que expliquem o comportamento observado e ajuste desses modelos aos valores experimentais.

Traçador: murexida

Características: $\lambda_{\max} = 522 \text{ nm}$



Exemplo:

Proposta de modelos de escoamento. Associação de reatores ideais.

Modelo 1

Associação PFR+CSTR

Reator PFR (dispersão axial): distribuição dos tempos de residência para o PFR

$$C_1 = E(t) = \alpha \tau \frac{\sqrt{Pe}}{2\alpha \tau \sqrt{\pi \left(\frac{t}{\alpha \tau}\right)^3}} e^{-\frac{Pe \alpha \tau \left(\frac{t}{\alpha \tau} - 1\right)^2}{4t}}$$

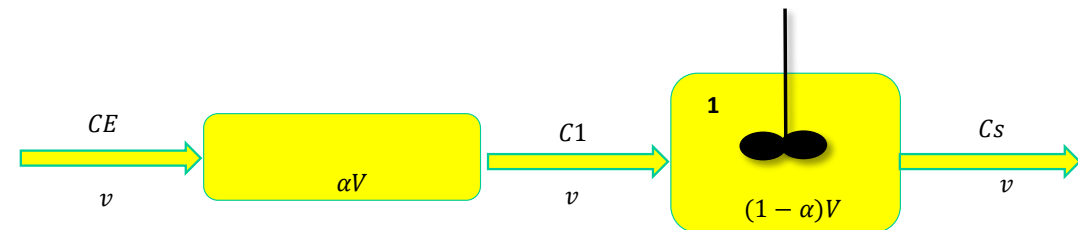
Balanço Molar ao CSTR (1)

$$vC_1 = vC_s + (1 - \alpha)V \frac{dC_s}{dt} \Leftrightarrow C_1 = C_s + (1 - \alpha)\tau \frac{dC_s}{dt} \Leftrightarrow \frac{dC_s}{dt} = \frac{C_1 - C_s}{(1 - \alpha)\tau}$$

Integração pelo método de Euler (integração numérica)

$$\frac{C_{si+1} - C_{si}}{\Delta t} = \frac{C_{1i} - C_{si}}{(1 - \alpha)\tau} \Leftrightarrow C_{si+1} = C_{si} + \frac{C_{1i} - C_{si}}{(1 - \alpha)\tau} \Delta t$$

t cal (min)	C1 (M)	Cs(M)	Integral	calculac
-------------	--------	-------	----------	----------



Parâmetros:	
α	0,2337519
Pe	0,156254054
τ (min)	4,872839

Dias 11 e 12 de março não haverá aulas TP e T para poderem assistir à **JORTEC.**

As aulas de laboratório começam dias 18 e 19 de Março, sendo que o tratamento de resultados será nessa semana, dias 20 e 22 no horário das TPs.