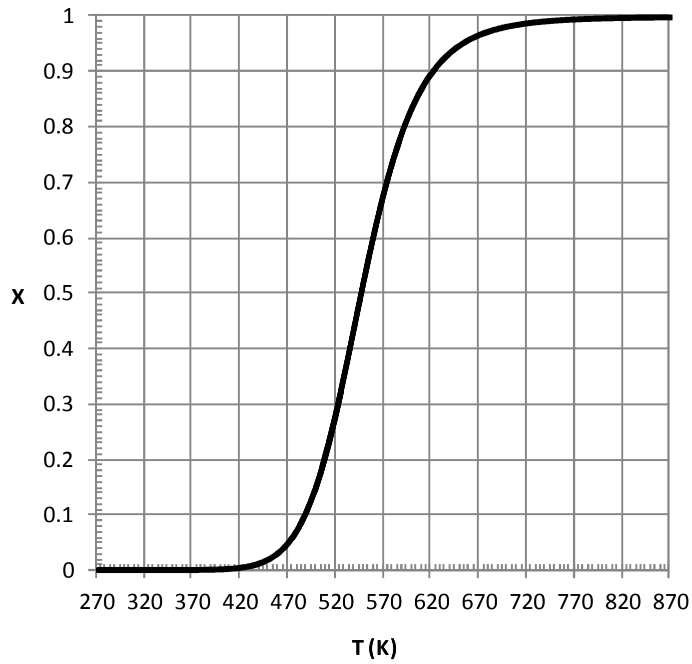
Reactores Químicos I — 2º Teste

Ano lectivo 2014/15

Apresente sempre todos o cálculos e construções gráficas

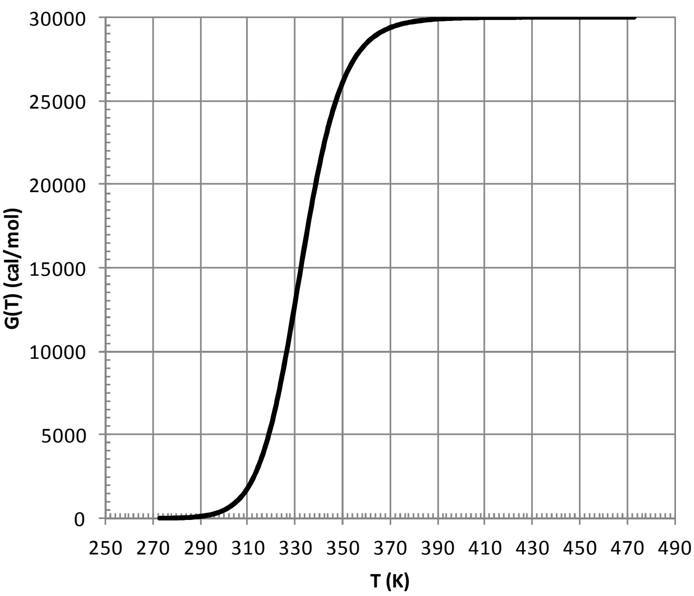
1) A reacção reversível A ⇄ B é conduzida, na fase gasosa, num reactor tubular adiabático. O reagente A (20%) e um inerte são alimentados, à temperatura de 673 K, a um caudal volumétrico de 100 dm^3/min. A figura representa a variação da conversão de equilíbrio com a temperatura. Apresentando todos os cálculos e construções gráficas:



a) Diga, justificando a resposta, se a reacção é endotérmica ou exotérmica.
b) Escreva a equação da curva representada na figura, substituindo todas as constantes pelos respectivos valores numéricos.
c) Determine, usando o gráfico, o valor do calor de reacção.
d) Determine a conversão de equilíbrio e a correspondente temperatura de equilíbrio.
e) Calcule o volume do reactor necessário a uma conversão de 99,5% da conversão de equilíbrio.

Dados: $Cp_A = Cp_B = 5$ cal/mol K; $Cp_I = 12$ cal/mol K; Constante cinética da reacção directa: k(673 K) = 50 min^{-1}; K_e(673K) = 30; Energia de activação: E = 20 kcal/mol; R = 1,987 cal mol^{-1} K^{-1}. Se não resolveu a alínea c), use ΔH_R = 20 kcal/mol.

2) A reacção elementar em fase líquida, A→B, é conduzida num reactor CSTR adiabático, de 10 m^3 de volume, a funcionar em estado estacionário. A alimentação ao reactor, a um caudal volumétrico de 200 dm^3/min é constituída por A (10 mol%) e por um inerte I. A figura mostra a curva de geração de calor. Determine:



a) O valor da energia de activação.
b) O valor da temperatura da corrente de saída, correspondente a uma conversão de 95%.
c) O valor da temperatura da alimentação, nas condições da alínea b).
d) Os valores das temperaturas de ignição e extinção.
e) A composição da alimentação, nas condições da alínea b), para uma temperatura da alimentação de 298 K.

Dados: ΔH_R = -30 kcal/mol; $Cp_A = Cp_B$ =20 cal/mol K; Cp_I =40 cal/mol K; R = 1,987 cal mol^{-1} K^{-1}.

Resolução

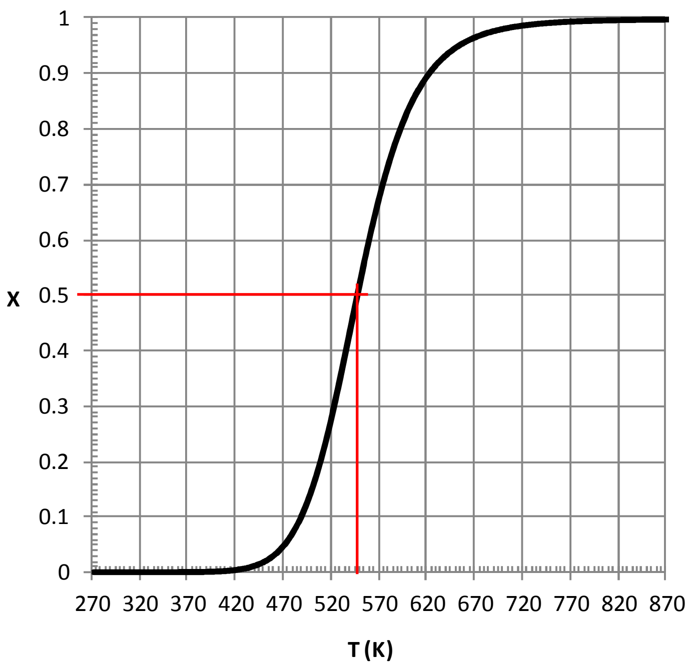
Prob 1a

A reacção é endotérmica porque o valor da conversão de equilíbrio aumenta quando a temperatura aumenta.

Prob 1b

$$X_e = \frac{30\, e^{-\frac{\Delta H_R}{1,987}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{673}\right)}}{1 + 30\, e^{-\frac{\Delta H_R}{1,987}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{673}\right)}}$$

Prob 1c



$$\begin{cases} T = 550\ K \\ X_e = 0,5 \end{cases}$$

$$K_e(550\ K) = \frac{X_e}{1 - X_e} = \frac{0.5}{1 - 0.5} = 1$$

$$K_e(673\ K) = K_e(550\ K)\ e^{-\frac{\Delta H_R}{1{,}987}\left(\frac{1}{673}-\frac{1}{550}\right)}$$

$$30 = 1 \times e^{-\frac{\Delta H_R}{1{,}987}\left(\frac{1}{673}-\frac{1}{550}\right)}$$

$$\ln 30 = \ln e^{-\frac{\Delta H_R}{1{,}987}\left(\frac{1}{673}-\frac{1}{550}\right)}$$

$$\ln 30 = -\frac{\Delta H_R}{1{,}987}\left(\frac{1}{673}-\frac{1}{550}\right)$$

$$\Delta H_R = -\frac{1{,}987 \times \ln 30}{\left(\frac{1}{673}-\frac{1}{550}\right)} = 20337.7\ cal/mol$$

Prob 1d

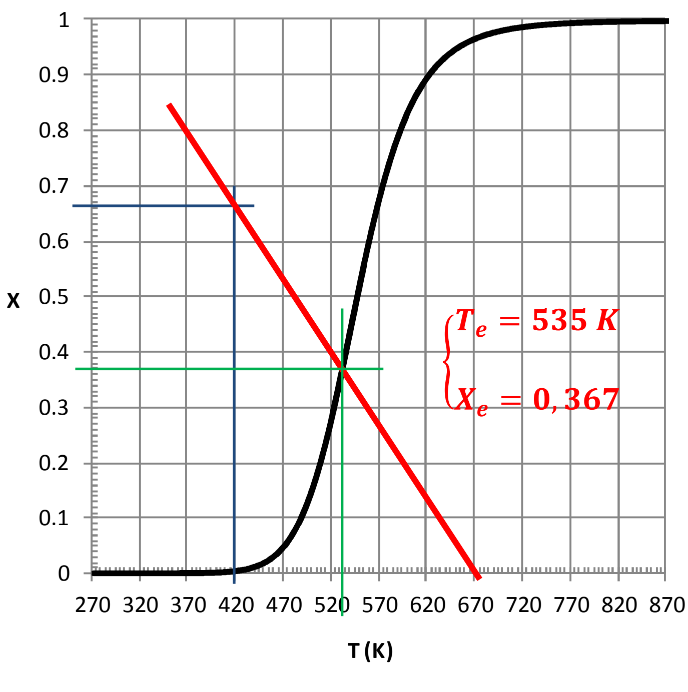
Balanço de energia:

$$X = \frac{(Cp_A + \theta_I Cp_I)\ (T - T_0)}{-\Delta H_R{}^0} = \frac{\left(Cp_A + \frac{y_{I0}}{y_{A0}} Cp_I\right)\ (T - T_0)}{-\Delta H_R{}^0}$$

$$X = \frac{\left(5 + \frac{0.8}{0.2} \times 12\right)\ (T - 673)}{-20337.7}$$

Dois pontos da recta:

$$\begin{cases} T = 673\ K, \quad X = 0 \\ T = 420\ K, \quad X = 0.659 \end{cases}$$



Prob 1e

Lei cinética:

$$-r_A = k\left(C_A - \frac{C_B}{K_e}\right)$$

$$C_A = \frac{F_A}{v} = \frac{F_{A0}\,(1-X)}{v_0\,\frac{T}{T_0}} = C_{A0}\,(1-X)\,\frac{T_0}{T}$$

$$C_B = \frac{F_B}{v} = \frac{F_{A0}\,X}{v_0\,\frac{T}{T_0}} = C_{A0}\,X\,\frac{T_0}{T}$$

$$-r_A = k\left(C_{A0}\,(1-X)\,\frac{T_0}{T} - \frac{C_{A0}\,X\,\frac{T_0}{T}}{K_e}\right) = k\,C_{A0}\,\frac{T_0}{T}\left(1 - X - \frac{X}{K_e}\right)$$

Balanço molar:

$$F_A - (F_A + dF_A) + r_A dV = 0$$

$$dV = F_{A0}\,\frac{dX}{-r_A} \quad \therefore V = F_{A0}\int_0^X \frac{dX}{-r_A}$$

Equação condensada:

$$V = \int_0^X \frac{v_0}{k(T)\,\frac{T_0}{T}\left(1 - X - \frac{X}{K_e(T)}\right)}dX = \int_0^X \frac{100}{k(T)\,\frac{673}{T}\left(1 - X - \frac{X}{K_e(T)}\right)}dX$$

Lei de Arrhenius:

$$k(T) = k(T_R)\,e^{-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_R}\right)} = 50\,e^{-\frac{20000}{1.987}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{673}\right)}$$

Lei de van't Hoff:

$$K_e(T) = K_e(T_R)\,e^{-\frac{\Delta H_R}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_R}\right)} = 30\,e^{-\frac{20337.7}{1.987}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{673}\right)}$$

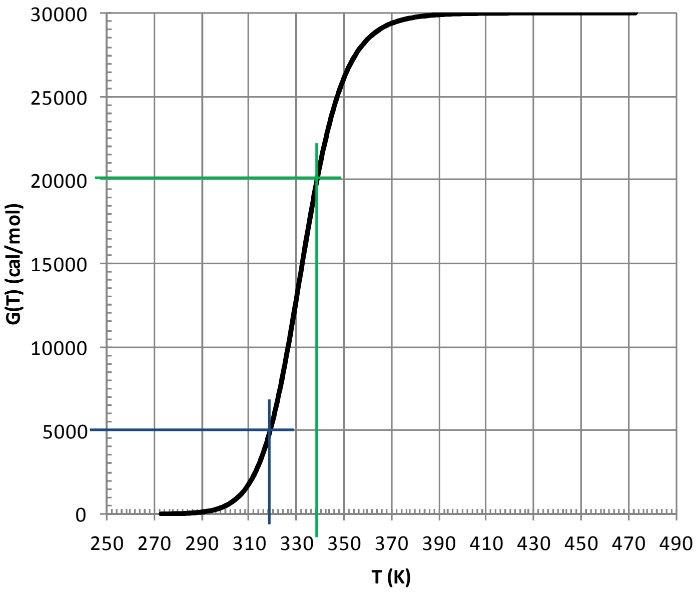
Balanço de energia:

$$X = \frac{\left(5 + \frac{0.8}{0.2} \times 12\right)\ (T - 673)}{-20337.7} \quad \therefore\ T = 673 - \frac{20337.7\ X}{\left(5 + \frac{0.8}{0.2} \times 12\right)}$$

X	$T = 673 - \frac{20337.7\ X}{\left(5 + \frac{0.8}{0.2} \times 12\right)}$	$k(T) = 50\ e^{-\frac{20000}{1.987}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{673}\right)}$	$K_e(T) = 30\ e^{-\frac{20337.7}{1.987}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{673}\right)}$	$\frac{100}{k(T)\ \frac{673}{T}\left(1 - X - \frac{X}{K_e(T)}\right)}$	Simpson
0	673	50	30	2	2
0.183	604.1	9.082	5.294	12.62	50.5
0.365	535.2	1.063	0.598	3122	3122

$$V = \frac{0.183}{3}\ (2 + 4 \times 50.5 + 3122) = 193.2\ L$$

Prob 2a



Dois pontos da curva:

$$G(318\,K) = -\Delta H_R\, X(318\,K) = 5000\, cal/mol$$

$$X(318\,K) = \frac{5000}{-\Delta H_R} = \frac{5000}{-(-30000)} = 0.167$$

$$X(318\,K) = \frac{\tau\, k(318\,K)}{1 + \tau\, k(318\,K)} = 0.167 \quad \therefore \quad k(318\,K) = \frac{0.167}{\tau\,(1 - 0.167)}$$

$$k(318\,K) = \frac{0.167}{\frac{10000}{200}(1 - 0.167)} = 0.00401\, min^{-1}$$

$$G(338\,K) = -\Delta H_R\, X(338\,K) = 20000\, cal/mol$$

$$X(338\,K) = \frac{20000}{-\Delta H_R} = \frac{20000}{-(-30000)} = 0.667$$

$$X(338\,K) = \frac{\tau\, k(338\,K)}{1 + \tau\, k(338\,K)} = 0.667 \quad \therefore \quad k(338\,K) = \frac{0.667}{\tau\,(1 - 0.667)}$$

$$k(338\,K) = \frac{0.667}{\frac{10000}{200}(1 - 0.667)} = 0.04006\, min^{-1}$$

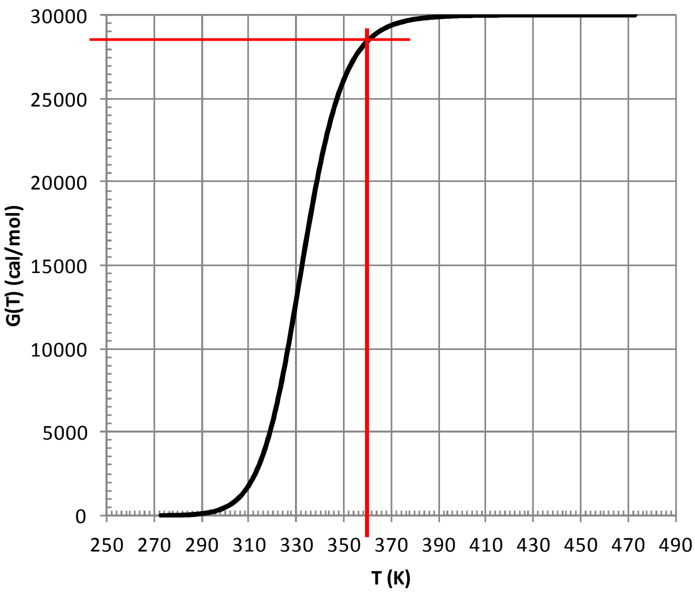
Lei de Arrhenius:

$$k(338) = k(318)\, e^{-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{338}-\frac{1}{318}\right)}$$

$$E = \frac{R}{\left(\frac{1}{338}-\frac{1}{318}\right)} \ln\frac{k(319)}{k(338)} = \frac{1.987}{\left(\frac{1}{338}-\frac{1}{318}\right)} \ln\frac{0.00401}{0.04006} = 24577.6\ cal/mol$$

Prob 2b

$$G(T) = -\Delta H_R\, X = 30000 \times 0.95 = 28500\ cal/mol$$



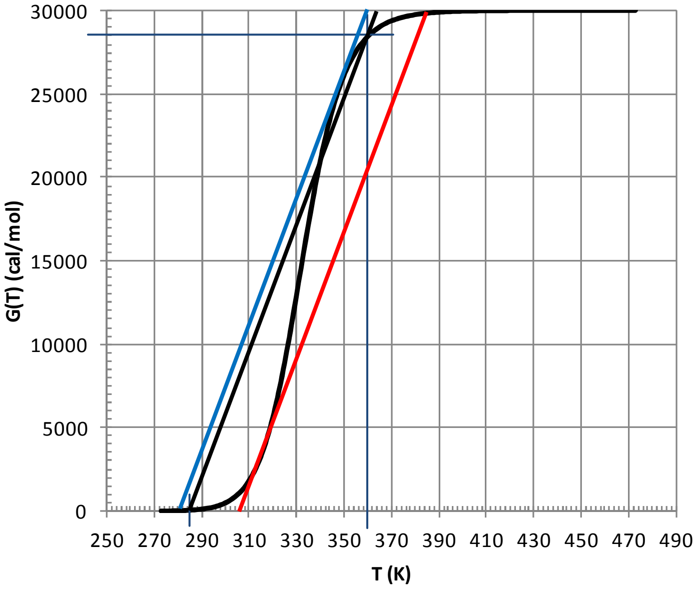
T = 360 K

Prob 2c

$$R(T) = \left(Cp_A + \frac{y_{I0}}{y_{A0}} Cp_I\right)(T - T_0) = \left(20 + \frac{0.9}{0.1} \times 40\right)(360 - T_0) = 28500$$

$$T_0 = 360 - \frac{28500}{20 + \frac{0.9}{0.1} \times 40} = 285\ K$$

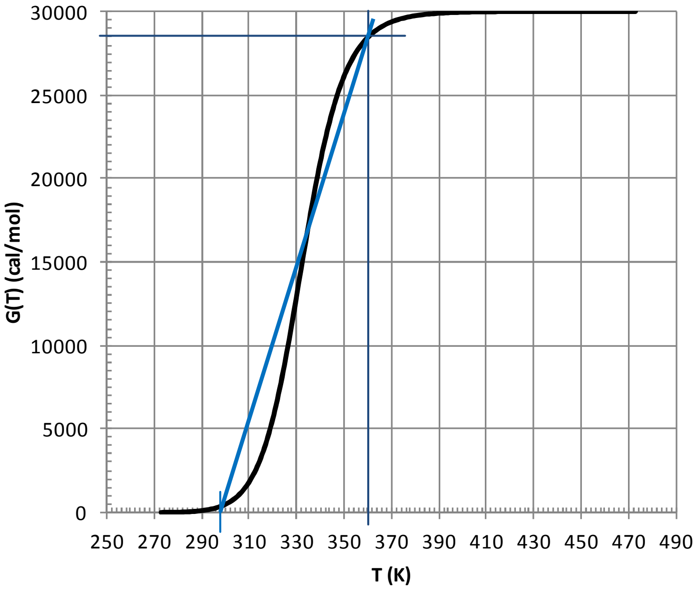
Prob 2d



$T_{ignição}$ = 306 K

$T_{extinção}$ = 281 K

Prob 2e



$$R(T) = \left(Cp_A + \frac{y_{I0}}{y_{A0}} Cp_I\right)\,(T - T_0) = \left(20 + \frac{y_{I0}}{y_{A0}} 40\right)\,(360 - 298) = 28500$$

$$\begin{cases} \dfrac{y_{I0}}{y_{A0}} = \dfrac{\dfrac{28500}{(360-298)} - 20}{40} = 10.992 \\ \\ y_{I0} + y_{A0} = 1 \end{cases} \quad \therefore \begin{cases} y_{I0} = 0.917 \\ y_{A0} = 0.083 \end{cases}$$