

$$C_A = \frac{F_{A0}}{v_0} (1 - X) = C_{A0} (1 - X)$$

$$C_B = C_{A0} \left(\Theta_B - \frac{b}{a} X \right) \quad \text{etc.} \quad (3-29)$$

Consequentemente, utilizando qualquer uma das leis de velocidade de reação apresentadas na Parte 1 deste capítulo, podemos determinar $-r_A = f(X)$ para reações em fase gasosa. Entretanto, para reações em fase gasosa a vazão volumétrica freqüentemente varia ao longo da reação devido à variação do número total de mols, ou da temperatura, ou da pressão. Assim, para reações em fase gasosa, nem sempre se pode usar a Equação (3-29) para expressar a concentração em função da conversão.

3.6.3 Variação do Número Total de Mols com a Reação em Fase Gasosa

Nas discussões anteriores, consideramos inicialmente sistemas nos quais o volume da reação ou a vazão volumétrica não variavam com o progresso da reação. A maioria dos sistemas em batelada, sistemas em fase líquida e alguns sistemas em fase gasosa podem ser classificados nessa categoria. Há outros sistemas, no entanto, em que V ou v podem variar, e esses sistemas são a seguir considerados.

Uma situação bastante comum em que ocorre variação da vazão volumétrica é em reações em fase gasosa que não apresentam o mesmo número de mols dos produtos e dos reagentes. Por exemplo, na síntese de amônia,



dois mols de reagentes produzem 2 mols de produtos. Em sistemas com escoamento onde essa reação ocorre, a vazão molar variará à medida que a reação progride. Devido à relação entre o número de mols e o volume, fixando-se a temperatura e pressão, a vazão volumétrica também variará com a variação do número de mols da reação.

Outra situação de volume variável, bem menos freqüente, é em reatores em batelada em que o volume varia com o tempo. Exemplos rotineiros dessa situação são a câmara de combustão do motor de combustão interna e a expansão de gases na culatra e no cano de uma arma de fogo quando a mesma é disparada.

Nas tabelas estequiométricas apresentadas nas páginas precedentes, foi desnecessário considerar a hipótese relativa à variação de volume nas quatro primeiras colunas da tabela (isto é, espécies, o número inicial de mols ou vazão molar de alimentação, a respectiva variação no interior do reator e o número restante de mols ou a vazão molar de saída). Todas as colunas da tabela estequiométrica são independentes do volume ou da massa específica (massa específica constante) e de volume variável (massa específica variável). Apenas quando a concentração é expressa em função da conversão, a variação da massa específica passa a ser levada em conta.

Reator em Batelada com Volume Variável Apesar de reatores em batelada com volume variável serem raramente encontrados, devido ao fato de serem recipientes rígidos de aço, expressaremos as concentrações em função da conversão, porque (1) essa forma tem sido usada na coleta de dados de reações em fase gasosa, e (2) o desenvolvimento das equações que expressam o volume em função da conversão facilita a análise de sistemas com escoamento com variação nas vazões volumétricas.

As concentrações de cada espécie podem ser determinadas expressando-se o volume do sistema em batelada, ou a vazão volumétrica v do sistema com escoamento, em função da conversão utilizando a seguinte equação de estado:

$$PV = ZN_T RT \quad (3-30)$$

P = pressão total (atm) (Eq. 1.4a) 101.3 kPa
 Z = fator de compressibilidade
 R = constante universal dos gases = $0.08206 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K}$
 Essa equação é válida para qualquer parte do sistema em qualquer tempo t . No $t = 0$ ($t = 0$, quando a reação é iniciada), a Equação (3-30) transforma-se em

$$P_0 V_0 = Z_0 N_{T0} R T_0$$

Dividindo a Equação (3-30) pela Equação (3-31) e reorganizando os termos, obtemos

$$V = V_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \frac{T}{T_0} \left(\frac{Z}{Z_0} \right) \frac{N_T}{N_{T0}}$$

Agora queremos expressar o volume V em função da conversão X . Utilizando, portanto, a equação do número total de mols na Tabela 3-3,

$$N_T = N_{T0} + \delta N_{A0} X$$

em que

$$\delta = \frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1$$

δ = Varição no número total de mols
Mol de A reagido

Dividimos todos os termos da Equação (3-33) por N_{T0} :

$$\frac{N_T}{N_{T0}} = 1 + \frac{N_{A0}}{N_{T0}} \delta X = 1 + \underbrace{\delta y_{A0}}_X X$$

Então

$$\frac{N_T}{N_{T0}} = 1 + \varepsilon X$$

em que y_{A0} é a fração molar de A presente inicialmente, e

$$\varepsilon = \left(\frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1 \right) \frac{N_{A0}}{N_{T0}} = y_{A0} \delta$$

$$\varepsilon = y_{A0} \delta$$

A Equação (3-35) vale tanto para o sistema em batelada quanto para o sistema contínuo. Para interpretar ε , reorganizamos a Equação (3-34) na forma

$$\varepsilon = \frac{N_T - N_{T0}}{N_{T0} X}$$

à conversão completa ($t = \infty$, $X = 1$ e $N_T = N_{Tp}$)

$$\varepsilon = \frac{N_{Tp} - N_{T0}}{N_{T0}}$$

= Varição do número total de mols para a conversão completa
Número total de mols na alimentação

$$V = V_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \frac{T}{T_0} \left(\frac{Z}{Z_0} \right) (1 + \varepsilon X) \quad (3-37)$$

Em sistemas em fase gasosa que eslavemos considerando, a temperatura e a pressão são tais que o fator de compressibilidade não variará de forma significativa ao longo da reação; desse modo, $Z_0 = Z$. Para sistemas em batelada, o volume de gás em qualquer instante t é

$$V = V_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) (1 + \varepsilon X) \frac{T}{T_0} \quad (3-38)$$

A Equação (3-38) se aplica apenas a um reator em batelada com volume variável, sendo agora possível substituir a Equação (3-38) na Equação (3-25) para expressar $-r_A = f(X)$. Entretanto, se o reator é um recipiente rígido, de aço, de volume constante, então, é claro, $V = V_0$. Para um recipiente de volume constante, $V = V_0$, e a Equação (3-38) pode ser usada para calcular a pressão do gás no interior do reator em função da temperatura e da conversão.

Reatores com Escoramento com Vazão Volumétrica Variável Uma expressão semelhante à Equação (3-38), desenvolvida para reatores em batelada com volume variável, existe para sistemas com escoramento com volume variável. Para expressar a concentração de cada espécie em termos da conversão para um sistema com escoramento com volume variável, utilizamos as relações para a concentração total. A concentração total, C_T , em qualquer ponto do reator é a vazão molar, F_T , dividida pela vazão volumétrica v [como mostrado na Equação (3-37)]. Na fase gasosa, a concentração total pode também ser expressa pela lei dos gases ideais, $C_T = P/ZRT$. Igualando essas duas últimas expressões, obtemos

$$C_T = \frac{F_T}{v} = \frac{P}{ZRT} \quad (3-39)$$

A entrada do reator,

$$C_{T0} = \frac{F_{T0}}{v_0} = \frac{P_0}{Z_0 R T_0} \quad (3-40)$$

Dividindo a Equação (3-39) pela Equação (3-40) e considerando desprezível a variação do fator de compressibilidade, temos após rearranjo dos termos

$$v = v_0 \left(\frac{F_T}{F_{T0}} \right) \frac{P_0}{P} \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (3-41)$$

Podemos agora expressar a concentração das espécies j para um sistema com escoramento em termos de sua vazão molar, F_j , da temperatura, T , e da pressão, P .

$$C_j = \frac{F_j}{v} = \frac{F_j}{v_0} \frac{F_{T0}}{F_T} \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0} = \left(\frac{F_{T0}}{v_0} \right) \left(\frac{F_j}{F_T} \right) \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

$$C_j = C_{T0} \left(\frac{F_j}{F_{T0}} \right) \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (3-42)$$