

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

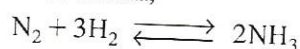
$$C_B = C_{A0} \left(\Theta_B - \frac{b}{a} X \right) \quad \text{etc.} \quad (3-29)$$

Conseqüentemente, 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 líquida. Entretanto, para reações em fase gasosa a vazão volumétrica frequentemente varia ao longo da reação devido à variação do número total de mols, ou da temperatura, ou da pressão. Nesse modo, para reações em fase gasosa, nem sempre se pode usar a Equação (3-29) para determinar 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 esse tipo de reação ocorre, a vazão molar variará à medida que a reação progride. Devido à relação direta 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, as espécies, o número inicial de mols ou vazão molar de alimentação, a respectiva vazão 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 (colunas para situações de volume constante (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, representaremos 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:

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

na qual V = volume e N_T = número total de mols, como anteriormente, e

T = temperatura, K

P = pressão total, atm (kPa; 1 atm = 101,3 kPa)

Z = fator de compressibilidade

R = constante universal dos gases = 0,08206 dm³ · atm/mol · K

Essa equação é válida para qualquer parte do sistema em qualquer tempo t . No tempo $t = 0$ (i.e., quando a reação é iniciada), a Equação (3-30) transforma-se em

$$P_0 V_0 = Z_0 N_{T0} R T_0 \quad (3-31)$$

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

$$V = V_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \frac{T}{T_0} \left(\frac{Z}{Z_0} \right) \frac{N_T}{N_{T0}} \quad (3-32)$$

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

$$N_T = N_{T0} + \delta N_{A0} X \quad (3-33)$$

em que

$$\delta = \frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1 \quad (3-34)$$

δ = Variação 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

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

Relação entre δ e ε

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

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

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

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

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

Interpretação de ε

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

Leis de Velocidade e Estequiometria

Se todas as espécies na equação generalizada estão em fase gasosa, a Equação (3-34) na Equação (3-32) para chegar a

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

Em sistemas em fase gasosa que estaremos considerando, a temperatura é constante, e o fator de compressibilidade não variará de forma significativa com a conversão. Assim, $Z_0 \approx Z$. Para sistemas em batelada, o volume de gás em qualquer

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

A Equação (3-38) se aplica apenas a um reator em batelada. Para um reator em fluxo contínuo, agora possível substituir a Equação (3-38) na Equação (3-39) para obter a expressão para o volume de gás no reator, de modo que o reator é um recipiente rígido, de modo que o volume de gás no reator é constante, $V = V_0$, e a Equação (3-38) se reduz a

Para um recipiente de volume constante, $V = V_0$, e a Equação (3-38) se reduz a

Para um recipiente de volume constante, $V = V_0$, e a Equação (3-38) se reduz a

Reatores com Escoramento com Vazão Volumétrica Variável
Ihante à Equação (3-38), desenvolvemos a expressão para o volume de gás no reator em batelada para sistemas com escoramento com volume variável. Para expressar o volume de gás no reator em função da conversão, utilizamos as relações para a concentração total. A concentração total do reator é a vazão molar, F_T , dividida pela vazão volumétrica, v , (3-27). Na fase gasosa, a concentração total pode também ser expressa em termos da pressão total, P , e da temperatura, T , e da constante dos gases, R . Igualando essas duas últimas expressões, obtemos

$$C_T = \frac{F_T}{v} = \frac{P}{RT}$$

À entrada do reator,

$$C_{T0} = \frac{F_{T0}}{v_0} = \frac{P_0}{R T_0}$$

Dividindo a Equação (3-39) pela Equação (3-40) e rearranjando os termos, obtemos a expressão para o volume de gás no reator em função da conversão

$$\boxed{v = v_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right) (1 + \varepsilon X)}$$

Podemos agora expressar a concentração das espécies i em termos de sua vazão molar, F_i , da temperatura, T , e da pressão, P , e da constante dos gases, R .

$$C_i = \frac{F_i}{v} = \frac{F_i}{v_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right) (1 + \varepsilon X)} = \left(\frac{F_{i0}}{v_0} \right) \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right) \frac{1}{(1 + \varepsilon X)}$$

na qual V = volume e N_T = número total de mols, como anteriormente, e

$$\begin{aligned} T &= \text{temperatura, K} \\ P &= \text{pressão total, atm (kPa; 1 atm = 101,3 kPa)} \\ Z &= \text{fator de compressibilidade} \\ R &= \text{constante universal dos gases} = 0,08206 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K} \end{aligned}$$

Essa equação é válida para qualquer parte do sistema em qualquer tempo t , mas $t = 0$ (i.e., 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 rearranjando 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 a equação do número total de mols na Tabela 3-3,

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

em que

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

$$\delta = \frac{\text{Variação no número total de mols}}{\text{Mol de A reagido}}$$

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

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

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 em fluxo contínuo. Para interpretar ε , rearranjamos a Equação (3-34) na forma

$$\varepsilon = \frac{N_1 - N_{T0}}{N_{T0} X}$$

A conversão completa (i.e., $X = 1$ e $N_1 = N_{T0}$)

$$\varepsilon = \frac{N_{T1} - N_{T0}}{N_{T0}}$$

nas moléculas das espécies na equação generalizada estão em fase gasosa, podemos substituir a Equação (3-34) na Equação (3-32) para chegar a

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

Em sistemas em fase gasosa que estaremos 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 Escoamento com Vazão Volumétrica Variável. Uma expressão semelhante à Equação (3-38), desenvolvida para reatores em batelada com volume variável, existe para sistemas com escoamento com volume variável. Para expressar a concentração de cada espécie em termos da conversão para um sistema com escoamento 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 [Equação (3-39)]. 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 escoamento em termos de sua vazão molar, F_j , da temperatura, T , e da pressão, P .

$$C_j = \frac{F_j}{v} = \frac{F_j}{v_0} \frac{P_0}{P} \left(\frac{T}{T_0} \right) = \left(\frac{F_{j0}}{v_0} \right) \left(\frac{F_j}{F_{j0}} \right) \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

Agora vamos expressar a concentração em termos da vazão com escoamento. A partir da Tabela 3-4, a vazão molar total pode ser expressa, na forma

$$F_T = F_{T0} + P_{A0} \delta X$$

A substituição de F_T na Equação (3-41) produz

$$v = v_0 \frac{F_{T0} + F_{A0} \delta X}{F_{T0}} \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right) \\ = v_0 \left(1 + \frac{F_{A0}}{F_{T0}} \delta X \right) \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right) = v_0 (1 + \epsilon X)$$

$$v = v_0 (1 + \epsilon X) \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

A concentração da espécie j é

$$C_j = \frac{F_j}{v}$$

A vazão molar da espécie j é

$$F_j = F_{j0} + \nu_j (F_{A0} X) = F_{j0} (\Theta_j + \nu_j X)$$

em que ν_j é o coeficiente estequiométrico, que é negativo para reagentes e positivo para produtos. Por exemplo, na reação



$$\nu_A = -1, \nu_B = -b/a, \nu_C = c/a, \nu_D = d/a \text{ e } \Theta_j = F_{j0}/F_{A0}$$

Substituindo a expressão de v da Equação (3-43) e a expressão da espécie j na

$$C_j = \frac{F_{j0} (\Theta_j + \nu_j X)}{v_0 (1 + \epsilon X) \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)}$$

Reorganizando os termos, obtemos

$$C_j = \frac{C_{A0} (\Theta_j + \nu_j X)}{1 + \epsilon X} \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right)$$

Então, que $C_{A0} = P_{A0}/P_0$, $C_{A0} = y_{A0} C_{T0}$ e é dado pela Equação (3-44). A tabela estequiométrica para a reação (3-43) em base molar é dada

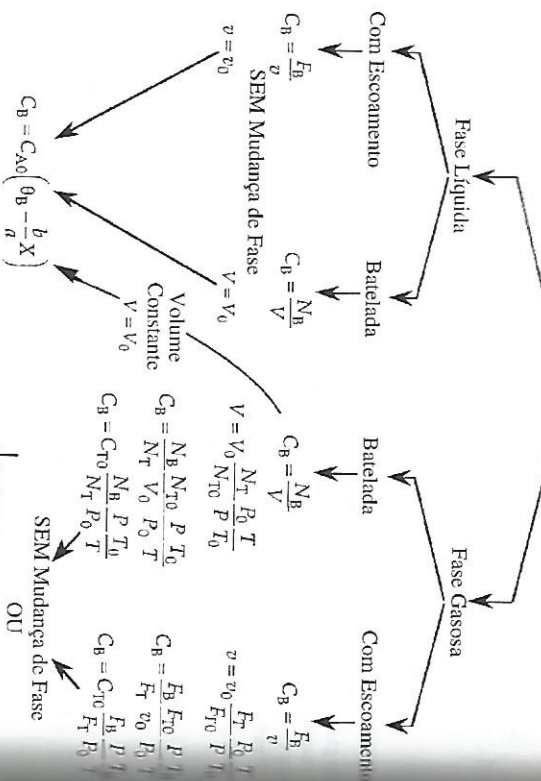
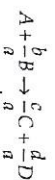


Figura 3-6 Expressando a concentração em função da conversão.

A vazão molar total é simplesmente a soma das vazões molares de cada uma das espécies e é igual a

$$F_T = F_A + F_B + F_C + F_D + F_1 + \dots = \sum_{j=1}^n F_j$$

Um dos principais objetivos deste capítulo é saber como expressar qualquer lei de velocidade em função da conversão. O diagrama esquemático apresentado na Figura 3-6 ajudará nossa discussão até esse ponto. A concentração do reagente-chave, A (a base de todos os cálculos), é expressa em função da conversão (tanto para sistemas com escoamento quanto para sistemas em batelada, para várias condições de temperatura, pressão e volume).

Vemos que a conversão não é usada na soma das vazões molares. As vazões molares, obtidas através da aplicação das equações de balanço molar, A Equação (3-4)