data

D S T Q Q S S

* Efeito da temperatura no calculo do reator: (2).

- Para algumas misturas é necessario considerar a variação do C_p com a temperatura:

$$\cdot\ C_p = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2$$

⊙ Onde α_i, β_i e γ_i são constantes.

- Então a variação da (C_p) e $(\Delta H_R(T))$ seriam:

$$\cdot\ \Delta H_R(T) = \Delta H_R(T_R) + \Delta\alpha(T - T_R) + \frac{\Delta\beta}{2}(T^2 - T_R^2) + \frac{\Delta\gamma}{3}(T^3 - T_R^3)$$

$$\cdot\ \sum \Theta_i \int_{T_0}^{T} C_{pi}\, dT = \sum \Theta_i \left[\alpha_i (T - T_0) + \frac{\beta_i}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\gamma_i}{3}(T^3 - T_0^3)\right]$$

* Avaliando o termo do calor trocado $(\dot{\Theta})$:

- Analisando a equação ① temos:

$$\cdot\ \dot{\Theta} - \dot{W} - F_{A0} \sum \Theta_i \tilde{C}_{pi} (T - T_{i0}) - F_{A0} X \left[\Delta H_R(T_R) + \Delta \hat{C}_p (T - T_R)\right] = 0$$

- Onde:

$$\boxed{\cdot\ \dot{\Theta} = A\, U_c\, \Delta T = A\, U_c\, (T_a - T)}$$ ⊙ fluxo de calor para o ambiente

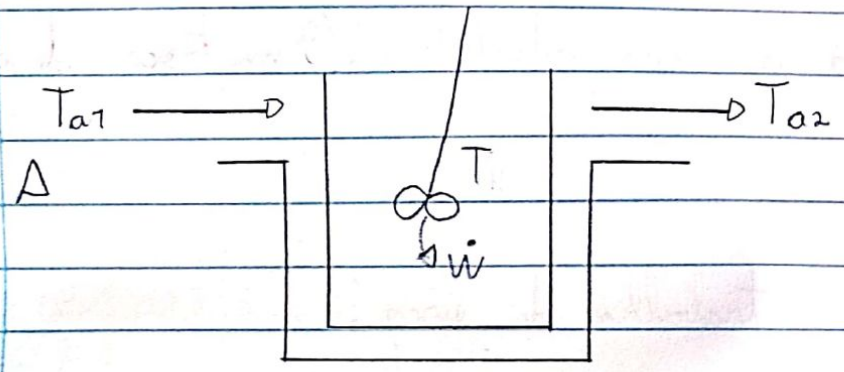
- A: Área de troca térmica
- U_c: Coeficiente global de transferência de calor

Digitalizado com CamScanner

- T_a: Temperatura ambiente
- T: Temperatura da reação
- Θ_i: Razão entre as entradas $\left(\frac{y_{Ai}}{y_{Ai}}\right)$

* Avaliando o termo de calor trocado ($\dot{\Theta}$): CSTR

- Para um reator de mistura em que, o fluido que faz a troca térmica entra na camisa do reator, a uma temperatura (T_{a1}) e sai a uma temperatura (T_{a2}) e a temperatura dentro do reator é T, o fluxo de calor da camisa para o reator é:



$$\boxed{\dot{\Theta} = A\,U_c\,\Delta T}$$

$$\Delta T = \frac{T_{a1} - T_{a2}}{\ln\left(\frac{T_{a1} - T}{T_{a2} - T}\right)}$$

* Avaliando o termo de calor trocado ($\dot{\Theta}$): PFR.

- No caso do reator tubular o calor trocado ($\dot{\Theta}$) será um pouco diferente:

$$\boxed{\dot{\Theta} = \int^{A} U_c\,(T_a - T)\,dA = \int^{V} a\,U_c\,(T_a - T)\,dV}$$

- a: Unidade de troca térmica por unidade de volume de reator.

Digitalizado com CamScanner

data

* Projeto de reatores contínuos, não isotérmicos, em estado estacionário.

- Nessa seção iremos observar a interferência da temperatura no calculo de reatores.

- Considerando estado estacionário:

$$\cdot \frac{dE}{dt} = 0$$

- Considerando a operação adiabática: (Sem trocas de calor)

$$\cdot \dot{Q} = 0$$

- Desprezando o trabalho de eixo:

$$\cdot \dot{W} = 0$$

- O balanço de energia, equação ①, fica:

$$\cdot \cancel{\dot{Q}} - \cancel{\dot{W}} - F_{A0} X \left[\Delta H_R(T_R) + \Delta \hat{C}_p (T - T_R) \right] = F_{A0} \left[\sum \Theta_i C_{pi} (T - T_0) \right]$$

$$\boxed{\cdot -X \left[\Delta H_R(T_R) + \Delta C_p (T - T_R) \right] = \sum \Theta_i C_{pi} (T - T_0)} \quad ①$$

⊙ A equação acima é o balanço de energia, para projetar o reator precisamos acoplar o balanço de massa com o balanço de energia.

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

* Projeto de reatores contínuos, não isotérmicos, em estado estacionário: CSTR.

- Considerando a balança de massa do reator de mistura:

$$\cdot\ V = \frac{F_{A0} X}{-R_A}$$

- Considerando a reação de primeira ordem:

$$\cdot\ -R_A = K C_A$$

$$\cdot\ K = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$ ⊙ Arrhenius

$$\cdot\ C_A = C_{A0}(1-X)$$

- Chegamos em:

$$\cdot\ V = \frac{F_{A0} X}{A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} (1-X) C_{A0}}$$

$$\boxed{\cdot\ V = \frac{Q}{A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}} \cdot \frac{X}{1-X}}$$ ②

- Chegamos que o volume depende da conversão (X) e temperatura (T), para descobrir a temperatura iremos recorrer ao balança de energia.

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

* Projeto de reatores contínuos, não isotérmicos, em estado estacionário. CSTR (2)

- Para resolver a equação de projeto do CSTR ②, têm-se que levar em conta os dados que foram dados.

- Caso 1:

• Foi dado: X, Q, C_{A0}, F_{i0} (condições de entrada)
• Foi pedido: V

• Resolver o balanço de energia: (Encontrar T, para varios X_i)
• Calcular: $K = f(T)$

• Resultado: (Calcular V a partir da equação de projeto)

- Caso 2:

• Foi dado: V, Q, C_{A0}, F_{i0} (Condições de entrada)
• Foi pedido: (X e a composição de saída y_i's)

• Têmos: (Balanço energia e massa)

$$\cdot X_{BE} = \frac{\sum \Theta_i C_{pi} (T - T_{i0})}{-[\Delta H_R(T_R) + \Delta \hat{C}_p (T - T_R)]}$$ ⊙ Balanço energia (B_E)

$$\cdot V = \frac{Q}{Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}} \cdot \frac{X}{1-X}$$ ⊙ Balanço massa (B_M)

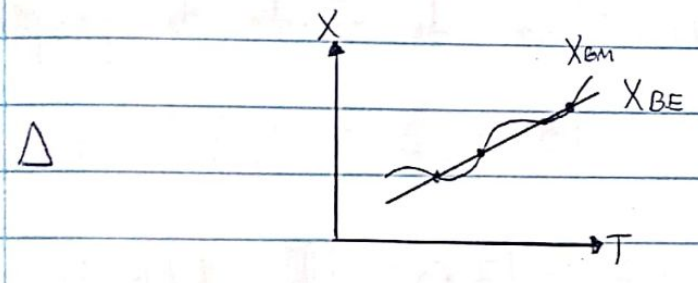
Digitalizado com CamScanner

· Trabalhando com o balanço:

· $\tau = \frac{1}{K} \cdot \frac{X}{1-X}$ ∴ $X_{BM} = \frac{\tau K}{1+\tau K}$

⊙ Poderíamos igualar (X_{BM}) e (X_{BE}) e resolver numericamente para achar (T)

⊙ Ou podemos plotar (X_{BE}) e (X_{BM}) como função de (T) e achar o ponto ou pontos de intersecção entre as duas curvas.



· Resultado: (Determinar T e consequentemente X)

* Exemplo: 11

- A produção de propileno glicol em um reator de mistura adiabática segue a reação:

· $\text{óxido de propileno} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} \text{propileno glicol}$

· $A + B \longrightarrow C$

data

D S T Q Q S S

- As entalpias de formação são:

- $\dot{H}_{A(68°F)} = -66600$ Btu/lbmol
- $\dot{H}_{B(68°F)} = -123000$ Btu/lbmol
- $\dot{H}_{C(68°F)} = -226000$ Btu/lbmol

- Temos um reator de mistura disponível com volume de 300 galões. (galões americanos)

- A alimentação consiste em 2 correntes:

- 1° corrente: (Mistura equivolumétrica de óxido de propileno e metanol)

- Óxido de propileno:
  - $Q = 46,62$ ft³/h ($F_{A0} = 43,03$ lbmol/h)
  - $M_M = 58,08$ g/mol
  - $\rho = 0,859$ g/cm³
  - $C_{pA} = 35$ Btu/lbmol°F

- Metanol: (Inerte)
  - $Q = 46,62$ ft³/h ($F_{I0} = 71,87$ lbmol/h)
  - $M_M = 32,04$ g/mol
  - $\rho = 0,7914$ g/cm³
  - $C_{pI} = 19,5$ Btu/lbmol°F.

- 2° corrente: (Consiste em água com 0,1% de H_2SO_4)
  - $Q = 233,1$ ft³/h ($F_{B0} = 802,8$ lbmol/h)
  - $M_M = 18,02$ g/mol

Digitalizado com CamScanner

- $\rho = 0{,}9941\ g/cm^3$
- $C_{pB} = 18\ Btu/lb\,mol\,°F$

- Ademais, a capacidade calorífica do produto, propileno glicol, é ($C_{pC} = 46\ Btu/lb\,mol\,°F$).

- As correntes são misturadas antes de entrar no reator e a temperatura na entrada é de 75° F. A reação é de 1º ordem em óxido de propileno e ordem zero em água.

- $-R_A = K C_A$

- Onde: ($R = 1{,}987\ Btu/lb\,mol.R$)

- $K = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$ • $K = 16{,}96 \cdot 10^{12}\, e^{\left(\frac{-32400}{RT}\right)}\ h^{-1}$

- Considerando a temperatura máxima de operação de 125° F. Pode-se utilizar este reator adiabaticamente?

- Analisando: Balanço de energia.

- $\dot{Q} - \dot{W} - F_{A0} X \left[\Delta H_R(T_R) + \Delta \hat{C}_p (T - T_R)\right] = F_{A0} \left[\sum \Theta_i C_{pi} (T - T_0)\right]$

" $X_{BE} = \dfrac{\sum \Theta_i C_{pi} (T - T_0)}{-\left[\Delta H_R(T_R) + \Delta \hat{C}_p (T - T_R)\right]}$ "

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

- Analisando: Balanço molar.

$$\cdot\ V = \frac{F_{A0} X}{-R_A} \qquad \cdot\ -R_A = K C_{A0}(1-X)$$

$$\cdot\ V = \frac{Q}{K} \cdot \frac{X}{1-X} \qquad \cdot\ X_{BM} = \frac{\tau K}{1+\tau K}$$

- Observa-se que temos (V) e desejamos (X), caso 2. Para o caso 2 iremos analisar o comportamento de (X) para diversas temperaturas.

- Balanço molar:

$$\cdot\ \tau = \frac{V}{Q} \qquad \cdot\ \tau = 0{,}1229\ h$$

$$\cdot\ K = 16{,}96 \cdot 10^{12} \cdot e^{\left(\frac{32400}{1{,}987 \cdot T}\right)}$$

- Balanço de energia:

$$\cdot\ \Theta_A = 1 \qquad \cdot\ C_{pA} = 35\ Btu/lbmol\,°F$$

$$\cdot\ \Theta_B = \frac{F_{B0}}{F_{A0}} = 18{,}65 \qquad \cdot\ C_{pB} = 18\ Btu/lbmol\,°F$$

$$\cdot\ \Theta_C = 0 \qquad \cdot\ C_{pC} = 46\ Btu/lbmol\,°F$$

$$\cdot\ \Theta_I = \frac{F_{I0}}{F_{A0}} = 1{,}67 \qquad \cdot\ C_{pI} = 19{,}5\ Btu/lbmol\,°F$$

$$\cdot\ \sum \Theta_i \widetilde{C_{pi}} (T - T_0) = 403{,}3\,(T - 75)$$

Digitalizado com CamScanner

- $\Delta H_R(T_R) = \Delta H_R(68°F) = H_C - H_A - H_B = -36400$ Btu/lbmol
- $\Delta \hat{C}_p = C_{pC} - C_{pA} - C_{pB} = -7$ Btu/lbmol
- $T_0 = 75°F = 535$ R
- $T_R = 68°F = 528$ R

- Com os dados obtidos, podemos calcular o fator de conversão do balanço de massa e o fator de conversão do balanço de energia para diversas temperaturas:

	T	X_{BM}	X_{BE}	
	535	0,108	0	
	550	0,217	0,166	
Δ	575	0,500	0,440	
	595	0,723	0,656	
	613	0,850	0,850	*
	615	0,860	0,872	
	625	0,900	0,980	

- Observa-se que a operação em estado estacionário ocorre a 153°F, logo o reator não pode operar adiabaticamente ($\dot{Q} \neq 0$).

* Exemplo: 12

- Ainda considerando o exemplo anterior. Propõe-se o uso de uma serpentina de resfriamento com área de (40 ft²) e água a (85°F), como líquido refrigerante, para tentar

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

operar o reator a uma temperatura abaixo de 125°F.

- O coeficiente global de transferência de calor é ($U_c = 100\ Btu/ft^2.h.°F$). Esse sistema é suficiente para que a temperatura do reator não ultrapasse 125°F? Se sim, qual a conversão?

- Considere a troca de calor com o ambiente igual ($\dot{\Theta} = A.U_c(T_A - T)/F_{A0}$).

- Analisando: Balanço de energia

$$\cdot X_{BE} = \frac{\sum \Theta_i C_{pi}(T - T_0) - \dot{\Theta}}{-[\Delta H_R(T_R) + \Delta \hat{C}_p(T - T_R)]}$$

$$\cdot \frac{A.U_c}{F_{A0}} = \frac{4000}{43{,}03} \qquad \cdot \frac{AU_c}{F_{A0}} = 92{,}9\ \frac{Btu}{lbmol\,°F}$$

$$\therefore \dot{\Theta} = 92{,}9(85 - T)$$

- A interseção entre as curvas (X_{BE} e X_{BM}) ocorre em (103,7°F), onde X = 36,4%. Assim, esse sistema é suficiente para que a temperatura não passe de 125°F.

Digitalizado com CamScanner

* Reator tubular, não isotérmico, adiabático:

- Considerando um reator tubular não isotérmico e adiabático ($\dot{Q} = 0$), seu balanço de energia é: (Nada muda)

$$\dot{Q} - \dot{W} - F_{A0} X \left[\Delta H_R(T_R) + \Delta \hat{C}_p (T - T_R) \right] = F_{A0} \sum \Theta_i C_{pi} (T - T_0)$$

- Seu balanço de massa é:

$$\frac{F_{A0}\, dX}{dV} = -R_A(X, T)$$

* Algoritmo para resolução de problemas de reatores tubulares adiabáticos:

- Considere uma reação reversível de 1º ordem sendo $A \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} B$. O espécime "A" entra pura no reator e pode-se desconsiderar a queda de pressão.

- O balanço de massa, equação de projeto, do PFR é:

$$V = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-R_A}$$

- A taxa de reação é:

$$-R_A = K_1 C_A - K_{-1} C_B$$

Digitalizado com CamScanner

data

- Considerando variação de volume:

$$\cdot\ C_A = \frac{C_{A0}(1-X)}{(1+\varepsilon X)} \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T} \qquad \cdot\ \delta = 0 \qquad \cdot\ \varepsilon = 0$$

$$\cdot\ C_B = \frac{C_{A0}(\Theta_B + X)}{(1+\varepsilon X)} \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T} \qquad \cdot\ \Theta_B = 0$$

- Chegamos em:

$$\cdot\ C_A = C_{A0}(1-X)\frac{T_0}{T} \qquad \cdot\ C_B = C_{A0} X \frac{T_0}{T}$$

- Substituindo:

$$\cdot\ -R_A = K_1 C_{A0}(1-X)\frac{T_0}{T} - K_{-1} C_{A0} X \frac{T_0}{T}$$

$$\cdot\ -R_A = K_1 C_{A0} \frac{T_0}{T}\left[(1-X) - \frac{X}{K_e}\right] \qquad \cdot\ K_e = \frac{K_1}{K_{-1}}$$

- Substituindo na equação de projeto:

$$\boxed{\cdot\ V = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{K_1 C_{A0} \frac{T_0}{T}\left[(1-X) - X/K_e\right]}} \quad (1)$$

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

* Algoritmo para resolução de problemas de reatores tubulares adiabáticos. (2).

- Adquirida a equação ① para se calcular o volume do PFR devemos seguir o algoritmo abaixo. (Sabe-se que $X = f(T)$, assim adotamos o procedimento).

- 1°: Fazer $X = 0$.

- 2°: Calcule T usando o balanço de energia.

$$\cdot X_{BE} = \frac{\sum \Theta_i C_{pi}(T - T_0)}{-[\Delta H_R(T_R) + \Delta C_p(T - T_R)]}$$ ⊙ Isolando T

$$\cdot T = \frac{X[\Delta H_R(T_R)] + X \Delta \hat{C}_p T_R + \sum \Theta_i \tilde{C}_{pi} T_0}{\sum \Theta_i \tilde{C}_{pi} + \Delta \hat{C}_p X}$$

- 3°: Calcule T/T_0

- 4°: Calcule $K = f(T)$ ⊙ $K = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$

- 5°: Calcule $K_e = f(T)$, por meio da equação de Van't Hoff.

$$\cdot \ln\left(\frac{K_e(T)}{K_e(T_1)}\right) = \frac{\Delta H_R(T_R) - T_R \Delta \hat{C}_p}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta \hat{C}_p}{R} \ln \frac{T}{T_1}$$

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

- 6°: Calcular a taxa:

• $-R_A = K_1 C_{A0}\left[(1-X) - X/K_e\right]\frac{T_0}{T}$

- 7°: Incrementar X e voltar no ponto 2 e recalcular até chegar na conversão desejada

- 8°: Construir uma tabela $1/-R_A \times X$ para avaliar numericamente a integral.

• $V = F_{A0}\int_0^X \frac{dX}{-R_A}$

* Exemplo:

- Um reator tubular (PFR) será usado para isomerização do n-butano para i-butano.

- A reação ocorre em fase líquida a alta pressão, calcule o volume do reator necessário para processar ($Q = 100\,000$ gal/dia; $F_{A0} = 163$ Kmol/h) de uma mistura 90% n-butano e 10% de i-pentano (inerte).

- A alimentação entra a (330 K) e a conversão deve ser de 70%.

- Analisando:

• $\Delta H_R = -6900$ J/mol @ 330 K
• $C_{p\,N-B} = C_{p\,I-B} = 141$ J/mol.K

Digitalizado com CamScanner

data

- $C_{p\,I\text{-pentano}} = 161\ J/mol.K$ (Inerte)
- $C_{A0} = 9{,}3\ Kmol/m^3$
- $K_{1(360K)} = 37{,}1\ h^{-1}$
- $E_a = 65{,}7\ KJ/mol$
- $K_{e(333K)} = 3{,}03$

$$\Delta \qquad \underset{\text{n-butano}}{A} \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{i-butano}}{B}$$

- Balanço de massa:

- $-R_A = \dfrac{F_{A0}\,dX}{dV}$ • $-R_A = K_1 C_A - K_{-1} C_B$

- $C_A = C_{A0}(1-X)$
- $C_B = C_{A0}(\cancel{\Theta_B} - X)$ • $\Theta_B = \frac{F_{B0}}{F_{A0}}$ • $C_B = C_{A0} X$

- $-R_A = K_1 C_{A0}(1-X) - K_{-1} C_{A0} X$

"• $-R_A = K_1 C_{A0}\left[(1-X) - \dfrac{X}{K_e}\right]$" • $K_e = \dfrac{K_1}{K_{-1}}$

- Balanço de energia:

- $\cancel{\dot{Q}} - \cancel{\dot{W}} - F_{A0}\sum \Theta_i \tilde{C}_{pi}(T-T_0) - F_{A0} X\left[\Delta H_R(T_R) + \Delta C_p(T-T_R)\right] = 0$

- $\sum \Theta_i C_{pi} = \Theta_A C_{pA} + \Theta_B C_{pB} + \Theta_i C_{pi}$

"$\sum \Theta_i C_{pi} = 159\ J/mol.K$"

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

$$\therefore \Delta H_R(T_R) + \Delta C_p^{\wedge}(T - T_R) = -6900\ J/mol$$

- Balanço de energia: (2).

$$\cdot\ -159\,(T - 330) = -6900\ X_{BE}$$

$$\boxed{\cdot\ T = 330 + 43{,}3\ X_{BE}}$$

- Balanço de massa: (2).

$$\boxed{\cdot\ V = F_{A0}\frac{dX}{-R_A} = \int_0^{0,7} \frac{F_{A0}}{K_1 C_{A0}\left[(1-X) - X/K_e\right]}\,dX}$$

- Para resolver essa integral iremos calcular de modo iterativo: (Chuta X, encontra T, calcula V).

- Equação de Vant Hoff:

$$\cdot\ K_e(T_2) = K_e(T_1)\, e^{\left[\frac{\Delta H_R(T_R) - T_R \Delta C_p^{\wedge}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) + \frac{\Delta C_p^{\wedge}}{R} \ln \frac{T_2}{T_1}\right]}$$

$$\therefore\ K_e(T_2) = K_e(T_1)\, e^{\left[\frac{\Delta H_R(T_R)}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]}$$

⊙ Da mesma forma que determinamos $K_e = f(T)$, determinamos $K_1 = f(T)$.

Digitalizado com CamScanner

data

- Chutando: (Encontrando os valores na ordem)

	X	T	K_1	K_e	X_e	$-R_A$	$F_{A0}/-R_A$
	0	330	4,22	3,1	0,76	39,2	3,74
	0,2	338,7	7,76	2,9	0,74	52,8	2,78
Δ	0,4	347,3	13,93	2,73	0,73	58,6	2,50
	0,6	356,0	24,27	2,57	0,72	37,7	3,89
	0,65	358,1	27,74	2,54	0,715	24,5	5,99
	0,7	360,3	31,88	2,5	0,77	5,93	24,74

- Então o volume é:

$$\cdot V = \underbrace{\int_0^{0,6} \frac{F_{A0}}{-R_A}\, dX}_{\text{4 pontos}} + \underbrace{\int_{0,6}^{0,7} \frac{F_{A0}}{-R_A}\, dX}_{\text{3 pontos}}$$

- Aplicando simpson:

$\cdot I = \frac{3}{8} h (f_1 + 3f_2 + 3f_3 + f_4)$ ⊙ Simpson 4 pontos

$\cdot I = \frac{1}{3} h (f_1 + 4f_2 + f_3)$ ⊙ Simpson 3 pontos

- Então o volume é:

$$\boxed{\cdot V = 2,637\ m^3}$$

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

*Exemplo: 13

- Considerando a reação de craqueamento da acetona:

- $A \longrightarrow B + C$

- A reação é de primeira ordem, onde a (K) cinética é definida por:

- $-R_A = KC_A$ • $\ln K = 34,34 - \frac{34222}{T}$ ⊙T(K)

- Deseja-se alimentar o reator com ($F_{A0} = 8000$ Kg/h) de acetona pura em um (PFR) adiabatico ($\dot{\theta} = 0$). A alimentação é feita a (1035 K) e (1,6 atm).

- Calcule o volume do reator para ($X = 0,2$). (Use Simpson 5 pontos; Negligenciar a queda de pressão)

- Analisando:

- $M_{M,acetona} = 58$ g/mol
- $H_{A,298K} = -276,67$ KJ/mol
- $H_{B,298K} = -67,09$ KJ/mol
- $H_{C,298K} = -74,81$ KJ/mol

- $C_{pA} = 26,63 + 0,783T - 45,86 \cdot 10^{-6} T^2$ J/mol.K
- $C_{pB} = 20,04 + 0,0945T - 30,95 \cdot 10^{-6} T^2$ J/mol.K
- $C_{pC} = 13,39 + 0,077T - 18,71 \cdot 10^{-6} T^2$ J/mol.K

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

* Exemplo: 14

- Uma reação elementar irreversível $A \rightarrow B$ será realizada em um reator tubular em fase gasosa.

- A alimentação é feita a 3 atm, 773 K com 80% de inerte. A constante de velocidade da taxa a 750K é ($K' = 0,15\ L/Kg_{cat}.h$) e a energia de ativação é 19000 cal/mol.

- A vazão volumétrica de entrada é ($Q = 100 L/h$). A queda de pressão no leito catalítico é dada pela expressão:

$$\cdot \frac{P}{P_0} = 1 - \alpha m$$

- Na qual:

- $\alpha = 0,002 / Kg_{cat}$
- $\Delta H_{R(298K)} = -80\ KJ/mol$
- $C_{pA} = 40\ J/mol.K$
- $C_{pB} = 25\ J/mol.K$
- $C_{pI} = 20\ J/mol.K$

- Calcular a massa de catalisador, a temperatura, a pressão na saída do reator para operação adiabática para conversão de 40%.

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

- Analisando a taxa de reação:

$$\cdot\ -R_A' = K' C_A = K' C_{A0} (1-X) \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T}$$

- Analisando:

- $P_0 = 3\ atm$
- $T_0 = 773\ K$
- $y_{A0} = 0,2$
- $y_{I0} = 0,8$
- $K_{1(750K)} = 0,15\ L / K_{gcat}.h$
- $E_a = 19000\ cal/mol$
- $Q = 100\ L/h$

- Analisando o balanço de massa:

$$\cdot\ dm = \frac{F_{A0}\, dX}{-R_A'} = \frac{F_{A0}}{K' C_{A0} (1-X) \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T}} dX$$

- Balanço de energia

$$\cdot\ X_{BE} = \frac{\sum \Theta_i C_{pi} (T - T_0)}{-\left[\Delta H_R(T_R) + \Delta C_p (T - T_R)\right]}$$

$$\cdot\ \sum \Theta_i C_{pi} (T - T_0) = [40 + 0.25 + 4.20] (T - T_0)$$

$$\cdot\ \Delta H_R(T_R) + \Delta C_p (T - T_R) = -80000 - 15 (T - 298)$$

Digitalizado com CamScanner

data

$$\boxed{X_{Be} = \frac{720\,(T-773)}{80000 + 15(T-298)}}$$

- Voltando na balança de massa:

$$d\tau = \frac{F_{A0}}{K' C_{A0}\,(1-X)(1-\alpha\tau)\,\frac{T_0}{T}}\,dX$$

$$(1-\alpha\tau)\,d\tau = \frac{Q}{K'\,(1-X)}\,\frac{T}{T_0}\,dX$$

$$\boxed{\tau - \frac{\alpha\tau^2}{2} = \int_0^{X_1} \frac{Q}{K'(1-X)}\,\frac{T}{T_0}\,dX}$$

⊙ Como (K') e (T) dependem de (X) precisamos resolver de forma discreta a integral.

- Determinando (K') e (T):

	X	T	K'	$QT/K'(1-X)T_0$
	0	773	0,22	455
	0,1	846,52	0,64	190
Δ	0,2	927,93	1,62	93
	0,3	999,30	3,61	57
	0,4	1078,70	7,30	31

Digitalizado com CamScanner

data

- Aplicando Simpson 5 pontos:

- $S = \frac{h}{3}(f_0 + 4f_1 + 2f_2 + 4f_3 + f_4)$

- $m - \frac{\alpha m^2}{2} = 55$ "$\therefore m_1 = 58,41$ Kg"
"$\therefore m_2 = 941,6$ Kg"

⊙ A massa de catalisador correta é a que dá um valor real na equação $\left(\frac{P}{P_0} = 1 - \alpha m\right)$.

- A massa de catalisador é:

$\boxed{\therefore m = 58,41 \text{ Kg}}$

- A temperatura é:

$\boxed{\therefore T = 1078,7 \text{ K}}$

- A pressão na saída do reator é:

$\boxed{\therefore P = (1 - \alpha m) P_0 = 2,65 \text{ atm}}$

Digitalizado com CamScanner

data

* Reator batelada não isotérmico:

- Analisando o balanço de energia geral, considerando o sistema batelada:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W} - \sum \Theta_i C_{pi} (T - T_0) + [-\Delta H_R(T)(-R_A V)]}{\sum N_{i0} C_{pi}}$$

⊙ Está equação pode ser aplicada para reatores batelada, semi-batelada e reatores de mistura durante o início da operação (Start up)

- Para reações em fase líquida, geralmente, se considera:

- $\sum N_{i0} C_{pi} = N_{A0} C_{pS}$

- $\sum F_{i0} C_{pi} = F_{A0} C_{pS}$

* Reator batelada não isotérmico: (2)

- Voltando ao balanço de energia: (Para fase líquida)

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W} - F_{A0} C_{pS} (T - T_0) + [-\Delta H_R(T)(-R_A V)]}{N_{A0} C_{pS}}$$

⊙ O termo $(\Delta H_R(T))$ já está ajustado a temperatura de interesse.

Digitalizado com CamScanner

data

- Para o batelada, o balanço de energia é:

$$\cdot \frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W} + [\Delta H_R(T)(-R_A V)]}{\sum N_i C_{pi}} \qquad \cdot N_i = N_{A0}(\Theta_i + \nu_i X)$$

$$\boxed{\cdot \frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W} + [\Delta H_R(T)(-R_A V)]}{N_{A0} \sum \Theta_i C_{pi} + \Delta C_p X}}$$

- O balanço de energia deve ser calculado juntamente com o balanço de massa da batelada:

$$\cdot -R_A V = N_{A0} \frac{dX}{dt}$$

- Por fim, considerando $(\dot{Q} = \dot{W} = 0)$ e outras coisas:

$$\boxed{\cdot T = T_0 - \frac{\Delta H_R(T_0) X}{C_{ps} + \Delta C_p X}} \qquad \cdot C_{ps} = \sum \Theta_i C_{pi}$$

* Exemplo: 15

- Considere a produção de propileno glical em reator batelada com volume de 10 galões.

- O reator é alimentado com 43,04 lb mol de (A), 71,87 lb mol de metanol (I) e 802,8 lb mol de (B).

$$A + B \longrightarrow C$$

- Dados:

- $C_{pA} = 35$ Btu / lb mol° F
- $C_{pB} = 18$
- $C_{pC} = 46$
- $C_{pI} = 19,5$
- $\Delta H_R(T_R) = -36400$ Btu / lb mol (528 R)

- A água contém 0,1% em peso de H_2SO_4 como catalisador. A temperatura de entrada é de 535 R.

- A equação da taxa é ($-R_A = KC_A$):

- $K = 4,71 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{-32400}{1,987 \cdot T}\right)$ s^{-1}

- Calcule o tempo para atingir ($X = 0,575$) e qual a T do reator.

- Determinando a taxa de reação:

- $-R_A = KC_A = KC_{A0}(1-X) = \frac{K N_{A0}(1-X)}{V}$

- Analisando o balanço molar:

- $-R_A V = N_{A0} \frac{dX}{dt}$ $\quad$ • $K\,dt = \frac{1}{(1-X)} dX$

Digitalizado com CamScanner

data

$$\boxed{\cdot\ t = \int_0^X \frac{1}{K(1-X)}\,dX}$$

⊙ Para determinar o tempo precisamos resolver a integral e "$K = f(T = f(X))$".

- Analisando o balanço de energia:

$$\cdot\ T = T_0 - \frac{\Delta H_R(T_0)\,X}{C_{ps} + \Delta C_p X}$$

$$\cdot\ \Delta H_R(T_0) = \Delta H_R(T_R) + \Delta C_p(T_0 - T_R) = -36450 \text{ Btu/lbmol}$$

$$\cdot\ C_{ps} = \sum \Theta_i C_{pi} = 403 \text{ Btu/lbmol°F}$$

$$\boxed{\cdot\ T = 535 + \frac{36450\,X}{403 - 7X}}$$

- Montando a tabela:

	X	T	K	1/K(1-X)
	0	535	$2,73.10^{-4}$	3663
Δ	0,12875	547	$5,33.10^{-4}$	2154
	0,2575	558	$9,59.10^{-4}$	1404
	0,3862	570	$17,7.10^{-4}$	921
	0,5750	582	$32,2.10^{-4}$	644

Digitalizado com CamScanner

data . .
D S T Q Q S S

- Resolvendo a integral chegamos em:

• Simpson 5 pontos (pag 50): $\boxed{t = 833\,s}$

- A temperatura do reator em ($X = 0,575$) é:

$\boxed{T = 582\ R}$

Conversão de Equilíbrio:

* Conversão de equilíbrio:

- Considerando reações reversíveis, a maior conversão que pode ser alcançada é a conversão de equilíbrio. Há dois casos gerais para se atentar:

• Reações endotérmicas: A conversão de equilíbrio aumenta com o aumento da (T)

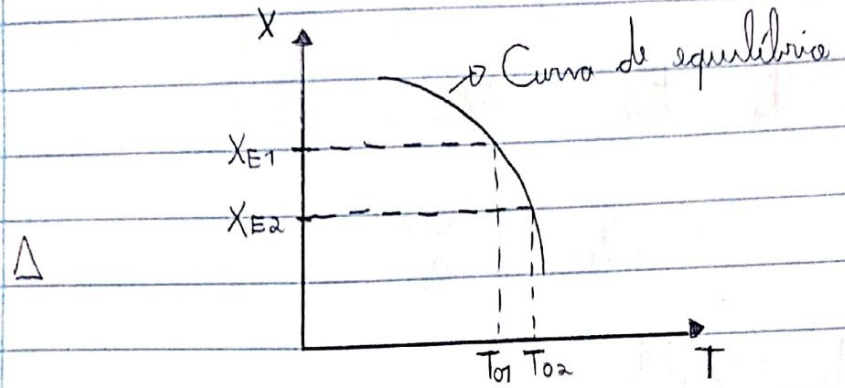
• Reações exotérmicas: A conversão de equilíbrio diminui com o aumento da (T)

- Para se determinar a máxima conversão que pode ser atingida em uma reação exotérmica, a reação é realizada adiabaticamente, se acha a interseção da curva de equilíbrio com a curva de ($X_{BE} \times T$) obtida pelo balanço de energia.

Digitalizado com CamScanner

data

$$\cdot\ X_{BE} = \frac{\sum \Theta_i C_{pi}(T - T_0)}{-[\Delta H_R(T_R) + \Delta C_p(T - T_R)]}$$



* Exemplo: 16

- Considere a reação elementar em fase líquida:

$$\cdot\ A \rightleftharpoons B$$

- Faça o gráfico de (X_E x T) e determine a conversão de equilíbrio. (CSTR)

- O "A" é alimentado puro a 300 K. Considere os dados abaixo:

- $\dot{Q} = \dot{W} = 0$
- $H_A(298) = -40\,000$ cal/mol
- $H_B(298) = -60\,000$ cal/mol
- $C_{pA} = C_{pB} = 50$ cal/mol.K
- $K_e(298) = 100\,000$

Digitalizado com CamScanner

data

- Analisando a taxa de reação:

• $-R_A = K_1 C_A - K_{-1} C_B = K_1 \left[C_A - \frac{C_B}{K_e} \right]$

⊙ Como estamos em uma reação em "equilíbrio" ($-R_A = 0$).

• $0 = K_1 \left[C_A - \frac{C_B}{K_{eq}} \right]$ "$C_A = \frac{C_B}{K_{eq}}$"

- Analisando a taxa de reação: (2)

• $C_A = C_{A0}(1 - X_{eq})$

• $C_B = C_{B0} + C_{A0} X = C_{A0} X_{eq}$

• $\cancel{C_{A0}}(1 - X_{eq}) = \frac{\cancel{C_{A0}} X_{eq}}{K_e}$

$$\boxed{X_{eq} = \frac{K_{eq}}{1 + K_{eq}}} \quad (1)$$

- Determinando $[K_{eq} = f(T)]$: $(\Delta C_p = 0)$

• $K_e(T) = K_e(T_1)\, e^{\left(\frac{\Delta H_R(T_R) - T_R \cancel{\Delta C_p}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) + \frac{\cancel{\Delta C_p}}{R} \ln \frac{T_2}{T_1}\right)}$

$$\boxed{K_e(T) = K_e(T_1)\, e^{\left(\frac{\Delta H_R(T_R)}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)}} \quad (2)$$

Digitalizado com CamScanner

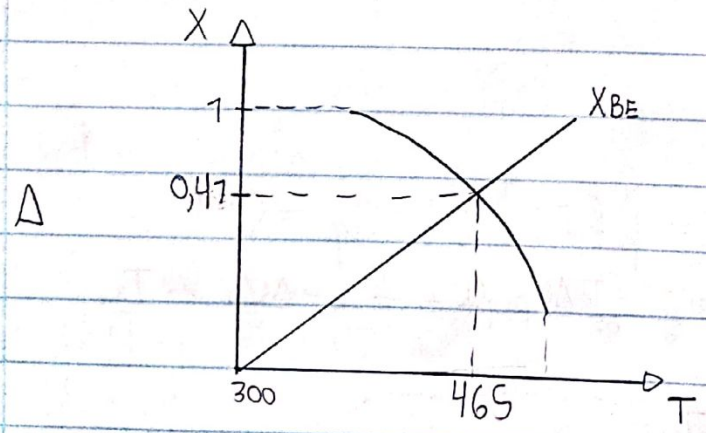
- Por fim, fazendo o balanço de energia:

$$\boxed{X_{BE} = \frac{\sum \Theta_i C_{pi} (T - T_0)}{-[\Delta H_R(T_R) + \Delta C_p (T - T_R)]}} \quad (3)$$

- Com essas equações vamos montar a curva ($X_{eq} \times T$) e a curva ($X_{BE} \times T$):

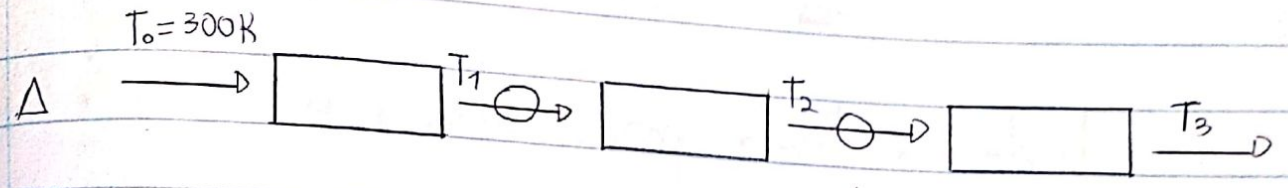
	T	K_e	X_{eq}	X_{BE}	
	298	100000	1	$-5 \cdot 10^{-3}$	
	350	667,60	1	0,125	
Δ	400	18,17	0,95	0,25	
	425	4,14	0,8	0,37	
	450	1,11	0,53	0,38	Interseção
	475	0,34	0,25	0,44	
	500	0,12	0,11	0,50	

- Plotando:



* Exemplo: 17

- No exemplo anterior, qual a conversão que poderia ser atingida se 2 resfriadores (trocadores de calor) fossem usados para resfriar a corrente de saída de cada um dos dois reatores até 350 K.



- Assumir que em cada reator a conversão atinge 95% da conversão de equilíbrio e a alimentação é "A" puro a 300K.

- Pelo exercício anterior temos:

- $X_{eq} = \dfrac{K_{eq}}{1 + K_{eq}}$

- ②

- $X_{BE} = \dfrac{\sum \Theta_i C_{pi} (T - T_0)}{-[\Delta H_R(T_R) + \Delta C_p (T - T_R)]}$

- A conversão atinge 95% do (X_{eq}) então:

$$\boxed{X_{eq,1} = 0{,}95 \cdot 0{,}41 = 0{,}39}$$

Digitalizado com CamScanner

data

- Fazendo o balanço de energia do reator 2:

$$\cdot\ X_{BE} = \frac{\sum \Theta_i C_{pi}(T - T_0)}{-\Delta H_R(T_R)} \qquad \cdot\ X_{BE} = X_2 - X_1$$

$$\cdot\ X_2 - X_1 = \frac{\sum \Theta_i C_{pi}(T - T_0)}{-\Delta H_R(T_R)} \qquad \odot\ X_1 = X_{eq,1} = 0{,}39$$

- Montando a tabela para determinar $X_{eq,2}$:

	T	X_2	K_e	$X_{eq,2}$	
	434	0,6	2,53	0,72	
Δ	442	0,62	1,66	0,62	} Achou
	454	0,65	0,97	0,48	
	474	0,7	0,36	0,26	

- Então:

$$\boxed{\cdot\ X_{eq,2} = 0{,}95 \cdot 0{,}62 = 0{,}59}$$

- Definindo o balanço de energia para o reator 3:

$$\cdot\ X_3 - X_2 = \frac{\sum \Theta_i C_{pi}(T - T_0)}{-\Delta H_R(T_R)}$$

Digitalizado com CamScanner

- Montando a tabela:

	T	X_3	K_e	$X_{eq,3}$	
	474	0,75	7,75	0,886	
Δ	427,2	0,783	3,657	0,785	
	427,23	0,7835	3,677	0,7835	} Achei
	434,0	0,8	2,53	0,72	

- A conversão do ultimo reator é:

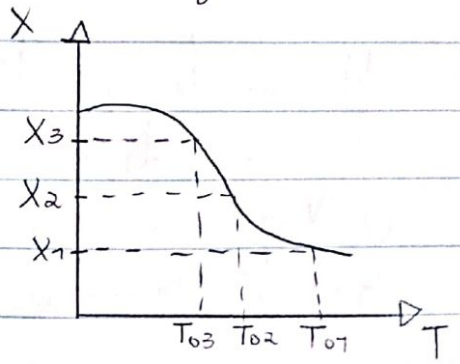
$$\boxed{X_{eq,3} = 0,95 \cdot 0,7835 = 0,744}$$

* Temperatura ótima de alimentação:

- Considere um reator adiabático com uma massa de catalisador fixa onde será realizada uma reação exotérmica.

- A temperatura de alimentação pode ser variada. Analisando um gráfico de (X x T):

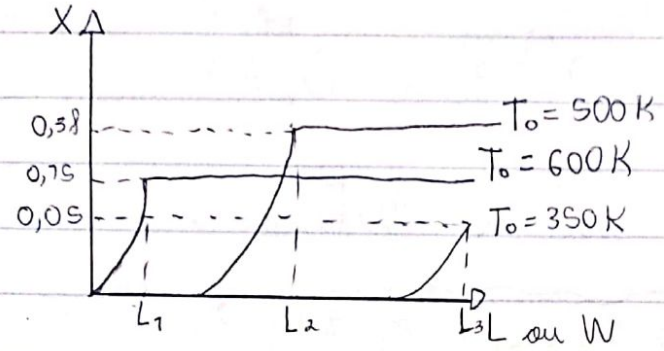
Δ



data

- Quando a temperatura de alimentação (T_0) é maior o equilíbrio (X_{eq}) é atingido mais rapidamente.

- Em relação ao comprimento e massa de catalisador temos:



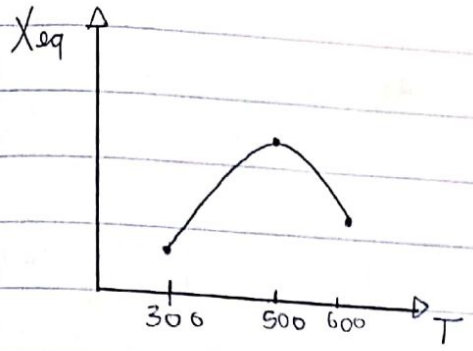
- Alta temperatura (600K): Alta temperatura de entrada
  Alto volume reator
  Equilíbrio atinge rapidamente ($\uparrow K_1$)
  Baixa taxa de conversão (X)

- Média temperatura (500K): Média temperatura de entrada
  Média taxa de conversão (X)
  Diminui ($\downarrow K_1$)

- Baixa temperatura (350K): Menor temperatura de entrada
  Previsão de (X_{eq}) muito alta
  O (X_{eq}) não é alcançado pois (K_1) é baixa.

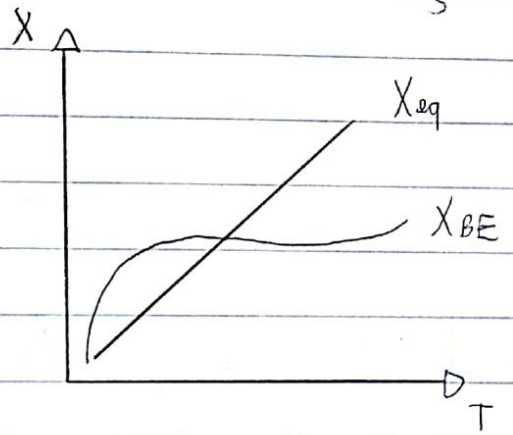
Digitalizado com CamScanner

- Então para um mesmo volume reacional temos:



* Múltiplos estados estacionários:

- Considere um reator de mistura no qual está ocorrendo uma reação de 1° ordem reversível. Nesse caso, para achar o EE, fazíamos um gráfico de (X x T) e observávamos a iteração de (X_{eq}) e (X_{BE})



- Observa-se que caso a curva da (X_{eq}) não seja linear pode ocorrer mais de uma intersecção com a curva da (X_{BE}). Ademais, quando ocorre varias intersecções entre as curvas temos múltiplos estados estacionários.

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

* Múltiplos estados estacionários: CSTR.

- O balanço de energia de um reator de mistura com ($\dot{W}=0$) e ($\Delta C_p=0$) é:

$$-F_{A0} X \Delta H_R(T) = F_{A0}\left[\sum \Theta_i C_{pi}(T-T_0) + \frac{\dot{Q}}{F_{A0}}\right]$$

- Para reações de primeira ordem com volume (V) constante o balanço de massa é:

$$V = \frac{F_{A0} X}{-R_A} = \frac{Q C_{A0} X}{K C_A} = \frac{Q C_{A0} X}{K C_{A0}(1-X)}$$

$$\tau = \frac{X}{K(1-X)}$$

$$\boxed{X = \frac{\tau K}{1+\tau K}}$$

- Então o balanço de energia é: ($C_{p0} = \sum \Theta_i C_{pi}$)

$$-F_{A0} \Delta H_R(T) \frac{\tau K}{1+\tau K} = F_{A0}\left[C_{p0}(T-T_0) + \frac{\dot{Q}}{F_{A0}}\right]$$

$$Q = UA(T-T_A)$$

$$-\Delta H_R(T) \frac{\tau K}{1+\tau K} = C_{p0}\left[(T-T_0) + \frac{UA(T-T_A)}{C_{p0} F_{A0}}\right]$$

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

$$\odot K' = \frac{UA}{C_{p0} F_{A0}}$$

$$\cdot -\Delta H_R(T) \frac{\tau K}{1+\tau K} = C_{p0}\left[(T-T_0) + K'(T-T_A)\right]$$

$$\cdot -\Delta H_R(T) \frac{\tau K}{1+\tau K} = C_{p0}\left[(1+K')T - (T_0 + T_A K')\right]$$

- Por fim, o balanço de energia fica:

$$\cdot -\Delta H_R(T) \frac{\tau K}{1+\tau K} = C_{p0}\left[(1+K')T - (T_0 + T_A K')\frac{K'+1}{K'+1}\right]$$

$$\odot T_c = \frac{(T_0 + T_A K')}{K'+1}$$

$$\boxed{\cdot -\Delta H_R(T) \frac{\tau K}{1+\tau K} = C_{p0}\left[(1+K')(T-T_c)\right]}$$

* Múltiplos estados estacionários: CSTR (2).

- Considerando o balanço de energia anterior, temos que os termos são:

· Calor gerado: $\cdot G(T) = -\Delta H_R(T) \frac{\tau K}{1+\tau K}$

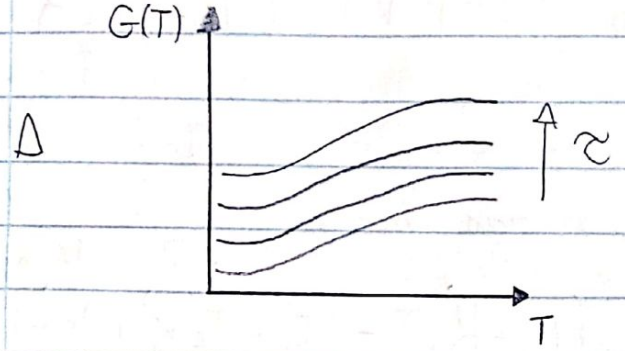
· Calor removido: $\cdot R(T) = C_{p0}\left[(1+K')(T-T_c)\right]$

Digitalizado com CamScanner

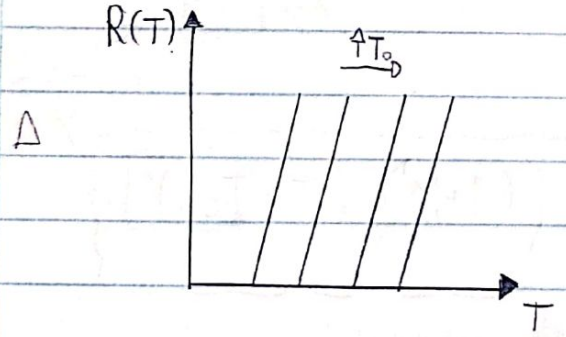
data

- Tanto o calor gerado quanto o calor consumido são funções da temperatura. Então, na caso da CSTR, para cada tempo de reator (τ) o gráfico de $G(T)$ varia, para cada (T_0) o gráfico de (T_0) varia.

- Para $G(T)$ temos:



- Para $R(T)$ temos:

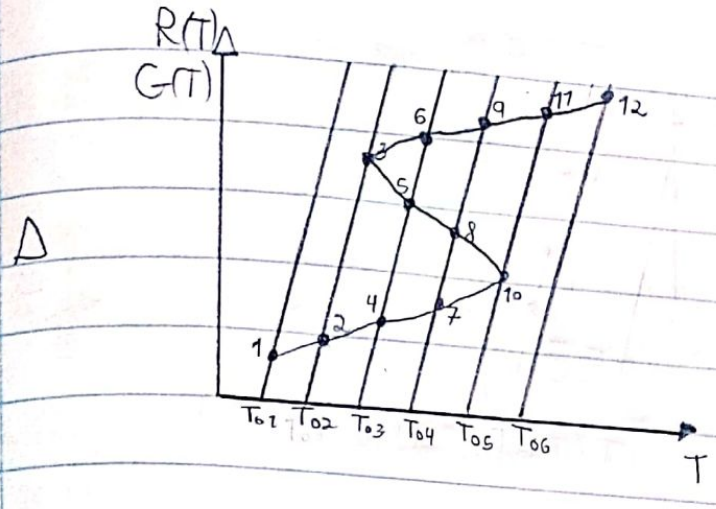


* Múltiplos estados estacionários: CSTR(3).

- Por fim, se sabe que a intersecção das curvas $R(T)$ e $G(T)$ nos dá a temperatura em que o reator de mistura vai operar adiabaticamente ou não, depende da equação

- Abaixo temos o gráfico dos pontos de intersecção de $G(T)$ e $R(T)$:

Digitalizado com CamScanner



- Os pontos de intersecção de R(T) e G(T) podem ser estáveis ou não, sendo eles:

• Estavel: Os pontos de intersecção estáveis são os pontos que o reator opera sem variar a temperatura.

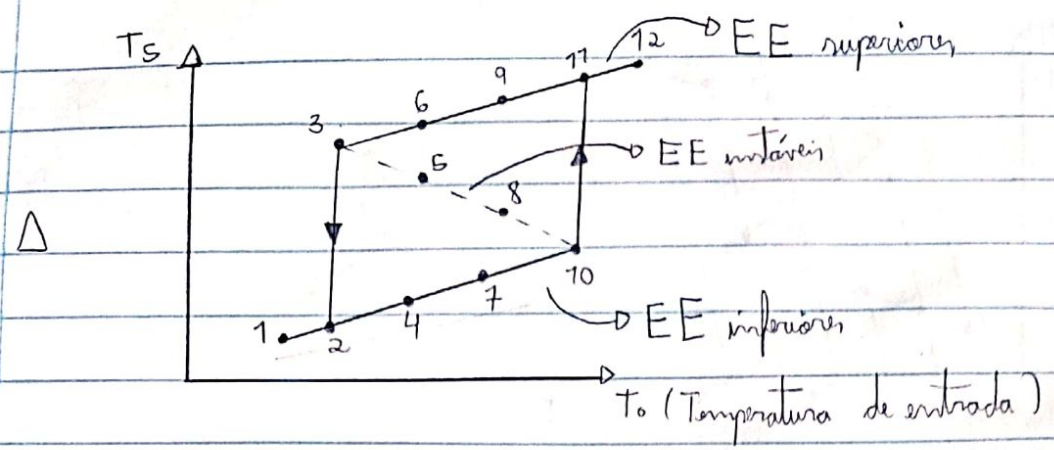
• Instavel: Os pontos de intersecção instaveis são os pontos que o reator opera variando a temperatura.

* Múltiplos estados estacionários: CSTR (4).

- Considerando o gráfico anterior, das intersecções de G(T) e R(T), se observa que para cada temperatura de entrada (T_{0i}) os pontos de intersecção ocorrem em uma diferente temperatura (T_{si}).

- Fazendo o gráfico de (T_s x T_0) temos, o gráfico está na próxima página.

data



- Se começarmos a aumentar a temperatura de entrada (T_0) a partir da (T_a), passaremos pelos estados estacionários (1, 2, 4, 7, 10).

- Quebrando o padrão, a partir da temperatura de entrada de ignição (T_{010}) qualquer aumento na temperatura (T_S) fará que a temperatura do reator aumente subitamente para (T_{S11}). Desse modo, a temperatura onde o salto ocorre é chamada de "temperatura de ignição".

- Por outro lado, se a temperatura de operação do reator for (T_{S12}) e começarmos a resfriar a temperatura de entrada (T_0), passaremos pelos pontos (11, 9, 6, 3).

- Contudo, a partir do ponto 3, um pequeno decréscimo na temperatura (T_S) fará com que a temperatura do reator caia bruscamente para (T_{S2}). Essa temperatura é chamada de "temperatura de extinção".

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

* Multiplos estados estacionários: CSTR (EE estável e instavel).

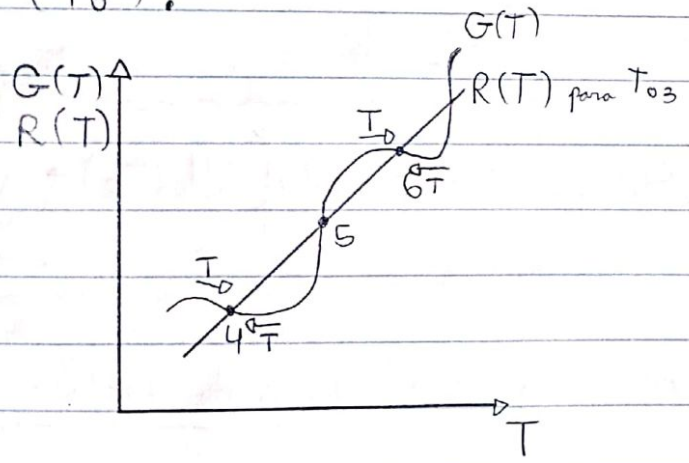
- Considerando o gráfico (T_s x T_o) observamos que alguns EE são estaveis e outros instaveis, sendo eles:

· EE estável: É aquele que após sofrer uma perturbação tende a voltar ao mesmo ponto no EE.

· EE instável: É aquele que após sofrer uma perturbação na temperatura tende a ir para um nova estado estacionário.

* Multiplos estados estacionários: CSTR (calor gerado e retirado)

- Montando o gráfico de G(T) e R(T) em função da temperatura (T) para uma temperatura inicial (T_o):



· $G(T) > R(T) \Rightarrow \uparrow T$

· $G(T) < R(T) \Rightarrow \downarrow T$

⊙ Observa-se que quando o calor gerado G(T) é maior que R(T) a temperatura do sistema tende a aumentar, por outro lado, quando o calor removido R(T) for maior que G(T) a temperatura do sistema diminui.

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

⊙ Nesse gráfico T_{S4} e T_{S6} são estáveis e T_{S5} são instáveis.

* Reações múltiplas em reatores não isotérmicos: CSTR.

- O balança de energia para o reator de mistura é igual o balança da (pag 38), mas vamos escrevê-lo na forma integral:

$$\dot{Q} - \dot{W} - F_{A0}\int_{T_0}^{T}\sum \Theta_i C_{pi}\, dT - F_{A0}X\left[\Delta H_R(T_R) + \int_{T_R}^{T}\Delta C_p\, dT\right] = 0$$

- O balanço de massa fica:

$$V = \frac{F_{A0}X}{-R_A} \quad \therefore F_{A0}X = -R_A V$$

- Substituindo BM na BE temos:

$$\dot{Q} - \dot{W} - F_{A0}\int_{T_0}^{T}\sum \Theta_i C_{pi}\, dT - (-R_A V)\underbrace{\left[\Delta H_R(T_R) + \int_{T_R}^{T}\Delta C_p\, dT\right]}_{\Delta H_R(T)} = 0$$

* Reações multiplas em reatores não isotérmicos: CSTR(2)

- O balanço de energia anterior é valido para uma reação, contudo para multiplas reações devemos considerar as multiplas taxas de reação $(-R_{ij})$:

- i: Taxa de reação do elemento i.

Digitalizado com CamScanner

data
D S T Q Q S S

• j: Taxa de reação da reação j.

- Então o balanço de energia fica:

$$\dot{Q} - \dot{W} - F_{A0}\int_{T_0}^{T}\sum \Theta_i C_{pi}\, dT - V\left[\sum_j -R_{ij} \cdot \Delta H_{R\,j}(T)\right] = 0$$

- Desprezando o trabalho de eixo ($\dot{W}$) e considerando ($\dot{Q} = UA(T_a - T)$) para reatores CSTR:

$$\boxed{UA(T_A - T) - F_{A0}\sum \Theta_i C_{pi}(T - T_0) - V\sum_j -R_{ij}\,\Delta H_{R\,j}(T) = 0}$$

*Exemplo: 18

- As reações elementares estão ocorrendo em fase líquida:

$$A \xrightarrow[R_1]{K_1} B \xrightarrow[R_2]{K_2} C$$

- A reação ocorre em um CSTR de 10 L. Quais as concentrações do efluente no EE? Considere uma vazão volumétrica de alimentação de (A) sendo ($Q = 1000\,L/min$)

- O (A) é alimentado puro ($C_{A0} = 0{,}3$ mol/L), o tempo de residência é ($\tau = 0{,}01$ min) e a temperatura inicial é ($T_0 = 283\,K$).

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

- Dados:

- $K_{1(300K)} = 3{,}03\ min^{-1}$ · $E_{A1} = 9900\ cal/mol$
- $K_{2(300K)} = 4{,}58\ min^{-1}$ · $E_{A2} = 27000\ cal/mol$
- $\Delta H_{R1}(T) = -55000\ J/mol$
- $\Delta H_{R2}(T) = -71000\ J/mol$
- $C_{pA} = 200\ J/mol.K$
- $UA = 40000\ J/min\ K$
- $T_a = 57°C$

⊙ Para determinar as concentrações de A, B e C no efluente (corrente de saída) precisamos utilizar o balanço de energia.

- Balanço de energia:

"$\dot{Q} - F_{A0} \sum \Theta_i C_{pi} (T - T_0) - V \sum -R_{ij}\, \Delta H_R(T)_j = 0$"

- Determinando as taxas de reações das reações:

- $A \xrightarrow{K_1} B$ "$-R_1 = K_1 C_A$"

- $B \xrightarrow{K_2} C$ "$-R_2 = K_2 C_B$"

- Balanço molar de A:

- $F_{A0} - F_A + \int_0^V R_A\, dV = \frac{dN_A}{dt}$ · $C_{A0} Q - C_A Q = -R_A V$

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

- $C_{A0} - C_A = -R_A \tau$ $\qquad$ • $-R_A = K_1 C_A$

- $C_A = \dfrac{C_{A0}}{1 + K_1 \tau}$

- Balança molar de B:

- $\cancel{F_{B0}} - F_B + \int_0^V R_B \, dV = \cancel{\dfrac{dN_B}{dt}}^{\,0}$ $\qquad$ • $C_B Q = +R_B V$

- $C_B = R_B \tau$ $\qquad$ • $R_B = K_1 C_A - K_2 C_B$

- $C_B + K_2 C_B \tau = K_1 C_A \tau$

- $C_B = \dfrac{K_1 \tau C_{A0}}{(1 + K_1 \tau)(1 + K_2 \tau)}$

- Determinando as taxas de reações das reações: (2).

- $\boxed{-R_1 = \dfrac{K_1 C_{A0}}{1 + K_1 \tau}}$

- $\boxed{-R_2 = \dfrac{K_2 K_1 \tau C_{A0}}{(1 + K_1 \tau)(1 + K_2 \tau)}}$

Digitalizado com CamScanner

data

- Analisando o balanço de energia:

$$\cdot\ \dot{Q} = UA(T_a - T) \quad (1)$$

$$\cdot\ -F_{A0}\sum \Theta_i C_{pi}(T - T_0) = -QC_{A0}C_{pA}(T - T_0) \quad (2)$$

$$\cdot\ -V\sum -R_{ij}\,\Delta H_R(T)_j = V(-R_1\,\Delta H_{R1}(T) - R_2\,\Delta H_{R2}(T)) \quad (3)$$

- Analisando o balanço de energia: (2).

$$\cdot\ -V\left(\frac{K_1 C_{A0}}{1+K_1\tau}\,\Delta H_{R1}(T) + \frac{K_2 K_1 \tau C_{A0}\,\Delta H_{R2}(T)}{(1+K_1\tau)(1+K_2\tau)}\right) \quad (3)$$

- Definindo calor gerado $G(T)$ e calor removido $R(T)$ do balanço de energia: $(V = \tau Q)$

$$\boxed{\cdot\ R(T) = \frac{UA(T_a - T)}{F_{A0}} - C_{pA}(T - T_0)}$$

$$\boxed{\cdot\ G(T) = \frac{K_1\tau}{1+K_1\tau}\,\Delta H_{R1}(T) + \frac{K_1 K_2 \tau^2\,\Delta H_{R2}(T)}{(1+K_1\tau)(1+K_2\tau)}}$$

⊙ O $R(T)$ poderia ser escrita na forma descrita na (pag 57), ambos são iguais.

Digitalizado com CamScanner

- Determinando (K_1) e (K_2) em função da (T):

$$K_1(T_p) = K_1(T_1)\, e^{\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_1}\right)\right)}$$

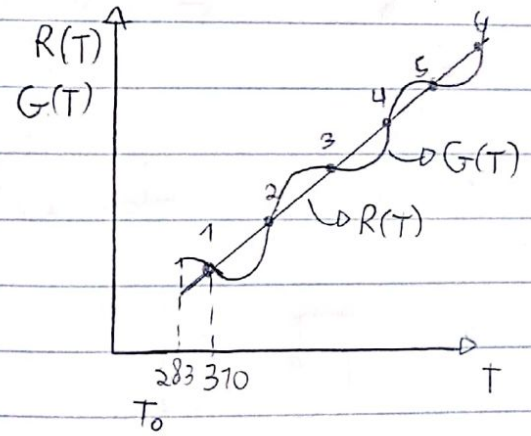
- Agora, possuindo o balanço chutaremos (T) para determinar as temperaturas de estado estacionário:

⊙ As temperaturas de estado estacionário são as temperaturas (T) quando $G(T) = R(T)$.

⊙ Determinamos C_A e C_B pelo balanço de massa, ademais $(C_C = C_{A0} - C_A - C_B)$.

	EE $(R(T)=G(T))$	T	C_A	C_B	C_C
	1	310	0,285	0,015	0
	2	363	0,189	0,111	0
Δ	3	449	0,033	0,263	0,004
	4	558	0,04	0,163	0,185
	5	677	0,01	0,005	0,294

Δ



- Então o reator iria operar na EE 1, pois ele é estável.

data

D S T Q Q S S

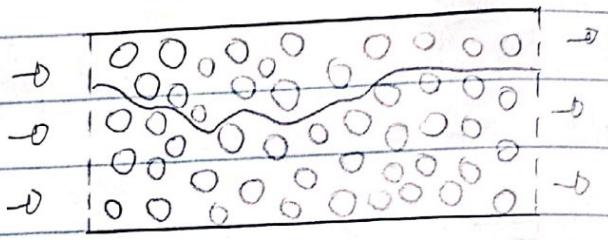
Reatores não ideais:

* Não idealidade de reatores:

- A não idealidade de reatores ocorre quando as equações vistas até agora não são exatas.

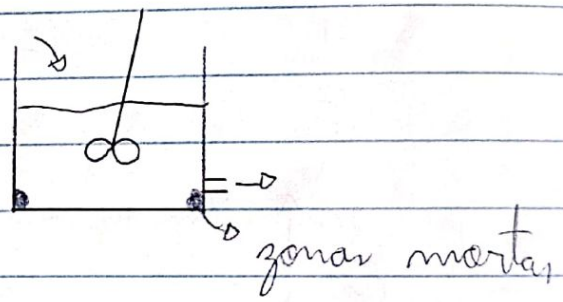
- Considere os reatores:

Δ Leito empacotado:



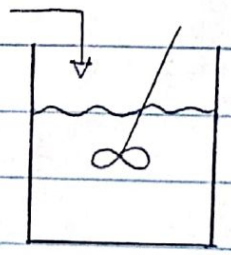
• No reator (PBR) há canais preferenciais e zonas de estagnação, o fluido não flui uniformemente.

Δ Reator de mistura:



• No reator (CSTR) há zonas mortas e (by pass).

Δ Reator semi-batelada com reação de polimerização



Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

• No reator (semi-batelada), no início a mistura é pouco viscosa, após o início a viscosidade aumenta.

• No reator (semi-batelada), no meio macroscópico a mistura é uniforme, no meio microscópico a mistura é heterogênia.

* Não idealidade de reatores: Conceitos.

- Abaixo têmos alguns conceitos que descrevem a não idealidade:

• Distribuição do tempo de residência (DTR).
• Qualidade da mistura.
• Modelos para descrever o sistema.

* Não idealidade de reatores: Avaliando um reator.

- Para estudar, avaliar, um reator devemos seguir os seguintes passos:

• Considera-se comportamento ideal.
• Considera-se (DTR).
• Aplica-se os modelos.

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

* Distribuição do tempo de residência (DTR):

- Considerando o reator tubular, no reator tubular ideal todos os átomos do material entram e saem ao mesmo tempo. (Tempo de residência = τ)

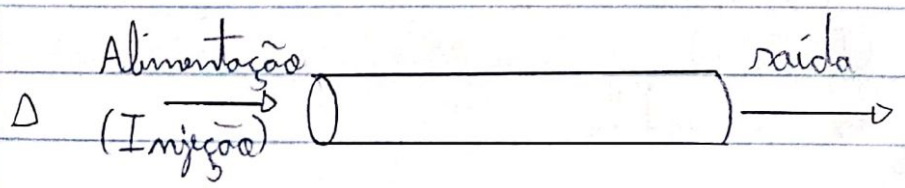
- Nos reatores tubulares reais alguns átomos saem quase instantaneamente e outros ficam um longo tempo. (Tempo de residência $\neq \tau$)

- Ou seja, para reatores reais há vários tempos de residência (τ).

⊙ Reatores completamente diferentes podem ter a mesma (DTR).

* Distribuição do tempo de residência (DTR): Medindo.

- Para determinar o (DTR) alimentamos um elemento traçador que irá passar pelo reator e sair do outro lado: ($\tau = \frac{V}{Q}$)



- Nos iremos contabilizar a quantidade alimentada e a quantidade saindo para determinar o tempo de residência (τ) em função do tempo.

Digitalizado com CamScanner

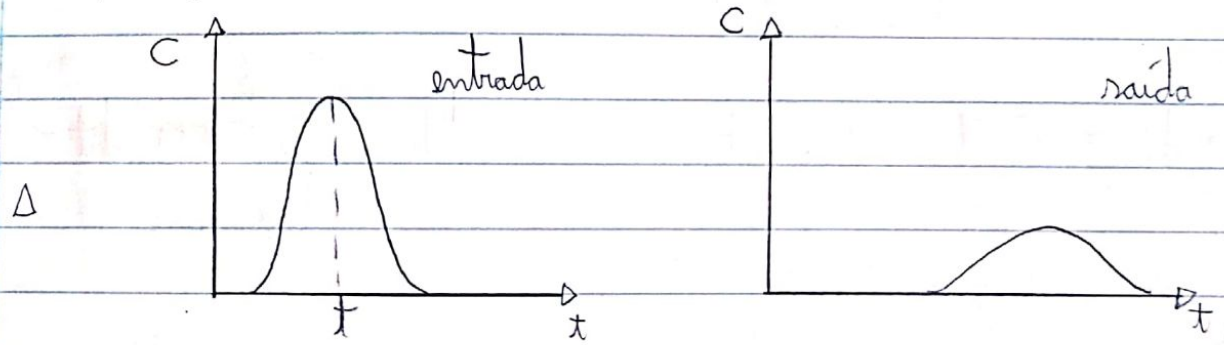
- O traçador consiste em um elemento com as seguintes características:

- Inerte
- Barato
- Solúvel na mistura
- Fácil detecção
- Não adsorver nas paredes do reator
- Materiais coloridos

* Métodos de injeção: Perturbação tipo pulso.

- Há diversos tipos de injeções possíveis, aqui veremos a perturbação tipo pulso.

- Uma quantidade de traçador é injetada no menor tempo possível.



- Analisando a injeção: (ΔN = mols traçador injetados em Δt)

- $\Delta N = C(t) \cdot Q \cdot \Delta t$

- N_0: Número total de mols injetados

$$\boxed{\frac{\Delta N}{N_0} = \frac{C(t) \cdot Q \cdot \Delta t}{N_0}}$$

- $\frac{\Delta N}{N_0}$: Fração de material injetado em Δt

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

* Métodos de injeção: Perturbação tipo pulso (2).

- Com os gráficos da página anterior e as equações do traçador injetado, definimos a função distribuição do tempo de residência (DTR):

$$\boxed{\cdot\ E(t) = \frac{Q.C(t)}{N_0}}$$

⊙ A função do (DTR) descreve de maneira quantitativa quanto tempo cada elemento fica no reator.

- Considerando que uma injeção de traçador no tervalo $(0 \leq t \leq \infty)$:

$$\cdot\ \Delta N = C(t).Q.\Delta t$$

$$\cdot\ dN = C(t).Q.dt \qquad \cdot\ N_0 = \int_0^\infty Q\,C(t)\,dt$$

$$\cdot\ N_0 = Q\int_0^\infty C(t)\,dt$$

- Então, considerando a função de (DTR):

$$\cdot\ E(t) = \frac{Q.C(t)}{N_0}$$

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

Digitalizado com CamScanner

* Metodos de injeção: Perturbação tipo pulso (3).

- Para determinar a fração de material saindo em um intervalo de (t_1) a (t_2) usamos:

$$\int_{t_1}^{t_2} E(t)\, dt$$

- A fração do material de 0 a ∞:

$$\int_{0}^{\infty} E(t)\, dt = 1$$

* Exemplo: 19

- A seguinte curva de ($C(t) \times t$) foi obtida após a injeção de um pulso de um traçador.

- a) Determine o $E(t)$
- b) Determine a fração que ficou (saiu) no reator de 3 a 6 min.
- c) Determine a fração que ficou (saiu) no reator de 7,75 a 8,25

Digitalizado com CamScanner

data

- Dados:

t (min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
Δ $C(t)$ [g/m³]	0	1	5	8	10	8	6	4	3	2,2	1,5	0,6	0

- Analisando: (Letra "a")

• A função $E(t)$ é a função distribuição de tempo de residência. Ela é calculada por:

• $E(t) = \dfrac{Q\,C(t)}{N_0}$ • $N_0 = Q\int_0^{\infty} C(t)\,dt$

" • $E(t) = \dfrac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)\,dt}$ "

• Como não temos vazão (Q) e número de mol total alimentado (N_0), iremos usar a segunda equação.

- Determinando $E(t)$: (Letra "a").

• $\int_0^{14} C(t)\,dt = \underbrace{\int_0^{10} C(t)\,dt}_{\text{"11 pontos"}} + \underbrace{\int_{10}^{14} C(t)\,dt}_{\text{"3 pontos"}}$

• Simpson impar: $A = \dfrac{h}{3}\left(f_0 + 4f_1 + 2f_2 + \ldots + 2f_{n-2} + 4f_{n-1} + f_n\right)$

⊙ No Simpson a (2) e (4) ficam variando.

Digitalizado com CamScanner

data

$$\int_0^{11} C(t)\,dt = \frac{1}{3}\left((0) + 4(1) + 2(5) + 4(8) + 2(6)\ldots\right)$$

$$\int_0^{11} C(t)\,dt = 47,4$$

$$\int_{10}^{14} C(t)\,dt = 2,6$$

$$\int_0^{14} C(t)\,dt = 50$$

- Então a (DTR) é:

$$\boxed{E(t) = \frac{C(t)}{50}}$$

- Determinando o E(t): (Letra "a")

	t	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
Δ	C(t)	0	1	5	8	10	8	6	4	3	2,2	1,5	0,6	0
	E(t)	0	0,02	0,1	0,16	0,2	0,16	0,12	0,08	0,06	0,044	0,03	0,012	0

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

- A fração que saiu no tempo 3 a 6 min é: (Letra "b")

"4 pontos"

- $\int_3^6 E(t)\,dt$

- Simpson 4 pontos: $A = \frac{3}{8} h (f_1 + 3f_2 + 3f_3 + f_4)$

- $\boxed{\int_3^6 E(t)\,dt = 0{,}51}$

- Por fim, a fração que saiu no tempo 7,75 min a 8,25 min foi: (Letra "c")

- $\int_{7{,}75}^{8{,}25} E(t)\,dt$

- Não há o valor de $E(t)$ para estes tempos, então vamos montar 2 retas tangentes entre (7 e 8), (8 e 9), para determinar $E(t)$ nos instantes intermediários.

- Reta 7 a 8: ($y = E(t)$, $x = t$)

- $m = \frac{\Delta y}{\Delta x} = -0{,}02$ • $y - 0{,}08 = -0{,}02(x - 7)$

- $E(t = 7{,}75) = 0{,}065$

Digitalizado com CamScanner

- Reta 8 a 9:

• $m = \frac{\Delta y}{\Delta x} = -0,076$

• $y - 0,06 = -0,016(x - 8)$

• $E(t = 8,25) = 0,056$

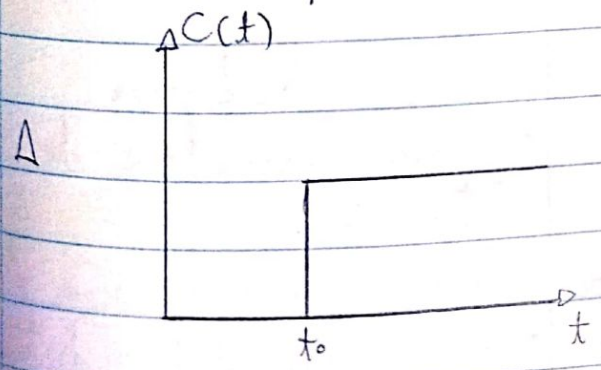
- Então a fração que sai é:

• Simpson:

$$\boxed{\int_{7,75}^{8,25} E(t)\,dt = \frac{h}{2}(0,065 + 0,056) = 0,03025}$$

* Métodos de injeção: Perturbação tipo degrau.

- Uma perturbação tipo degrau é quando é injetada uma quantidade constante de traçador, a partir de um tempo ($t = 0$):

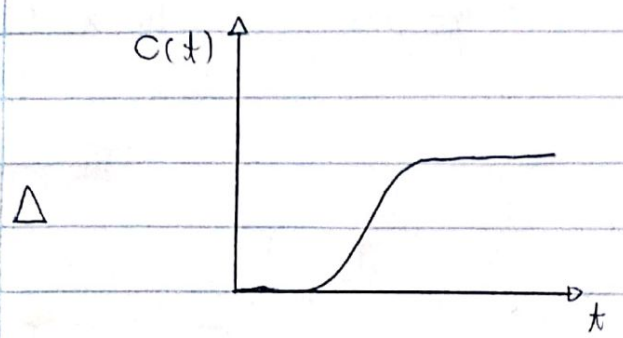


• $t < t_0$: $C_0(t) = 0$

• $t \geq t_0$: $C_0(t) = cte$

data
D S T Q Q S S

- Devido a limitações técnicas o gráfico da concentração (C(t)) com o tempo (t) é da forma:



* Métodos de injeção: Perturbação tipo degrau (2).

- Na perturbação tipo degrau a função da distribuição do tempo de residência (E(t)) é dada por:

$$\boxed{E(t) = \frac{d(C(t)/C_0)}{dt}}$$

* Comparação perturbação tipo pulso e tipo degrau:

- Abaixo está a comparação entre os dois tipos de perturbação:

	Pulso	Degrau
Vantagens	• pequena quantidade de traçador • menor contaminação	• maior facilidade de detecção • operar esta perturbação é + fácil
Desvantagens	• difícil obter um pulso perfeito • difícil detectar o traçador no final	• grande quantidade de traçador • Dificuldade de manter (C_0) constante.

data

D S T Q Q S S

* Características da distribuição do tempo de residência (DTR):

- A (DTR) descreve o tempo que cada fração do fluido residiu no reator. Assim:

$$\boxed{\int_0^t E(t)\,dt = F(t)}$$

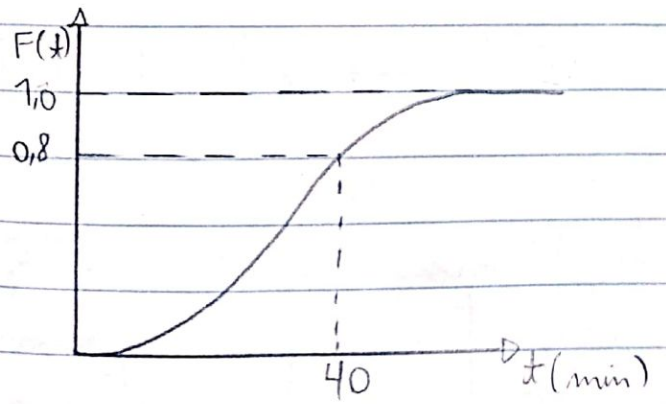
⊙ Função distribuição cumulativa

- Desse modo, a fração de todo efluente que residiu no reator por um tempo maior do que (t) é:

$$\boxed{\int_t^\infty E(t)\,dt = 1 - F(t)}$$

* Função distribuição cumulativa (F(t)):

- A representação da função (F(t)) em um gráfico fica da forma:



Digitalizado com CamScanner

data
D S T Q Q S S

- Interpretação:

• 80% das moléculas levam menos de 40 min para passar pelo reator.

• Os outros 20% das moléculas levam mais que 40 min para passar pelo reator.

* Tempo de residência média (t_m): 1° momento.

- Afim de simplificar os calculos definiremos o tempo de residência média (t_m) como:

• $t_m = \dfrac{\int_0^\infty t\,E(t)\,dt}{\int_0^\infty E(t)\,dt}$ • $\int_0^\infty E(t)\,dt = 1$

$$\boxed{\cdot\ t_m = \int_0^\infty t\,E(t)\,dt}$$ //

- Em síntese, quando trabalhamos com tempo de residência média (t_m), têmos:

$\boxed{\cdot\ \tau = t_m}$ // ⊙ 1° momento da DTR

⊙ Chamamos de 1° momento da DTR o tempo de residência média (t_m), 2° momento da DTR a variância (σ^2) do tempo de residência, 3° momento da DTR

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

* Variância do tempo de residência (σ^2): 2° momento.

- A variância do tempo de residência é definido como o quadrado do desvio padrão (σ^2):

$$\boxed{\cdot\ \sigma^2 = \int_0^\infty (t - t_m)^2 E(t)\, dt = \int_0^\infty t^2 E(t)\, dt - t_m^2}$$

⊙ 2° momento do DTR

- Este parâmetro dá uma ideia do quanto a distribuição é espalhada.

* Assimetria do tempo de residência (S^3): 3° momento.

- A assimetria (S^3) mede o quanto a distribuição é inclinada em uma direção em relação a média (t_m):

$$\boxed{\cdot\ S^3 = \frac{1}{\sigma^{3/2}} \int_0^\infty (t - t_m)^3 E(t)\, dt}$$

⊙ 3° momento do DTR

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

* Exemplo:

- Considerando os dados da tabela da (pag 66) determine o 1º momento, 2º momento.

- Para determinar o 1º momento usamos:

"$t_m = \int_0^{\infty} t\,E(t)\,dt$"

⊙ Iremos adicionar uma linha "$t\,E(t)$" na tabela.

- Para determinar o 2º momento usamos:

"$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - t_m)^2\,E(t)\,dt$"

⊙ Adicionamos uma linha "$(t - t_m)^2\,E(t)$".

- Então, calculando o 1º momento:

Δ	$t\,E(t)$	0	0,02	0,2	0,48	0,8	0,8	0,72	0,56	0,48	0,4	0,3	0,14	0

$$t_m = \int_0^{\infty} t\,E(t)\,dt = \int_0^{10} t\,E(t)\,dt + \int_{10}^{14} t\,E(t)\,dt$$

$$\boxed{t_m = 5{,}15 \text{ min}}$$

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

- Então, calculando o 2° momento:

$\Delta(t-t_m)^2 E(t)$	0	0,34	0,992	0,74	0,265	0,004	0,087	0,274	0,487	0,652	0,706	0,563	0

$$\cdot\ \sigma^2 = \int_0^{\infty} (t-t_m)^2 E(t)\,dt = \int_0^{10} (t-t_m)^2 E(t)\,dt + \int_{10}^{14} (t-t_m)^2 E(t)\,dt$$

$$\boxed{\cdot\ \sigma^2 = 6{,}7\ min^2}$$

Distribuição de tempo de residência para reatores ideais:

* Batelada e tubular ideal: PFR e Batelada.

- Consideramos a DTR de um reator batelada ou tubular ideal para uma perturbação tipo pulso perfeita.

⊙ Esta DTR é descrita matematicamente pela função Delta de Dirac.

- Têmos que a DTR é: ($\tau = \frac{V}{Q}$, tempo de residência ideal)

$$\boxed{\cdot\ E(t) = \delta(t-\tau)}$$

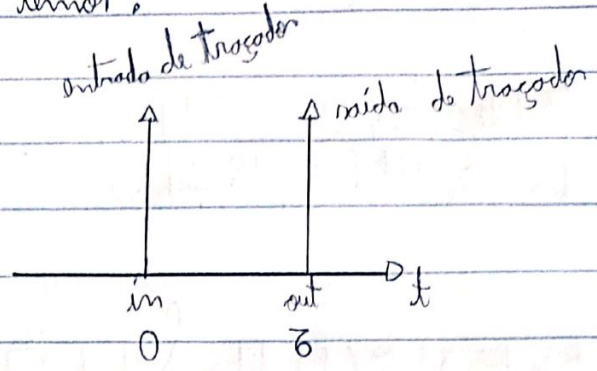
$$\boxed{\cdot\ g(\tau) = \int_0^{\infty} g(t)\,\delta(t-\tau)\,dt}$$

Digitalizado com CamScanner

data

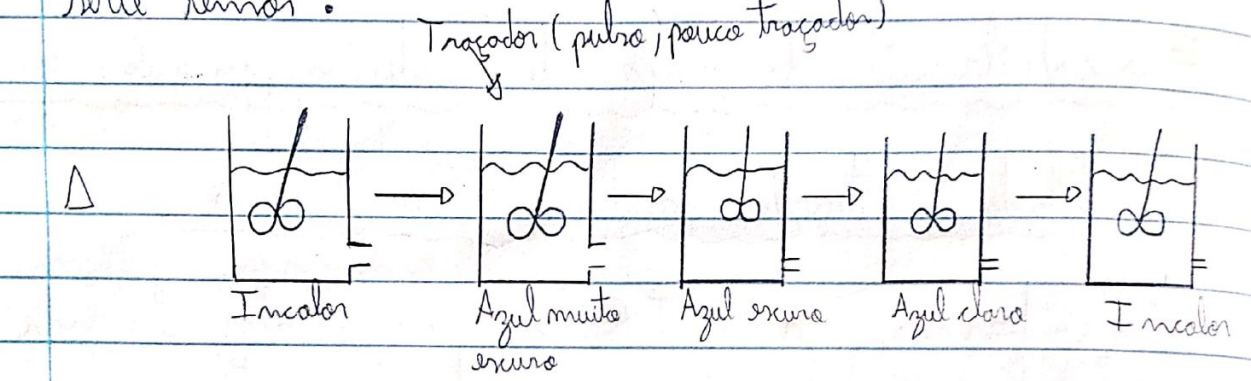
D S T Q Q S S

- Visualmente temos:



* Reator de mistura ideal série: Concentração de traçador.

- Para reatores de mistura ideais (CSTR) em série temos:



- O balanço de massa do traçador é:

• entra − sai + reag − consumido = acumulo

• Como a quantidade que entra é baixa iremos desconsiderá-la.

• $0 - QC + 0 - 0 = V\dfrac{dC}{dt}$

• $-\dfrac{Q}{V}\,dt = \dfrac{1}{C}\,dC$ • $\dfrac{Q}{V} = \dfrac{1}{\tau}$

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

$$\cdot \int_0^t -\frac{1}{\tau}\, dt = \int_{C_0}^{C} \frac{1}{C}\, dC \qquad -\frac{t}{\tau} = \ln \frac{C}{C_0}$$

- Por fim, a concentração do traçador no reator CSTR é expressa por:

$$\boxed{\cdot C(t) = C_0 e^{-\frac{t}{\tau}}}$$

* Reator de mistura ideal série: DTR.

- Para determinar a distribuição do tempo de residência (DTR) usamos:

$$\cdot E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^\infty C(t)\, dt} = \frac{C_0 e^{-t/\tau}}{\int_0^\infty C_0 e^{-t/\tau}\, dt} \qquad \boxed{\cdot E(t) = \frac{e^{-t/\tau}}{\tau}}$$

Modelagem de reatores reais:

* Modelagem de reatores tubulares e mistura em série:

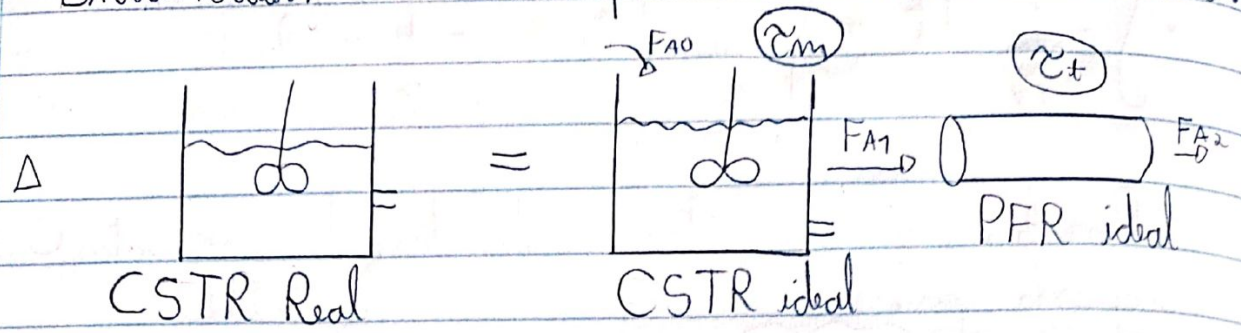
- Quando trabalhamos com reatores perfeitos há canais preferenciais, pontos de estagnação dentre outras coisas.

- Esses fatores alteram nossas contas, para contornar nosso problema iremos supor que 1 reator seja representado por 2 reatores.

Digitalizado com CamScanner

data

- Então reatores CSTR reais podem ser modelados como:



* Modelagem de reatores tubulares e mistura em série: DTR.

- Considerando que o pulso de traçador foi injetado na entrada do reator de mistura, a saída terá uma concentração de:

- $C = C_0 e^{-t/\tau_m}$ ⊙ Definida (pag 71).

- Como estamos considerando que há um PFR a mais, com tempo de residência (τ_t), a expressão da distribuição de tempo de residência ($E(t)$) será dada por:

$$\boxed{\begin{array}{l} \cdot\ t < \tau_t : \cdot\ E(t) = 0 \\ \cdot\ t \geq \tau_t : \cdot\ E(t) = \dfrac{e^{-(t-\tau_t)\tau_m}}{\tau_m} \end{array}}$$

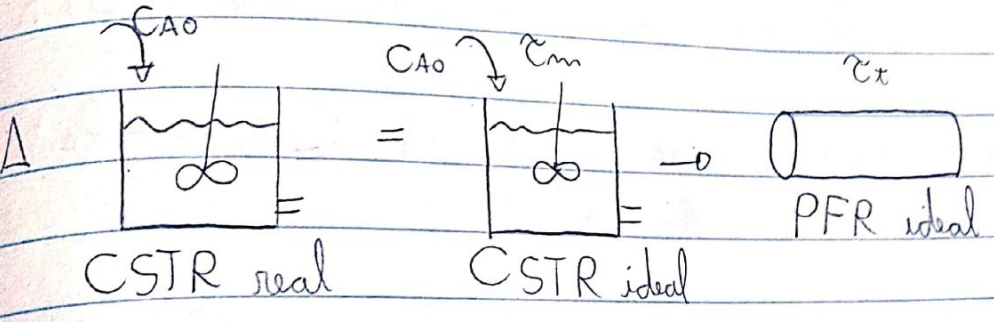
⊙ $E(t) = \dfrac{e^{-t/\tau}}{\tau}$

Digitalizado com CamScanner

data . .
D S T Q Q S S

* Exemplo:

- Considere uma reação ocorrendo em um reator de mistura real, que pode ser modelado como um reator de mistura ideal e um reator tubular ideal:



- Dados:

- $\tau_m = \tau_t = 1$ min
- $C_{A0} = 1$ Kmol/m^3
- $K = 1$ m^3/Kmol. min
- Reação: $A \rightarrow B$

- Pede-se a concentração de A, supondo que o CSTR possa ser modelado como:

- a) 1° mistura → 2° tubular
- b) 1° tubular → 2° mistura

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

- Supondo (CSTR → PFR), analisando a taxa de reação: (Letra "a")

$$-R_A = KC_A^2$$

- Analisando o balanço molar de A no CSTR:

$$F_{A0} - F_A + \int R_A \, dV = \frac{dN_A}{dt} \qquad C_{A0}Q - C_AQ = -R_AV$$

$$C_{A0} - C_A = KC_A^2\tau \qquad C_A^2K\tau_m + C_A - C_{A0} = 0$$

- Determinado o balanço molar de (A), iremos determinar a concentração de (A) na saída do reator:

$$C_A^2K\tau_m + C_A - C_{A0} = 0$$

⊙ Bhaskara

$$\boxed{C_{A1} = 0{,}618 \ Kmol/m^3}$$

- Analisando o balanço molar de A no PFR:

$$F_{A0} - F_A + \int R_A \, dV = \frac{dN_A}{dt} \qquad (C_{A0} - C_A)Q = +KC_A^2\Delta V$$

$$-dC_A \qquad dV$$

$$-\frac{dC_AQ}{dV} = KC_A^2 \qquad \frac{dC_AQ}{dV} = -KC_A^2$$

$$\frac{dC_AQ}{dV} = \frac{dC_A}{\frac{dV}{Q}} = \frac{dC_A}{d\tau}$$

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

- Por fim, determinando a concentração de (A) na saída do PFR:

$$\cdot \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{1}{C_A^2}\, dC_A = \int_0^{\tau_t} -K\, d\tau$$

$$\cdot \frac{1}{C_{A1}} - \frac{1}{C_{A2}} = -K\tau_t \qquad \cdot \frac{1}{C_{A2}} - \frac{1}{C_{A1}} = K\tau_t$$

$$\boxed{\cdot C_{A2} = 0{,}382 \ Kmol/m^3}$$

- Supondo (PFR → CSTR): (Letra "b")

- Balanço molar PFR:

$$\cdot \frac{1}{C_{A1}} - \frac{1}{C_{A0}} = K\tau_t \qquad \boxed{\cdot C_{A1} = 0{,}5 \ Kmol/m^3}$$

- Balanço molar CSTR:

$$\cdot C_A^2 K \tau_m + C_A - C_{A1} = 0$$

$$\boxed{\cdot C_{A2} = 0{,}366 \ Kmol/m^3}$$

⊙ Observa-se que o melhor sistema é o da letra "b".

Digitalizado com CamScanner

data
D S T Q Q S S

* Modelagem de reatores reais: Considerando transferência de massa.

- Um reator real pode ser modelado de diferentes maneiras. No entanto, a maior parte dos modelos não contém nenhuma informação à respeito da troca de matéria entre os elementos da mistura.

- Desse modo, para algumas modelagens precisa-se do conhecimento do grau de mistura do reator.

- Para reatores que levam em conta a transferência de massa dentro do reator, eles podem ser de macromistura e micromistura.

• Macromistura: Produz uma (DTR) sem especificar como as moléculas de diferentes idades se encontram no reator.

• Micromistura: Descreve como moléculas de idades diferentes encontram umas as outras dentro do reator.

* Modelo de segregação:

- Este modelo considera que um elemento de fluido não interage com outro elemento.

- Para este modelo, cada partícula de espaço do reator se comporta como se fosse um reatorzinho batelada.

Digitalizado com CamScanner

data

- O fator de conversão para o modelo de segregação é definido como:

$$\boxed{\bar{X} = \int_0^{\infty} X(t) \cdot E(t)\, dt}$$

⊙ X(t): Independe do tipo do reator, será considerada um reator batelada.

⊙ E(t): É a função distribuição do tempo de residência e muda de reator para reator.

* Modelo de segregação: (2).

- Considerando o reator batelada de 1° ordem, A→B, iremos determinar (X(t)):

- $S R_A V = \frac{dN_A}{dt}$ · $-R_A V = -\frac{dN_A}{dt}$

- $K C_A V = N_{A0} \frac{dX}{dt}$ · $K N_A = N_{A0} \frac{dX}{dt}$

- $K \cancel{N_{A0}} (1-X) = \cancel{N_{A0}} \frac{dX}{dt}$ · $\int_0^t K\, dt = \int_0^X \frac{1}{1-X}\, dX$

- $\ln(1-X) = -Kt$ $\boxed{X = 1 - e^{-Kt}}$ //

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

$$\cdot \int_0^\infty g(t)\,\delta(t-\tau)\,dt = g(\tau)$$

$$\boxed{\cdot\ \bar{X} = 1 - e^{-K\tau}}$$

$\odot\ \tau = \frac{V}{Q}$: Tal médio

- Determinando a conversão média ($\bar{X}$) para o CSTR ideal:

$$\cdot\ \text{CSTR}: \quad E(t) = \frac{e^{-t/\tau}}{\tau}$$

$$\cdot\ \bar{X} = \int_0^\infty \left(1 - e^{-Kt}\right)\left(\frac{e^{-t/\tau}}{\tau}\right) dt$$

$$\cdot\ \bar{X} = \int_0^\infty \frac{e^{-t/\tau}}{\tau} - \frac{e^{-\frac{(K\tau+1)t}{\tau}}}{\tau}\, dt$$

$$\cdot\ \bar{X} = -e^{-t/\tau} + \frac{e^{-\frac{(K\tau+1)t}{\tau}}}{K\tau+1}\Bigg|_0^\infty$$

$$\boxed{\cdot\ \bar{X} = 1 - \frac{1}{\tau K+1}}$$

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

* Exemplo:

- A dimerização (unir 2 moléculas) de 2ª ordem em fase líquida da reação:

$2A \rightarrow B$ $\quad -R_A = KC_A^2$

- Onde ($K = 0{,}07\ dm^3/min.mol$) é conduzida a ($T = 320\ K$).

- A alimentação consiste em (A) pura, com concentração ($C_{A0} = 8\ mol/dm^3$). O volume do reator é de ($1000\ dm^3$) e a vazão de alimentação é de ($25\ dm^3/min$).

- O reator é não ideal e talvez possa ser modelado como 2 CSTR. Realizando um teste de traçador neste reator tem-se a distribuição mostrada na tabela:

t(min)	0	5	10	15	20	30	40	50	70
C(mg/dm³)	112	95,8	82,2	70,6	60,9	45,6	34,5	26,3	15,7

t(min)	100	150	200
C(mg/dm³)	7,67	2,55	0,90

Digitalizado com CamScanner

data

- Calcule a conversão:

- a) PFR ideal
- b) CSTR ideal
- c) Modelo de segregação

⊙ Traçador no tanque: $N_0 = 100\ g$, $Q = 25\ dm^3/min$

- Analisando:

- $-R_A = K C_A^2 = K C_{A0}^2 (1-X)^2$
- $K = 0{,}01\ dm^3/min.mol$
- $T = 320\ K$
- $C_{A0} = 8\ mol/dm^3$
- $V = 1000\ dm^3$ • $\tau = 40\ min$
- $Q = 25\ dm^3/min$

- Balanço de massa PFR:

- $V = \dfrac{F_{A0}\, dX}{-R_A} = \dfrac{Q\, dX}{K C_{A0} (1-X)^2}$

- $\tau K C_{A0} = \displaystyle\int_0^X \frac{1}{(1-X)^2}\, dX$

- $\tau K C_{A0} = \dfrac{1}{(1-X)} \Big|_0^X$ • $\tau K C_{A0} = \dfrac{1}{(1-X)} - 1$

Digitalizado com CamScanner

data

$$\cdot\ X = 1 - \frac{1}{\tau K C_{A0} + 1}$$

- Conversão PFR: (Letra "a")

$$\boxed{\cdot\ X = 0,7619}$$

- Balanço de massa CSTR:

$$\cdot\ V = \frac{F_{A0} X}{-R_A} \qquad \cdot\ \tau = \frac{X}{K C_{A0} (1-X)^2}$$

$$\cdot\ \tau K C_{A0} (1-X)^2 = X$$

- Conversão CSTR: (Letra "b")

$$\boxed{\cdot\ X = 0,577}$$

- A taxa de conversão pelo modelo de segregação é:

$$\cdot\ \bar{X} = \int_0^\infty X(t)\, E(t)\, dt$$

- Determinando a taxa de conversão ($X(t)$): (Balanço batelada)

$$\cdot\ R_A V = \frac{dN_A}{dt}$$

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

- $-K C_A^2 V = -N_{A0} \frac{dX}{dt}$

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

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

"- $K C_{A0} t = \frac{1}{(1-X)} - 1$" . $K C_{A0} = 0,08$

- Isolando (X):

$$\boxed{X(t) = \frac{0,08t}{0,08t+1}}$$

- Para determinar DTR (E(t)) usamos:

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

- Para calcular a integral usaremos simpson:

- $\int_0^\infty C(t)\,dt = \int_0^{20} \text{"5 pontos"} C(t)\,dt + \int_{20}^{50} \text{"4 pontos"} C(t)\,dt + \int_{50}^{70} \text{"2 pontos"} C(t)\,dt + \int_{70}^{100} \text{"2 pontos"} C(t)\,dt + \int_{100}^{200} \text{"3 pontos"} C(t)\,dt$

Digitalizado com CamScanner

data

- Determinando (E(t)):

$$E(t) = \frac{C(t)}{3983,1}$$

- Determinada as expressões, para calcular a conversão média devemos montar na tabela as respectivas colunas X(t), E(t) e X(t).E(t).

- Para agilizar modelamos a expressão:

$$X(t).E(t) = \frac{0,08\,t}{0,08t+1} \cdot \left(\frac{C(t)}{3983,1}\right)$$

- Montando a coluna na tabela de X(t).E(t):

X(t).E(t)	0	0,00686	0,00916	0,00965
	0,00935	0,00805	0,00658	0,00526
	0,00333	0,00171	0,000589	0,000272

- Calculando a integral:

$$\bar{X} = \int_0^{\infty} X(t)\,E(t)\,dt = 0,6078$$

Digitalizado com CamScanner

data . .
D S T Q Q S S

Modelos de parâmetros ajustáveis:

* Modelo de CSTR em série:

- Neste modelo usaremos uma série de reatores de mistura (CSTR) ideais para representar o comportamento de um reator real.

- Nesse contexto, precisamos determinar o número de reatores em série que fornecerão uma DTR (E(t)) igual a DTR do reator real.

- Depois aplica-se as equações desenvolvidas para CSTR em série para prever (X).

* Modelo de CSTR em série: Número de reatores.

- Para determinar o número de reatores (n) em série necessários, usamos:

$$\boxed{n = \frac{\tau^2}{\sigma^2}}$$

* Modelo de CSTR em série: 1º reator.

- Considerando uma reação de 1º ordem, a concentração no 1º reator é: ($C_A = C_{A1}$)

$$F_{A0} - F_A + \int R_A \, dV = \frac{dN_A}{dt}$$

Digitalizado com CamScanner

- $C_{A0} - C_A = -R_A \tau$

- $C_{A0} - C_A = K C_A \tau$

- $\boxed{C_{A1} = \dfrac{C_{A0}}{1 + \tau_1 K_1}}$

⊙ $\tau_1 = \dfrac{C_{A0} - C_{A1}}{K_1 C_{A1}}$

- A taxa de conversão (X) é:

- $(1 - X) = \dfrac{1}{(1 + \tau K)}$

- $\boxed{X = \dfrac{\tau K}{1 + \tau K}}$

* Modelo de CSTR em série: 2° reator e n-reatores.

- A concentração no segundo reator é: $(K_1 = K_2)$

- $C_{A2} = \dfrac{C_{A1}}{1 + \tau_2 K_2}$

- $\boxed{C_{A2} = \dfrac{C_{A0}}{(1 + \tau_2 K)(1 + \tau_1 K)}}$

- Para n-reatores temos:

- $\boxed{C_{An} = \dfrac{C_{A0}}{(1 + \tau_i K)^n}}$ //

⊙ Para reatores de mesmo volume e temperatura

- $\boxed{X = 1 - \dfrac{1}{(1 + \tau_i K)^n}}$

- $\tau_i = \dfrac{\tau}{n}$ //

Digitalizado com CamScanner

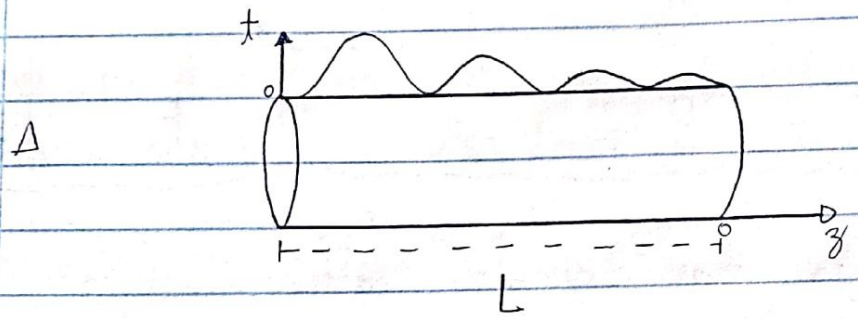
data

D S T Q Q S S

* Modelo de dispersão:

- O modelo de dispersão utiliza da transferência de massa para descrever reatores PFR reais.

- Neste modelo, considera-se que há dispersão axial e que ela é governada por uma expressão análoga a lei de difusão de Fick:



* Modelo de dispersão: Fator de conversão.

- Para este modelo temos:

$$\boxed{X = 1 - \left(\frac{4q\, e^{\frac{P_e}{2}}}{(1+q)^2\, e^{\frac{P_e q}{2}} - (1-q)^2\, e^{-\frac{P_e q}{2}}} \right)}$$

- Onde: (n: ordem da reação)

- $q = \sqrt{1 + 4D_a/P_e}$

- $P_e = \dfrac{U \cdot L}{D_e}$ ⊙ Número de Peclet

- $D_a = K\, C_{A0}^{n-1}\, \tau$ ⊙ Número de Damkohler

Digitalizado com CamScanner

- U: Velocidade superficial
- L: Comprimento
- De: Difusividade efetiva

- Por fim, temos

$$\boxed{\frac{\sigma^2}{t_m^2} = \frac{2}{P_e} - \frac{2}{P_e^2}\left(1 - e^{-P_e}\right)}$$

* Exemplo: 24

- A reação de 1º ordem $A \rightarrow B$ é conduzida em um reator tubular de 10 cm de diâmetro e de 6,36 m de comprimento.

- A velocidade específica de reação é de $0{,}25\ min^{-1}$. Os resultados de um teste com traçador conduzido neste reator são mostrados na tabela a seguir:

t(min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
C(mg/L)	0	1,0	5,0	8,0	10,0	8,0	6,0	4,0	3,0

Δ

t(min)	9	10	12	14
C(mg/L)	2,2	1,5	0,6	0

Digitalizado com CamScanner

data

- Calcule a conversão usando:

- a) Modelo de dispersão
- b) PFR
- c) Tanques em série
- d) CSTR

- Analisando:

- $A \rightarrow B$
- $-R_A = KC_A$
- $D = 0,1\ m$
- $L = 6,36\ m$
- $K = 0,25\ min^{-1}$

- A conversão no modelo de dispersão é: (Letra a)

$$X = 1 - \frac{4q\,\exp(P_e/2)}{(1+q)^2\exp(P_e \cdot q/2) - (1-q)^2\exp(P_e \cdot q/2)}$$

- Determinando as constantes: (P_e)

$$\frac{\sigma^2}{t_m^2} = \frac{2}{P_e} - \frac{2}{P_e^2}\left(1 - e^{-P_e}\right)$$

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (t - t_m)^2 E(t)\, dt$$

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

$$\cdot\ t_m = \tau = \int_0^{\infty} t\,E(t)\,dt$$

- Determinando $E(t)$:

$$\cdot\ E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)\,dt} \qquad \cdot \int_0^{\infty} C(t)\,dt = 50$$

$$\boxed{\cdot\ E(t) = \frac{C(t)}{50}}$$

- Com a função $(E(t))$ determinaremos (t_m):

$t\,E(t)$	0	0,02	0,48	0,8	0,8	0,72	0,56
Δ	0,48	0,4	0,3	0,14	0		

$$\cdot\ t_m = \int_0^{\infty} t\,E(t)\,dt = \int_0^{10} t\,E(t)\,dt + \int_{10}^{14} t\,E(t)\,dt$$

$$\boxed{\cdot\ t_m = 5{,}15 \text{ min}}$$

- De forma analoga determinaremos a variância (σ^2):

$$\cdot\ \sigma^2 = \int_0^{\infty} \underbrace{(t - t_m)^2\,E(t)}_{A(t)}\,dt = \int_0^{10} A(t)\,dt + \int_{10}^{14} A(t)\,dt$$

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

$\boxed{\cdot\ \sigma^2 = 6{,}1\ min^2}$

- Por fim, determinando Peclet:

$\cdot\ \frac{\sigma^2}{t_m^2} = \frac{2}{P_e} - \frac{2}{P_e^2}(1 - e^{-P_e})$ ⊙ Método de Newton Raphson

$\boxed{\cdot\ P_e = 7{,}5}$

- Determinando Damkohler (Da): (n: ordem da reação)

$\cdot\ Da = \tau K C_{A0}^{n-1} = \tau K$ $\boxed{\cdot\ Da = 1{,}29}$

- Determinando

$\cdot\ q = \sqrt{1 + Da \cdot 4/P_e}$ $\boxed{\cdot\ q = 1{,}3}$

- Enfim, determinando a taxa de conversão:

$\boxed{\cdot\ X = 0{,}68}$

⊙ Fim da letra a

- Determinando a conversão para um PFR ideal (Letra "b")

$\cdot\ R_A = \frac{dF_A}{dV}$

Digitalizado com CamScanner

data

D S T Q Q S S

$$-KC_{A0}(1-X) = -F_{A0}\frac{dX}{dV}$$

$$K\,d\tau = \frac{1}{(1-X)}dX$$

$$X = 1 - e^{-K\tau}$$

- Então:

$$X = 0{,}725$$

- Determinando a conversão para tanques (CSTR) em série: (Letra "c")

- Determinando o número de reatores CSTR necessários:

$$n = \frac{\tau^2}{\sigma^2} = 4{,}35 \text{ reatores}$$

- Determinando o fator de conversão:

$$X = 1 - \frac{1}{(1+\tau_i K)^n} = 0{,}68$$

Digitalizado com CamScanner

data . .
D S T Q Q S S

- Determinando a taxa de conversão do CSTR:

$$\cdot V = \frac{F_{A0} X}{-R_A} = \frac{Q X}{K(1-X)} \qquad \cdot X = \frac{\tau K}{1+\tau K}$$

$$\boxed{\cdot X = 0,56}$$

Simpson: Integrais numéricas.

- Quando estamos analisando integrais que possuímos os pontos da função ($f(x)$), mas não possuímos a expressão de $f(x)$, usamos o método de Simpson para calcular a integral.

- O método de Simpson para 2 pontos temos:

$$\cdot A = \int_{X_0}^{X_1} f(x)\,dX = \frac{h}{2}\left(f(X_0) + f(X_1)\right)$$

* Simpson: Método 1/3 de simpson.

- Observa-se que o método de integração de simpson só pode ser aplicado quando o número de pontos $(N+1)$ for impar.

- Com base nisso, quando (N) for par, usamos:

Digitalizado com CamScanner

data

$$\int_{X_0}^{X_N} f(x)\,dX = \frac{h}{3}\left(f_0 + 4f_1 + 2f_2 + \ldots + 4f_{N-1} + f_N\right)$$

- Nesse método, quando o ponto é par multiplicamos ele por 2. Quando o ponto é ímpar multiplicamos ele por 4. (O ponto inicial e final são multiplicados por 1)

* Simpson: Método 3/8 de simpson.

- Por outro lado, quando (N/3) é um inteiro usamos.

$$\int_{X_0}^{X_N} f(X)\,dX = \frac{3h}{8}\left(f_0 + 3f_1 + 3f_2 + 2f_3 + \ldots + 3f_{N-1} + f_N\right)$$

Digitalizado com CamScanner