

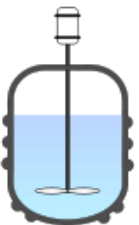
Universidade Federal de Santa Maria
Departamento de Engenharia Química
DEQ 1032 - Engenharia das Reações Químicas Avançadas

Projeto de reatores não-isotérmicos: Reatores escoamento contínuo

Profa. Dra. Gabriela Carvalho Collazzo
(gabrielacollazzo@gmail.com)

Introdução

- ✓ Até o momento estudamos o projeto de reatores isotérmicos.
- ✓ A grande maioria das reações e de processos são não isotérmicos, já que as reações são endotérmicas ou exotérmicas.
- ✓ Dependendo do grau de exotermicidade ou endotermicidade os efeitos térmicos sobre a conversão, seletividade ou rendimento são bastante acentuados.



Introdução

✓ Os reatores podem operar de três maneiras diferentes:

Isotermicamente: a temperatura é constante e uniforme no reator. Se a reação é endotérmica deve-se fornecer calor para mantê-lo isotermicamente. Se a reação for exotérmica deve-se retirar calor visando manter a temperatura constante.

Não-isotérmico: neste caso a temperatura varia ao longo do reator e a conversão também, o grau de variação depende se a reação é exotérmica ou endotérmica.

Reator adiabático: mantém-se o reator isolado termicamente, não há transferência de calor e tanto a temperatura como a conversão variam ao longo do reator. Quando a reação é exotérmica é necessário um controle rigoroso.



Introdução

- ✓ Como a maioria das reações não são conduzidas isotermicamente precisamos avaliar os efeitos térmicos sobre os reatores químicos.
- ✓ Precisamos levar em conta o balanço de energia no dimensionamento do reator !
- ✓ Os próximos passos para dimensionamento dos reatores compreendem a definição das equações de projeto que vem do B. E. para cada tipo de reator, tanto os que operam em regime estacionário como transiente.



Projeto de reatores

✓ Balanço molar: $F_{A0} - F_A + \int^V r_A dV = \frac{dN_A}{dt}$

✓ Equação de projeto:

Batelada

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

PFR

$$F_{A0} \frac{dX}{dV} = -r_A$$

CSTR

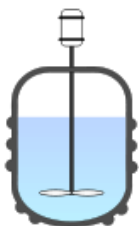
$$V = \frac{F_{A0} X}{-r_A}$$

✓ Lei de velocidade: $-r_A = f(X)$

✓ Avaliar a equação de projeto

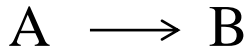
analiticamente ou numericamente

objetivo de determinar o volume ou tempo de processamento



Que informação adicional é necessária?

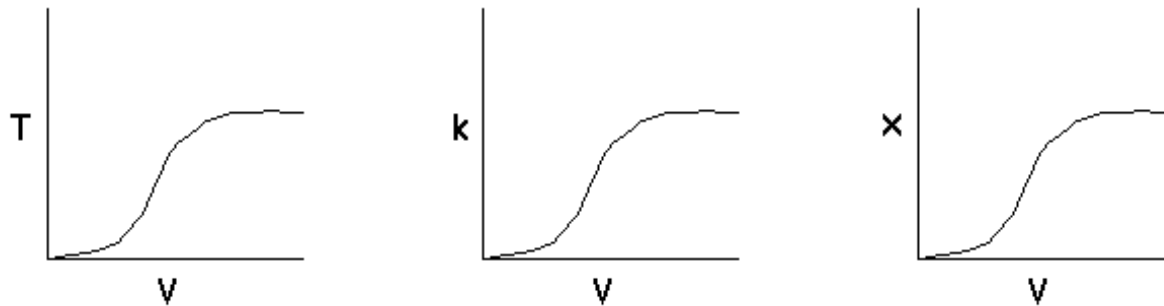
Considerando como exemplo a reação de primeira ordem em fase líquida:



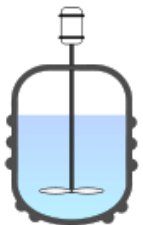
Conduzida em um PFR

A reação é exotérmica e o reator opera adiabaticamente

A temperatura aumentará com a conversão ao longo do comprimento do reator



Calcule o volume de reator necessário para alcançar 70% de conversão.



1. Balanço molar $\frac{dX}{dV} = \frac{-r_A}{F_{A0}}$

2. Lei de velocidade de reação $r_A = -k_i \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right] C_A$

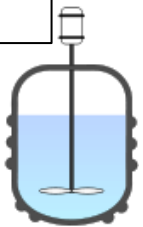
3. Estequiometria $C_A = C_{A0}(1 - X)$

4. Combinando $\frac{dX}{dV} = \frac{-k_i \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right] C_{A0}(1 - X)}{F_{A0}}$

5. Balanço de energia

$$T = T_0 + \frac{(-\Delta H_{rx})X}{Cp_A}$$

Precisamos desta
expressão que vem lá do
balanço de energia para o
PFR!



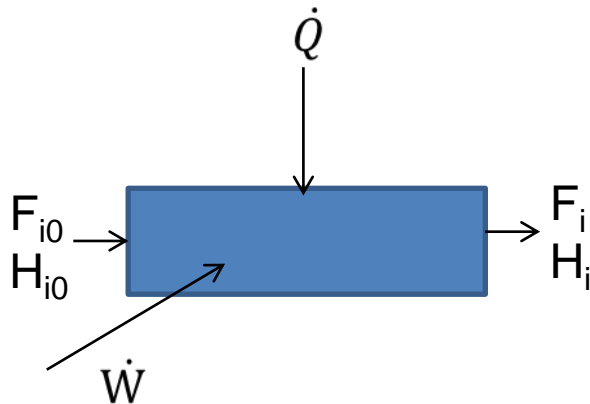
Reatores Não-isotérmicos – Efeito térmicos

✓ Balanço de energia

Sistema fechado:

$$d\hat{E} = \delta Q - \delta W$$

Sistema aberto:



$$\frac{d\hat{E}_{sist}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + F_e E_e - F_s E_s$$



Balanço de energia

✓ Ponto de partida

Sistema aberto: Reatores escoamento contínuo

$$\frac{d\hat{E}_{sist}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + \sum_{i=1}^n E_i F_{i_{entrada}} - \sum_{i=1}^n E_i F_{saída}$$

CALOR

TRABALHO

ENTALPIA

CALOR ESPECÍFICO



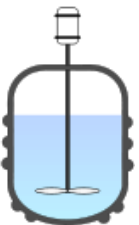
Trabalho

$$\dot{W} = - \sum_{i=1}^n F_i P V_{i \text{ entrada}} + \sum_{i=1}^n F_i P V_{i \text{ saída}} + \dot{W}_S$$

Taxa de transf. de trabalho
de escoamento

Trabalho de eixo

Podemos combinar o trabalho de escoamento com outros termos no balanço de energia que representam a variação de energia como escoamento de massa através do sistema....



$$\frac{d\hat{E}_{sist}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_i(E_i + PV_i)_{entrada} - \sum_{i=1}^n F_i(E_i + PV_i)_{saída}$$

Em termos de energia

$$E_i = U_i + \frac{ui^2}{2} + gz_i + outros$$

$$E_i = U_i$$

Ficaríamos com..

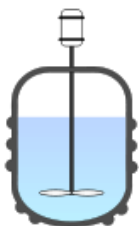
$$U_i + PV_i$$

Definição de entalpia

$$H_i = U_i + PV_i$$

O balanço se torna...

$$\frac{d\hat{E}_{sist}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_{i0}H_{i0}entrada - \sum_{i=1}^n F_iH_{i}saída$$



No regime estacionário: CSTR e PFR

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0_{entrada}} - \sum_{i=1}^n F_i H_{i_{saida}} = 0$$



Dissecando as vazões molares em regime estacionário para obter a entalpia de reação

Supondo a reação $A + \frac{b}{a}B \rightarrow \frac{c}{a}C + \frac{d}{a}D$

Expandindo os termos de entrada e saída

Entrada $\sum H_{i0}F_{i0} = H_{A0}F_{A0} + H_{B0}F_{B0} + H_{C0}F_{C0} + H_{D0}F_{D0} + H_{i0}F_{i0}$

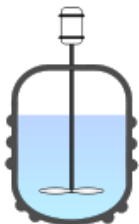
Saída $\sum H_iF_i = H_AF_A + H_BF_B + H_CF_C + H_DF_D + H_iF_i$

Vazão molar em termos de conversão

$$F_i = F_{A0}(\theta_i + v_iX)$$



Coeficiente estequiométrico



Substituindo em

$$\sum H_{i0}F_{i0} - \sum H_i F_i =$$

$$F_{A0}[(H_{A0} - H_A) + (H_{B0} - H_B)\theta_B] + [(H_{C0} - H_C)\theta_C + (H_{D0} - H_D)\theta_D + (H_{i0} - H_i)\theta_i] \\ - \underbrace{\left(\frac{d}{a}H_D + \frac{c}{a}H_c - \frac{b}{a}H_b - H_A\right)F_{A0}X}_{\Delta H_{RX}}$$

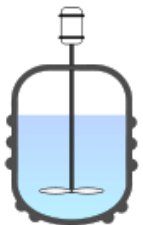
Temos entalpia de reação agora dentro da expressão

Definido como

$$\Delta H_{RX}(T) = \left(\frac{d}{a}H_D(T) + \frac{c}{a}H_c(T) - \frac{b}{a}H_b(T) - H_A(T)\right)$$

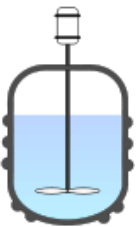
Rearranjando

$$\sum_{i=1}^n F_{i0}H_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i H_i = F_{A0} \sum_{i=1}^n \theta_i (H_{i0} - H_i) - \Delta H_{RX}(T)F_{A0}X$$



Balanço de energia (estado estacionário) em uma forma mais facilmente utilizável

$$\dot{Q} - \dot{W}_S + F_{A0} \sum_{i=1}^n \theta_i (H_{i0} - H_i) - \Delta H_{RX}(T) F_{A0} X = 0$$



Dissecando as entalpias

$$H_i = H^\circ_i(T_R) + \Delta H_{qi}$$

$$\Delta H_{qi} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p_i} dT$$

$$H_i = H^\circ_i(T_R) + \int_{T_1}^{T_2} C_{p_i} dT$$

FASE ÚNICA

Se ocorrer mudança de fase é mais complexo!



Calor específico a temperatura T é frequentemente expresso como uma função quadrática da temperatura:

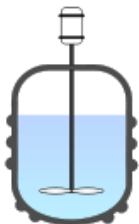
$$Cp_i = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2$$

Variação de entalpia sem mudança de fase

$$H_i - H_{i0} = \int_{T_{i0}}^T Cp_i dT$$

Balanco mais simples com mais variáveis:

$$\dot{Q} - \dot{W}_S - F_{A0} \sum_{i=1}^n \int_{T_{i0}}^T \theta_i Cp_i dT - \Delta H_{RX}(T) F_{A0} X = 0$$



Entalpia de reação a temperatura T:

$$\Delta H_{RX}(T) = \Delta H^\circ_{RX}(T_R) + \int_{T_R}^T \Delta C_p dT$$

Calor específico médios ou constantes:

$$\Delta H_{RX}(T) = \Delta H^\circ_{RX}(T_R) + \Delta \hat{C}_p(T - T_R)$$

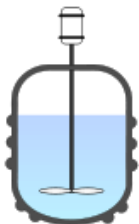
$$\Delta \hat{C}_p = \frac{\int_{T_R}^T \Delta C_p dT}{T - T_R}$$

De forma semelhante:

$$\sum \theta_i \int_{T_{i0}}^T C_{p_i} dT = \sum \theta_i \tilde{C}_{p_i}(T - T_{i0})$$

Calor específico médio da espécie i entre T_{i0} e T:

$$\tilde{C}_{p_i} = \frac{\int_{T_{i0}}^T C_{p_i} dT}{T - T_{i0}}$$



Reatores de escoamento contínuo não isotérmicos

Balanco de energia então...

$$\dot{Q} - \dot{W}_S - F_{A0} \sum \theta_i \tilde{C}_{p_i} (T - T_{i0}) - F_{A0} X [\Delta H^\circ_{rx}(T_R) + \Delta \hat{C}_p (T - T_R)] = 0$$

