

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

# **Projeto de reatores não-isotérmicos: PFR**

Profa. Dra. Gabriela Carvalho Collazzo  
([gabrielacollazzo@gmail.com](mailto:gabrielacollazzo@gmail.com))

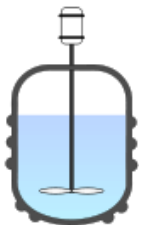
# Reator PFR

Relembrando a equação geral do balanço de energia para reatores em regime estacionário:

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

Normalmente existe uma quantidade desprezível de trabalho realizado sobre a, ou pela, mistura de reagente, de forma que, em geral, o termo de trabalho pode ser desprezado no projeto de reator tubular.

Iremos analisar o PFR com troca térmica.



# PFR com troca térmica

Reator tubular no qual calor é adicionado ou removido através das paredes cilíndricas do reator.

O balanço de energia ignorando qualquer trabalho realizado sobre o fluido refrigerante é:

$$\dot{Q} - F_{A0} \cdot \sum \int_{T_0}^T \theta_i \cdot C_{p_i} \cdot dT - F_{A0} \cdot X \cdot [\Delta H^\circ_{rx}(T_R) + \Delta \hat{C}_p(T - T_R)] = 0$$

Diferenciando com relação ao volume:

$$\frac{d\dot{Q}}{dV} - \left[ F_{A0} \left( \sum \theta_i C_{p_i} + X \Delta C_p \right) \right] \frac{dT}{dV} - \left[ \Delta H^\circ_{RX}(T_R) + \int_{T_R}^T \Delta C_p dT \right] F_{A0} \frac{dX}{dV} = 0$$



Balanço de energia para o PFR com transferência de calor:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{UA(T_a - T) + (-\Delta H_{RX})(-r_A)}{[F_{A0}(\sum \theta_i C_{p_i} + X\Delta C_p)]}$$

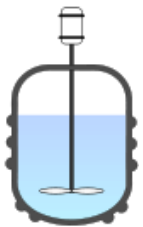
Do balanço de energia tem-se:

$$\frac{dT}{dV} = g(X, T)$$

Do balanço molar tem-se:

$$\frac{dX}{dV} = f(X, T)$$

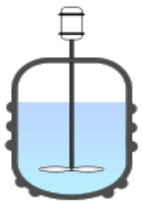
Resolver as equações e encontrar X e T que satisfaça os dois balanços.



# Reator de leito recheado

Para um reator de leito de recheio,  $dW = \rho_b dV$  onde  $\rho_b$  é a massa específica do leito.

$$\frac{dT}{dW} = \frac{\frac{Ua(T_a - T)}{\rho_b} + (-r'_A) * [-\Delta H_{RX}]}{[F_{A0}(\sum \theta_i C p_i + X \Delta C p)]}$$

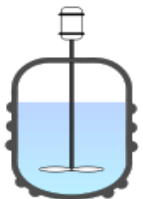


# Balanco para o fluido de troca térmica

O fluido de troca térmica será o fluido refrigerante para reações exotérmicas e fluido de aquecimento para reações endotérmicas. Se a vazão do fluido de troca térmica é suficientemente alta em relação ao calor liberado (ou absorvido) pela mistura reacional, então a temperatura do fluido de troca térmica será praticamente constante ao longo do reator.

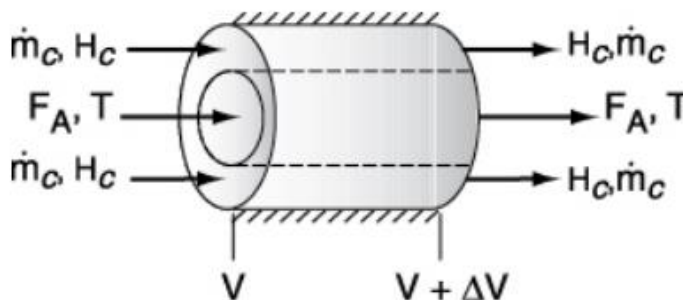
Serão descritas as equações que se aplicam quando o um fluido refrigerante remove o calor das reações exotérmicas no entanto as mesmas equações se aplicam para as reações endotérmicas, nas quais um fluido de aquecimento é usado para fornecer calor.

Essa troca pode ocorrer com o fluido em escoamento cocorrente ou contracorrente.



# Escoamento cocorrente

O reagente e o fluido refrigerante escoam na mesma direção

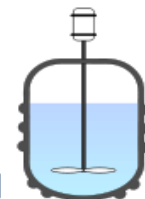


O balanço de energia no fluido refrigerante, no volume entre  $V$  e  $(V + \Delta V)$ , é

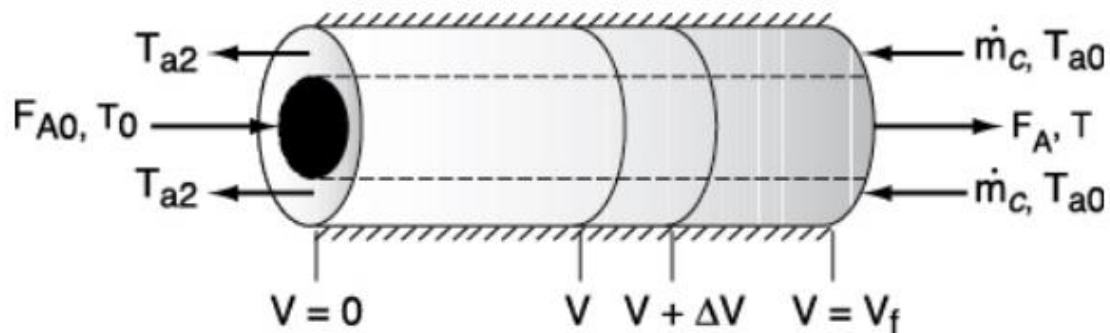
$$\left[ \text{Taxa de entrada de energia em } V \right] - \left[ \text{Taxa de saída de energia em } V + \Delta V \right] + \left[ \text{Taxa de calor adicionado por condução, através da parede interna} \right] = 0$$

$$\dot{m}_c H_c|_V - \dot{m}_c H_c|_{V+\Delta V} + Ua(T - T_a)\Delta V = 0$$

$$\frac{dT_a}{dV} = \frac{Ua(T - T_a)}{\dot{m}_c C p_c}$$



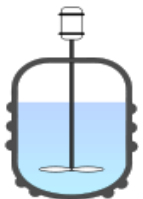
## Escoamento contracorrente



Na entrada  $V=0$ ,  $\therefore X=0$  e  $T_a = T_{a2}$ .

Na saída  $V=V_f$ ,  $\therefore T_a = T_{a0}$ .

$$\frac{dT_a}{dV} = \frac{Ua(T_a - T)}{\dot{m}_c C p_c}$$





## Continuação do exemplo 8-6

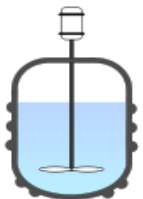
O que dizia o exemplo 8-6?

O butano normal,  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , deve ser isomerizado a isobutano,  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , em um PFR. Esta reação elementar reversível deve ser conduzida adiabaticamente em fase líquida sob alta pressão, usando essencialmente traços de um catalisador líquido que promove uma velocidade específica de reação de  $31.1 \text{ h}^{-1}$  a 360 K. A alimentação entra a 330 K.

- a) Calcule o volume de PFR necessário para processar 100 000 gal/dia (163 kmol/h), a 70 % de conversão, de uma mistura de 90 mol% de n-butano e 10 mol% de i-pentano, que é considerado inerte.

**$V \sim 2.5 \text{ m}^3$  já tende ao equilíbrio,  $X=0.7$  o Volume =  $2.53 \text{ m}^3$**

**A temperatura aumenta de 330 K para 360 K e atinge um equilíbrio**



## Continuação do exemplo 8-6

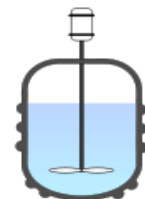
Quando verificamos a pressão de vapor na saída do reator adiabático do exemplo 8-6, no qual a temperatura é 360 K, descobrimos que a pressão de vapor do isobuteno era aproximadamente 1.5 MPa, que é maior que a pressão de ruptura do reator de vidro utilizado.

Felizmente, há um banco de **10 reatores tubulares**, sendo cada reator de 5 m<sup>3</sup>.

O banco de reatores é formado de trocadores de calor de tubos concêntricos, com os reagentes escoando no tubo interior e  $U_a = 5000 \text{ kJ}/(\text{m}^3 \text{ h K})$ .

A temperatura de entrada dos reagentes é 305 K e a temperatura de entrada do fluido refrigerante é 310 K.

A vazão mássica do fluido refrigerante,  $\dot{m}_c$ , é 500 kg/h e sua capacidade térmica,  $C_{p_c}$ , é de 28 kJ/(kg K). A temperatura em qualquer um dos reatores não pode ultrapassar 325K.



Desenvolva as seguintes análises:

- Trocador de calor cocorrente. Plote  $X$ ,  $X_e$ ,  $T$ ,  $T_a$  e  $-r_A$ , ao longo do reator.
- Trocador de calor contracorrente. Plote  $X$ ,  $X_e$ ,  $T$ ,  $T_a$  e  $-r_A$ , ao longo do reator.
- Temperatura do fluido de refrigeração constante,  $T_a$ . Plote  $X$ ,  $X_e$ ,  $T$  e  $-r_A$ , ao longo do reator.
- Compare as partes a, b, e c acima com o caso adiabático.

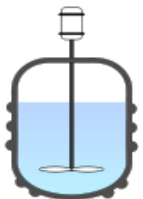
Informação adicional:

$$Cp_a = 141 \frac{kJ}{kmol K}$$

$$Cp_0 = \sum \theta_i Cp_i = 159 \frac{kJ}{kmol K}$$

$$\Delta H_{RX} = -6900 \frac{kJ}{kmol}$$

$$\Delta Cp = 0$$



## Solução parte (a) COCORRENTE

```
# Reação n-Butano -> i-Butano (reversível)
# A= n-Butano, B=i-Butano, I=i-pentano

# Balanço Molar PFR
d(X)/d(V) = -ra / Fa0
Fa0 = yao * F0 * 0.1 # agora são 10 tubos
yao = 0.9
F0 = 163 # kmol/h
# condição inicial
X(0) = 0

# Lei de velocidade
ra = -(k * (Ca - (Cb / Kc))) # kmol/m3*h
rate = -ra
# Estequiometria - Reação em fase líquida
Ca = Ca0 * (1 - X) # kmol/m3
Cb = Ca0 * (theta_b + ((b / a) * X)) # kmol/m3
Ca0 = 9.3 # kmol/m3 mesma coisa 9.3 mol/dm3
theta_b = 0
a = 1
b = 1

# Constantes
# Constante de velocidade
k = k1 * exp((E / R) * ((1 / T1) - (1 / T))) # h-1
k1 = 31.1 # h-1
T1 = 360 # K
E = 65.7 * 10 ^ 3 # J/mol
R = 8.31 # J/mol*K

# Constante de equilíbrio
Kc = Kc2 * exp((deltaHRX / R) * ((1 / T2) - (1 / T)))
Kc2 = 3.03
T2 = 333 # K
```

# Balanço Energia PFR TROCA

```
d(T)/d(V) = ((ra * deltaHRX) - Ua * (T - Ta)) / (Cp0 * Fa0)
T(0) = 305 # K
deltaHRX = -6900 # kJ/kmol
Ua = 5000 # kJ/(m3 h K)
Cp0 = 159 # kJ/kmol*K
```

```
soma_thetai_cpi = Cpa + thetai * Cpi
Cpa = 141 # J/mol*K
thetai = (0.1/0.9)
Cpi = 161 # J/mol*K
deltaCp = (b/a) * Cpb - Cpa # J/mol*K
Cpb = 141 # J/mol*K
```

# Balanço Energia FLUIDO TROCA

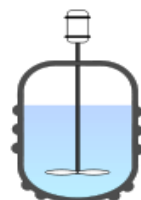
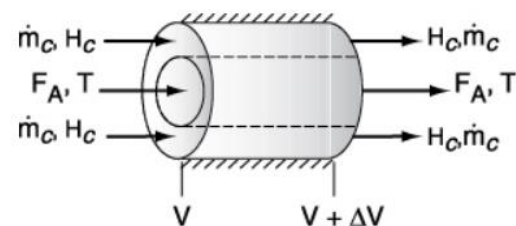
```
d(Ta)/d(V) = Ua * (T - Ta) / (m * Cpc)
Ta(0) = 310 # K
```

```
m = 500 # kg/h
Cpc = 28 # kJ/(kg K)
```

```
# equações auxiliares
Xe = Kc / (1 + Kc)
```

# intervalo de integração

```
V(0) = 0
V(f) = 5 # m3
```

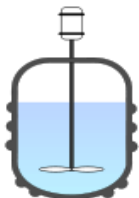
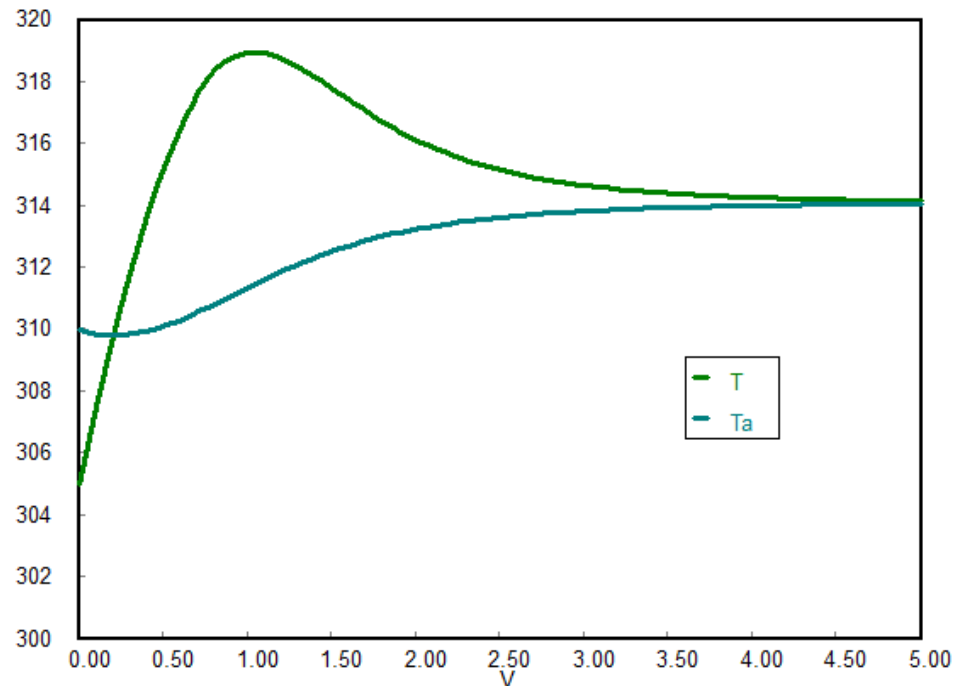


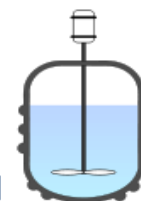
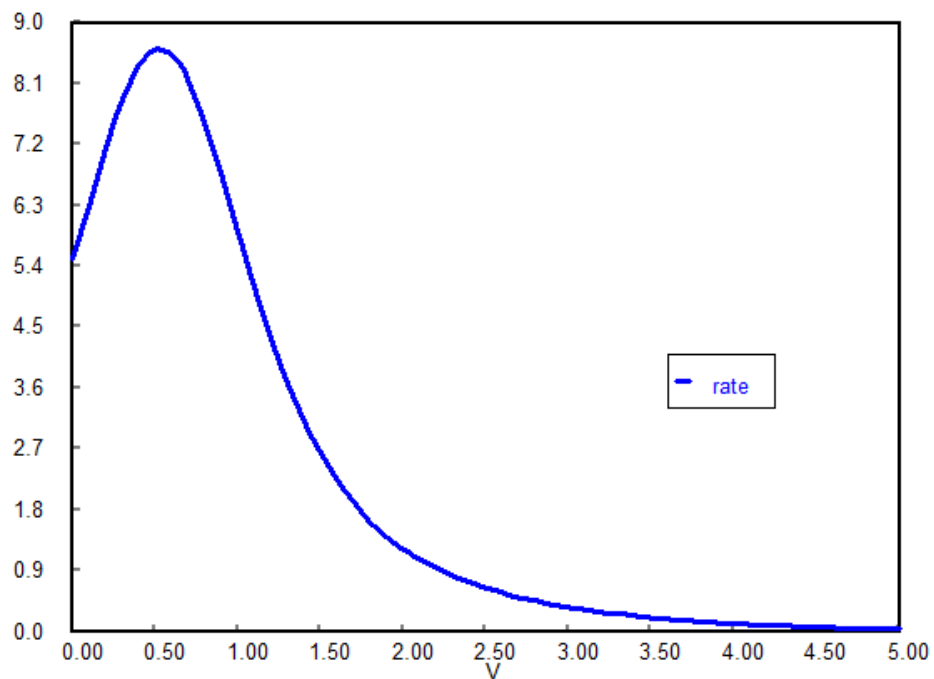
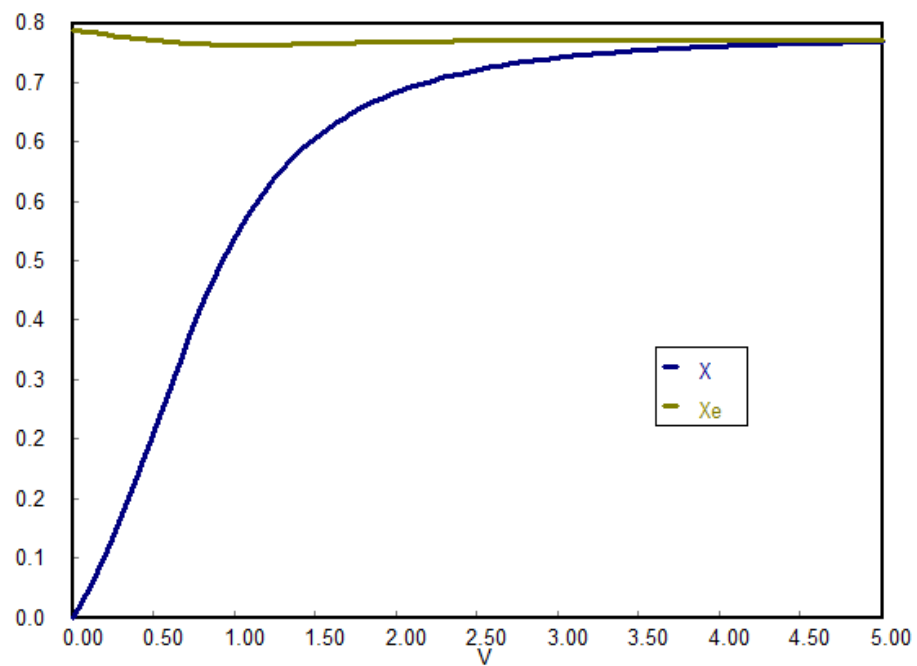
## Solução parte (a)

Calculated values of DEQ variables

	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
1	V	0	0	5.	5.
2	X	0	0	0.7755906	0.7755906
3	T	305.	305.	318.9816	314.1728
4	Ta	310.	309.8308	314.0794	314.0794

Fluido refrigerante cocorrente entra no  $V=0$  com  $T_{a0}=310$ , quando  $V=5$ ,  $T_a=314$  mesma  $T$  do reator





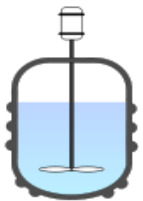
## Análise:

Observamos que a temperatura do reator passa por um máximo. Próximo à entrada do reator, as concentrações dos reagentes são elevadas e, portanto, a velocidade de reação é alta e calor gerado é maior que o calor removido.

Consequentemente, a temperatura aumenta com o aumento do volume da região de entrada.

Entretanto, mais longe da entrada, os reagentes foram consumidos na sua maior parte, a velocidade de reação é pequena, calor removido é maior que o calor gerado, e a temperatura decresce.

Também observamos que, na medida em que as temperaturas do fluido de troca térmica e do reator se aproximam, deixa de existir uma força motriz para esfriar o reator. Consequentemente, a temperatura se estabiliza ao longo do reator, bem como a conversão de equilíbrio, que é função somente da temperatura.



## Solução parte (b) contracorrente

```
# Reação n-Butano -> i-Butano (reversível)
# A= n-Butano, B=i-Butano, I=i-pentano

# Balanço Molar PFR
d(X)/d(V) = -ra / Fa0
Fa0 = yao * F0 * 0.1 # agora são 10 tubos
yao = 0.9
F0 = 163 # kmol/h
# condição inicial
X(0) = 0

# Lei de velocidade
ra = -(k * (Ca - (Cb / Kc))) # kmol/m3*h
rate = -ra

# Estequiometria - Reação em fase líquida
Ca = Ca0 * (1 - X) # kmol/m3
Cb = Ca0 * (theta_b + ((b / a) * X)) # kmol/m3
Ca0 = 9.3 # kmol/m3 mesma coisa 9.3 mol/dm3
theta_b = 0
a = 1
b = 1

# Constantes
# Constante de velocidade
k = k1 * exp((E / R) * ((1 / T1) - (1 / T))) # h-1
k1 = 31.1 # h-1
T1 = 360 # K
E = 65.7 * 10 ^ 3 # J/mol
R = 8.31 # J/mol*K

# Constante de equilíbrio
Kc = Kc2 * exp((deltaHRX / R) * ((1 / T2) - (1 / T)))
Kc2 = 3.03
T2 = 333 # K
```

# Balanço Energia PFR TROCA

```
d(T)/d(V) = ((ra * deltaHRX) - Ua * (T - Ta)) / (Cp0 * Fa0)
T(0) = 305 # K
deltaHRX = -6900 # kJ/kmol
Ua = 5000 # kJ/(m3 h K)
Cp0 = 159 # kJ/kmol*K
```

```
soma_thetai_cpi = Cpa + thetai * Cpi
Cpa = 141 # J/mol*K
thetai = (0.1/0.9)
Cpi = 161 # J/mol*K
deltaCp = (b/a) * Cpb - Cpa # J/mol*K
Cpb = 141 # J/mol*K
```

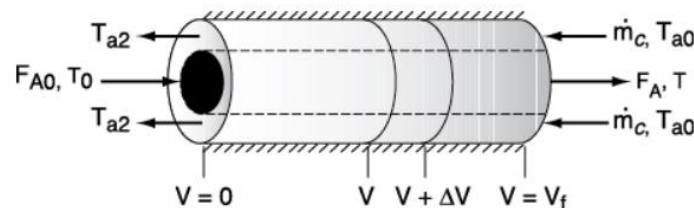
# Balanço Energia FLUIDO TROCA

```
d(Ta)/d(V) = Ua * (Ta - T) / (m * Cpc)
Ta(0) = 315 # K aqui é a tentativa e erro, como já sei da letra (a) que sai próximo 315, chuto 315 K

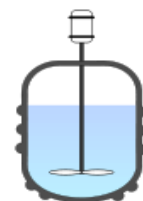
m = 500 # kg/h
Cpc = 28 # kJ/(kg K)
```

```
# equações auxiliares
Xe = Kc / (1 + Kc)
```

```
# intervalo de integração
V(0) = 0
V(f) = 5 # m3
```



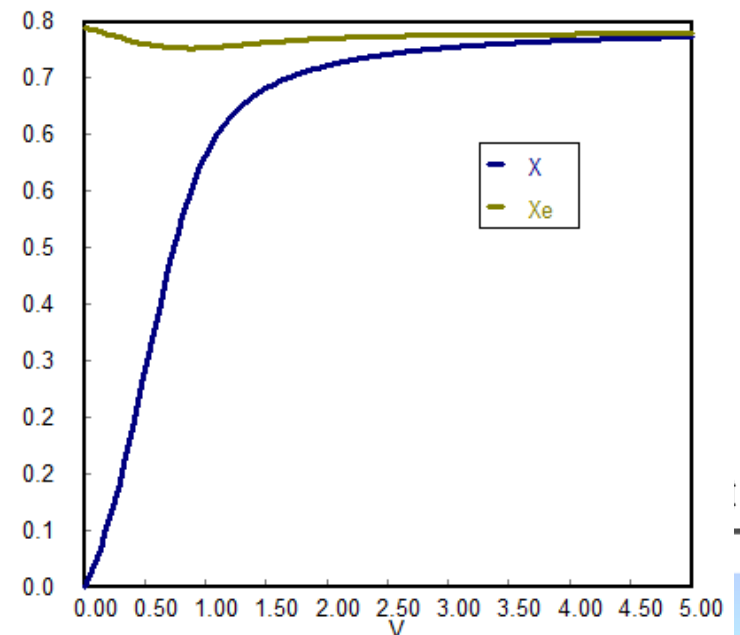
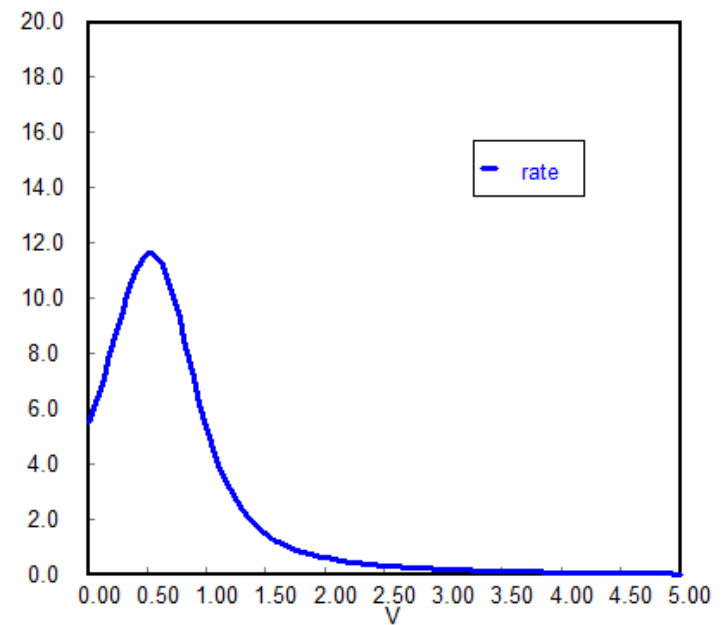
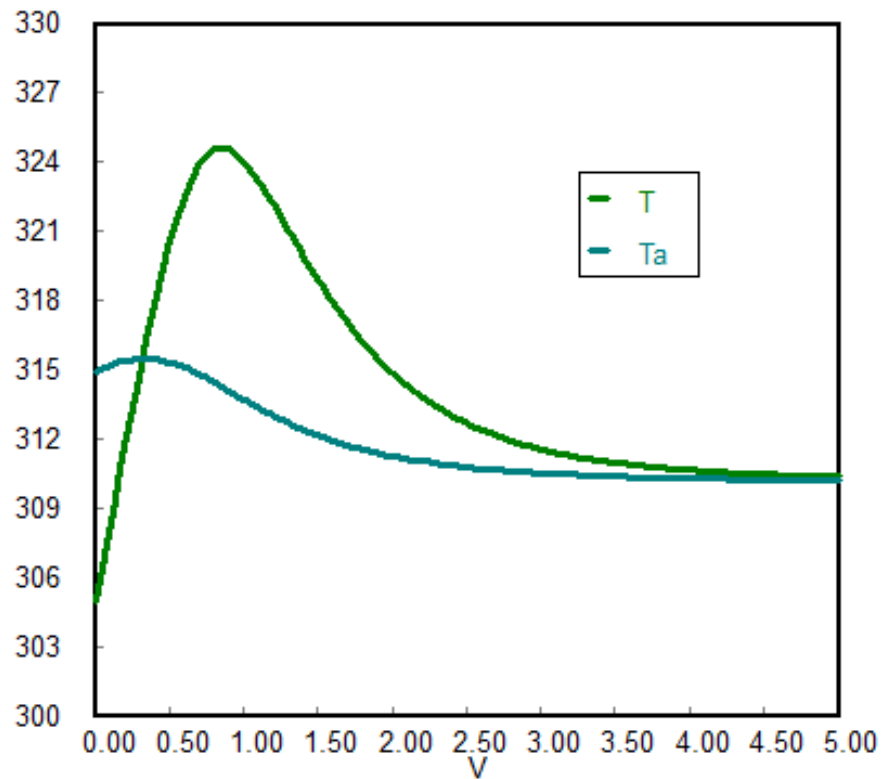
Fluido refrigerante contracorrente entra no  $V=5$  com  $Ta0=310$ , quando  $V=0$ ,  $Ta=?$ ..então temos que ter cuidado como  $Ta$ , por no  $V=0$  o  $Ta$  vai estar em equilíbrio e será igual ao encontrado na letra a aprox 315





### Calculated values of DEQ variables

	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
1	V	0	0	5.	5.
2	X	0	0	0.7796866	0.7796866
3	T	305.	305.	324.6531	310.4146
4	Ta	315.	310.2648	315.5426	310.2648

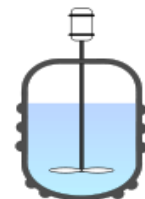


## Análise:

Observamos que, próximo à entrada do reator, a temperatura do fluido refrigerante é maior que a temperatura dos reagentes na entrada.

No entanto, à medida que deslocamos ao longo do reator, a reação gera “calor” e a temperatura do reator aumenta acima da temperatura do fluido refrigerante.

Observamos que  $X_e$  atinge um mínimo (que corresponde à temperatura máxima do reator), próximo à entrada do reator, e então aumenta, conforme a temperatura do reator decresce.



## Solução parte (c) Temperatura do fluido de refrigeração constante

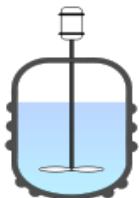
```
# Reação n-Butano -> i-Butano (reversível)
# A= n-Butano, B=i-Butano, I=i-pentano

# Balanço Molar PFR
d(X)/d(V) = -ra / Fa0
Fa0 = yao * F0 * 0.1 # agora são 10 tubos
yao = 0.9
F0 = 163 # kmol/h
# condição inicial
X(0) = 0

# Lei de velocidade
ra = -(k * (Ca - (Cb / Kc))) # kmol/m3*h
rate = -ra
# Estequiometria - Reação em fase líquida
Ca = Ca0 * (1 - X) # kmol/m3
Cb = Ca0 * (theta_b + ((b / a) * X)) # kmol/m3
Ca0 = 9.3 # kmol/m3 mesma coisa 9.3 mol/dm3
theta_b = 0
a = 1
b = 1
# Constantes
# Constante de velocidade
k = k1 * exp((E / R) * ((1 / T1) - (1 / T))) # h-1
k1 = 31.1 # h-1
T1 = 360 # K
E = 65.7 * 10 ^ 3 # J/mol
R = 8.31 # J/mol*K

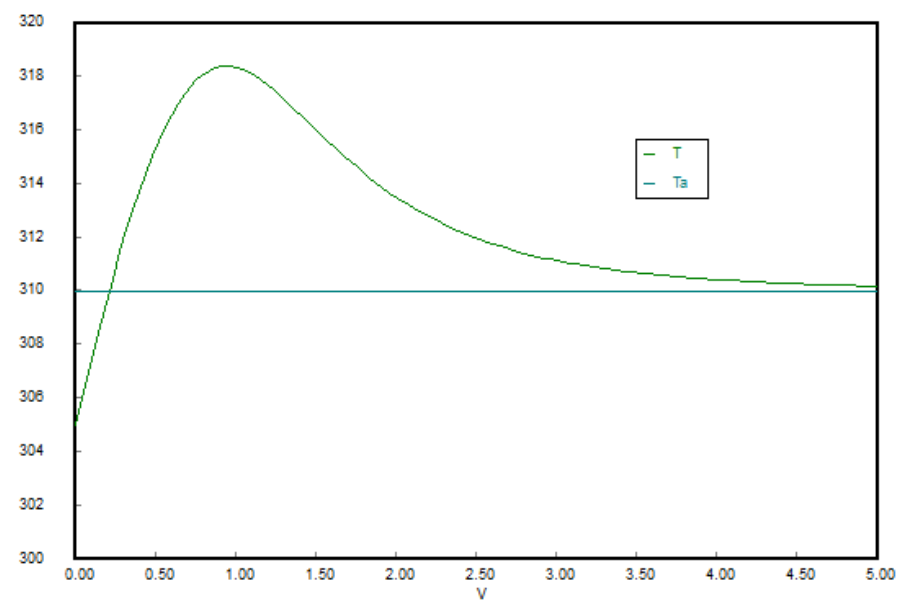
# Constante de equilíbrio
Kc = Kc2 * exp((deltaHRX / R) * ((1 / T2) - (1 / T)))
Kc2 = 3.03
T2 = 333 # K
```

```
# Informações do sistema reacional
F0 = 163 # kmol/h
Fa0 = yao * F0 / 10
ya0 = 0.9
yi0 = 0.1
Ca0 = 9.3 # kmol/m3
# BE COM TROCA
d(T)/d(V) = (((-deltaHRX) * (-ra)) - (UA * (T - Ta))) / (Fa0 *
(soma_theta_cp + (X * deltaCp)))
T(0) = 305 # K
soma_theta_cp = Cpa + theta_i * Cpi
deltaCp = (b/a) * Cpb - Cpa
Tr = 330 # K porque o deltaCp=0
Cpa = 141 # J/mol*K
Cpb = 141
Cpi = 161 # J/mol*K
theta_i = yi0 / ya0
# Balanço do fluido
d(Ta)/d(V) = 0
Ta(0) = 310 # K temperatura inicial
UA = 5000 # kJ/(m3*h*K)
m = 500 # kg/h
CpC = 28 # kJ/(kg*K)
# Conversão de equilíbrio
Xe = Kc / (1 + Kc)
# Integração
V(0) = 0
V(f) = 5 # m3
```

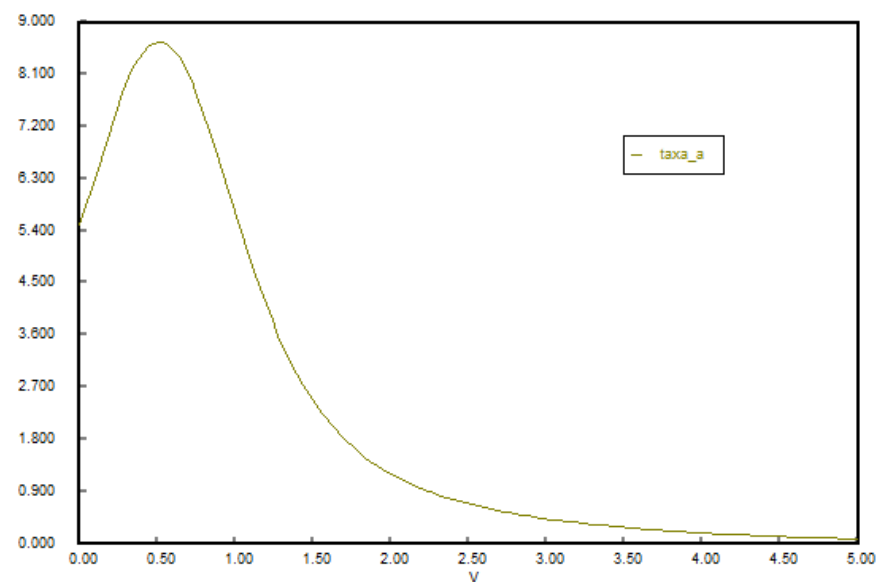
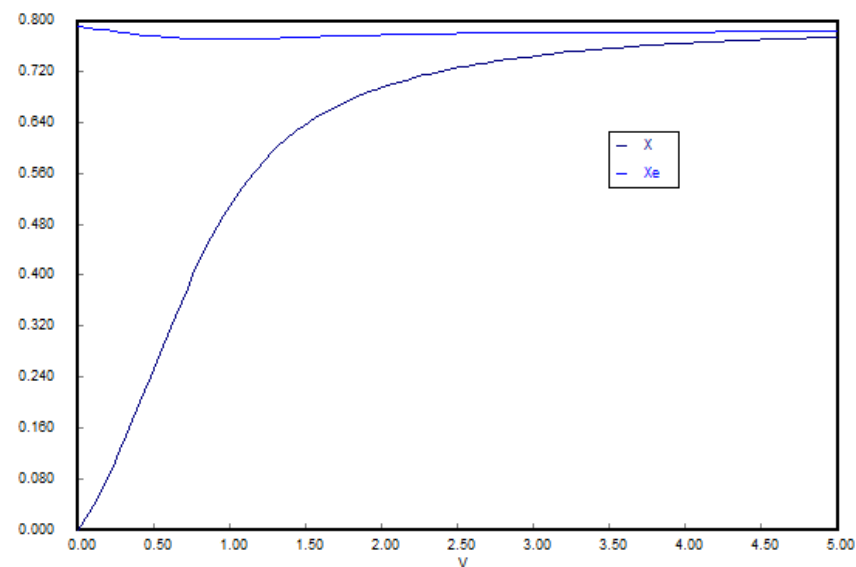


### Calculated values of DEQ variables

	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
1	V	0	0	5.	5.
2	X	0	0	0.7758703	0.7758703
3	T	305.	305.	318.3939	310.2004
4	Ta	310.	310.	310.	310.



ODE results Graph, Solution #10

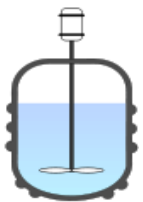


Análise:

Quando a vazão do fluido refrigerante for suficientemente alta, a temperatura  $T_a$  do fluido refrigerante será praticamente constante.

Se o volume do reator for suficientemente grande, a temperatura do reator converge para temperatura do fluido refrigerante, como é o caso aqui.

Nesta maior temperatura de saída, que é a menor alcançada neste exemplo a conversão de equilíbrio é a maior dos quatro casos estudados.



## cocorrente

Calculated values of DEQ variables

	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
1	V	0	0	5.	5.
2	X	0	0	0.7755906	0.7755906
3	T	305.	305.	318.9816	314.1728
4	Ta	310.	309.8308	314.0794	314.0794
34	Cpc	28.	28.	28.	28.
35	Xe	0.7920738	0.7717369	0.7920738	0.7786793

## Ta constante

Calculated values of DEQ variables

	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
1	V	0	0	5.	5.
2	X	0	0	0.7758703	0.7758703
3	T	305.	305.	318.3939	310.2004
4	Ta	310.	310.	310.	310.
37	CPc	28.	28.	28.	28.
38	Xe	0.7920556	0.7725659	0.7920556	0.7844421

## contracorrente

Calculated values of DEQ variables

	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
1	V	0	0	5.	5.
2	X	0	0	0.7796866	0.7796866
3	T	305.	305.	324.6531	310.4146
4	Ta	315.	310.2648	315.5426	310.2648
34	Cpc	28.	28.	28.	28.
35	Xe	0.7920738	0.7635823	0.7920738	0.7841446

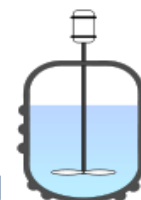
## adiabático

Calculated values of DEQ variables

	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
1	V	0	0	5.	5.
2	X	0	0	0.7140384	0.7140384
27	T	330.	330.	361.0082	361.0082
32	Xe	0.7560659	0.7140449	0.7560659	0.7140449

Análise:

Uma temperatura máxima maior no reator, juntamente com uma maior conversão na saída, X, e conversão de equilíbrio, Xe, são alcançadas no sistema com transferência de calor contracorrente



Parte (d)

Análise:

Quando comparamos a conversão alcançada no caso adiabático ( $X=0.7$ ) com a conversão obtida nos reatores com troca de calor (cerca de  $X=0.78$ ), devemos nos perguntar: “O custo de um trocador de calor se justifica?”, se ocorrerem reações paralelas a resposta é sim.

