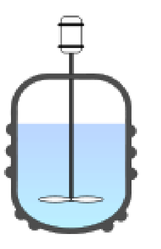
Universidade Federal de Santa Maria
Departamento de Engenharia Química
DEQ 1032 - Engenharia das Reações Químicas Avançadas

Unidade III
Projeto de reatores não-isotérmicos
Reator batelada

Profa. Gabriela Carvalho Collazzo
(gabriela.collazzo@ufsm.br)

Introdução

- ✓ Até o momento estudamos o projeto de reatores isotérmicos.
- ✓ 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.
- ✓ 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 Balanço de Energia para cada tipo de reator, tanto os que operam em regime estacionário (PFR /CSTR) como transiente (Batelada).



Projeto de reatores

- ✓ Equação de projeto:

<u>Batelada</u>

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

<u>PFR</u>

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

<u>CSTR</u>

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

- ✓ Lei de velocidade:

$$-r_A = \mathrm{f}(X)$$

$$r_A = -k \;\; exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right] C_A$$

- ✓ Avaliar a equação de projeto:

analiticamente ou numericamente

Objetivo: determinar o volume ou tempo de processamento precisamos do balanço molar e também do balanço de energia, ou seja, precisamos de uma equação que relacione T com X.

Vídeo T2 LABORATORIES, INC. RUNAWAY REACTION

https://youtu.be/C561PCq5E1g

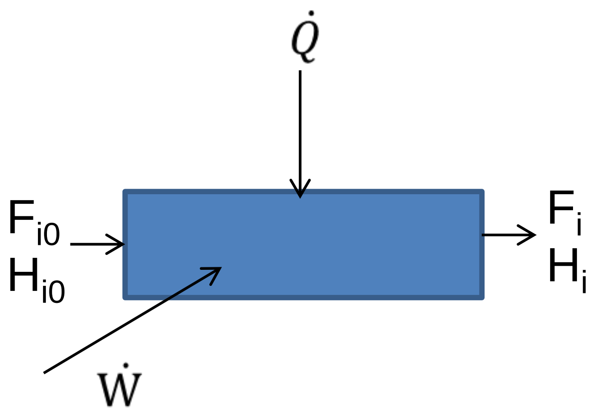
Reatores Não-isotérmicos – Efeito térmicos

✓ Balanço de energia

Sistema fechado:

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

Sistema aberto:



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

Balanço de energia

- ✓ Ponto de partida

Sistema aberto:

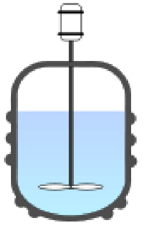
$$\frac{d\hat{E}_{sist}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + \sum_{i=1}^{n} E_i F_{i_{entrada}} - \sum_{i=1}^{n} E_i F_{saída}$$

CALOR

TRABALHO

ENTALPIA

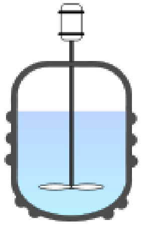
CALOR ESPECÍFICO



Trabalho

$$\dot{W} = \underbrace{-\sum_{i=1}^{n} F_i P V_{i\,entrada} + \sum_{i=1}^{n} F_i P V_{i\,saída}}_{\text{Taxa de transf. de trabalho de escoamento}} + \underbrace{\dot{W}_S}_{\text{Trabalho de agitação}}$$

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....



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

<u>Em termos de energia</u>

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

$$\boxed{E_i = U_i}$$

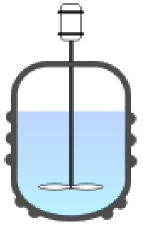
Ficaríamos com..

$$\boxed{U_i + PV_i}$$

Definição de entalpia $\quad H_i = U_i + PV_i$

O balanço se torna...

$$\frac{d\hat{E}_{sist}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}s + \sum_{i=1}^{n} F_{i0}H_{i0}{}_{entrada} - \sum_{i=1}^{n} F_i H_i{}_{saida}$$



Balanço de energia em um sistema aberto

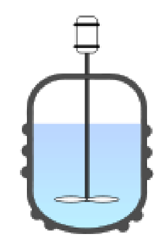
$$\dot{Q} - \dot{W}S + \sum_{i=1}^{n} F_i H_{i_{entrada}} - \sum_{i=1}^{n} F_i H_{i_{saída}} = \frac{d\hat{\mathrm{E}}_{sistema}}{dt}$$

Quem é $\frac{d\hat{\mathrm{E}}_{sistema}}{dt}$??

A energia total do sistema, $\hat{\mathrm{E}}_{sistema}$, é a soma dos produtos das energias específicas, E_i, das várias espécies do sistema pelo número de mols dessas espécies, N_i.

Considerando que ocorre no sistema

$$A + B + I \longrightarrow C + D + I$$



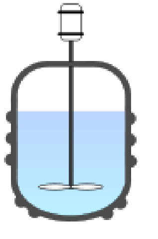
Balanço de energia em regime não estacionário:

$$\hat{E}_{sistema} = \sum_{i=1}^{n} N_i E_i = N_A E_A + N_B E_B + N_C E_C + N_D E_D + N_I E_I$$

Desprezando a energia potencial e a cinética, considerando apenas a interna.

$$\hat{E}_{sistema} = \sum_{i=1}^{n} N_i E_i = \sum_{i=1}^{n} N_i U_i = \left[\sum_{i=1}^{n} N_i (H_i - P V_i)\right]_{sistema} = \sum N_i H_i - \cancel{P \sum N_i \tilde{V}_i}$$

Desprezado pois sempre menor que os outros da equação



Quando não há mudanças nas variáveis através do volume do sistema e as variações do volume total e da pressão (PV) são desprezadas o balanço de energia, se reduz a:

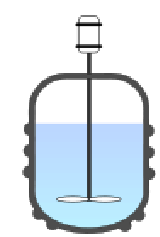
$$\dot{Q} - \dot{W}S + \sum_{i=1}^{n} F_{i0}H_{i0} \quad - \sum_{i=1}^{n} F_i H_i \quad = \left[\sum N_i \frac{dH_i}{dt} + \sum H_i \frac{dN_i}{dt}\right]_{sistema}$$

Onde:

$$H_i = H°_i(Tr) + \int_{Tr}^{T} Cp_i dT$$ e diferenciando no tempo $$\frac{dH_i}{dt} = Cp_i \frac{dT}{dt}$$

A equação do BE se torna:

$$\dot{Q} - \dot{W}S + \sum F_{i0}H_{i0} \quad - \sum F_i H_i \quad = \sum N_i Cp_i \frac{dT}{dt} + \sum H_i \frac{dN_i}{dt}$$



O balanço molar da espécie i é:

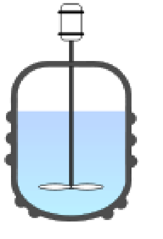
$$\frac{dN_i}{dt} = -\nu_i r_A V + F_{i0} - F_i$$

Substituindo na equação do balanço de energia:

$$\dot{Q} - \dot{W}S + \sum F_{i0}H_{i0} \quad - \sum F_i H_i \quad = \sum N_i Cp_i \frac{dT}{dt} + \sum \nu_i H_i(-r_A V) + \sum F_{i0} H_i \quad - \sum F_i H_i$$

Rearranjando o balanço e lembrando que $\sum \nu_i H_i = \Delta H_{Rx}$

$$\boxed{\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}S - \sum F_{i0}(H_i - H_{i0}) + (-\Delta H_{Rx})(-r_A V)}{\sum N_i Cp_i}}$$



Entalpia de reação a temperatura T:

$$\Delta H_{RX}(T) = \Delta H^{\circ}{}_{RX}(T_R) + \int_{TR}^{T} \Delta Cp \, dT$$

Calor específico médios ou constantes:

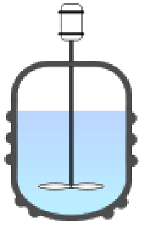
$$\Delta H_{RX}(T) = \Delta H^{\circ}{}_{RX}(T_R) + \Delta \hat{\mathrm{C}}\mathrm{p}(T - T_R)$$

Balanço de energia para reatores batelada

Um reator batelada é geralmente bem misturado, por isso podemos desprezar as variações de temperatura e concentração das espécies através do volume do reator. O balanço de energia neste reator é obtido tomando-se a vazão de alimentação $F_{i0} = 0$ na equação do balanço de energia:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}S - \cancelto{0}{\sum F_{i0}(H_i - H_{i0})} + (-\Delta H_{Rx})(-r_A V)}{\sum N_i C p_i}$$

$$\boxed{\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}S + [-\Delta H_{Rx}(T)](-r_A V)}{\sum N_i C p_i}}$$



Em função da conversão, $N_i = N_{A0}(\theta_i + \nu_i X)$,

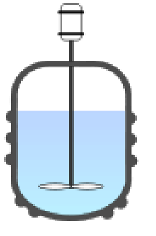
Logo balanço se torna:

$$\boxed{\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}S + [-\Delta H_{Rx}(T)](-r_A V)}{N_{A0}(\sum \theta_i Cp_i + \Delta Cp X)}}$$

Esta equação acoplada ao balanço molar:

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

E também a lei de velocidade, são resolvidas simultaneamente por solução numérica.



Operação adiabática de um reator batelada

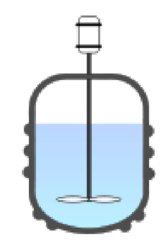
Para operação adiabática ($\dot{Q} = 0$) de um reator batelada ($F_{i0} = 0$) e quando o trabalho realizado pelo agitador pode ser desprezado ($\dot{W}s \cong 0$) o balanço se torna:

$$\boxed{\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H_{Rx})(-r_A V)}{\sum N_i Cp_i}}$$

Combinando com o balanço molar:

$$\boxed{X = \frac{Cp_s(T - T_0)}{-\Delta H_{Rx}(T)} = \frac{\sum \theta_i Cp_i (T - T_0)}{-\Delta H_{Rx}(T)}}$$

$$\boxed{T = T_0 + \frac{[-\Delta H_{Rx}(T_0)]X}{Cp_s + X\Delta Cp} = T_0 + \frac{[-\Delta H_{Rx}(T_0)]X}{\sum \theta_i Cp_i + X\Delta Cp}}$$



Exemplo 13.1 – Reator Batelada adiabático

Verificar arquivo complementar