FBT 5776 – Tópicos Especiais em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica II

Tema: Desenvolvimento de Microrreatores

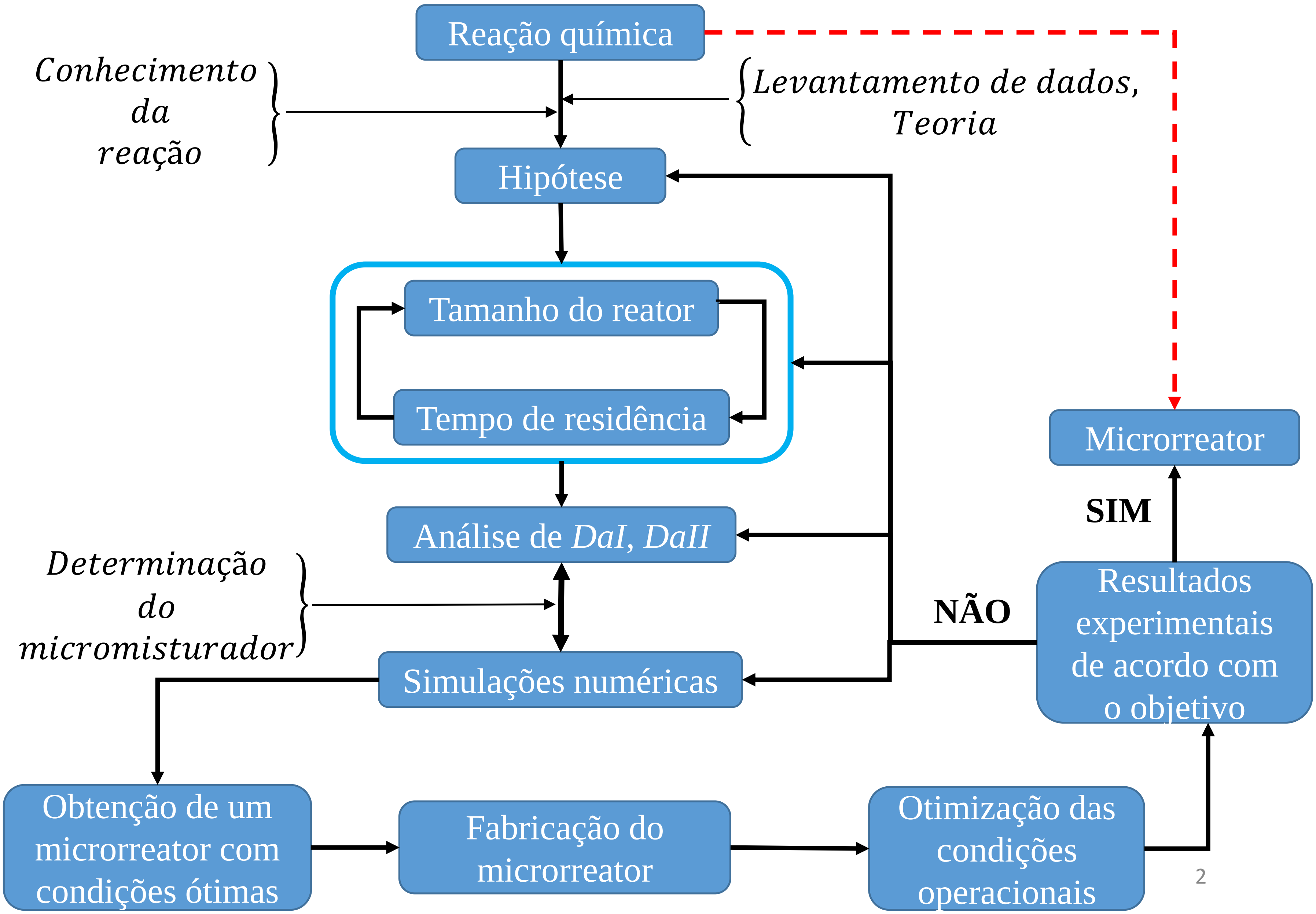
Harrson S. Santana

harrson@unicamp.br

https://www.blogs.unicamp.br/microfluidicaeengenhariaquimica/

@meqblog

Projeto de microreatores



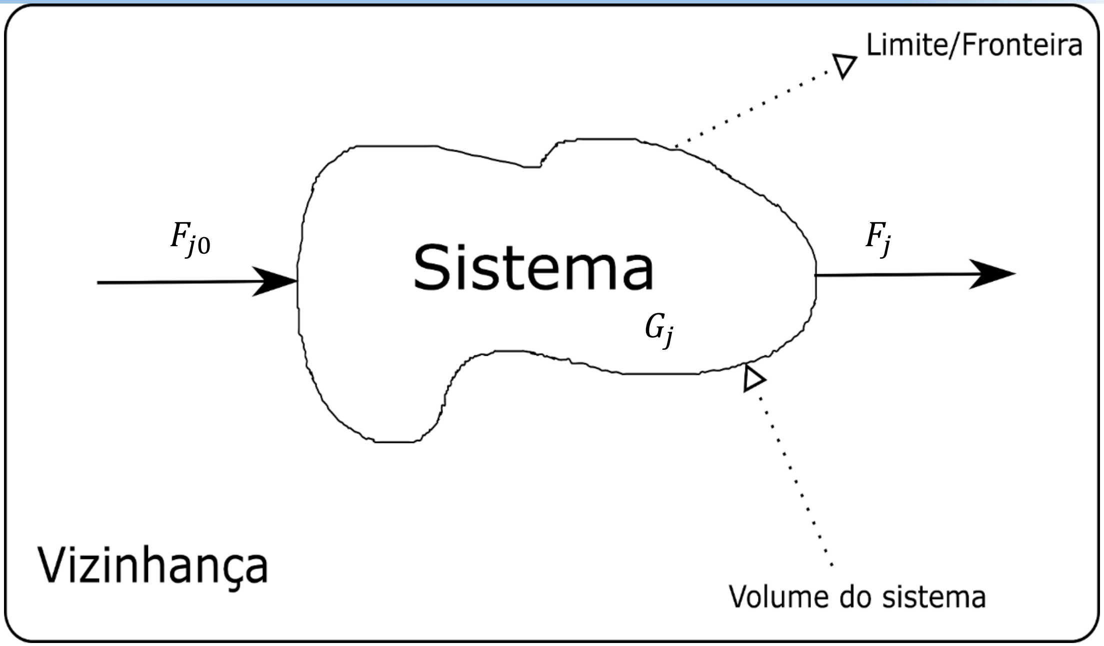
Modelagem de microrreatores

- Na modelagem de microrreatores consideraremos que eles operem das seguintes formas:
  - ✓ Escoamento empistonado
  - ✓ Escoamento laminar (modelo de segregação)

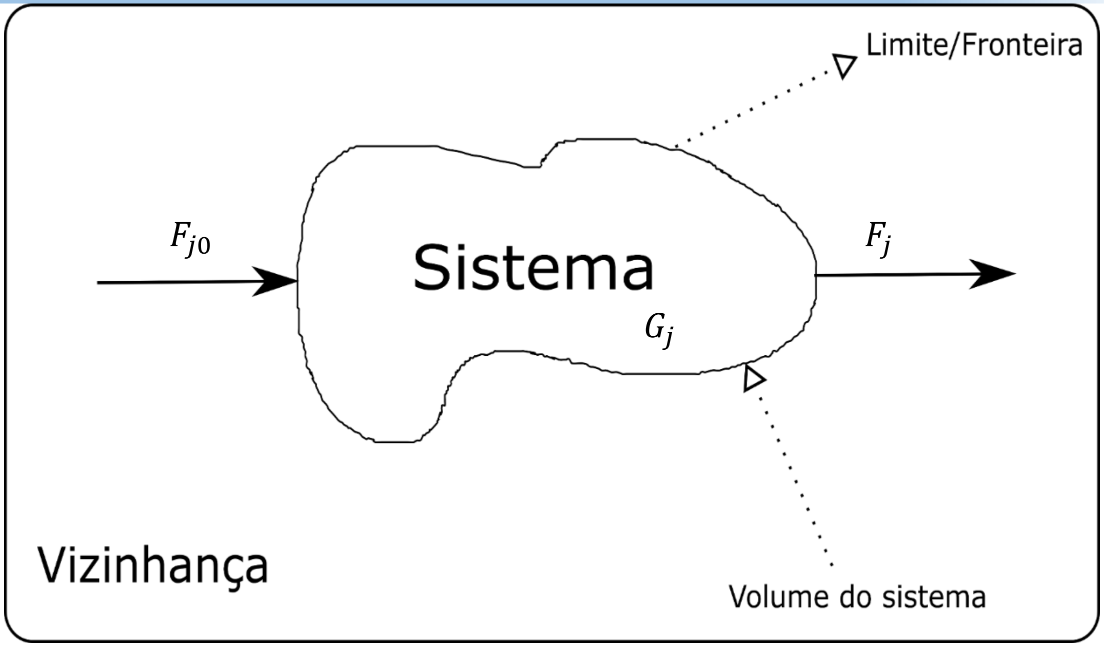
Modelagem de microrreatores

- Na modelagem de microrreatores consideraremos que eles operem das seguintes formas:
  - ✓ Escoamento empistonado
  - ✓ Escoamento laminar (modelo de segregação)

Revisão Balanço Molar



Revisão Balanço Molar



Equação geral de balanço molar para uma espécie química j

$$\begin{bmatrix} Taxa\ de\ j \\ que\ entra \\ no\ sistema \\ \left(\frac{mols}{tempo}\right) \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} Taxa\ de\ j \\ que\ saí \\ do\ sistema \\ \left(\frac{mols}{tempo}\right) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} Taxa\ de\ geração \\ de\ j\ por\ reação \\ química\ dentro \\ do\ sistema \\ \left(\frac{mols}{tempo}\right) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Taxa\ de\ acúmulo \\ de\ j\ dentro \\ do\ sistema \\ \left(\frac{mols}{tempo}\right) \end{bmatrix}$$

Revisão Balanço Molar

- **Equação geral de balanço molar para uma espécie química *j***

$$\begin{bmatrix} Taxa\ de\ j \\ que\ entra \\ no\ sistema \\ \left(\dfrac{mols}{tempo}\right) \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} Taxa\ de\ j \\ que\ saí \\ do\ sistema \\ \left(\dfrac{mols}{tempo}\right) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} Taxa\ de\ geração \\ de\ j\ por\ reação \\ química\ dentro \\ do\ sistema \\ \left(\dfrac{mols}{tempo}\right) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Taxa\ de\ acúmulo \\ de\ j\ dentro \\ do\ sistema \\ \left(\dfrac{mols}{tempo}\right) \end{bmatrix}$$

$$\boxed{F_{j0} - F_j + G_j = \frac{dN_j}{dt}}$$

Revisão Balanço Molar

- **Equação geral de balanço molar para uma espécie química *j***

$$\begin{bmatrix} Taxa\ de\ j \\ que\ entra \\ no\ sistema \\ \left(\dfrac{mols}{tempo}\right) \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} Taxa\ de\ j \\ que\ saí \\ do\ sistema \\ \left(\dfrac{mols}{tempo}\right) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} Taxa\ de\ geração \\ de\ j\ por\ reação \\ química\ dentro \\ do\ sistema \\ \left(\dfrac{mols}{tempo}\right) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Taxa\ de\ acúmulo \\ de\ j\ dentro \\ do\ sistema \\ \left(\dfrac{mols}{tempo}\right) \end{bmatrix}$$

$$F_{j0} - F_j + G_j = \frac{dN_j}{dt}$$

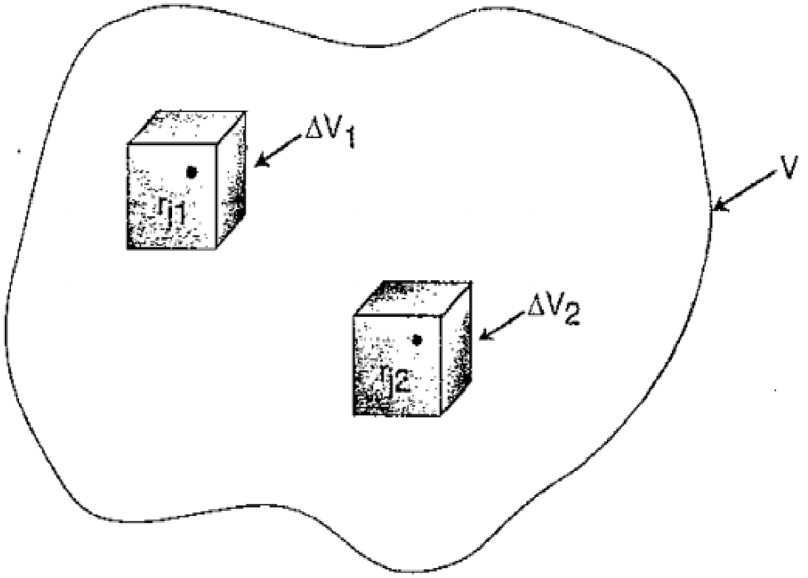
$Cálculo\ de\ Gj$

$\rightarrow Variavéis\ do\ sistema\ espacialmente\ uniformes\ em\ todo\ o\ volume\ do\ sistema$

$$G_j = r_j \cdot V$$

Revisão Balanço Molar

❑ **Equação geral de balanço molar para uma espécie química *j***



Fogler, H. S. *Elementos de engenharia das reações químicas*. 2009.

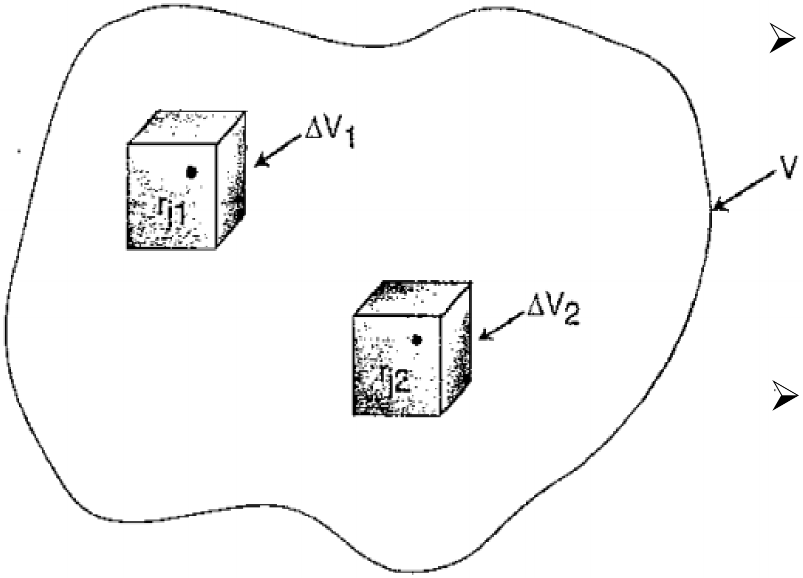
$$F_{j0} - F_j + G_j = \frac{dN_j}{dt}$$

Velocidade de formação da espécie *j* para a reação varia com a posição no volume do sistema

Nesse caso precisamos de uma equação geral!

Revisão Balanço Molar

❑ Equação geral de balanço molar para uma espécie química *j*



Fogler, H. S. *Elementos de engenharia das reações químicas*. 2009.

- Velocidade de formação da espécie j para a reação varia com a posição no volume do sistema

$$\Delta G_{j1} = r_{j1} \cdot \Delta V_1$$

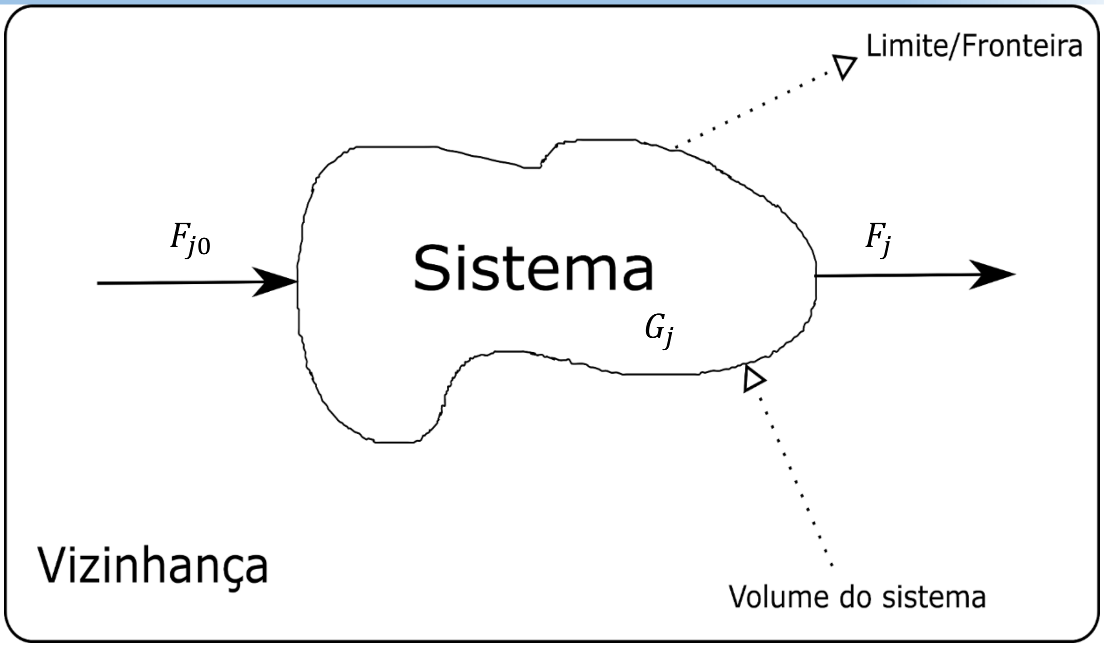
- Se o volume total do sistema for dividido em M subvolumes, a velocidade total de geração será:

$$G_j = \sum_{i=1}^{M} \Delta G_{ji} = \sum_{i=1}^{M} r_{ji} \cdot \Delta V_i$$

- Tomando os limites apropriados $(i.e., M \to \infty\ e\ \Delta V \to 0)$ e usando a definição de integral:

$$G_j = \int^{V} r_j \, dV$$

Revisão Balanço Molar

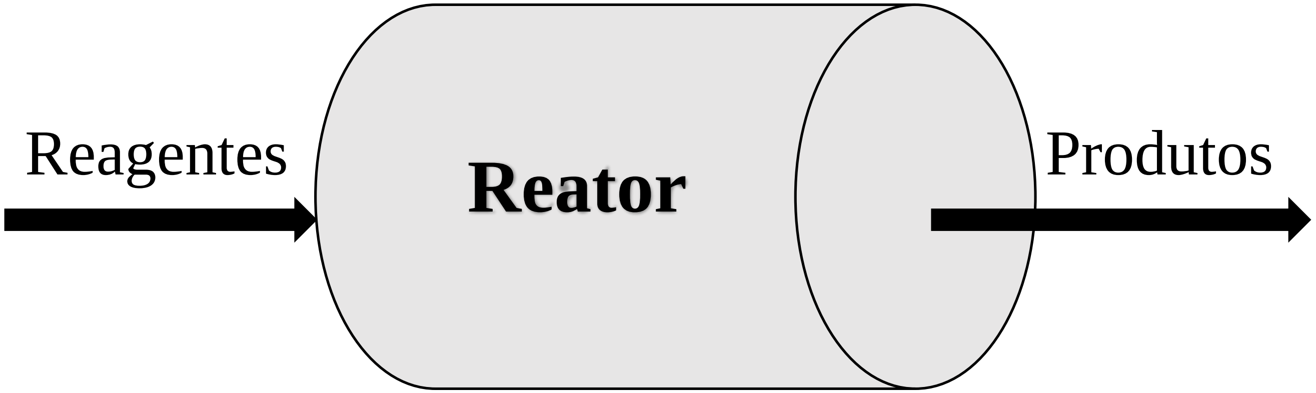


Equação geral de balanço molar para uma espécie química j

$$\boxed{F_{j0} - F_j + \int^{V} r_j \, dV = \frac{dN_j}{dt}}$$

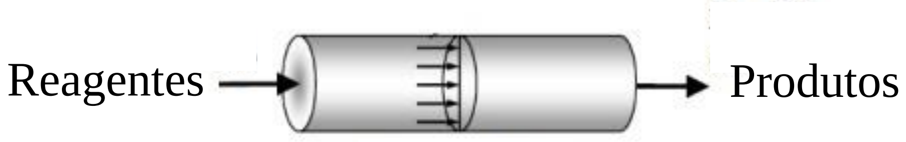
Reator tubular

- Reatores tubulares: consiste em um tubo cilíndrico normalmente operado em estado estacionário, no qual os reagentes são continuamente consumidos à medida que eles escoam ao longo do reator.



Reator tubular

- Na modelagem desse reator, supõe-se que a concentração varie continuamente na ***direção axial*** através do reator.
- Sistemas em que o campo de escoamento é modelado por um perfil de escoamento empistonado. Não há variação radial na velocidade de reação e o reator é denominado como um reator de escoamento empistonado (PFR).

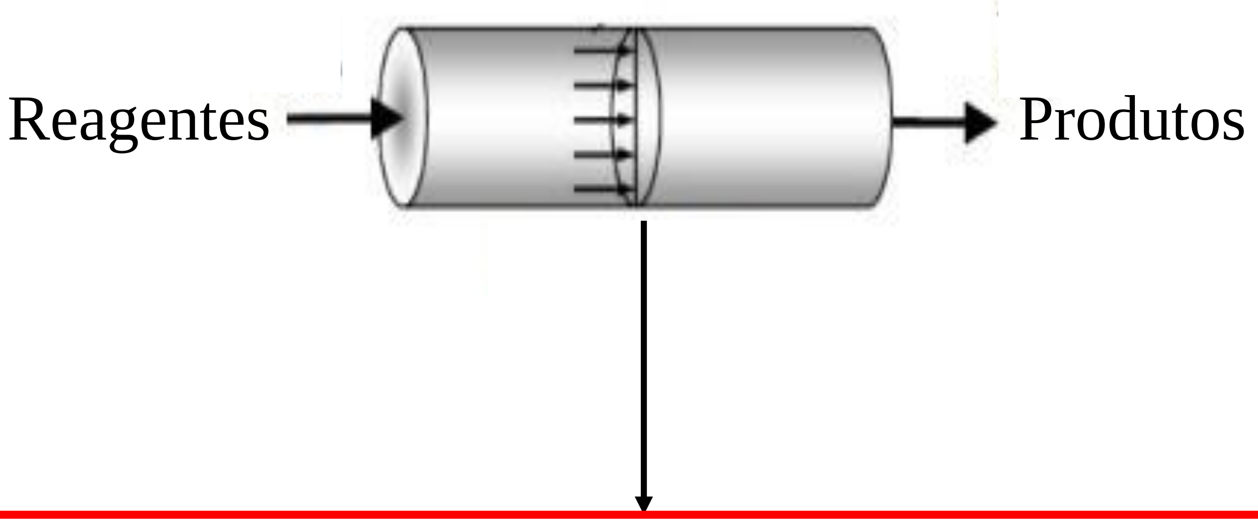


Reator de escoamento empistonado (PFR)

Não há variação radial de velocidade, de concentração, de temperatura ou de velocidade de reação

Reator de escoamento empistonado

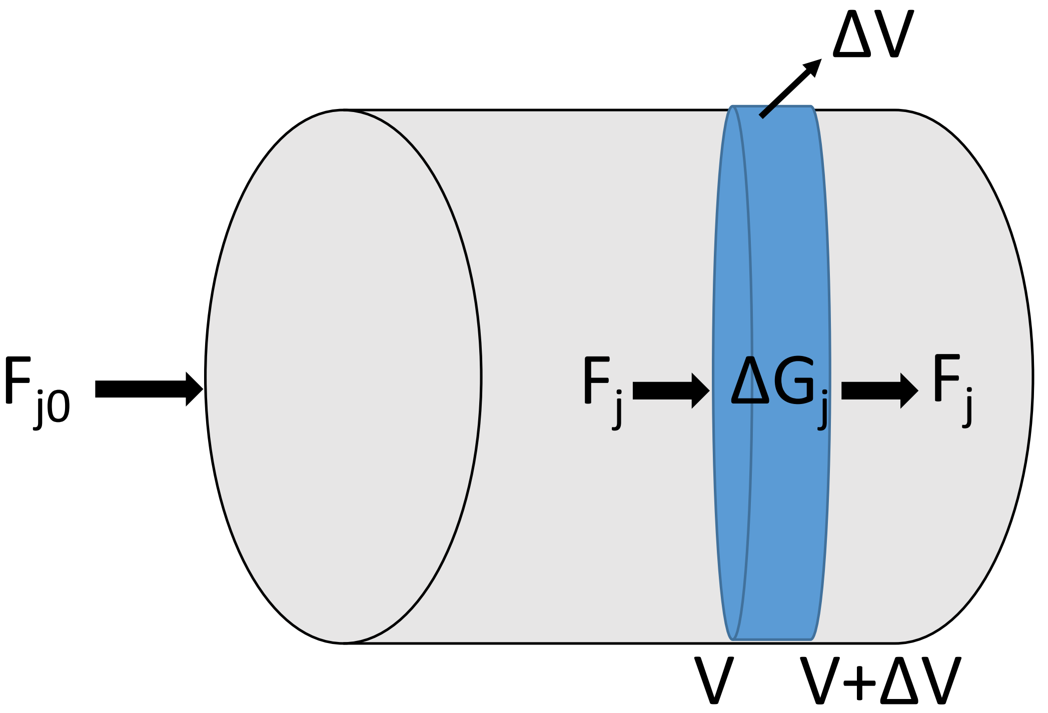
✓ Reator de escoamento empistonado (PFR)



Não há variação radial de velocidade, de concentração, de temperatura ou de velocidade de reação.

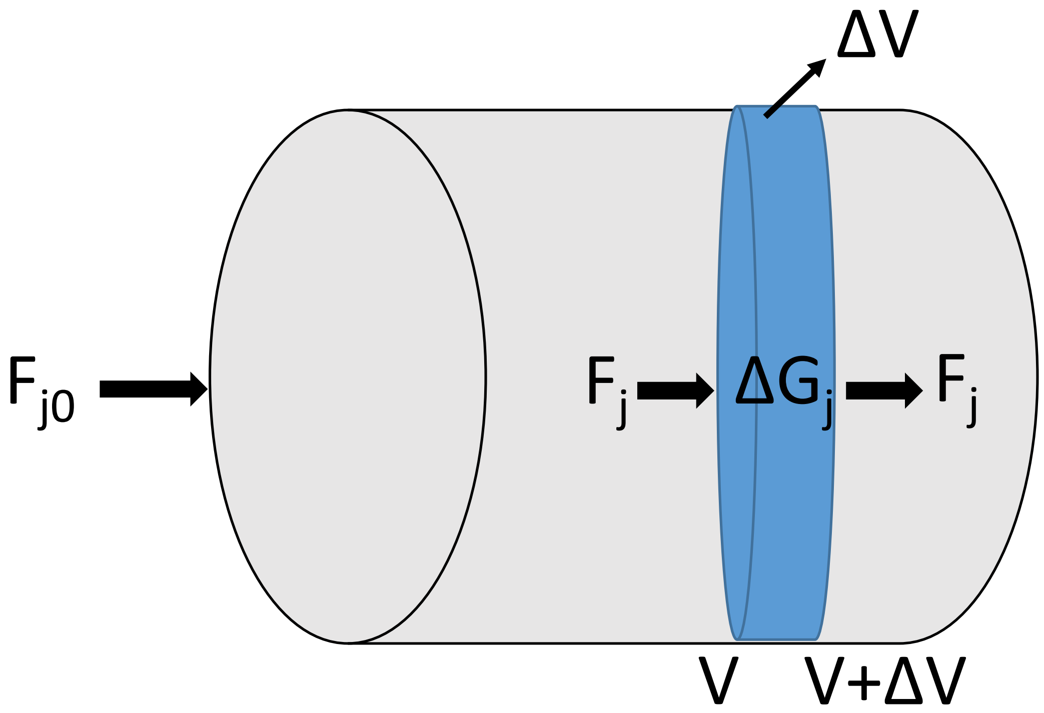
Reator de escoamento empistonado

- ✓ Reator de escoamento empistonado (PFR)



Reator de escoamento empistonado

- ✓ Reator de escoamento empistonado (PFR)



$$\boxed{\Delta G_j = \int^{\Delta V} r_j \, dV = r_j \Delta V}$$

Reator de escoamento empistonado

- ✓ Reator de escoamento empistonado (PFR)

$$\begin{bmatrix} Taxa\ molar \\ da\ espécie\ j \\ que\ Entra\ em\ V \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} Taxa\ molar \\ da\ espécie\ j\ que \\ Saí\ de\ V + \Delta V \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} Taxa\ molar \\ de\ Geração \\ da\ espécie\ j \\ dentro\ de\ \Delta V \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Taxa\ molar \\ de\ Acúmulo \\ da\ espécie\ j \\ dentro\ de\ \Delta V \end{bmatrix}$$

Entrada − Saída + Geração = Acúmulo

$$F_{j|V} - F_{j|V+\Delta V} + r_j \Delta V = 0$$

Reator de escoamento empistonado

✓ Reator de escoamento empistonado (PFR)

❑ Dividindo por ΔV e rearranjando

$$\left[\frac{F_{j|V+\Delta V} - F_{j|V}}{\Delta V}\right] = r_j$$

Reator de escoamento empistonado

✓ Reator de escoamento empistonado (PFR)

❑ Dividindo por ΔV e rearranjando

$$\left[\frac{F_{j|V+\Delta V} - F_{j|V}}{\Delta V}\right] = r_j$$

❑ O termo entre colchetes assemelha-se à definição da derivada

$$\lim_{\Delta x \to 0}\left[\frac{f(x+\Delta x) - f(x)}{\Delta x}\right] = \frac{df}{dx}$$

Reator de escoamento empistonado

- ✓ Reator de escoamento empistonado (PFR) – Balanço Molar

  - ❑ Tomando o limite quando ΔV tende a zero, obtemos a forma diferencial do balanço molar em estado estacionário para um PFR.

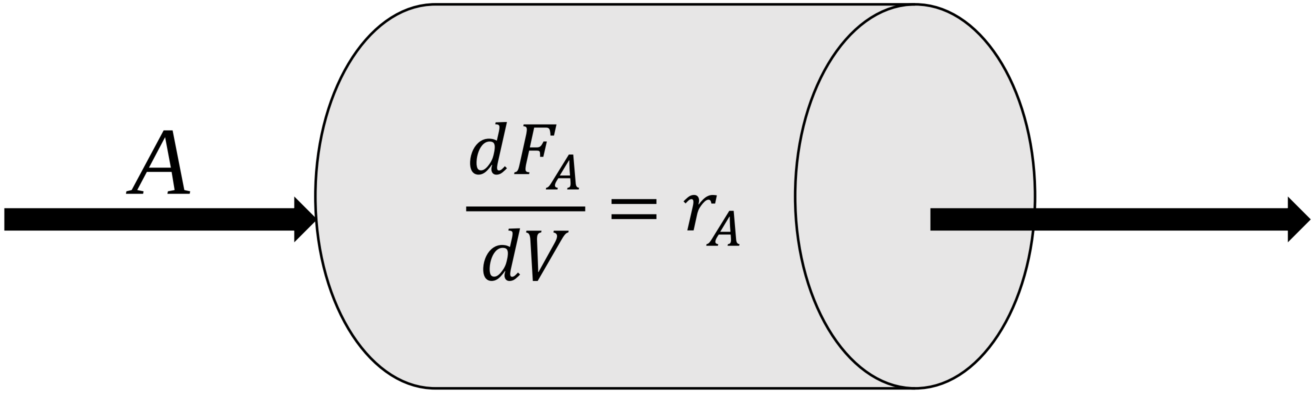
$$\boxed{\frac{dF_j}{dV} = r_j}$$

Reator de escoamento empistonado

✓ Reator de escoamento empistonado (PFR) – Balanço Molar

- ❑ Tomando o limite quando ΔV tende a zero, obtemos a **forma diferencial do balanço molar em estado estacionário para um PFR**.

$$\frac{dF_j}{dV} = r_j$$



Conversão

- Considere a reação geral

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

Conversão

- Considere a reação geral

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

- Dividindo a expressão da reação pelo coeficiente estequiométrico da espécie A (reagente limitante)

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

Definição de Conversão

- A conversão X_A é o número de mols de A que reagiram por mol de A alimentado no reator/sistema:

$$X_A = \frac{Mols\ reagidos\ de\ A}{Mols\ alimentados\ de\ A}$$

Equação de Projeto PFR

- A conversão X é uma função do volume do reator *V*.
- Se F_{A0} for a vazão molar da espécie A alimentada em um sistema operando em estado estacionário, a taxa molar na qual a espécie A está reagindo dentro do sistema inteiro será $F_{A0}X$.

Equação de Projeto PFR

- A conversão X é uma função do volume do reator *V*.
- Se F_{A0} for a vazão molar da espécie A alimentada em um sistema operando em estado estacionário, a taxa molar na qual a espécie A está reagindo dentro do sistema inteiro será $F_{A0}X$.

$$[F_{A0}] \cdot [X] = \frac{Mols\ alimentados\ de\ A}{tempo} \cdot \frac{Mols\ reagidos\ de\ A}{Mols\ alimentados\ de\ A}$$

Equação de Projeto PFR

- A conversão X é uma função do volume do reator *V*.

- Se F_{A0} for a vazão molar da espécie A alimentada em um sistema operando em estado estacionário, a taxa molar na qual a espécie A está reagindo dentro do sistema inteiro será $F_{A0}X$.

$$[F_{A0}]\cdot[X] = \frac{Mols\ alimentados\ de\ A}{tempo}\cdot\frac{Mols\ reagidos\ de\ A}{Mols\ alimentados\ de\ A}$$

$$[F_{A0}\cdot X] = \frac{Mols\ reagidos\ de\ A}{tempo}$$

Equação de Projeto PFR

- Realizando (*mais um*) balanço molar:

$$\begin{bmatrix} Taxa\ molar\ de\ A \\ que\ \text{é}\ alimentado \\ no\ sistema \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} Taxa\ molar\ de \\ consumo\ de\ A \\ dentro\ do\ sistema \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Taxa\ molar\ de\ A \\ que\ sa\text{í}\ do\ sistema \end{bmatrix}$$

$$[F_{A0}] - [F_{A0}X] = [F_A]$$

- Rearranjando, obtém-se:

$$F_A = F_{A0}(1 - X)$$

Equação de Projeto PFR

- Expressando, então, a **equação de balanço molar para a espécie A** na reação como:

$$-\frac{dF_A}{dV} = -r_A$$

Equação de Projeto PFR

- Utilizando a expressão para F_A que relaciona vazão molar de entrada F_{A0} e conversão X, e diferenciando, temos:

$$dF_A = -F_{A0}dX$$

- Substituindo na equação de balanço molar para a espécie A na reação, obtém-se a forma diferencial da equação de projeto para um reator com escoamento empistonado (PFR).

Equação de Projeto PFR

- Forma diferencial da **equação de projeto para um reator com escoamento empistonado (PFR):**

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

- O tamanho do reator dependerá da vazão, da cinética de reação, das condições do reator e da conversão desejada.

Equação de Projeto PFR

- Forma diferencial da equação de projeto para um reator com escoamento empistonado (PFR):

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

- Volume necessário para o reator com escoamento empistonado atingir uma conversão especificada *X*:

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

Equação de Projeto PFR

❑ Exemplo 1: **Reação em Fase Gasosa em um Microrreator – Vazões Molares**

A reação em fase gasosa

$$2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$$

ocorre a 42,5 °C e a 1641 kPa (16,2 atm). NOCl puro é alimentado e a reação segue uma lei elementar. Deseja-se produzir 20 t de NO por ano em um sistema com microrreatores, usando um banco de dez microrreatores em paralelo. Cada microrreator tem 100 canais quadrados, cada um deles com 0,2 mm de lado e 250 mm de comprimento.

Equação de Projeto PFR

❑Exemplo 1: **Reação em Fase Gasosa em um Microrreator – Vazões Molares**

Faça um gráfico das vazões molares em função do volume ao longo do comprimento do reator. O volume de cada canal é de 10^{-5} dm^3.

Dados: Para produzir 20 t por ano de NO, com uma conversão de 85%, é necessária uma vazão de alimentação de 0,0226 mol/s de NOCl, ou 2,26 x 10^{-5} mol/s por canal. A constante de velocidade é k = 0,29 dm^3/ mol s a 500 K com E = 24 kcal/mol

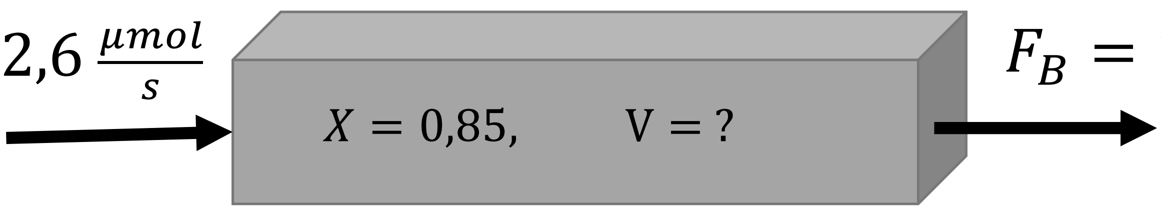
Equação de Projeto PFR

❑ Exemplo 1: **Reação em Fase Gasosa em um Microrreator – Vazões Molares**

Solução:

Para uma canal,

$$F_{A0} = 22{,}6\ \frac{\mu mol}{s} \qquad F_B = 19{,}2\ \frac{\mu mol}{s}$$



Equação de Projeto PFR

- Exemplo 1: **Reação em Fase Gasosa em um Microrreator – Vazões Molares**

Solução:

Escrevendo a reação em uma forma simbólica e então a dividimos pelo coeficiente estequiométrico do reagente limitante, NOCl

$$2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$$

$$2A \rightarrow 2B + C$$

$$\mathrm{A} \rightarrow B + \frac{1}{2}C$$

Equação de Projeto PFR

❑Exemplo 1: **Reação em Fase Gasosa em um Microrreator – Vazões Molares**

Solução:

1. Balanços molares para as espécies A, B e C:

$$\frac{dF_A}{dV} = r_A$$

$$\frac{dF_B}{dV} = r_B$$

$$\frac{dF_c}{dV} = r_c$$

Equação de Projeto PFR

❑ Exemplo 1: **Reação em Fase Gasosa em um Microrreator – Vazões Molares**

Solução:

2. **Lei de velocidade**:

$$-r_A = kC_A^2, \qquad k = 0{,}29\ \frac{dm^3}{mol \cdot s}\ a\ 500\ K$$

Equação de Projeto PFR

- Exemplo 1: **Reação em Fase Gasosa em um Microrreator – Vazões Molares**

Solução:

3. **Estequiometria**: Fase gasosa, com $T \approx T_0$ e $P \approx P_0$; então $\upsilon = \upsilon_0 \left(\frac{F_T}{F_{T0}}\right)$

a. Velocidades relativas

$$r_B = -r_A$$

$$\frac{r_A}{-1} = \frac{r_B}{1} = \frac{r_C}{\frac{1}{2}}$$

$$r_c = -\frac{1}{2} r_A$$

Equação de Projeto PFR

❑Exemplo 1: **Reação em Fase Gasosa em um Microrreator – Vazões Molares**

Solução:

3. **Estequiometria**: Fase gasosa, com $T \approx T_0$ e $P \approx P_0$; então $\upsilon = \upsilon_0 \left(\frac{F_T}{F_{T0}}\right)$

b. Concentração – Expressando as concentrações em função da vazão total

$$C_A = C_{T0}\frac{F_A}{F_T},\ \ C_B = C_{T0}\frac{F_B}{F_T},\ \ C_C = C_{T0}\frac{F_C}{F_T},$$

$$com\ F_T = F_A + F_B + F_C$$

Equação de Projeto PFR

- Exemplo 1: **Reação em Fase Gasosa em um Microrreator – Vazões Molares**

Solução:

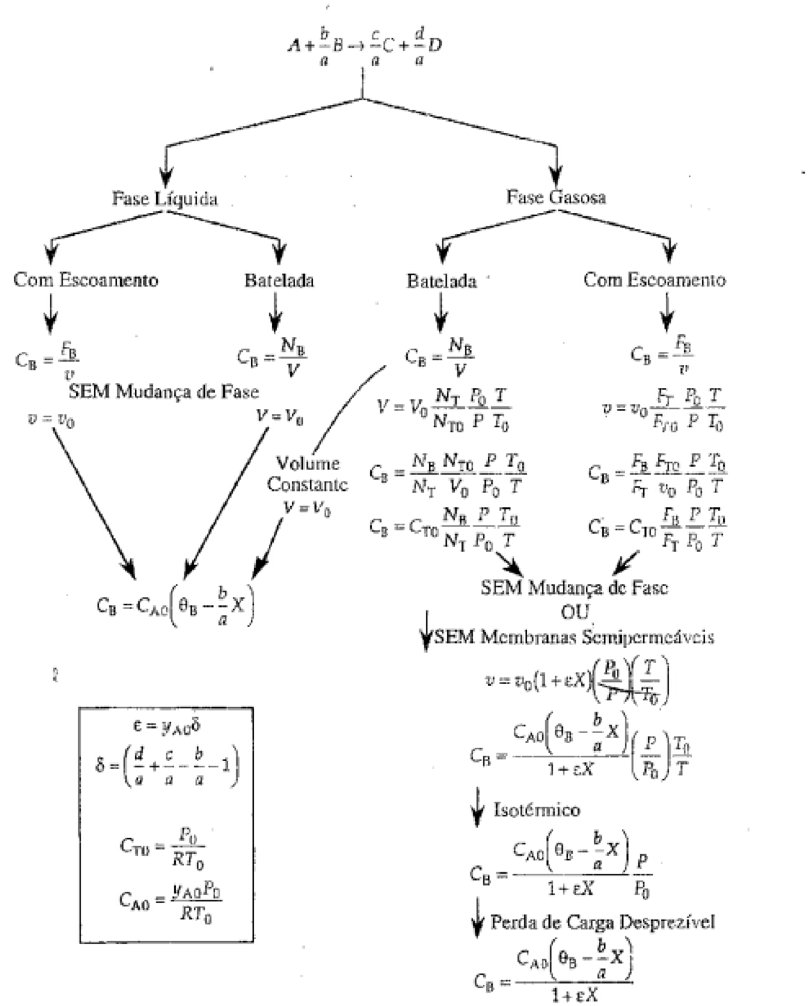


Figura 3-6 Expressando a concentração em função da conversão.

Equação de Projeto PFR

❑Exemplo 1: **Reação em Fase Gasosa em um Microrreator – Vazões Molares**

Solução:

4. **Combinação**: A lei de velocidade, em termos de vazões molares, é:

$$-r_A = kC_{T0}^2\left(\frac{F_A}{F_T}\right)^2 \quad \therefore \quad C_{T0} = \frac{P_0}{RT_0}$$

Combinando tudo,

$$\frac{dF_A}{dV} = -kC_{T0}^2\left(\frac{F_A}{F_T}\right)^2 \qquad \frac{dF_B}{dV} = kC_{T0}^2\left(\frac{F_A}{F_T}\right)^2 \qquad \frac{dF_C}{dV} = \frac{k}{2}C_{T0}^2\left(\frac{F_A}{F_T}\right)^2$$

Equação de Projeto PFR

❑Exemplo 1: **Reação em Fase Gasosa em um Microrreator – Vazões Molares**

Solução:

5. Utilizando um solver, obtêm-se o perfil de vazões molares no microrreator:

Equação de Projeto PFR

❑Exemplo 1: **Reação em Fase Gasosa em um Microrreator – Vazões Molares**