

Operações de reatores em regime transiente

Reator Batelada

$$\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = R_A$$

Se $V = V_0$, então:

$$\frac{dC_A}{dt} = R_A$$

Para reação de 1º ordem: $-R_A = K * C_A$

$$\frac{dC_A}{dt} = -K * C_A \quad \rightarrow \quad \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -K * \int_0^t dt$$

$$\rightarrow -\ln(C_A) + \ln(C_{Ao}) = Kt \quad \rightarrow$$

$$\ln\left(\frac{C_{Ao}}{C_A}\right) = Kt \quad \rightarrow \quad t = \frac{1}{K} \ln\left(\frac{C_{Ao}}{C_A}\right)$$

Reator Semi-Batelada

Seja uma reação do tipo:



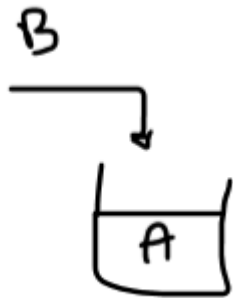
Existe dois tipos de reação semi-batelada:

1. **Um reagente é alimentado vagorosamente a outro.** É usado para reações **altamente exotérmica** ou quando **reações indesejáveis são favorecidas** pela alta concentração de um reagente.

- Taxa:

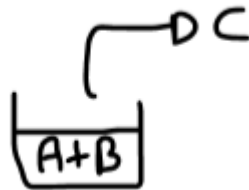
$$-R_a = K * C_a * C_b$$

- Exemplo Ilustrado:



2. Outro tipo é quando **A e B são simultaneamente alimentados e um produto C é retirando.** (fase gasosa)

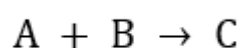
- Exemplo Ilustrado:



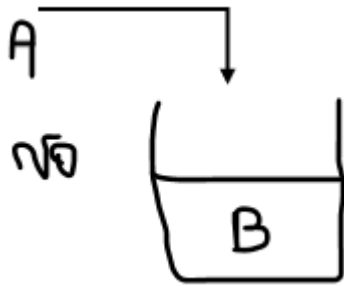
OBS: Esse tipo é usado a fim de deslocar o equilíbrio da reação favorecendo a produção de C e D.

Desenvolvimento de equações para reatores semi-batelada:

- Reação:



- Exemplo Ilustrado:



Equações:

$$F_{Ao} - \cancel{F_A} + R_a * V = \frac{dN_a}{dt}$$

Equação 01:

$$Q_o * C_{Ao} + R_a * V = \frac{d(C_a * V)}{dt} = C_a * \frac{d(V)}{dt} + V * \frac{d(C_a)}{dt}$$

Note que $V = f(t)$

$$\frac{d(V)}{dt} = Q_o \rightarrow dv = Q_o dt \quad \rightarrow \quad V - V_o = Q(t-0)$$

$$\rightarrow \quad V = V_o + Q_o * t \quad \% Q_o \quad \rightarrow$$

$$\tau = \tau_o + t$$

Voltando a eq.1:

$$Q_o * C_{Ao} + R_a * V = \frac{d(C_a * V)}{dt} = C_a * \frac{d(V)}{dt} + V * \frac{d(C_a)}{dt}$$

$$\rightarrow \quad Q_o * C_{Ao} + R_a * V = C_a * Q_o + V * \frac{d(C_a)}{dt}$$

$$\rightarrow Q_0 * (C_{ao} - C_a) + R_a * V = V * \frac{d(C_a)}{dt}$$

Mudança de variável:

$$\frac{d(C_a)}{dt} = \frac{d(C_a)}{d\tau} * \frac{d(\tau)}{dt} \rightarrow \frac{d(\tau)}{dt} = 1 \rightarrow$$

$$\frac{d(C_a)}{dt} = \frac{d(C_a)}{d\tau}$$

Então:

$$Q_0 * (C_{ao} - C_a) + R_a * V = V * \frac{d(C_a)}{d\tau} \quad \% Q_0 \rightarrow$$

$$(C_{ao} - C_a) + R_a * \tau = \tau * \frac{d(C_a)}{d\tau}$$

Considerando a taxa:

$$-R_a = K * C_a * C_b$$

Se A é adicionado vagarosamente a B, tem-se inicialmente um grande excesso de B. Assim, pode-se dizer que a reação é de pseudo 1º ordem em A.

$C_{bo} = \text{constante}$

$$-R_a = K' * C_a * C_b = K' * C_a * C_{bo} = K * C_a \rightarrow$$

$$(C_{ao} - C_a) - K * C_a * \tau = \tau * \frac{d(C_a)}{d\tau} \quad \% \tau$$

Chegamos em uma **EDO**:

$$\frac{d(C_a)}{d\tau} + \frac{C_a(1 + K * \tau)}{d\tau} = \frac{C_{ao}}{d\tau}$$

Relembrando:

$$y = Ca$$

$$\frac{dy}{dx} + P(x) * y = Q(x) \quad \rightarrow \quad \mu = \exp\left(\int P(x) dx\right)$$

Solução:

$$y * \mu = \int Q(x) * \mu dx$$

Aplicando no exemplo:

$$\mu = \exp\left(\int 1 + K * \tau / \tau d\tau\right) = \exp\left(\int d\tau / \tau + K d\tau\right) \quad \rightarrow$$

$$\mu = \exp(\ln(\tau) + K * \tau) \quad \rightarrow \quad \mu = \tau * e^{K * \tau}$$

Solução:

$$y * \mu = \int Q(x) * \mu dx \quad \rightarrow$$

$$Ca * \tau * e^{K * \tau} = \int \frac{Cao}{\tau} * \tau e^{K * \tau} d\tau$$

Utilizando o método da integral:

$$\int e^{a * x} = \frac{1}{a} * e^{a * x}$$

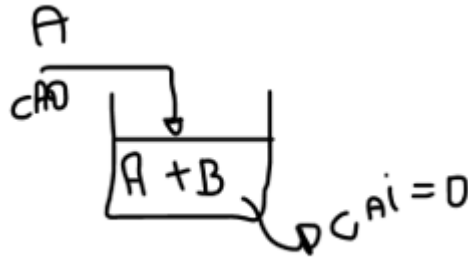
Portanto a resposta final, fica:

$$Ca * \tau * e^{K * \tau} = \frac{Cao * e^{K * \tau}}{K} + C$$

Aplicando a condição inicial:

$$\tau = \tau_0 \rightarrow Ca = Cai \rightarrow Cai \neq Cao$$

Exemplo ilustrado:



Então:

$$C_{ai} * \tau_0 * e^{K * \tau_0} = \frac{C_{ao} * e^{K * \tau_0}}{K} + C \quad \rightarrow$$

$$C = \tau_0 * e^{K * \tau_0} * \left[C_{ai} - \frac{C_{ao}}{K * \tau_0} \right]$$

Assim completando a equação com a sua determinada constante:

$$C_a * \tau * e^{K * \tau} = \frac{C_{ao} * e^{K * \tau}}{K} + \tau_0 * e^{K * \tau_0} * \left[C_{ai} - \frac{C_{ao}}{K * \tau_0} \right]$$

$$\rightarrow C_a = \frac{C_{ao} * e^{K * \tau}}{K * \tau * e^{K * \tau}} + \frac{\tau_0 * e^{K * \tau_0}}{\tau * e^{K * \tau}} \left[C_{ai} - \frac{C_{ao}}{K * \tau_0} \right] \quad \rightarrow$$

$$C_a = \frac{C_{ao}}{K * \tau} + \frac{\tau_0}{\tau} \left[C_{ai} - \frac{C_{ao}}{K * \tau_0} \right] * \exp(\tau_0 * K - \tau * K)$$

Mas, sabemos que:

$$\tau = \tau_0 + t$$

Para reação de primeira ordem:

$$C_a = \frac{C_{ao}}{K * (\tau_0 + t)} + \frac{\tau_0}{(\tau_0 + t)} \left[C_{ai} - \frac{C_{ao}}{K * \tau_0} \right] * \exp(-t * K)$$

Exercícios

8. Uma reação $A + B \rightarrow C$ está ocorrendo em fase líquida em um reator semi-batela. O reator com volume de 2000 L contém inicialmente 500 L de uma solução de A com concentração de 2 mols/L. Não existe B presente no reator inicialmente ($N_{B_i}=0$). No tempo $t=0$, B começa a ser introduzido no reator a uma vazão de 3,5 L/min e a solução contém 0,5 mols/L. A equação da taxa é dada por $-R_a = K C_a C_b$ e $K = 0,0155 \text{ L/mols.min}$. Pretende-se admitir que C_a é aproximadamente constante, mas esta simplificação só é válida quando a conversão é menor que 10%.

- Admitindo que C_a é constante, qual é a concentração de B e C no reator após 120 min de operação? A consideração é válida?
- Caso a consideração não seja válida, o que se poderia fazer para tentar fazê-la válida?

Resposta:

A:

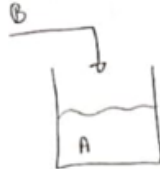
Exercício 08:

→ inicialmente:

$C_A = 2 \text{ mols/L}$ $Q_0 = 3,5 \text{ L/min}$

$V_0 = V_A = 500 \text{ L}$ $C_{B0} = 0,5 \text{ mol/L}$

→ Reator:



→ Taxa:

$-R_a = K C_a C_b$

$-R_a = K' C_b$

→ Aplicando o método para determinar a C_B :

portanto C_B :

$$C_B = \frac{0,5}{(1,42,86 + 120) \cdot 0,031}$$

$$\left[1 - \exp(-0,031 - 120) \right]$$

$C_B = 0,0599 \text{ mol/L}$

→ determinando o X:

$C_B = \frac{N_B}{V} = \frac{N_{B0} - N_{A0}X}{V_0 + Q_0 T}$

(N_B0 = 0, N_A0 = 1000 mols)

→ Portanto:

$$C_B = \frac{F_{B0} T - C_{A0} V_0 T}{V_0 + Q_0 T}$$

$$C_B = \frac{C_{B0}}{(\tau_0 + \tau)K} + \left(\frac{C_{B1} - C_{B0}}{\tau_0 K} \right) \frac{\tau_0}{\tau_0 + \tau} e^{-K\tau}$$

→ redução:

$$0,0599 = \frac{0,5 \cdot 3,5 \cdot 120 - 2.500x}{500 + (3,5 \cdot 120)}$$

$$x = 0,1549 \quad \cdot \text{ não é válida}$$

$$C_C = \frac{N_C}{V} = \frac{N_{A0}x}{V_0 + Q_0\tau} = \frac{C_{A0}V_0\tau}{V_0 + Q_0\tau}$$

$$C_C = \frac{500 \cdot 2 \cdot 0,1549}{500 + (3,5 \cdot 120)}$$

→ determinando τ_0 :

$$\tau_0 = \frac{V_0}{Q_0} = \frac{500}{3,5} = 142,86 \text{ min}$$

→ determinando K :

$$K' = Kca \rightarrow 0,0155 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{min}} \cdot \frac{2 \text{ mol}}{\text{L}} \quad C_C = 0,161 \text{ mol/L}$$

$$K' = 0,031 \text{ min}^{-1}$$

B:

→ considerando $V_0 = V_A = 100 \text{ L}$

→ determinando τ_0 :

$$\tau_0 = \frac{100 \text{ L}}{3,5} = 28,57 \text{ min}$$

$$C_B = \frac{0,5 [1 - \exp(-0,031 \cdot 120)]}{(28,57 + 120) \cdot 0,031}$$

→ determinando C_B :

$$C_B = 0,0451 \text{ mol/L}$$

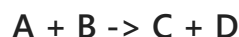
$$C_B = \frac{C_{B0}}{(\tau_0 + \tau)K} [1 - \exp(-K\tau)]$$

$$C_B = \frac{N_B}{V} = \frac{F_{B0}\tau - \overbrace{N_{A0}x}^{C_{A0} \cdot V_0}}{V_0 + Q_0\tau}$$

$$0,0451 = \frac{0,5 \cdot 3,5 \cdot 120 - 2.100 \cdot x}{100 + 3,5 \cdot 120}$$

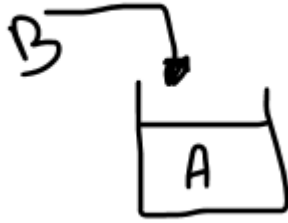
$$x = 0,097 \quad \cdot \text{ é válida}$$

Agora, considerando uma reação de 2º ordem:



B é adicionado ao reator contendo apenas A e a reação é de 1º ordem em relação a A e B. Então:

- Exemplo ilustrado:



$$N_a = N_{ao} - N_{ao} * X$$

O fluxo pode variar com o tempo:

$$N_b = N_{bi} + \int_0^t F_{bo} dt - N_{ao} * x$$

Para $F_{bo} = \text{Cte.}$

$$N_b = N_{bi} + F_{bo} dt - N_{ao} * x$$

Mas, o volume varia de acordo com a seguinte formula no reator semi-batelada:

$$V = V_o + Q_o * t$$

Dada a taxa:

$$-R_a = K * C_a * C_b$$

Encontramos a concentração de C_a e C_b de acordo com a tabela estequiometrica.

$$C_a = \frac{N_a}{V} = \frac{N_{ao} (1-x)}{V}$$

$$C_b = \frac{N_b}{V} = \frac{N_{bi} + F_{bo} * t - N_{ao} * x}{V}$$

Portanto a taxa, fica:

$$-R_a = \frac{K * N_{ao} (1-x) * N_{bi} + F_{bo} * t - N_{ao} * x}{V^2}$$

Balço molar de A, não tem entrada e nem saída, portanto não há fluxo:

$$\cancel{F_{ao}} - \cancel{F_a} + R_a * V = \frac{dN_a}{dt} \rightarrow \dots$$

$$\frac{-K * N_{ao} (1-x) * N_{bi} + F_{bo} * t - N_{ao} * x}{V^2} * \cancel{V} = \frac{dN_a}{dt} = -N_{ao} * \frac{dx}{dt}$$

Solução Numérica ($x = f(t)$).

$$N_{ao} * \frac{dx}{dt} = \frac{K * N_{ao} (1-x) * N_{bi} + F_{bo} * t - N_{ao} * x}{V}$$

Reator de mistura no início da operação (Start Up)

Reação em fase líquida.

$$F_{ao} - F_a + R_a * V = \frac{dN_a}{dt}$$

Considerando $Q = Q_0$ e $V = V_0$ como constantes.

$$C_{ao} * Q_0 - C_a * Q + R_a * V = \frac{d(C_a * V)}{dt} \quad \% Q_0$$

Assim,

$$C_{ao} - C_a + R_a * \tau = \tau * \frac{d(C_a)}{dt} \quad \% \tau \rightarrow$$

$$\frac{C_{ao} - C_a}{\tau} + R_a = \frac{d(C_a)}{dt}$$

Considerar

$$-Ra = K * Ca$$

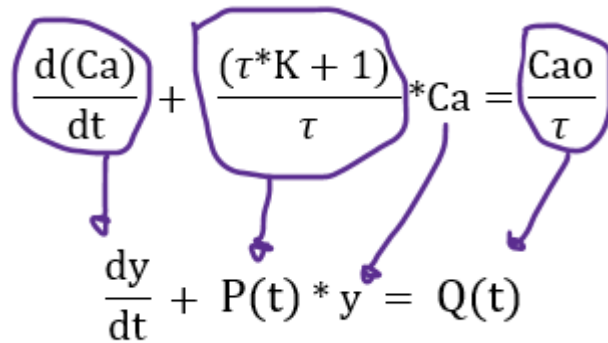
Logo,

$$\frac{d(Ca)}{dt} + K * Ca + \frac{Ca}{\tau} = \frac{Cao}{\tau}$$

Chegaremos em uma EDO:

$$\frac{d(Ca)}{dt} + \frac{(\tau * K + 1)}{\tau} * Ca = \frac{Cao}{\tau}$$

Solução da EDO:



$$\frac{dy}{dt} + P(t) * y = Q(t)$$

Utilizando as propriedades da EDO:

$$y * \mu(t) = \int Q(t) * \mu dt \quad \mu(t) = e^{\int P(t) dt}$$

Portanto $\mu(t)$:

$$\mu(t) = e^{\int \frac{\tau * K + 1}{\tau} dt} = e^{\frac{(\tau * K + 1) * t}{\tau}}$$

Assim,

$$C_a * e^{\frac{(\tau^*K+1)*t}{\tau}} = \int \frac{C_{ao}}{\tau} * e^{\frac{(\tau^*K+1)*t}{\tau}} dt \quad \rightarrow$$

$$C_a * e^{\frac{(\tau^*K+1)*t}{\tau}} = \frac{C_{ao}}{\tau} * \frac{1}{\frac{(\tau^*K+1)}{\tau}} * e^{\frac{(\tau^*K+1)*t}{\tau}} + C$$

$$\% e^{\frac{(\tau^*K+1)*t}{\tau}}$$

Chegamos em:

$$C_a = \frac{C_{ao}}{(\tau^*K+1)} + C * e^{\frac{-(\tau^*K+1)*t}{\tau}}$$

Para $t = 0$ e $C_a = C_{ai}$

$$C_{ai} = \frac{C_{ao}}{(\tau^*K+1)} + C \quad \rightarrow$$

$$C = C_{ai} - \frac{C_{ao}}{(\tau^*K+1)}$$

Então, é uma **Start Up**:

$$C_a = \frac{C_{ao}}{(\tau^*K+1)} + \underbrace{\left[C_{ai} - \frac{C_{ao}}{(\tau^*K+1)} \right]}_{f(\tau)} * e^{\frac{-(\tau^*K+1)*t}{\tau}}$$

No Estado Estacionário (EE):

$$C_{aEE} = \frac{C_{ao}}{(\tau^*K+1)}$$

Chamando de $t = t_s$ o tempo que leva para atingir 0,99 C_{aEE} e considerando $C_{ai} = 0$.

$$C_a = \frac{C_{ao}}{(\tau^*K + 1)} - \left[\frac{C_{ao}}{(\tau^*K + 1)} \right] * e^{\frac{-(\tau^*K + 1)*\tau_s}{\tau}}$$

$$\rightarrow C_a = C_{aEE} \left[1 - e^{\frac{-(\tau^*K + 1)*\tau_s}{\tau}} \right]$$

No fim desenvolvendo todos os cálculos, obtivemos:

$$\tau_s = \frac{\tau}{1 + K*\tau} * \ln(100) \quad \rightarrow \quad \tau_s = \frac{\tau}{1 + K*\tau} * 4,6$$

P/ Reações lentas: $K * \tau \ll 1$

$$\tau_s = 4,6 * \tau$$

P/ Reações rápidas: $K * \tau \gg 1$

$$\tau_s = \frac{4,6}{K}$$

Exercícios

9. Um reator de mistura está inicialmente cheio com uma solução (0,5 mols/L) e será colocado em operação. O volume do reator é de 500 L e a vazão volumétrica é de 4 L/min. A reação é de primeira ordem, irreversível e K é igual a 0,02 min⁻¹. A concentração de A na corrente alimentada é de 3 mols/L. Calcule o tempo necessário para atingir 99% da conversão do estado estacionário. Qual será a concentração de saída de A após 30 min de operação.

Resposta:

Questão 03:

$$C_{Ai} = 0,5 \text{ mol/L}$$

$$V = 500 \text{ L}$$

$$Q = 4 \text{ L/min}$$

1.ª ordem

$$K = 0,02 \text{ min}^{-1}$$

$$C_{AO} = 3 \text{ mol/L}$$

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{500}{4}$$

$$\tau = 125 \text{ min}$$

a)

$$C_{AEE} = \frac{C_{AO}}{1 + \tau K} = \frac{3}{1 + 125 \cdot 0,02} = 0,857 \text{ mol/L}$$

$$C_A = 0,98 \times 0,857 = 0,849 \text{ mol/L}$$

$$C_A = \frac{C_{AO}}{1 + \tau K} + C_{Ai} - \frac{C_{AO}}{1 + \tau K} \exp\left(\frac{-(1 + \tau K)\tau}{\tau}\right)$$

$$0,849 = 0,857 + 0,5 - 0,857 \exp\left(-\frac{(1 + 125 \cdot 0,02)\tau}{125}\right)$$

$$\tau \approx 136 \text{ min}$$

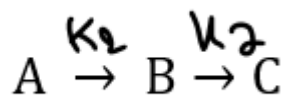
b)

$$C_A = 0,857 + (0,5 - 0,857) e^{-\frac{(1 + 125 \cdot 0,02) \cdot 30}{125}}$$

$$C_A = 0,703 \text{ mol/L}$$

Sistema de Reatores com Reações Múltiplas

Reações em série:



Para este tipo de reação é muito importante o tempo de residência no reator. Se uma reação **A -> B é rápida** e **B -> C é lenta**, B pode ser maximizado por um tempo de residência menor. Mas, se a reação **A -> B é lenta** e **B -> C é rápida** será difícil maximizar B, pois, um τ longo, maximizará o C.

Definições de Seletividade e Rendimento

Seletividade:

Seletividade em relação ao que vc quer pelo que voce não quer.

- D é o desejado
- U é o indesejado

$$S_{DU} = \frac{R_D}{R_U}$$

Rendimento:

Rendimento é o que eu quero dividido pelo -R_A (Reagente principal)

- D é o desejado
- A é o reagente principal

$$Y_D = \frac{R_D}{-R_A}$$

Reações em paralelo

A + B gera o desejado...



mas, A + B também gera o indesejado



Utilizando a seletividade chegamos em:

$$S_{DU} = \frac{K_1}{K_2} C_a^{\alpha_1 - \alpha_2} C_b^{\beta_1 - \beta_2}$$

Caso 01:

Precisa de Ca e Cb altos.

$$\alpha_1 > \alpha_2 \quad \text{e} \quad \beta_1 > \beta_2$$

$$\|\alpha_1 - \alpha_2\| = a \quad \|\beta_1 - \beta_2\| = b$$

Chegamos em:

$$S_{DU} = \frac{R_D}{R_U} = \frac{K_1}{K_2} C_a^a C_b^b$$

Usar:

- Reator Tubular
- Reator Batelada
- Pressões Altas (p/ fase gasosa)

Caso 02:

Preciso de Ca alto e Cb baixo.

$$\alpha_1 > \alpha_2 \quad \text{e} \quad \beta_1 < \beta_2$$

Chegamos em:

$$S_{DU} = \frac{R_D}{R_U} = \frac{K_1 * C_a^a}{K_2 * C_b^b}$$

Usar:

- Semi Batelada onde B é alimentado.
- Tubular com entradas laterais de B.
- Série.

