

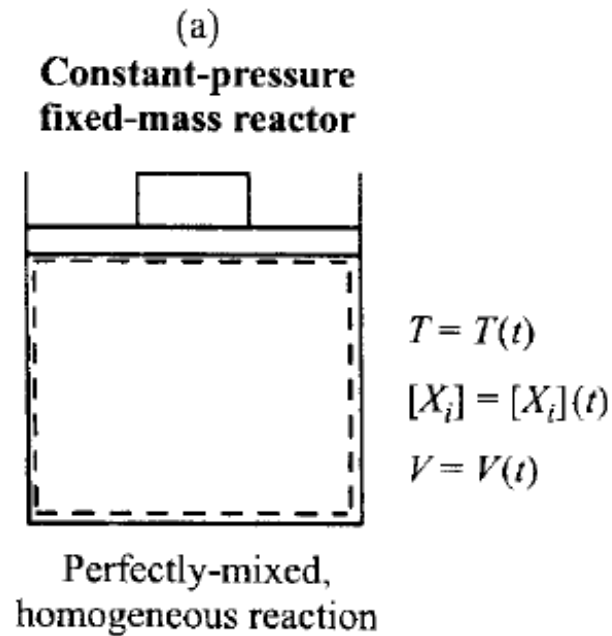
6 – Acoplamento Termoquímico

6a Aula – parte II

6.1 Introdução

- Termodinâmica
- Cinética Química
- Equações de Conservação 1D
Modelos simplificados de combustão $\rightarrow T, x_i, P$

6.2 Reator MassaFixa e Pressão Contante



Hipótese: Mesma taxa de reação em todos os pontos; não há gradientes (T, Y_i, ρ, P) , um conjunto T, Y_i descreve o sistema

6.2 Reator MassaFixa e Pressão Contante

1ª lei:

$$\dot{Q} - \dot{W} = m \frac{du}{dt} \quad (155)$$

ou, com $h \equiv u + pv$; $p = cte$

$$\frac{dh}{dt} = \frac{du}{dt} + p \frac{dv}{dt} \quad (156)$$

asumindo única forma de trabalho

$$\dot{w} = p \frac{dv}{dt} \quad (157)$$

6.2 Reator MassaFixa e Pressão Contante

- Substituindo (156) e (157) em (155) tem-se

$$\frac{\dot{Q}}{m} = \frac{dh}{dt} \quad (158)$$

para a entalpia da mistura têm-se:

$$h = \frac{H}{m} = \frac{\sum_{i=1}^N N_i \bar{h}_i}{m} \quad (159)$$

diferenciando (159) têm-se:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{m} \left[\sum_i \left(\bar{h}_i \frac{dN_i}{dt} \right) + \sum_i \left(N_i \frac{d\bar{h}_i}{dt} \right) \right] \quad (160)$$

6.2 Reator MassaFixa e Pressão Contante

para gás ideal $h_i = h_i(T)$ então:

$$\frac{d\bar{h}_i}{dt} = \frac{\partial \bar{h}_i}{\partial T} \frac{dT}{dt} = \bar{c}_{p,i} \frac{dT}{dt} \quad (161)$$

para o termo $\frac{dN_i}{dt}$ têm-se:

$$N_i = V[X_i] \quad (162)$$

$$\frac{dN_i}{dt} \equiv V\dot{\omega}_i \quad (163)$$

$\dot{\omega}_i \rightarrow$ vem da cinética química

6.2 Reator MassaFixa e Pressão Contante

- Substituindo-se (161) e (163) em (160) e então em (158) tem-se

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(\dot{Q}/V) - \sum_i (\bar{h}_i \dot{\omega}_i)}{\sum_i ([X_i] \bar{c}_{p,i})} \quad (164)$$

onde:

$$\bar{h}_i = \bar{h}_{f,i}^{\circ} + \int_{T_{ref}}^T \bar{c}_{p,i} dT \quad (165)$$

$$V = \frac{m}{\sum ([X_i] W_i)} \longleftrightarrow \text{cons. de massa e def. de } X_i \quad (166)$$

6.2 Reator MassaFixa e Pressão Contante

ainda:

$$\frac{d}{dt}[X_i] = \frac{d}{dt}(N_i/V) = \underbrace{\frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt}}_{\dot{\omega}_i} - N_i \frac{1}{V^2} \frac{dV}{dt} \quad (167)$$

então:

$$\frac{d}{dt}[X_i] = \dot{\omega}_i - [X_i] \frac{1}{V} \frac{dV}{dt} \quad (168)$$

de eq. gás ideal:

$$PV = \sum_i N_i R_u T \quad (169)$$

então:

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \frac{1}{\sum_i N_i} \sum \frac{dN_i}{dt} + \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} \quad (170)$$

6.2 Reator MassaFixa e Pressão Contante

Subst. (163) em (170) e então em (168):

$$\frac{d}{dt}[X_i] = \dot{w}_i - [X_i] \left[\frac{\sum \dot{w}_i}{\sum_j [X_j]} + \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} \right] \quad (171)$$

Sistema: (164), (171) com (165) e (166)
condições iniciais: $T(t=0) = T_0$

$$[X_i]_{t=0} = [X_i]_0$$

6.3 Reator MassaFixa e Volume Contante

**Constant-volume
fixed-mass reactor**



$$T = T(t)$$

$$[X_i] = [X_i](t)$$

$$P = P(t)$$

Perfectly-mixed,
homogeneous reaction

6.3 Reator MassaFixa e Volume Contante

$$\dot{W} = 0 \text{ pois } V = cte$$

1ª Lei:

$$\frac{du}{dt} = \frac{\dot{Q}}{m} \quad (172)$$

- Analogamente à Eq. (164) tem-se

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q}/V - \sum_i (\bar{u}_i \dot{w}_i)}{\sum_i [X_i] \bar{c}_{v,i}} \quad (173)$$

6.3 Reator MassaFixa e Volume Contante

para gases ideais: $\bar{u}_i = \bar{h}_i - R_u T$ e $\bar{c}_{v,i} = \bar{c}_{p,i} - R_u$ então:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q}/V + R_u T \sum_i \dot{w}_i - \sum_i (\bar{h}_i \dot{w}_i)}{\sum_i [X_i] (\bar{c}_{p,i} - R_u)} \quad (174)$$

Taxa de crescimento da pressão:

$$PV = \sum_i N_i R_u T \quad (175)$$

$$V \frac{dP}{dt} = R_u T \frac{d}{dt} \sum_i N_i + R_u \sum_i N_i \frac{dT}{dt} \quad (176)$$

com definições de $[X_i]$ e $\dot{w}_i$, (175) e (176) formam-se:

$$P = \sum_i [X_i] R_u T \quad (177)$$

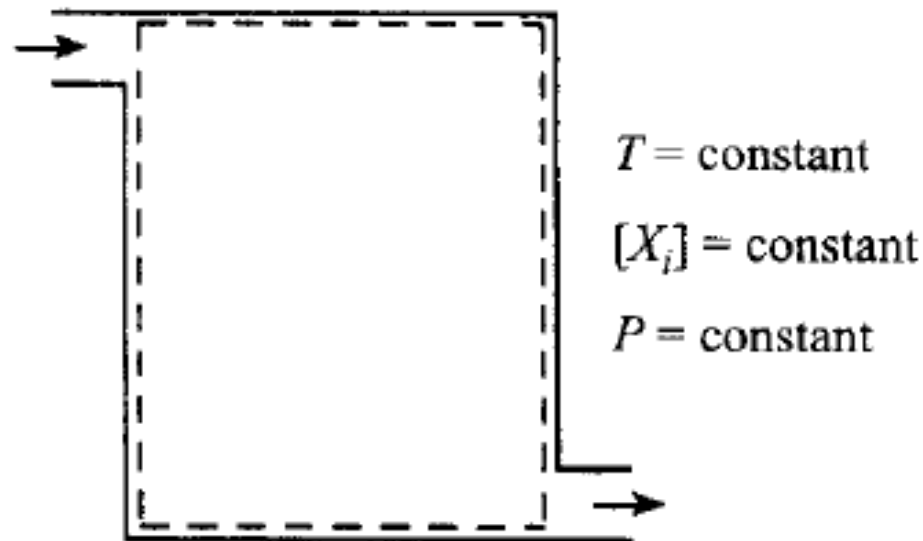
$$\frac{dP}{dt} = R_u T \sum_i \dot{w}_i + R_u \sum_i [X_i] \frac{dT}{dt} \quad (178)$$

Sistema: (174), (178)

$$+ \left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} [X_i] \\ h \end{array} \right. \rightarrow \begin{array}{l} \dot{w}_i \\ eq.(165) \end{array}$$

6.4 Reator Perfeitamente Misturado

Well-stirred reactor



Steady-state,
steady-flow,
perfectly mixed

6.4 Reator Perfeitamente Misturado

- Para Espécie i:

$$\frac{dm_{i,VC}}{dt} = \underbrace{\dot{m}_i^m V}_{\text{Geração/Destrução}} + \dot{m}_{i,in} - \dot{m}_{i,out} \quad (179)$$

- Continuidade:

$$\frac{dm_{VC}}{dt} = \dot{m}_{in} - \dot{m}_{out} \quad (180)$$

6.4 Reator Perfeitamente Misturado

Geração/Destruição:

$$\dot{m}_i''' = \dot{w}_i W_i \quad (181)$$

Ignorando fluxo difusivo, o fluxo $\dot{m}_i$ é:

$$\dot{m}_i = \dot{m} Y_i \quad (182)$$

Subst. (182), (181) em (179) para SS:

$$\dot{w}_i W_i V + \dot{m}(Y_{i,in} - Y_{i,out}) = 0 \quad (183)$$

$Y_{i,out}$ é a própria fração mássica no reator, (homogêneo) então:

$$\dot{w}_i = f([X_i]_{out}, T) \quad (184)$$

6.4 Reator Perfeitamente Misturado

Balanço de energia: SS

$$\dot{Q} = \dot{m}(h_{out} - h_{in}) \quad (185)$$

$$\dot{Q} = \dot{m} \left(\sum_i Y_{i,out} h_i(T_{out}) - \sum_i Y_{i,in} h_i(T_{in}) \right) \quad (186)$$

tempo de residência:

$$t_R = \rho V / \dot{m} \quad (187)$$

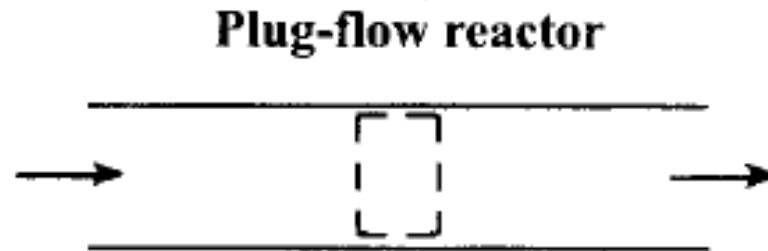
e

$$\rho = \frac{PW_{mist}}{R_u T} \quad (188)$$

$$\text{Sistema: } \begin{cases} \text{N eq's (183), (184), (185), (188)} \\ \text{Incógnitas: } N Y_i's, T, P \\ \text{Dados: } t_R, V \text{ ou } \dot{m}, Y_{i,in} \end{cases}$$

- Não tem dependência temporal (SS)
- Equações algébricas (não ode)
(usar Newton generalizado)

6.5 Reator de Escoamento Pistonado



$$T = T(x)$$

$$[X_i] = [X_i](x)$$

$$P = P(x)$$

$$\mathbf{V} = v_x(x)$$

Steady-state,
steady-flow,
no axial mixing

6.5 Reator de Escoamento Pistonado

Hipóteses:

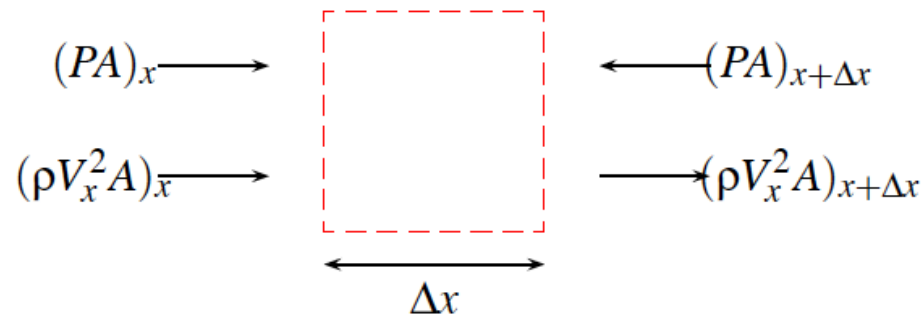
- 1) Regime permanente
- 2) Não há mistura axial (nem molecular nem turbulenta)
- 3) Propriedades uniformes na direção perpendicular ao escoamento,
1D
- 4) Escoamento sem atrito
- 5) Gás ideal

6.5 Reator de Escoamento Pistonado

- Continuidade:

$$\frac{d}{dx}(\rho V_x A) = 0 \quad (189)$$

- Momentum:



$$\frac{dp}{dx} + \rho V_x \frac{dV_x}{dx} = 0 \quad (190)$$

6.5 Reator de Escoamento Pistonado

- Energia:

$$\frac{d}{dx}(h + V_x^2/2) + \frac{\dot{Q}'' P_{\text{perimetro}}}{\dot{m}} = 0 \quad (191)$$

- Espécie:

$$\frac{dY_i}{dx} - \frac{\dot{w}_i W_i}{\rho V_x} = 0 \quad (192)$$

ainda

$$h = h(T, Y_i)$$

$$\frac{dh}{dx} = c_p \frac{dT}{dx} + \sum_{i=1}^N h_i \frac{dY_i}{dx}$$

e

$$P = \frac{\rho R_u T}{W_{\text{mist}}}$$

6.5 Reator de Escoamento Pistonado

após "algum" algebrismo:

$$\frac{d\rho}{dx} = \frac{\left(1 - \frac{R_u}{c_p MW_{mist}}\right) \rho^2 V_x^2 \left(\frac{1}{A} \frac{dA}{dx}\right) + \frac{\rho R_u}{V_x c_p MW_{mist}} \sum_{i=1}^N MW_i \dot{\omega}_i \left(h_i - \frac{MW_{mist}}{MW_i} c_p T\right)}{P \left(1 + \frac{V_x^2}{c_p T}\right) - \rho V_x^2} \quad (193)$$

$$\frac{dT}{dx} = \frac{V_x^2}{\rho c_p} \frac{d\rho}{dx} + \frac{V_x^2}{c_p} \left(\frac{1}{A} \frac{dA}{dx}\right) - \frac{1}{V_x \rho c_p} \sum_{i=1}^N h_i \dot{\omega}_i MW_i \quad (194)$$

$$\frac{dY_i}{dx} = \frac{\dot{\omega}_i MW_i}{\rho V_x} \quad (195)$$

$$\frac{dt_R}{dx} = \frac{1}{V_x} \quad (196)$$

$$\text{Condições iniciais: } \begin{cases} T(0) = T_0 \\ \rho(0) = \rho_0 \\ Y_i(0) = Y_{i,0} \\ t_R(0) = 0 \end{cases} \quad i = 1, \dots, N$$

Exemplo de Analise de Sensibilidade

Clicking on the methane species in this diagram creates two plots, as shown in [Figure 2-33](#). The first plot describes the Rates of Production of all reactions that influence the composition of methane at this solution point. The second plot shows the Sensitivity of the selected species, in relation to the rates of the reactions within the mechanism.

Figure 2-33 Flame Speed—The Rate of Production and Sensitivity charts of methane.

