

PQI-5820 – Fundamentos de Processos em Engenharia Química I

São Paulo, SP, maio/2021

BALANÇO DE ENERGIA

Reinaldo Giudici



**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

Glossário

- **Sistema:** parte restrita do universo, arbitrariamente especificada, sob consideração ou estudo.
- **Vizinhanças:** o resto do universo (todo o universo menos o sistema)
- **Fronteira:** limite que separa o sistema das vizinhanças
- **Sistema fechado** (sem escoamento): sem passagem de massa através da fronteira.
- **Sistema aberto** (com escoamento): existe passagem de matéria através das fronteiras (há entrada e/ou saída de massa)
- **Propriedade extensiva:** propriedade aditiva, proporcional ao tamanho do sistema, seu valor é a soma dos valores dos sub-sistemas (partes). Ex.: massa, volume, número de mols, etc.
- **Propriedade intensiva:** seu valor independe da quantidade de matéria ou do tamanho do sistema, não muda se o sistema for sub-dividido. Ex.: temperatura, pressão, densidade, concentração, etc.
- **Estado (variáveis de estado):** conjunto de variáveis (propriedades) que caracteriza um sistema.
- **Regime permanente (estado estacionário):** em cada ponto do sistema, as propriedades não variam com o tempo.
- **Regime transiente (estado não-estacionário):** as propriedades (pelo menos uma) variam com o tempo.
- **Balanço:** equação de conservação

Nomenclatura

Grandeza específica
(por unid. de massa)

⇒ “chapéu”

acento circunflexo (^)

$V = \text{volume} [\text{m}^3]$

$\hat{V} = \text{volume específico} [\text{m}^3/\text{kg}] (= 1/\rho)$

Grandeza específica
molar (por mol)

⇒ acento til (~)

$V = \text{volume} [\text{m}^3]$

$\tilde{V} = \text{volume específico molar} [\text{m}^3/\text{mol}]$

Fluxo da grandeza
(por tempo, vazão)

⇒ ponto sobre o
símbolo

$V = \text{volume} [\text{m}^3]$

$\dot{V} = \text{vazão volumétrica} [\text{m}^3/\text{s}] (= q)$

$m = \text{massa} [\text{kg}]$

$\dot{m} = \text{vazão mássica} [\text{kg/s}]$

Formas de energia (associadas à massa)

Energia Cinética: associada ao movimento translacional macroscópico de um corpo ou sistema (obs.: existe também energia cinética rotacional, associada a movimento de rotação do corpo)

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad [\text{J}]$$

$$\hat{E}_c = \frac{1}{2}v^2 \quad [\text{J/kg}]$$

$$\dot{E}_c = \frac{1}{2}\dot{m}v^2 \quad [\text{J/s}]$$

Formas de energia (associadas à massa)

Energia Potencial: associada à posição relativa de um corpo ou sistema em um campo gravitacional (obs.: existem também outras formas de energia potencial, associadas a outros tipos de forças de campo – p.ex., eletromagnético – e associada à compressão elástica de uma mola).

$$E_p = mgz \quad [\text{J}]$$

$$\hat{E}_p = gz \quad [\text{J/kg}]$$

$$\dot{E}_p = \dot{m}gz \quad [\text{J/s}]$$

Formas de energia (associadas à massa)

Energia Interna: outras formas, “microscópicas”. Ex:

- *movimento translacional das moléculas,*
- *movimento rotacional e vibracional das moléculas,*
- *interações eletromagnéticas entre moléculas, e*
- *interações entre os constituintes atômicos (ligações químicas) e subatômicos das moléculas.*

Energia interna = “cinética” e “potencial” microscópicas

Relacionada com temperatura (energia cinética microscópica), P e ρ (energia potencial microscópica)

$$U \quad [\text{J}]$$

$$\hat{U} \quad [\text{J/kg}]$$

$$\dot{U} \quad [\text{J/s}]$$

Energia Interna

Para um fluido puro:

$$\hat{U} = \hat{U}(T, \hat{V})$$

$$d\hat{U} = \underbrace{\left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial T}\right)_{\hat{V}}}_{c_v} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial \hat{V}}\right)_T}_{\text{em geral, muito pequeno}} d\hat{V} \cong c_v dT$$

$$\hat{U}_2 - \hat{U}_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT \xrightarrow{\text{se } c_v \text{ const}} \hat{U}_2 - \hat{U}_1 = c_v (T_2 - T_1)$$

Formas de energia **em trânsito**

Energia trocada entre sistema e vizinhanças sem envolver passagem de massa através dos fronteiras do sistema:

– **Calor**

– **Trabalho**

Para sistema aberto (com entrada e/ou saída de massa), há uma troca de energia adicional por causa da energia “contida” na massa que entra e/ou sai (cinética, potencial, interna)

IMPORTANTE

Calor e trabalho são formas de energia “em trânsito”, isto é, energia “passando” através da fronteira sem passagem de massa.

Não existe calor ou trabalho “possuído” pelo sistema ou “contido” em um sistema.

Calor e Trabalho

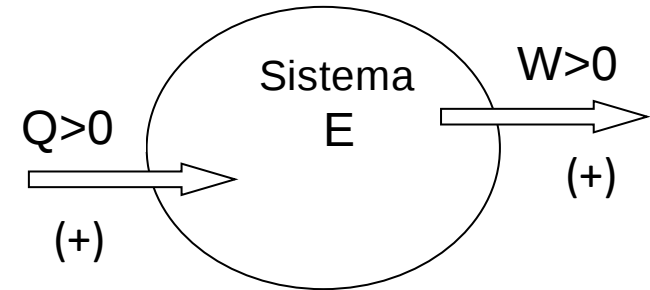
- DEFINIÇÃO: Calor (Q): energia que flui através da fronteira do sistema como resultado da diferença de temperatura entre o sistema e suas vizinhanças (sempre no sentido da temperatura mais alta para a temperatura mais baixa).
- DEFINIÇÃO: Trabalho (W): energia que flui entre o sistema e as vizinhanças como resposta a outra força motriz que não a diferença de temperatura (p.ex. força, torque, voltagem, etc.).

Convenção de sinais

- convenção da máquina térmica:*

Q é positivo quando é transferido das vizinhanças para o sistema ($Q_{\text{entra}} > 0$)

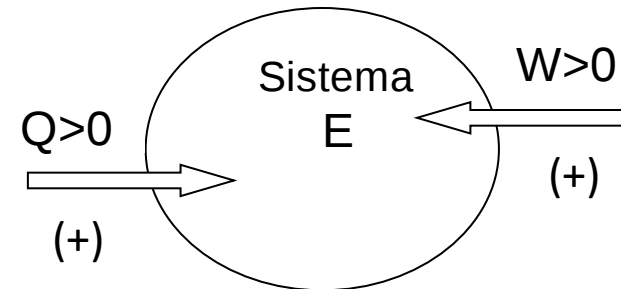
W é positivo quando é feito pelo sistema sobre as vizinhanças ($W_{\text{sai}} > 0$)



- convenção físico-química ou contábil*

Q é positivo quando é transferido das vizinhanças para o sistema ($Q_{\text{entra}} > 0$)

W é positivo quando é feito pelas vizinhanças sobre o sistema ($W_{\text{entra}} > 0$)



Calor

- Calor (Q): energia que atravessa a fronteira devido a ΔT (no sentido da $T_{\text{alta}} \rightarrow T_{\text{baixa}}$)

Fluxo de calor (J/s):

$$\dot{Q} = U_{TC} A (T_{viz} - T)$$

A = área de troca de calor (área da fronteira através da qual o calor está sendo transferido) [m²].

U_{TC} = coeficiente de transferência de calor (parâmetro empírico que expressa a facilidade com que o calor passa através da fronteira) [J/(m².s.K)]

T_{viz} = temperatura nas vizinhanças

T = temperatura do sistema

Trabalho

- Trabalho (W): energia que atravessa a fronteira devido a força motriz que não ΔT

$$W = \int_{z_1}^{z_2} \underbrace{F}_{P \cdot A} . dz = \int_{z_1}^{z_2} P \cdot \underbrace{A \cdot dz}_{dV} = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$$

F = força [N = kg.m/s²].

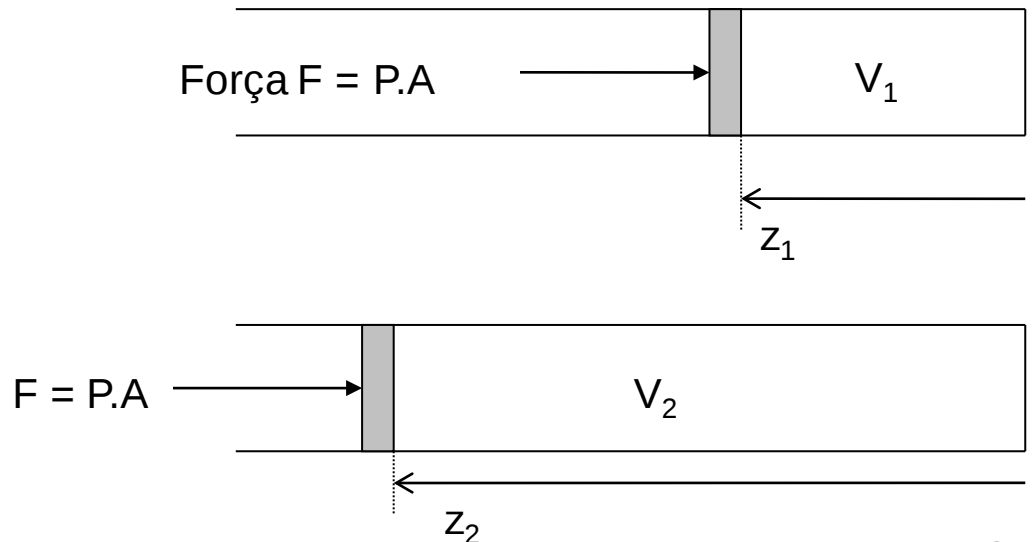
z = distância [m]

P = pressão [N/m²]

A = área [m²]

V = volume [m³]

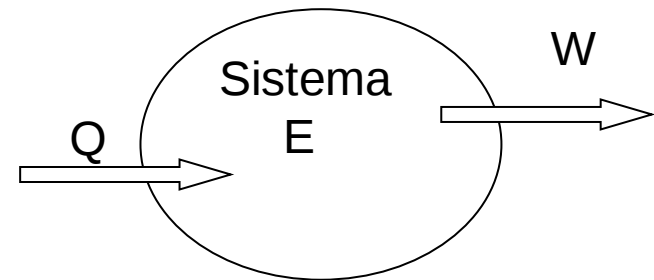
W = trabalho [J = N.m]



Balanco Macroscópico de Energia em sistema fechado

(1ª. Lei da termodinâmica)

$$\Delta E = \Delta(U + E_p + E_c) = Q - W$$



Q = calor que entra no sistema

W = trabalho realizado pelo sistema sobre as vizinhanças

E = energia = $E_p + E_c + U$

E_p = energia potencial macroscópica do sistema

E_c = energia cinética macroscópica do sistema

U = energia interna do sistema

Δ = variação entre dois estados do sistema (estado final – estado inicial).

Dedução do B.M. para sistema aberto a partir do B.M. para sistema fechado

no instante t

$$m_{sist}(t) = m_{VC}(t) + dm_e$$

no instante $t + dt$

$$m_{sist}(t + dt) = m_{VC}(t + dt) + dm_s$$

Balanço de massa p/ sist. fechado

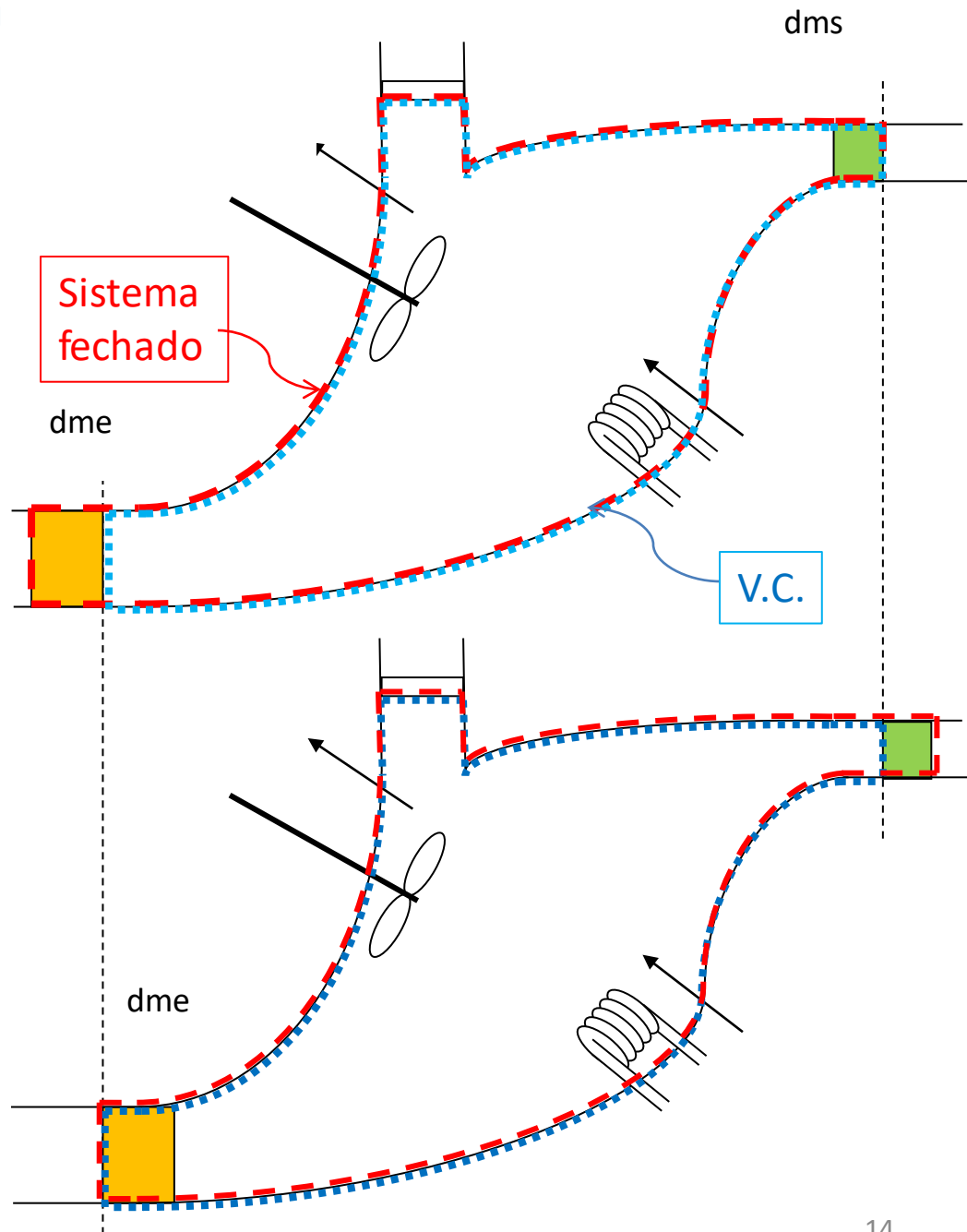
$$\underbrace{m_{sist}(t + dt)}_{m_{VC}(t+dt)+dm_s} = \underbrace{m_{sist}(t)}_{m_{VC}(t)+dm_e}$$

$$m_{VC}(t + dt) - m_{VC}(t) = dm_e - dm_s$$

dividindo por dt

Balanço de massa p/ V.C.

$$\frac{dm_{VC}}{dt} = \dot{m}_e - \dot{m}_s$$



Dedução do B.E. para sistema aberto a partir do B.E. para sistema fechado

no instante t

$$E_{sist}(t) = E_{VC}(t) + \hat{E}_e dm_e$$

no instante $t + dt$

$$E_{sist}(t + dt) = E_{VC}(t + dt) + \hat{E}_s dm_s$$

Balanco de energia p/sist.fechado

$$\Delta E_{sist} = Q - W$$

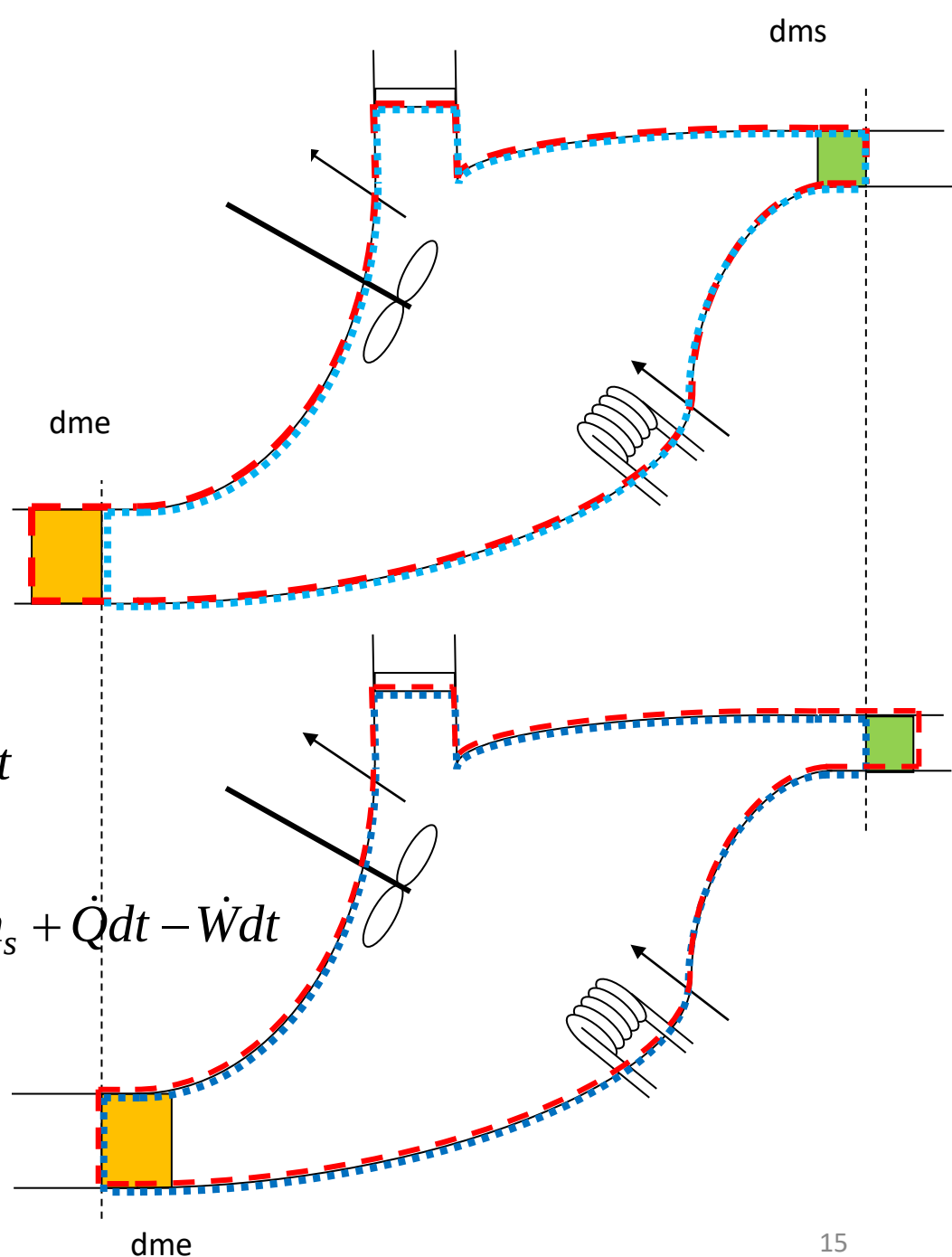
$$\underbrace{E_{sist}(t + dt)}_{E_{VC}(t+dt) + \hat{E}_s dm_s} - \underbrace{E_{sist}(t)}_{E_{VC}(t) + \hat{E}_e dm_e} = \dot{Q}dt - \dot{W}dt$$

$$E_{VC}(t + dt) - E_{VC}(t) = \hat{E}_e dm_e - \hat{E}_s dm_s + \dot{Q}dt - \dot{W}dt$$

dividindo por dt

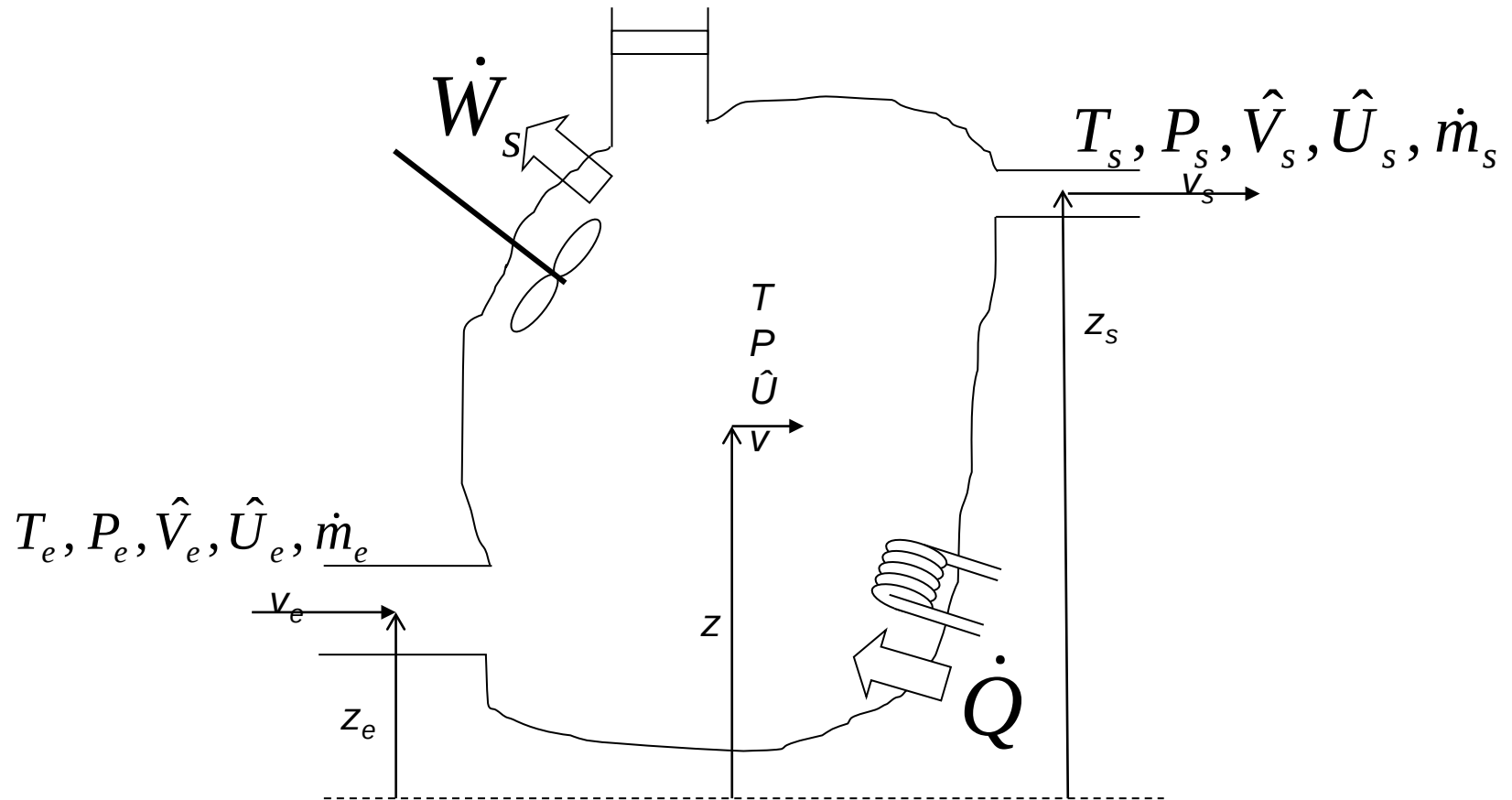
Balanco de energia para V.C.

$$\frac{dE_{VC}}{dt} = \hat{E}_e \dot{m}_e - \hat{E}_s \dot{m}_s + \dot{Q} - \dot{W}$$



Balanço Macroscópico de Energia

(12) em sistema aberto



$$\frac{d(U + E_p + E_c)}{dt} = +\dot{m}_e(\hat{U}_e + \hat{E}_{pe} + \hat{E}_{ce}) - \dot{m}_s(\hat{U}_s + \hat{E}_{ps} + \hat{E}_{cs}) + \dot{Q} - \dot{W}$$

$$\frac{d(U + E_p + E_c)}{dt} = +\dot{m}_e(\hat{U}_e + \hat{E}_{pe} + \hat{E}_{ce}) - \dot{m}_s(\hat{U}_s + \hat{E}_{ps} + \hat{E}_{cs}) + \dot{Q} - \dot{W}$$

$$\dot{W} = \underbrace{\dot{W}_S}_{\text{sem massa atravessando a fronteira}} + \underbrace{\dot{W}_f}_{\text{com massa atravessando a fronteira}}$$

$$\dot{W}_f = \underbrace{-P_e \dot{V}_e}_{\text{feito pelas vizinhanças } (<0)} + \underbrace{P_s \dot{V}_s}_{\text{feito pelo sistema } (>0)} = -P_e \hat{V}_e \dot{m}_e + P_s \hat{V}_s \dot{m}_s$$

$$\begin{aligned} \frac{d(U + E_p + E_c)}{dt} &= +\dot{m}_e(\hat{U}_e + \hat{E}_{pe} + \hat{E}_{ce}) - \dot{m}_s(\hat{U}_s + \hat{E}_{ps} + \hat{E}_{cs}) + \dot{Q} - (\dot{W}_S - P_e \hat{V}_e \dot{m}_e + P_s \hat{V}_s \dot{m}_s) \\ &= +\dot{m}_e(\underbrace{\hat{U}_e + P_e \hat{V}_e}_{\hat{H}_e} + \hat{E}_{pe} + \hat{E}_{ce}) - \dot{m}_s(\underbrace{\hat{U}_s + P_s \hat{V}_s}_{\hat{H}_s} + \hat{E}_{ps} + \hat{E}_{cs}) + \dot{Q} - \dot{W}_S \end{aligned}$$

$$\frac{d(U + E_p + E_c)}{dt} = +\dot{m}_e(\hat{H}_e + \hat{E}_{pe} + \hat{E}_{ce}) - \dot{m}_s(\hat{H}_s + \hat{E}_{ps} + \hat{E}_{cs}) + \dot{Q} - \dot{W}_S$$

Balanço de energia (macroscópico)

$$\frac{d(U + E_p + E_c)}{dt} = +\dot{m}_e (\hat{H}_e + \hat{E}_{pe} + \hat{E}_{ce}) - \dot{m}_s (\hat{H}_s + \hat{E}_{ps} + \hat{E}_{cs}) + \dot{Q} - \dot{W}_s$$

Para várias entradas e várias saídas

$$\frac{d(U + E_p + E_c)}{dt} = + \sum_{\text{todas as entradas}} \dot{m}_e (\hat{H}_e + \hat{E}_{pe} + \hat{E}_{ce}) - \sum_{\text{todas as saídas}} \dot{m}_s (\hat{H}_s + \hat{E}_{ps} + \hat{E}_{cs}) + \dot{Q} - \dot{W}_s$$

Simplificações usualmente aplicadas

- Termos de energia mecânica usualmente desprezíveis em comparação com os termos de energia “térmica”
- Taxa de trabalho usualmente desprezível à taxa de calor

$$E_p + E_c \ll U, H$$

$$\hat{E}_p + \hat{E}_c \ll \hat{U}, \hat{H}$$

$$\dot{W}_s \ll \dot{Q}$$

$$\hat{C}_v = \left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial T} \right)_{\hat{V}} \quad \hat{C}_p = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right)_P \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{kg.K}} \right]$$

Energia interna específica

$$\hat{U} = \hat{U}(T, \hat{V})$$

$$d\hat{U} = \underbrace{\left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial T} \right)_{\hat{V}}}_{\hat{C}_v} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial \hat{V}} \right)_T}_{\text{em geral, muito pequeno}} d\hat{V}$$

$$d\hat{U} \cong \hat{C}_v dT$$

$$\Delta \hat{U} = \hat{U}_2 - \hat{U}_1 = \int_{T_1}^{T_2} \hat{C}_v dT$$

Gás ideal: exata

Sólido ou líquido: boa aprox.

Gás não ideal: válida só se $\hat{V} \wedge \text{const.}$

$$\tilde{C}_v = \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T} \right)_{\hat{V}} \quad \tilde{C}_p = \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T} \right)_P \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \right]$$

Entalpia específica

$$\hat{H} = \hat{U} + P\hat{V}$$

$$\hat{H} = \hat{H}(T, P)$$

$$d\hat{H} = \underbrace{\left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right)_P}_{\hat{C}_p} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial P} \right)_T}_{\substack{\text{p/ gás ideal} = 0 \\ \text{p/ sól. ou líq.} \approx \hat{V}}} dP$$

$$\Delta \hat{H} = \hat{H}_2 - \hat{H}_1 = \int_{T_1}^{T_2} \hat{C}_p dT$$

Gás ideal: exata

Gás não ideal: válida só se $P = \text{const}$

$$\Delta \hat{H} = \hat{H}_2 - \hat{H}_1 = \int_{T_1}^{T_2} \hat{C}_p dT + \hat{V} \Delta P$$

Sólido ou líquido: exata (mas 2ª. parcela só é importante se ΔT muito pequeno ou ΔP muito grande)

Para gás ideal

$$PV = nRT$$

$$\tilde{V} = \frac{V}{n} \quad \hat{V} = \frac{V}{m}$$

$$P\tilde{V} = RT$$

$$\tilde{H} = \tilde{U} + \underbrace{P\tilde{V}}_{RT} = \tilde{U} + RT$$

$$\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T} = \frac{\partial \tilde{U}}{\partial T} + R$$

$$\tilde{C}_p = \tilde{C}_v + R$$

	gás monoatômico	gás diatômico
C_p / R	5/2	7/2
C_v / R	3/2	5/2

Para líquidos e sólidos

$$\tilde{C}_p \approx \tilde{C}_v$$

$$\tilde{H} \approx \tilde{U}$$

Entalpia de misturas

$$\hat{H}_{mix} = \sum_{i=1}^N x_i \hat{H}_i + \Delta \hat{H}_{mix}$$

$$\tilde{H}_{mix} = \sum_{i=1}^n \tilde{x}_i \tilde{H}_i + \Delta \tilde{H}_{mix}$$

Propriedade molar parcial

$$\underline{\tilde{Z}}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j (j \neq i)}$$

“contribuição” do
componente i na
propriedade Z da mistura

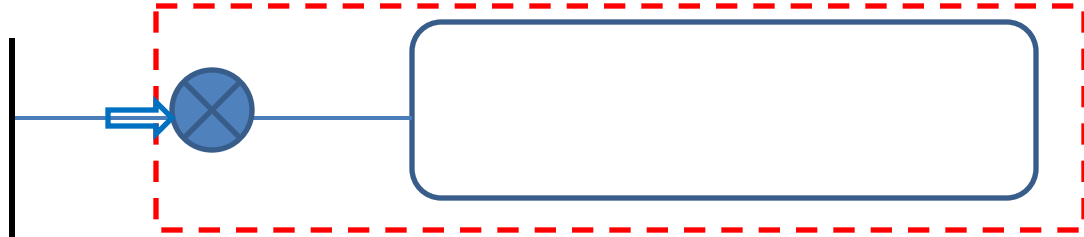
Entalpia de misturas
usando entalpias
molares parciais

$$\underline{\tilde{H}}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j (j \neq i)}$$

$$\tilde{H}_{mix} = \sum_{i=1}^n \tilde{x}_i \underline{\tilde{H}}_i$$

Problema envolvendo gás ideal (exemplo)

Reservatório
muito grande com
ar comprimido
 $P_o = 100 \text{ atm}$
 $T_o = 37,8^\circ\text{C} = 310,8 \text{ K}$



Cilindro com ar $V = 50 \text{ ft}^3$

$P_o = 1 \text{ atm} \longrightarrow P_f = 5 \text{ atm}$

$T_o = 10^\circ\text{C} = 283 \text{ K} \longrightarrow T_f = ?$

V.C. – cilindro

$$\frac{dn}{dt} = \dot{n}_e - \dot{n}_s$$

$$\frac{d(U + E_c + E_p)}{dt} = \dot{n}_e(\tilde{H}_e + \tilde{E}_e + \tilde{E}_p) - \dot{n}_s(\tilde{H}_s + \tilde{E}_s + \tilde{E}_s) + \dot{Q} - \dot{W}_s$$

Problema envolvendo gás ideal (exemplo)

Reservatório
 muito grande com
 ar comprimido
 $P_o = 100 \text{ atm}$
 $T_o = 37,8^\circ\text{C} = 310,8 \text{ K}$

V.C. – cilindro

propriedades
 ~ constantes
 no reservatório

$$\frac{dn}{dt} = \dot{n}_e - \dot{n}_s$$

$$\frac{d(U + E_c + E_p)}{dt} = \dot{n}_e (\tilde{H}_e + \tilde{E}_e + \tilde{E}_p) - \dot{n}_s (\tilde{H}_s + \tilde{E}_s + \tilde{E}_s) + \dot{Q} - \dot{W}_s$$

$$E_p + E_c \ll U, H$$

$$\hat{E}_p + \hat{E}_c \ll \hat{U}, \hat{H}$$



Cilindro com ar $V = 50 \text{ ft}^3$

$P_o = 1 \text{ atm} \rightarrow P_f = 5 \text{ atm}$

$T_o = 10^\circ\text{C} = 283 \text{ K} \rightarrow T_f = ?$

Não tem eixo girando
 nem parede se
 movimentando

$$\dot{W}_s = 0$$

Processo de pressurização (enchimento) é muito rápido,
 não dá tempo de haver trocas de calor significativas

$$\dot{Q} \approx 0$$

Problema envolvendo gás ideal (exemplo)

Reservatório
muito grande com
ar comprimido

$P_e = 100 \text{ atm}$

$T_e = 37,8^\circ\text{C} = 310,8 \text{ K}$



Cilindro com ar $V = 50 \text{ ft}^3$

$P_o = 1 \text{ atm} \rightarrow P_f = 5 \text{ atm}$

$T_o = 10^\circ\text{C} = 283 \text{ K} \rightarrow T_f = ?$

V.C. – cilindro

$$\frac{dn}{dt} = \dot{n}_e$$

$$\frac{dU}{dt} = \dot{n}_e \tilde{H}_e$$

$$\tilde{H}_e = \tilde{c}_p T_e$$

$$U = n\tilde{U} = n\tilde{c}_v T$$

$$\frac{dU}{dt} = \tilde{c}_v \frac{d(nT)}{dt} = \tilde{c}_v n \frac{dT}{dt} + \tilde{c}_v T \frac{dn}{dt} = \underbrace{\dot{n}_e}_{\frac{dn}{dt}} \underbrace{\tilde{H}_e}_{c_p T_e} = c_p T_e \frac{dn}{dt}$$

$$n dT + T dn = \underbrace{(\tilde{c}_p / \tilde{c}_v)}_k T_e dn$$

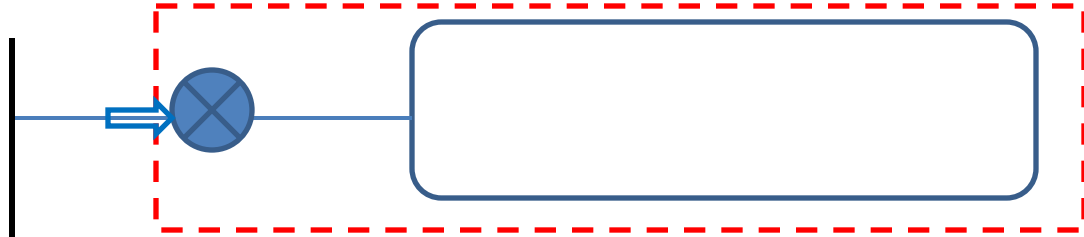
$$n dT = (kT_e - T) dn$$

$$\frac{dT}{(kT_e - T)} = \frac{dn}{n}$$

$$\ln\left(\frac{T - kT_e}{T_o - kT_e}\right) = -\ln\left(\frac{n}{n_o}\right) = -\ln\left(\frac{PV}{RT} \frac{RT_o}{P_o V_o}\right) = -\ln\left(\frac{PT_o}{P_o T}\right)$$

Problema envolvendo gás ideal (exemplo)

Reservatório
muito grande com
ar comprimido
 $P_o = 100 \text{ atm}$
 $T_o = 37,8^\circ\text{C} = 310,8 \text{ K}$



Cilindro com ar $V = 50 \text{ ft}^3$

$P_o = 1 \text{ atm} \longrightarrow P_f = 5 \text{ atm}$

$T_o = 10^\circ\text{C} = 283 \text{ K} \longrightarrow T_f = ?$

V.C. – cilindro

$$\frac{dn}{dt} = \dot{n}_e$$

$$\frac{dU}{dt} = \dot{n}_e \tilde{H}_e$$

$$\tilde{H}_e = \tilde{c}_p T_e$$

$$U = n\tilde{U} = n\tilde{c}_v T$$

$$\frac{dT}{(kT_e - T)} = \frac{dn}{n}$$

$$\int_{T_o}^T \frac{dT}{(kT_e - T)} = \int_{n_o}^n \frac{dn}{n}$$

$$\ln\left(\frac{T - kT_e}{T_o - kT_e}\right) = -\ln\left(\frac{n}{n_o}\right) = -\ln\left(\frac{\cancel{PV} \cancel{RT_o}}{\cancel{RT} \cancel{P_o V_o}}\right) = -\ln\left(\frac{PT_o}{P_o T}\right)$$

$$\frac{T - kT_e}{T_o - kT_e} = \frac{P_o T}{P T_o}$$

$$T = \frac{kT_e}{1 - (T_o - kT_e) \frac{P_o}{P T_o}}$$

Problema envolvendo gás ideal (exemplo)

Reservatório
muito grande com
ar comprimido
 $P_e = 100 \text{ atm}$
 $T_e = 37,8^\circ\text{C} = 310,8 \text{ K}$



Cilindro com ar $V = 50 \text{ ft}^3$

$P_o = 1 \text{ atm} \longrightarrow P = 5 \text{ atm}$

$T_o = 10^\circ\text{C} = 283 \text{ K} \longrightarrow T = ?$

V.C. – cilindro

$$\frac{dn}{dt} = \dot{n}_e$$

$$\frac{dU}{dt} = \dot{n}_e \tilde{H}_e$$

$$\tilde{H}_e = \tilde{c}_p T_e$$

$$U = n\tilde{U} = n\tilde{c}_v T$$

$$\frac{dT}{(kT_e - T)} = \frac{dn}{n}$$

$$\ln\left(\frac{T - kT_e}{T_o - kT_e}\right) = -\ln\left(\frac{n}{n_o}\right) = -\ln\left(\frac{PV}{RT} \frac{RT_o}{P_o V_o}\right) = -\ln\left(\frac{PT_o}{P_o T}\right)$$

$$\frac{T - kT_e}{T_o - kT_e} = \frac{P_o T}{PT_o}$$

$$T = \frac{kT_e}{1 - (T_o - kT_e) \frac{P_o}{PT_o}}$$

**“All sorts of more complicated variations of ... (this) example ... can and have been thought up by sadistic professors to torture their puzzling students”
(O. Levenspiel, Understanding Engineering Thermo, Prentice –Hall, 1996)**

Variações possíveis (problemas envolvendo gases)

- $\text{entra} = 0, \text{ sai} = 0$ (sistema fechado)
 - $\text{entra} \neq 0, \text{ sai} = 0$ (só entra, não sai, enchimento)
 - $\text{entra} = 0, \text{ sai} \neq 0$ (não entra, só sai, esvaziamento)
 - $\text{entra} \neq 0, \text{ sai} \neq 0$ (sistema com entrada e saída)
 - com trabalho ou sem trabalho
 - com troca de calor ou sem troca de calor (adiabático)
 - P constante ou P variável
 - T constante ou T variável
 - V constante ou V variável
 - n constant ou n variável
- etc.**

Reator Tipo Tanque Agitado

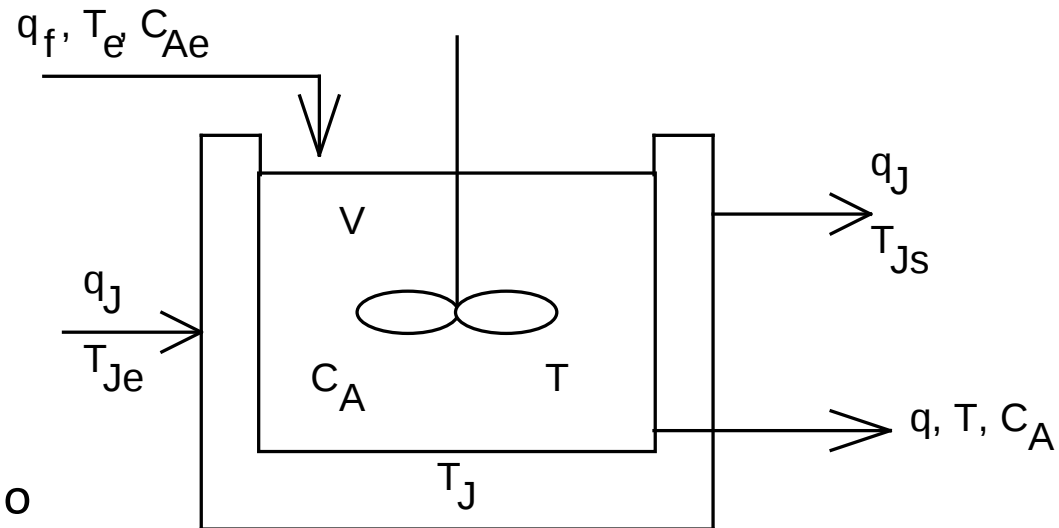
(CSTR, batelada, semibatelada)

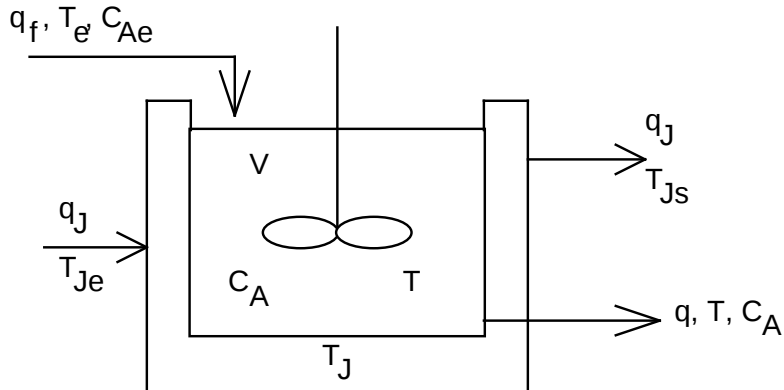
Hipótese:

- Conteúdo do reator perfeitamente misturado (Mistura perfeita)

Consequências:

- Variáveis específicas na corrente de saída = dentro do reator
- Não há variações espaciais das variáveis.
- Balanço macroscópico (“variáveis concentradas”)





Reator tipo tanque (CSTR, batelada, semibatelada)

$$\frac{d}{dt} \left[\begin{array}{c} \text{massa total dentro} \\ \text{do reator (kg)} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{vazao massica} \\ \text{de entrada (kg / s)} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{vazao massica} \\ \text{de saida (kg / s)} \end{array} \right]$$

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_e - \dot{m}_s$$



$$\frac{d(\rho V)}{dt} = \rho_e q_e - \rho q$$

se ρ constante

$$\frac{dV}{dt} = q_e - q$$

- ρ densidade do material dentro do reator (kg/m³)
- ρ_e densidade da corrente de alimentação (kg/m³)
- V volume total de material no reator (m³)
- q_e vazão volumétrica da corrente de alimentação (m³/s)
- q vazão volumétrica da corrente de saída (m³/s)

Balço de massa do componente i (balço molar de i)

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(C_i V)}{dt} = C_{i,e} q_e - C_i q + r_i V$$

n_i número de mols do componente i dentro do reator
 C_i concentração molar de i (kmol/m³) dentro do reator
 $C_{i,o}$ concentração molar de i (kmol/m³) na corrente de alimentação
 r_i velocidade de produção de i (kmol/m³/s)

$$r_i = \sum_{j=1}^m \nu_{i,j} R_j$$

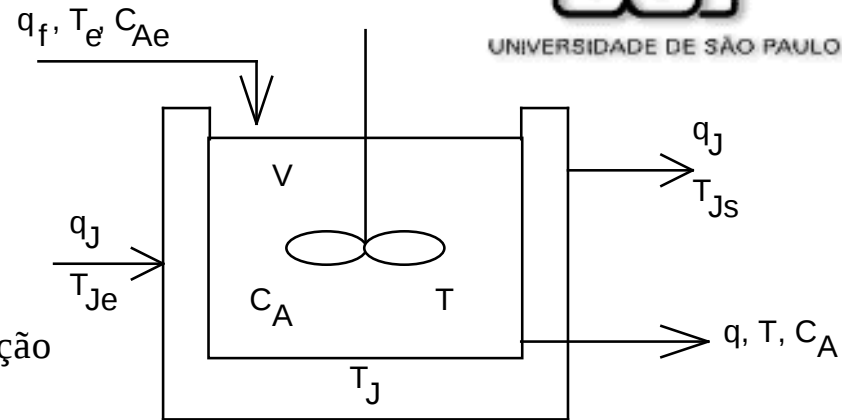
R_j velocidade da reação j (lmol/m³/s)
 $\nu_{i,j}$ coeficiente estequiométrico do componente i na reação j
 por convenção $\nu_{i,j} < 0$ para reagentes da reação j
 $\nu_{i,j} > 0$ para produtos da reação j
 $\nu_{i,j} = 0$ para inertes (não participante da reação j)
 m número de reações ocorrendo no reator

“modelo cinético” ou equação de velocidade de reação

$$R_j = f(C_1, C_2, \dots, C_i, \dots, C_n, T) \quad \text{p.ex.} \quad R_j = k_o \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) C_A^n$$

outra forma de escrever o balanço:

$$V \frac{dC_i}{dt} = q_e (C_{i,e} - C_i) + r_i V$$



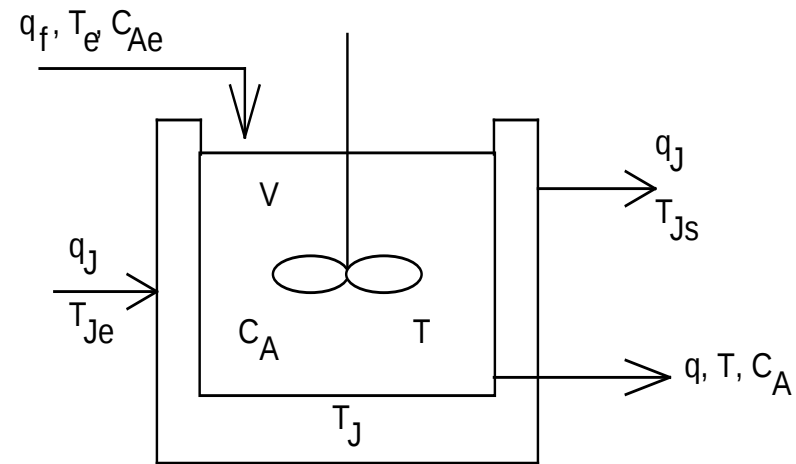
Reator tipo tanque:

CSTR;

batelada ($q_e = q_s = 0$);

semibatelada ($q_s = 0$)

Balanço de energia em um reator tipo tanque agitado (CSTR, batelada, semibatelada)



$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(VC_i)}{dt} = q_e C_{ie} - q C_i + V \sum_{j=1}^m \nu_{i,j} \mathcal{R}_j$$

$$\frac{d(U + \cancel{E_p} + \cancel{E_c})}{dt} = +\dot{m}_e (\hat{H}_e + \cancel{\hat{E}_{pe}} + \cancel{\hat{E}_{ce}}) - \dot{m}_s (\hat{H}_s + \cancel{\hat{E}_{ps}} + \cancel{\hat{E}_{cs}}) + \dot{Q} - \cancel{\dot{W}_s}$$

Hipóteses: $E_p, E_c \ll U, H$; $W_s \ll Q$; sistema líquido: $U \approx H, dU \approx dH, c_v \approx c_p, \rho = \text{constante}$

$$\frac{dH}{dt} = \dot{Q} + q_e \rho \hat{H}_e - q \rho \hat{H}$$

$$H = H(T, P, n_1, n_2, \dots, n_n)$$

$$\frac{dH}{dt} = \underbrace{\frac{\partial H}{\partial T}}_{\substack{mC_p \\ \rho VC_p}} \frac{dT}{dt} + \underbrace{\frac{\partial H}{\partial P}}_{\substack{\approx 0 \\ \text{liquido}}} \frac{dP}{dt} + \sum_{i=1}^n \underbrace{\frac{\partial H}{\partial n_i}}_{\tilde{H}_i} \frac{dn_i}{dt} = \rho VC_p \frac{dT}{dt} + \sum_{i=1}^n \tilde{H}_i \frac{dn_i}{dt}$$

Balanço de energia em um reator tipo tanque agitado (CSTR, batelada, semibatelada)

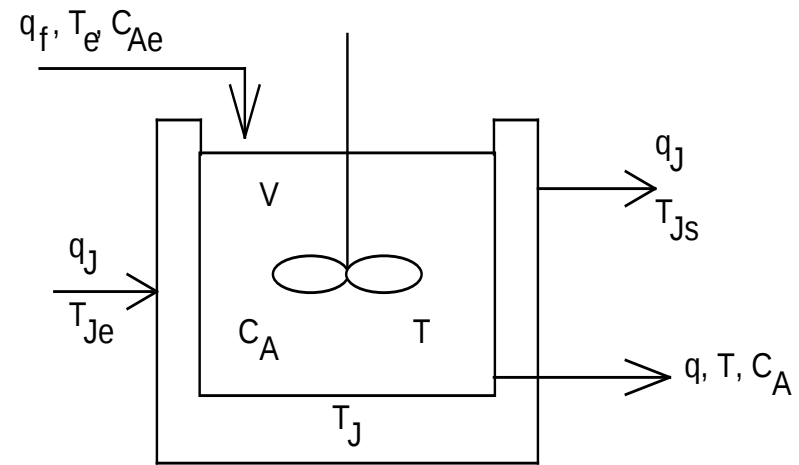
$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(VC_i)}{dt} = q_e C_{ie} - qC_i + V \sum_{j=1}^m \nu_{i,j} \mathcal{R}_j$$

$$\frac{dH}{dt} = \dot{Q} + q_e \rho \hat{H}_e - q \rho \hat{H}$$

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \rho V c_p \frac{dT}{dt} + \sum_{i=1}^n \tilde{H}_i \frac{dn_i}{dt} = \rho V c_p \frac{dT}{dt} + \sum_{i=1}^n \tilde{H}_i \left(q_e C_{ie} - qC_i + V \sum_{j=1}^m \nu_{i,j} R_j \right) = \\ &= \rho V c_p \frac{dT}{dt} + q_e \sum_{i=1}^n C_{ie} \tilde{H}_i - q \sum_{i=1}^n C_i \tilde{H}_i + V \sum_{j=1}^m R_j \underbrace{\sum_{i=1}^n \nu_{i,j} \tilde{H}_i}_{\Delta H_j} \end{aligned}$$

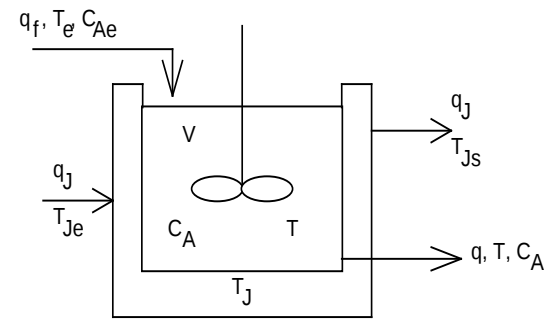
$$q_e \rho \hat{H}_e|_{T_e} = q_e \rho \hat{H}_e|_{T_{ref}} + q_e \rho c_p (T_e - T_{ref}) = q_e \sum_{i=1}^n C_{ie} \tilde{H}_{ie}|_{T_{ref}} + q_e \rho c_p (T_e - T_{ref})$$

$$q \rho \hat{H}|_T = q \rho \hat{H}|_{T_{ref}} + q \rho c_p (T - T_{ref}) = q \sum_{i=1}^n C_i \tilde{H}_i|_T + q \rho c_p (T - T_{ref})$$



Balanço de energia em um reator tipo tanque agitado (CSTR, batelada, semibatelada)

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(VC_i)}{dt} = q_e C_{ie} - q C_i + V \sum_{j=1}^m \nu_{i,j} \mathcal{R}_j$$



$$\underbrace{\rho V c_p \frac{dT}{dt} + q_e \sum_{i=1}^n C_{ie} \tilde{H}_i - q \sum_{i=1}^n C_i \tilde{H}_i + V \sum_{j=1}^m R_j (\Delta H_j)}_{dH/dt} = \dot{Q} + q_e \rho \hat{H}_e - q \rho \hat{H}$$

$$q_e \rho \underline{H}_e|_{T_e} = q_e \rho \underline{H}_e|_{T_{ref}} + q_e \rho c_p (T_e - T_{ref}) = q_e \sum_{i=1}^n C_{ie} \tilde{H}_{ie}|_{T_{ref}} + q_e \rho c_p (T_e - T_{ref})$$

$$q \rho \underline{H}|_T = q \rho \underline{H}|_{T_{ref}} + q \rho c_p (T - T_{ref}) = q \sum_{i=1}^n C_i \tilde{H}_i|_{T_{ref}} + q \rho c_p (T - T_{ref})$$

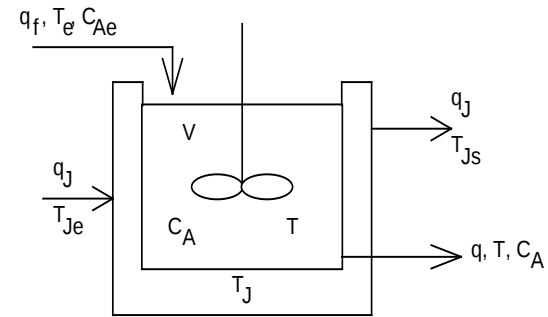
e adotando $T_{ref} = T$

$$q_e \rho \underline{H}_e|_{T_e} = q_e \sum_{i=1}^n C_{ie} \tilde{H}_{ie}|_T + q_e \rho c_p (T_e - T)$$

$$q \rho \underline{H}|_T = q \sum_{i=1}^n C_i \tilde{H}_i|_T$$

Balanço de energia em um reator tipo tanque agitado (CSTR, batelada, semibatelada)

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(VC_i)}{dt} = q_e C_{ie} - q C_i + V \sum_{j=1}^m \nu_{i,j} \mathcal{R}_j$$



$$\underbrace{\rho V c_p \frac{dT}{dt} + q_e \sum_{i=1}^n C_{ie} \tilde{H}_i - q \sum_{i=1}^n C_i \tilde{H}_i + V \sum_{j=1}^m R_j (\Delta H_j)}_{dH/dt} = \dot{Q} + q_e \rho \hat{H}_e - q \rho \hat{H}$$

$$q_e \rho \underline{H}_e|_{T_e} = q_e \rho \underline{H}_e|_{T_{ref}} + q_e \rho c_p (T_e - T_{ref}) = q_e \sum_{i=1}^n C_{ie} \tilde{H}_{ie}|_{T_{ref}} + q_e \rho c_p (T_e - T_{ref})$$

$$q \rho \underline{H}|_T = q \rho \underline{H}|_{T_{ref}} + q \rho c_p (T - T_{ref}) = q \sum_{i=1}^n C_i \tilde{H}_i|_{T_{ref}} + q \rho c_p (T - T_{ref})$$

e adotando $T_{ref} = T$

$$q_e \rho \underline{H}_e|_{T_e} = q_e \sum_{i=1}^n C_{ie} \tilde{H}_{ie}|_T + q_e \rho c_p (T_e - T)$$

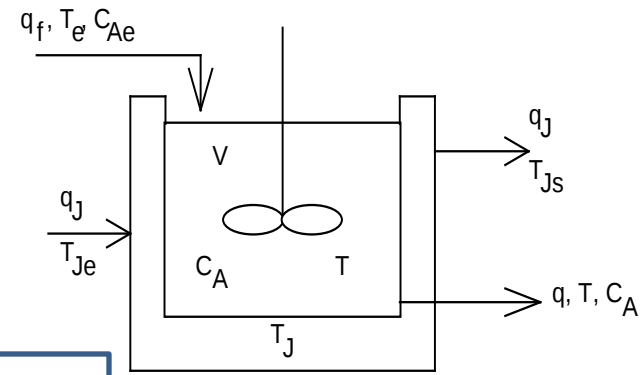
$$q \rho \underline{H}|_T = q \sum_{i=1}^n C_i \tilde{H}_i|_T$$

$$\rho V C_p \frac{dT}{dt} = q_e \sum_{i=1}^n C_{ie} \underbrace{(\tilde{H}_{ie}|_T - \tilde{H}_i|_T)}_{\substack{\text{efeitos de mistura} \\ \approx 0}} + \rho q_e c_p (T_e - T) + V \sum_{j=1}^m R_j (-\Delta H)_j + \dot{Q}$$

Balanço de energia em um reator tipo tanque agitado (CSTR, batelada, semibatelada)

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(VC_i)}{dt} = q_e C_{ie} - q C_i + V \sum_{j=1}^m \nu_{i,j} \mathcal{R}_j$$

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = \rho q_e c_p (T_e - T) + V \sum_{j=1}^m R_j (-\Delta H)_j + \dot{Q}$$



$$\dot{Q} = U_{TC} A (T_c - T) = h_{\text{int}} A (T_w - T) = h_c A_c (T_c - T_w)$$

$$\frac{1}{U_{TC} A} = \frac{1}{h_{\text{int}} A} + \frac{\Delta e}{k_w A_m} + \frac{1}{h_c A_c}$$

A = área de troca de calor

h_{int} = coef. de transf. de calor entre o conteúdo do reator e a parede que separa o reator da camisa

h_c = coef. de transf. de calor entre a parede da camisa e o fluido da camisa

A_c = área de troca de calor (= área da face externa da parede que separa o reator da camisa)

A_m = área média entre A e A_c

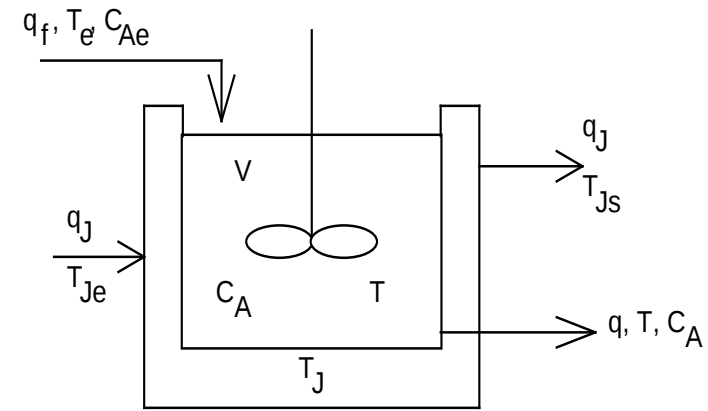
Δe = espessura da parede que separa o reator da camisa

k_w = condutividade térmica da parede

Balanços para reator tipo tanque agitado (CSTR, batelada, semibatelada)

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(VC_i)}{dt} = q_e C_{ie} - q C_i + V \sum_{j=1}^m \nu_{i,j} \mathcal{R}_j$$

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = \rho q_e c_p (T_e - T) + V \sum_{j=1}^m R_j (-\Delta H)_j + U_{TC} A (T_c - T)$$

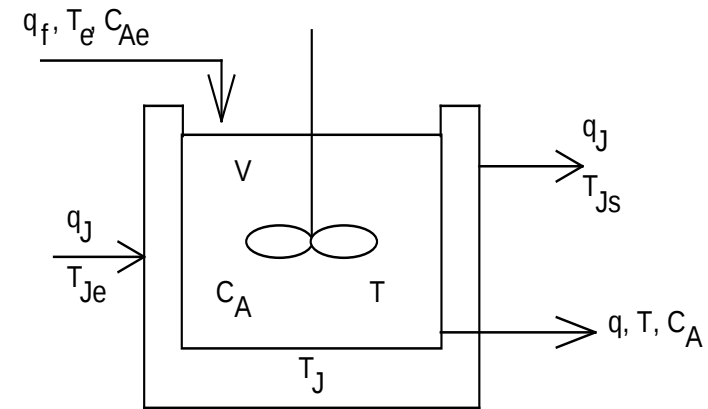


Outros jeitos de escrever os mesmos balanços acima
(seriam equivalentes ? Exercício: demonstre)

$$V \frac{dC_i}{dt} = q_e (C_{ie} - C_i) + V \sum_{j=1}^m \nu_{i,j} \mathcal{R}_j$$

$$\rho c_p \frac{d(VT)}{dt} = \rho c_p (q_e T_e - q T) + V \sum_{j=1}^m R_j (-\Delta H)_j + U_{TC} A (T_c - T)$$

Balanço de energia para o reator e para a camisa

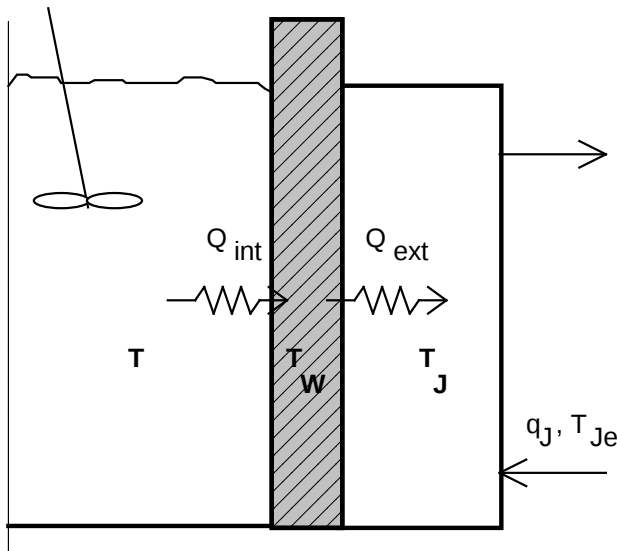


$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = \rho q_e c_p (T_e - T) + V \sum_{j=1}^m R_j (-\Delta H)_j + U_{TC} A (T_c - T)$$

$$\rho_c V_c c_{pc} \frac{dT_c}{dt} = \rho_c q_c c_{pc} (T_{ce} - T_c) - U_{TC} A (T_c - T)$$

Hipótese: camisa perfeitamente misturada

CSTR



Balço de energia na camisa

Hipótese: considerando a inércia térmica da parede

$$\rho c_p V \frac{dT}{dt} = \rho c_p q_e (T_e - T) + V \sum_{j=1}^m (-\Delta H)_j R_j - h_{\text{int}} A_{\text{int}} (T - T_W)$$

$$\rho_W c_{pW} V_W \frac{dT_W}{dt} = h_{\text{int}} A_{\text{int}} (T - T_W) - h_{\text{ext}} A_{\text{ext}} (T_W - T_J)$$

$$\rho_J c_{pJ} V_J \frac{dT_J}{dt} = \rho_J c_{pJ} q_J (T_{Je} - T_J) + h_{\text{ext}} A_{\text{ext}} (T_W - T_J)$$

Balanço de energia na serpentina

Hipótese (5): aquecimento/resfriamento usando serpentina de comprimento L e diâmetro D (escoamento empistonado)

$$\rho c_p V \frac{dT}{dt} = \rho c_p q_e (T_e - T) + V \sum_{j=1}^m (-\Delta H)_j R_j + \dot{Q}$$

B.E. no reator tanque

$$\dot{Q} = \rho_c c_{pc} q_c (T - T_{co}) \left[1 - \exp \left(\frac{-U \pi D L}{\rho_c c_{pc} q_c} \right) \right]$$

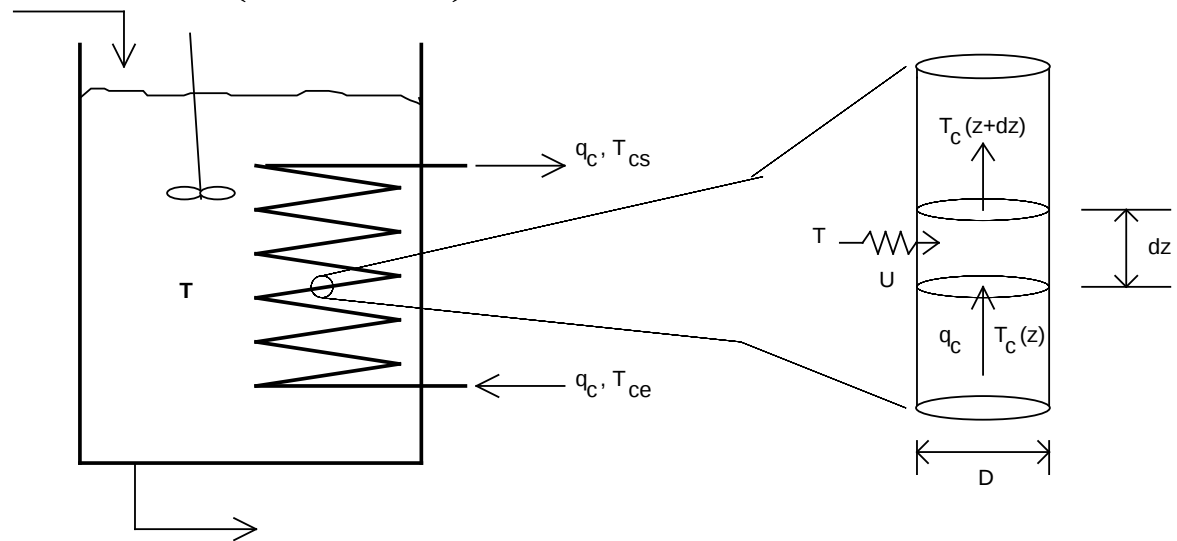
Fluxo de calor trocado entre reator e serpentina

$$T_{cs} = T - (T - T_{co}) \exp \left(\frac{-U \pi D L}{\rho_c c_{pc} q_c} \right)$$

Temperatura na saída da serpentina

EXERCÍCIO:

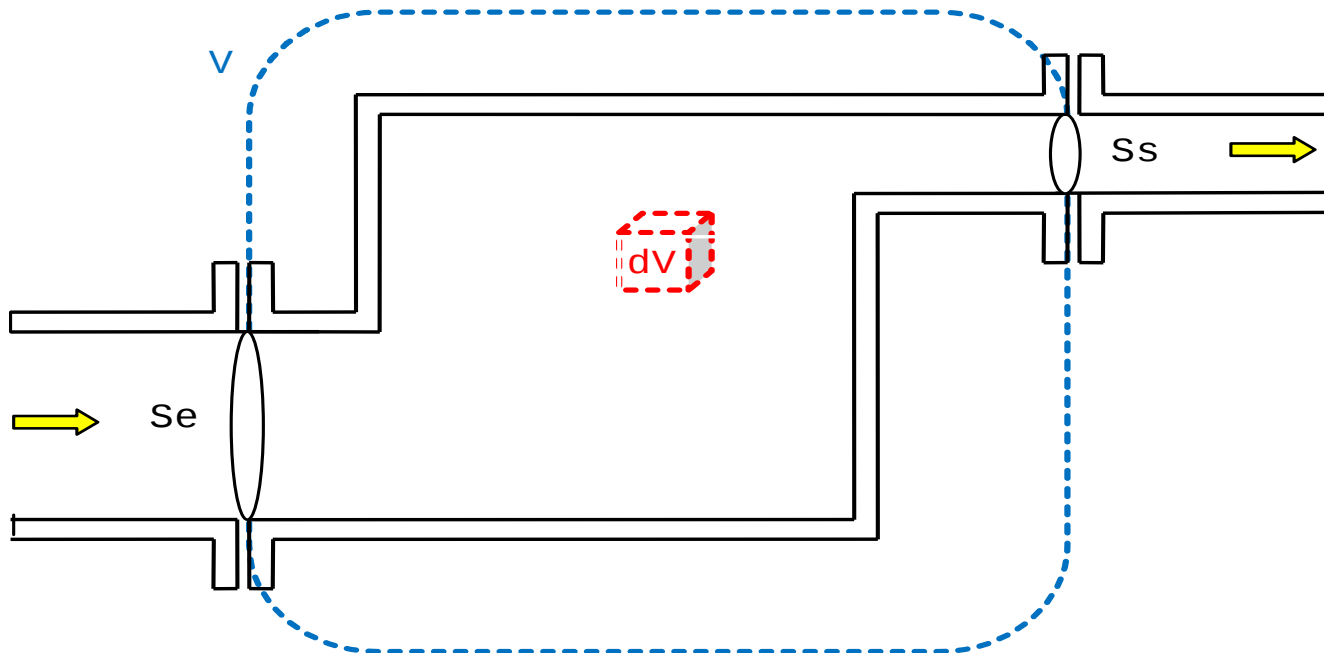
Usar no B.E. na serpentina e deduzir as equações acima



Balço diferencial da propriedade ϕ

(V.C. = elemento diferencial = $dV = dx.dy.dz$)

$$\rho \frac{D\phi}{Dt} = \underbrace{\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t}}_{\text{acúmulo}} + \underbrace{\vec{\nabla} \bullet (\rho \vec{v} \phi)}_{\text{divergente do fluxo convectivo}} = - \underbrace{\vec{\nabla} \bullet \vec{j}_{\phi}}_{\text{divergente do fluxo difusivo}} + \underbrace{\dot{\sigma}_{V\phi}}_{\text{taxa de geração ou produção}}$$



Balço diferencial da propriedade ϕ
V.C. = elemento diferencial = $dV = dx.dy.dz$

$$\rho \frac{D\phi}{Dt} = \underbrace{\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t}}_{\text{acúmulo}} + \underbrace{\vec{\nabla} \bullet (\rho \vec{v} \phi)}_{\text{divergente do fluxo convectivo}} = - \underbrace{\vec{\nabla} \bullet \vec{j}_{\phi}}_{\text{divergente do fluxo difusivo}} + \underbrace{\dot{\sigma}_{V_{\phi}}}_{\text{taxa de geração ou produção}}$$

Para o balanço de energia existem diferentes formas (BSL)

Uma forma possível seria considerar: $\phi \equiv \hat{H} = c_p T$

Fluxo de calor por condução [$J/(s.m^2)$] onde k é a condutividade térmica
($k = [cal/(cm. s. K)]$)

$$\vec{j}_{\phi} \equiv \vec{q} = -k \vec{\nabla} T$$

Taxa de geração de energia por unidade de volume [$J/(s.m^3)$]

$$\dot{\sigma}_{V_{\phi}} = \dot{\sigma} = \begin{cases} \mu \Phi_V \text{ (disspação viscosa)} \\ (-\Delta H) \mathfrak{R} \text{ (entalpia de reação)} \\ \text{efeito Joule (passagem de corrente elétrica)} \\ \text{reação nuclear, etc.} \end{cases}$$

Balanço diferencial de energia (V.C. = $dV = dx.dy.dz$)

$$\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} + \vec{\nabla} \bullet (\rho c_p \vec{v} T) = -\vec{\nabla} \bullet (-k \vec{\nabla} T) + \dot{\sigma}$$

$$\rho \frac{\partial(c_p T)}{\partial t} + \underbrace{c_p T \frac{\partial \rho}{\partial t} + c_p T \vec{\nabla} \bullet (\rho \vec{v}) + \rho \vec{v} \bullet \vec{\nabla}(c_p T)}_{\underbrace{c_p T \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \bullet (\rho \vec{v}) \right)}_{=0 \text{ (eq., da continuidade)}}} = -\vec{\nabla} \bullet (-k \vec{\nabla} T) + \dot{\sigma}$$

$$\rho \frac{\partial(c_p T)}{\partial t} + \rho \vec{v} \bullet \vec{\nabla}(c_p T) = -\vec{\nabla} \bullet (-k \vec{\nabla} T) + \dot{\sigma}$$

Para propriedades ρ e c_p constantes:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p \vec{v} \bullet \vec{\nabla} T = \vec{\nabla} \bullet (k \vec{\nabla} T) + \dot{\sigma}$$

Balanço diferencial de energia (V.C. = dV = dx.dy.dz)

$$\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} + \vec{\nabla} \bullet (\rho c_p \vec{v} T) = -\vec{\nabla} \bullet (-k \vec{\nabla} T) + \dot{\sigma}$$

$$\rho \frac{\partial(c_p T)}{\partial t} + \underbrace{c_p T \frac{\partial \rho}{\partial t} + c_p T \vec{\nabla} \bullet (\rho \vec{v}) + \rho \vec{v} \bullet \vec{\nabla}(c_p T)}_{\substack{c_p T \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \bullet (\rho \vec{v}) \right) \\ = 0 \text{ (eq., da continuidade)}}} = -\vec{\nabla} \bullet (-k \vec{\nabla} T) + \dot{\sigma}$$

$$\rho \frac{\partial(c_p T)}{\partial t} + \rho \vec{v} \bullet \vec{\nabla}(c_p T) = -\vec{\nabla} \bullet (-k \vec{\nabla} T) + \dot{\sigma}$$

Para propriedades ρ e c_p constantes:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p \vec{v} \bullet \vec{\nabla} T = \vec{\nabla} \bullet (k \vec{\nabla} T) + \dot{\sigma}$$

Se k constante:
$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p \vec{v} \bullet \vec{\nabla} T = k \nabla^2 T + \dot{\sigma}$$

Balanço diferencial de energia (V.C. = $dV = dx.dy.dz$)

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p \vec{v} \bullet \vec{\nabla} T = \vec{\nabla} \bullet (k \vec{\nabla} T) + \dot{\sigma}$$

Se k constante: $\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p \vec{v} \bullet \vec{\nabla} T = k \nabla^2 T + \dot{\sigma}$

Difusividade
térmica Se k
constante:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p}$$

$$\gamma = \frac{\dot{\sigma}}{\rho c_p}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \bullet \vec{\nabla} T = \alpha \nabla^2 T + \gamma$$

Exemplos de aplicação: problemas de condução em sólidos

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \bullet \vec{\nabla} T = \alpha \nabla^2 T + \gamma \xrightarrow[\gamma=0]{\text{sem geração}} \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T$$

$\vec{v} = 0$

Perfil de temperatura em regime permanente em parede

placa plana	cilíndrica	esférica
$0 = \alpha \nabla^2 T$	$0 = \alpha \nabla^2 T$	$0 = \alpha \nabla^2 T$
$\alpha \frac{d^2 T}{dz^2} = 0$	$\alpha \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) = 0$	$\alpha \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) = 0$
$\frac{dT}{dz} = K_1$	$r \frac{dT}{dz} = K_1$	$r^2 \frac{dT}{dz} = K_1$
$T(z) = K_1 z + K_2$	$T(r) = K_1 \ln(r) + K_2$	$T(r) = -K_1 \frac{1}{r} + K_2$

Exemplos de aplicação: problemas de condução em sólidos

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T = \vec{\nabla} \cdot (k \vec{\nabla} T) + \dot{\sigma}$$

Plana plana com k variável

Placa plana, k=const, com geração const. G

$$k = k_o (1 + aT)$$

$$0 = \vec{\nabla} \cdot (k_o (1 + aT) \vec{\nabla} T)$$

$$0 = k_o \frac{d}{dz} \left((1 + aT) \frac{dT}{dz} \right)$$

$$\left((1 + aT) \frac{dT}{dz} \right) = K_1$$

$$\int (1 + aT) dT = K_1 \int dz$$

$$T + \frac{a}{2} T^2 = K_1 z + K_2$$

$$0 = k \nabla^2 T + G$$

$$0 = k \frac{d^2 T}{dz^2} + G$$

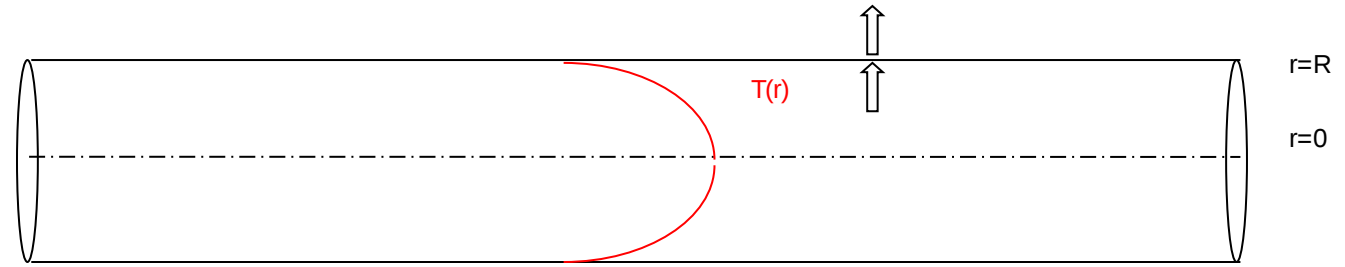
$$\frac{d}{dz} \left(\frac{dT}{dz} \right) = -\frac{G}{k}$$

$$\left(\frac{dT}{dz} \right) = -\frac{G}{k} z + K_1$$

$$T = -\frac{G}{k} \frac{z^2}{2} + K_1 z + K_2$$

Exemplos de aplicação: problemas de condução em sólidos

Fio elétrico com
geração constante
 $G \text{ [J/(m}^3\text{.s)]}$ por
efeito Joule



$$0 = k \nabla^2 T + G$$

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T = \vec{\nabla} \cdot (k \vec{\nabla} T) + \dot{\sigma}$$

$$0 = k \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) + G$$

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) = -\frac{G}{k} r$$

$$\left(r \frac{dT}{dr} \right) = -\frac{G}{k} \frac{r^2}{2} + K_1$$

$$\int dT = -\frac{G}{2k} \int r dr + K_1 \int \frac{1}{r} dr$$

$$T = -\frac{G}{4k} r^2 + K_1 \ln(r) + K_2$$

Condições de contorno

$$r = 0 \quad \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad (\text{simetria})$$

$$r = R \quad T|_{r=R} = T_{ar} \quad \left(\begin{array}{l} \text{sem resist. à T.C.} \\ \text{entre o fio e o ar} \end{array} \right)$$

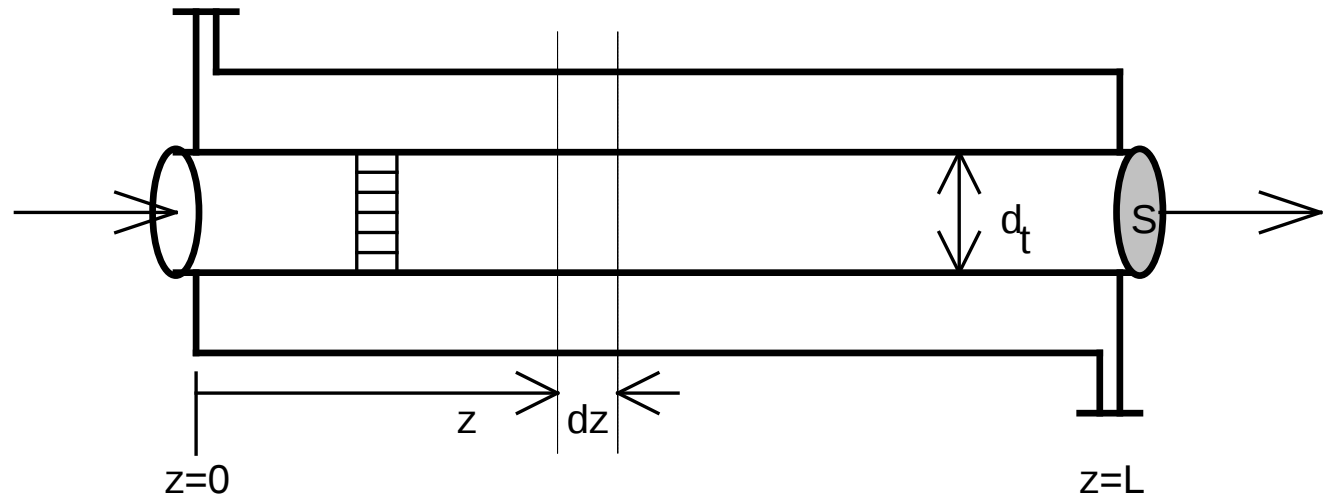
ou então, se existir resist. à T.C. entre fio-ar

$$r = R \quad \underbrace{-k \frac{dT}{dr} \Big|_{r=R}}_{\text{fluxo de calor em } r=R \text{ calculado dentro do fio}} = \underbrace{h(T|_{r=R} - T_{ar})}_{\text{fluxo de calor em } r=R \text{ calculado pelo lado de fora do fio}}$$

Exemplos de aplicação: problemas de condução em sólidos

- diferentes geometrias (placa, cilindro, esfera)
- condutividade térmica constante ou variável
- taxa de geração constante, variável ou nula
- paredes compostas (justapostas) de diferentes materiais
(diferentes k)
- mesmo problema , diferentes condições de contorno
- etc.

Reator Tubular Ideal - PFR



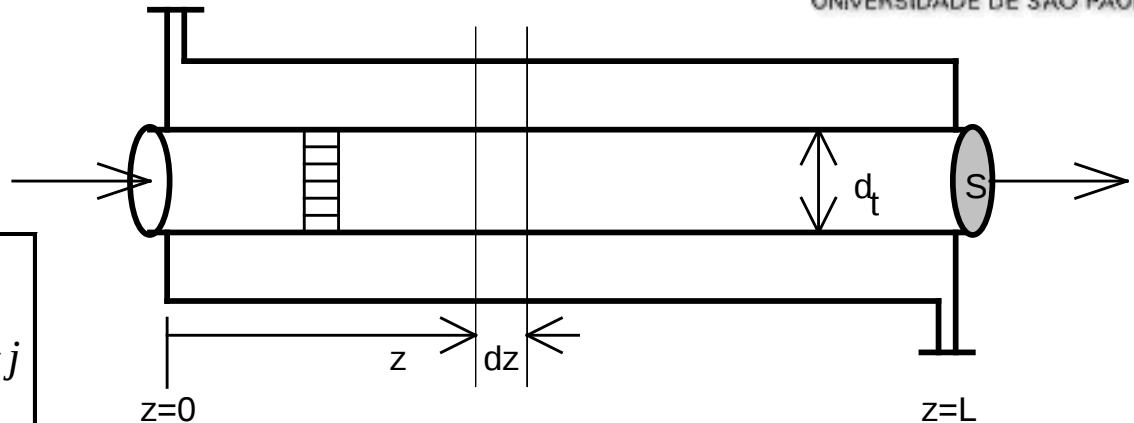
Hipóteses:

- Escoamento pistonado (“plug flow”)
- mistura radial completa
- só variações axiais (perfis radiais achatados de velocidade, de temperatura, de composição, etc.)
- sem dispersão axial
- regime permanente

PFR

Balço de massa para o componente i

$$\frac{d\dot{n}_i}{dz} = Sr_i = \frac{\pi d_t^2}{4} \sum_{j=1}^m \nu_{i,j} R_j$$



$\dot{n}_i$ vazão molar do componente i [mol de i / s]

r_i velocidade de produção de i (mol/cm³/s) $r_i = \sum_{j=1}^m \nu_{i,j} R_j$

R_j velocidade da reação j (mol/cm³/s)

$\nu_{i,j}$ coeficiente estequiométrico do componente i na reação j
por convenção $\nu_{i,j} < 0$ para reagentes da reação j

$\nu_{i,j} > 0$ para produtos da reação j

$\nu_{i,j} = 0$ para inertes (não participante da reação j)

m número de reações ocorrendo no reator

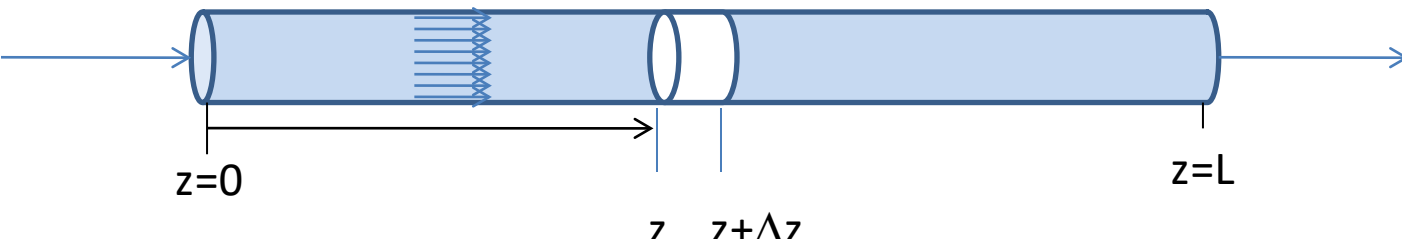
S área da seção transversal do reator (tubo cilíndrico) $S = \pi d_t^2/4$

Reator tubular ideal (PFR)

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v} C_i) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i + r_i$$

$$\frac{d\dot{n}_i}{dz} = S r_i = \frac{\pi d_t^2}{4} \sum_{j=1}^m \nu_{i,j} R_j$$

$$v_z \frac{dC_i}{dz} = r_i$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_r \frac{\partial C_A}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_A \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right] + R_{VA}$$


The diagram illustrates a tubular reactor (PFR) as a horizontal cylinder. A cross-section is shown at position z with thickness Δz . The inlet is at $z=0$ and the outlet is at $z=L$. A blue arrow indicates the flow direction from left to right. A cross-section of the tube is shown at z and $z+\Delta z$. A blue arrow points from the inlet to the outlet. A blue arrow points from the inlet to the outlet. A blue arrow points from the inlet to the outlet.

B. Energia (macr.) em uma fatia de espessura Δz de volume $\Delta V = S \cdot \Delta z = (\pi d_t^2/4) \Delta z$

$$\underbrace{\frac{dE}{dt}}_{=0} = \left(\sum_{i=1}^n \dot{n}_i \tilde{H}_i \right) \Big|_z - \left(\sum_{i=1}^n \dot{n}_i \tilde{H}_i \right) \Big|_{z+\Delta z} + \underbrace{U_{TC} (T_c - T) \pi d_t \Delta z}_{\dot{Q}}$$

dividindo por Δz e fazendo $\Delta z \rightarrow 0$

$$\frac{d}{dz} \left(\sum_{i=1}^n \dot{n}_i \tilde{H}_i \right) = U_{TC} \pi d_t (T_c - T)$$

$$\frac{d\dot{n}_i}{dz} = S r_i = \frac{\pi d_t^2}{4} \sum_{j=1}^m \nu_{i,j} R_j$$

$$\frac{d}{dz} \left(\sum_{i=1}^n \dot{n}_i \tilde{H}_i \right) = U_{TC} \pi d_t (T_c - T)$$

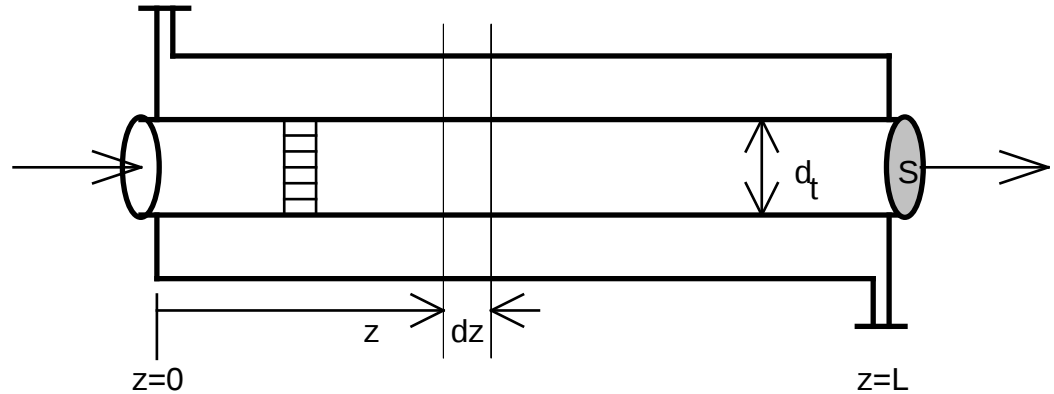
$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^n \dot{n}_i \tilde{H}_i \right) &= \\ &= \sum_{i=1}^n \dot{n}_i \frac{d\tilde{H}_i}{dz} + \sum_{i=1}^n \tilde{H}_i \frac{d\dot{n}_i}{dz} = \\ &= \sum_{i=1}^n \dot{n}_i \tilde{c}_{pi} \frac{dT}{dz} + \sum_{i=1}^n \tilde{H}_i \left(S \sum_{j=1}^m \nu_{i,j} R_j \right) = \\ &= \left(\sum_{i=1}^n \dot{n}_i \tilde{c}_{pi} \right) \frac{dT}{dz} + S \sum_{j=1}^m R_j \left(\sum_{i=1}^n \nu_{i,j} \tilde{H}_i \right) = \\ &= (\rho q c_p) \frac{dT}{dz} + S \sum_{j=1}^m R_j (\Delta H_j) \end{aligned}$$

$$\rho q c_p \frac{dT}{dz} = S \sum_{j=1}^m (-\Delta H_j) R_j - U_{TC} \pi d_t (T - T_c)$$

$$\rho v_z c_p \frac{dT}{dz} = \sum_{j=1}^m (-\Delta H_j) R_j - U_{TC} \frac{4}{d_t} (T - T_c)$$

Reator tubular ideal (PFR)

$$q \frac{dC_i}{dz} = S \sum_{j=1}^m \nu_{ij} \mathfrak{R}_j$$



$$\rho q c_p \frac{dT}{dz} = S \sum_{j=1}^m (-\Delta H_j) \mathfrak{R}_j - U_{TC} \pi d_t (T - T_c)$$

Balanco de energia para o fluido na camisa

$$\rho_c q_c c_{pc} \frac{dT_c}{dz} = U_{TC} \pi d_t (T - T_c)$$

$$\text{ sinal de } q_c \begin{cases} q_c > 0 & \text{para concorrente} \\ q_c < 0 & \text{para contracorrente} \end{cases}$$

Modelo de reator tubular com dispersão axial

Mistura longitudinal (na direção z do escoamento)

Causada por difusão molecular, turbulência, perfil não-achatado de velocidade, presença de recheio, etc.

Modelada na forma de lei de difusão

(fluxo de mistura proporcional ao gradiente de concentração)

$$J_{i,z} = -D_{z,ef} \frac{dC_i}{dz} \quad Q_z = -k_{z,ef} \frac{dT}{dz}$$

Balances de massa (componente i) e de energia

$$\begin{aligned} -D_{z,ef} \frac{d^2 C_i}{dz^2} + v_z \frac{dC_i}{dz} &= \sum_{j=1}^m v_{i,j} R_j \\ -k_{z,ef} \frac{d^2 T}{dz^2} + \rho c_p v_z \frac{dT}{dz} &= \sum_{j=1}^m (-\Delta H_j) R_j - U_{TC} \frac{4}{d_t} (T - T_c) \end{aligned}$$

EDO's de 2ª ordem

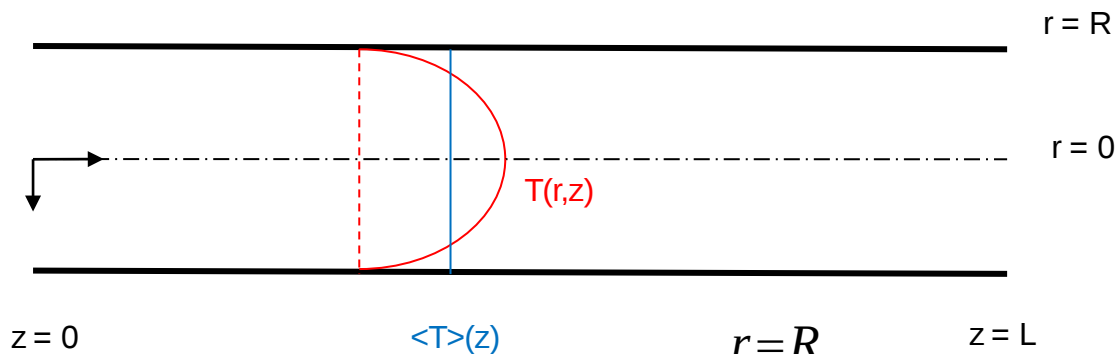
Condições de contorno de Danckwerts

$$\begin{aligned} z = 0 \quad C_i &= C_{i,entra} + \frac{D_{z,ef}}{v_z} \frac{dC_i}{dz} & T &= T_{entra} + \frac{k_{z,ef}}{\rho c_p v_z} \frac{dT}{dz} \\ z = L \quad \frac{dC_i}{dz} &= 0 & \frac{dT}{dz} &= 0 \end{aligned}$$

Relação entre os modelos unidimensional $T(z)$ e bidimensional $T(z,r)$ para um reator tubular

No modelo unidimensional $T(z)$, a troca de calor com a camisa é um termo (parcela) do balanço de energia.

No modelo bidimensional $T(z,r)$, a troca de calor com a camisa não aparece explicitamente como um termo da equação de balanço de energia e sim como condição de contorno.



$$T_{\text{média na seção transversal}}(z) = \langle T \rangle(z) = \frac{\int_{r=0}^{r=R} T(r,z) 2\pi r dr}{\int_{r=0}^{r=R} 2\pi r dr} = \frac{\int_{r=0}^{r=R} T(r,z) 2\pi r dr}{\pi R^2}$$

Sobre a Lista de Exercícios

(1) FAZER !! ----- só fazendo é que se aprende



(2) Evite consultar as respostas antes de esgotar as possibilidades de tentativas (muito se aprende quando se erra)

(3) Aula que vem: resolução de problemas e tirar dúvidas (tente fazer para trazer as suas dúvidas)