



PQI 3221:  
CINÉTICA QUÍMICA E PROCESSOS AMBIENTAIS

AULA 20

---

1

---

Conceitos Preliminares

Conversão: ( $X_i$ )

A taxa de conversão de uma espécie química ( $i$ ) em determinada reação corresponde à razão entre o número de mols de ( $i$ ) que reagem, e o número de mols dessa mesma substância que foi introduzido no sistema ( $N_{i0}$ )

$$X_i = \left( \frac{N_{i0} - N_i}{N_{i0}} \right)$$

Note ainda que consumo de um reagente pode ser expresso pela diferença entre os números de mols de entrada ( $N_{i0}$ ) e saída ( $N_i$ ) do reator

Concentração Molar: ( $C_i$ )

A concentração molar de uma espécie química ( $i$ ) consiste do número de mols desta, expresso, mais uma vez como ( $N_i$ ), que está contido em uma unidade de volume ( $V$ )

$$C_i = \frac{N_i}{V}$$

A concentração molar pode também ser expressa termos de conversão dado que:  $N_i = N_{i0} \cdot (1 - X_i)$   
Assim,

$$C_i = \frac{N_{i0} \cdot (1 - X_i)}{V}$$

---

2

---

## Conceitos Preliminares

Quando a reação gera expansão ou contração de volume, essa variação pode ser expressa em função da taxa de conversão por

$$V = V_0 \cdot (1 + \xi_i \cdot X_i)$$

Para tais situações,  $(C_i)$  pode ser descrita por

$$C_i = \frac{N_i}{V} = \frac{N_{i_0} \cdot (1 - X_i)}{V_0 \cdot (1 + \xi_i \cdot X_i)} = \frac{C_{i_0} \cdot (1 - X_i)}{(1 + \xi_i \cdot X_i)}$$

Note que para sistemas em que o volume do reator for constante, ou seja ( $\xi_i = 0$ ), teremos que a concentração de saída do reagente será a diferença entre a concentração de entrada dessa espécie, e sua taxa de reação

$$C_i = C_{i_0} \cdot (1 - X_i)$$

Onde:

$V_0$ : Volume inicial do sistema (quando  $t_0 = 0$ )

$\xi_i$ : fração de variação no volume do sistema, entre conversão nula ( $t = 0$ ), e conversão em determinado instante ( $t$ ) do reagente ( $i$ )

Assim sendo, pode-se expressar ( $\xi_i$ ) como

$$\xi_i = \left( \frac{V_{X_i(t)} - V_{X_i(t=0)}}{V_{X_i(t)}} \right)$$

Para reações que ocorrem em fase líquida as variações de densidade no interior do reator tendem a ser pequenas ( $\rho \rightarrow \rho_0 \sim cte$ ). Com isso, efeitos de expansão (ou compressão) de volume são também muito amortecidos, a ponto de poderem ser desconsiderados ( $V_{X_i(t)} \sim V_{X_i=0}$ ). Nesses casos, admite-se

$$\xi_i = 0$$

---

3

---

## Conceitos Preliminares

Vazão (ou velocidade) Molar: ( $F_i$ )

Refere-se à quantidade (ou número) de mols por unidade de tempo

$$F_i = \frac{N_i}{t}$$

Vazão: ( $q$ )

Consiste da quantidade de volume por unidade de tempo

$$q = \frac{V}{t}$$

Nesse contexto, ao estabelecer a razão entre vazão molar e vazão teremos

$$\frac{F_i}{q} = \frac{\left( \frac{N_i}{t} \right)}{\left( \frac{V}{t} \right)} = \frac{N_i}{V} = C_i$$

Conversão para Processos Contínuos

A estimativa de  $X_i$  para processos que ocorre em regime contínuo pode ser realizada transformando-se número de mols de uma espécie ( $i$ ) em sua respectiva vazão molar

$$X_i = \left( \frac{N_{i_0} - N_i}{N_{i_0}} \right) = \left[ \frac{\left( \frac{N_{i_0}}{t} \right) - \left( \frac{N_i}{t} \right)}{\left( \frac{N_{i_0}}{t} \right)} \right] = \left( \frac{F_{i_0} - F_i}{F_{i_0}} \right)$$

---

4

---

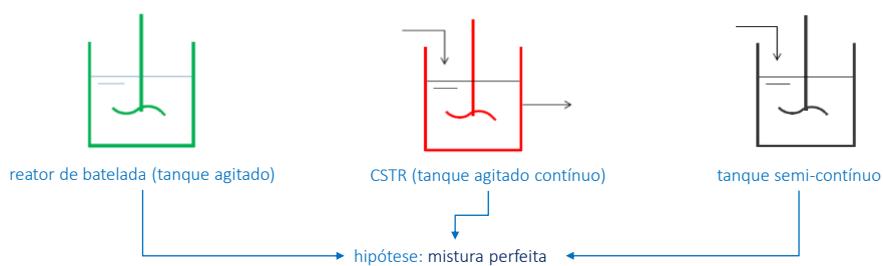
## REATORES IDEAIS: HIPÓTESE PARA REALIZAÇÃO DE BALANÇO DE MASSA

5

---

### Reatores Ideais: hipóteses gerais

Em reatores tipo tanque agitado



PFR (ideal)

- hipóteses:
- homogeneidade radial
  - apenas variações axiais (direção z)
  - perfil de velocidade plano (escoamento "pistonado")
  - sem mistura nem difusão axial (direção z)

6

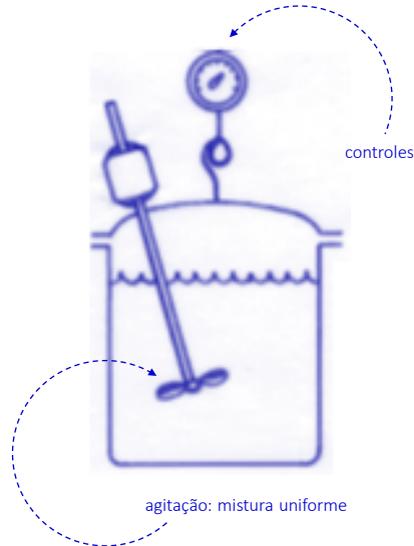
## Reatores Ideais de Batelada

Trata-se de um tanque com agitação mecânica que, na maior parte dos casos, dispõe de controles de temperatura e pressão

Em termos de operação, os reatores Batch recebem em seu interior todos os reagentes em um mesmo momento. A partir disso, a circulação de matéria no vaso será encerrada. Essa condição faz com que o processo ocorra em Estado não Estacionário ( $A \neq 0$ )

A reação passa então a ser estimulada por efeitos internos (p.e. agitação) e/ou externos (calor, ou adição de catalisador de massa desprezível) ao reator. Essas intervenções costumam ser contínuas (exceto para os catalisadores), muito embora isso não seja regra geral

Transcorrido certo tempo ( $\tau$ : tempo de residência), os produtos obtidos (assim como quantidades remanescentes de reagentes) são descarregados do reator, também em evento único



7

## Balances Macroscópicos em Reatores Ideais de Batelada

Especificidades:

- Mistura perfeita (não há variações espaciais)
- Balanço macroscópico sem correntes de entrada ou saída

$$q_e = q_s = 0$$

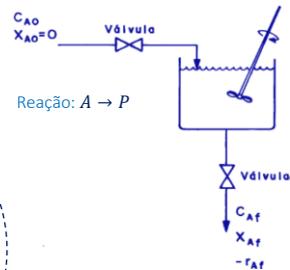
- Para  $\rho = cte \rightarrow V = cte \rightarrow \xi = 0$

A partir disso, Balanço Macroscópico

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{d(C_i V)}{dt} = \cancel{C_i q_e} - \cancel{C_i q_s} + \int_V r_i V$$

$$\frac{d(C_i V)}{dt} = V \frac{dC_i}{dt} = r_i V \rightarrow \frac{dC_i}{dt} = r_i$$

$$dt = \frac{dC_i}{r_i} \rightarrow t = \int_{C_{i,0}}^{C_i(t)} \frac{dC_i}{r_i}$$



8

## Balancos Macroscópicos em Reatores Ideais de Batelada

Equação Geral de Balanço de Matéria

$$A = E - S + G - C$$

Como não circulação de matéria no interior do reator batch durante a reação:  $E = S = 0$

Adaptando essa condição para (A), que no contexto deste exemplo, corresponde a uma espécie química reagente, teremos ainda que:  $G_A = 0$

Logo, a equação geral de balanço para esta espécie química será reduzida a

$$A_A = -C_A \quad \text{ou} \quad C_A = -A_A$$

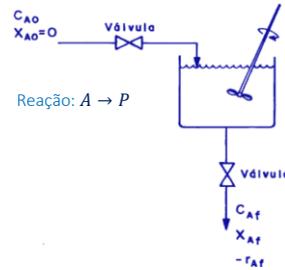
Ou seja,

$$(-)[Acumulo] = [Consumo]$$

Portanto,

$$-\frac{dN_A}{dt} = (-r_A \cdot V)$$

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Acúmulo} \\ \text{de A dentro do reator} \end{array} \right] = \frac{dN_A}{dt}$$



$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{d[N_{A_0} \cdot (1 - X_A)]}{dt} = -N_{A_0} \frac{dX_A}{dt}$$

$$\therefore (-r_A \cdot V) = - \left[ -N_{A_0} \frac{dX_A}{dt} \right]$$

$$dt = \frac{N_{A_0} dX_A}{(-r_A \cdot V)} \rightarrow t = N_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A \cdot V)}$$

$$\text{Caso, } \xi_A = 0 \rightarrow t = C_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

9

## Balancos Macroscópicos em Reatores Ideais de Batelada

Problema

Determine o tempo necessário para que 80% do reagente (A) seja convertido em produtos no interior de um reator de batelada de 15 L de volume total, que opera em Estado não Estacionário mas de maneira isotérmica a 300 K. A carga inicial desse reagente no sistema é de 7,5 mol. A reação é de 1ª. Ordem com relação a (A), e o valor  $k_A = 0,05 \text{ min}^{-1}$  foi determinado para a constante de reação nas condições de temperatura em que esta se desenvolve.

Admita para efeito de estimativa que quaisquer fenômenos de expansão e/ou contração de volume do meio reacional que ocorram durante a reação sejam desprezíveis.

10