Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Engenharia Ambiental – 1º semestre 2023

PQI 3221:
CINÉTICA QUÍMICA E PROCESSOS AMBIENTAIS

Aula 23

Balanços Macroscópicos em Reatores Ideais Contínuos: CSTR

Problema

Uma reação em fase líquida do tipo $(A + B \rightarrow C + D)$ ocorre em um PFR a $35°C$ e $1{,}0\ bar$. A reação é de 1ª Ordem com relação a cada qual dos reagente, e a constante que rege a decomposição de A foi estimada em $k = 2{,}22\ L\ mol^{-1}s^{-1}$. Admitindo que o tempo de residência no interior do vaso seja de (no máximo) $4{,}0\ s$, e a concentração de entrada de cada reagente é 0,10 $mol\ L^{-1}$, determine a concentração de A na saída do reator.

Solução

Como é de conhecimento de todos a Equação Geral de Balanço de Matéria compreende

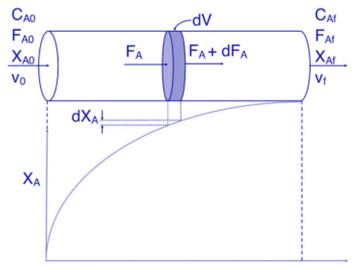
$$A = E - S + G - C$$

Assim como ocorre com os reatores $CSTR$, salvo indicação em contrário, também não há acúmulo no reator PFR durante a reação pelo fato desses operarem em regime contínuo: $A = 0$. Além disso, no âmbito do balanço componente para (A), que é reagente no problema em análise, a parcela de geração também é nula ($[G_A] = 0$)

Logo, a equação de balanço componente neste caso será

$$[E_A] = [S_A] + [C_A]$$

Vejamos agora cada termo da expressão em separado. Tomemos um volume diferencial (dV) do PFR para efetuar essa análise



$[E_A]$: corresponde a corrente de entrada de (A) em dV, expressa como vazão molar.

Ou seja

$$[E_A] = F_A$$

Solução

Já a corrente de saída de (A) daquele volume ($[S_A]$) deve ter em conta a transformação que ocorreu no 'interior' do mesmo volume diferencial. Para o caso presente

$$[S_A] = F_A + dF_A$$

$[C_A]$: a velocidade de consumo de (A) devido à reação química $(-r_A)$ pode ser descrita pela expressão geral

$$(-r_A).dV = (k_A.C_A^m.C_B^n).dV$$

Como não poderia deixar de ser, o termo de reação leva em conta o volume em que esta ocorre. Para situação em análise, este consiste, também e mais uma vez, de dV

De acordo com o enunciado do problema, a reação $(A + B \rightarrow C + D)$ é de Ordem 1 para os reagente (A) e (B). Logo, a expressão anterior (que é genérica) assume o seguinte formato

$$(-r_A).dV = (k_A.C_A.C_B).dV$$

Além disso, como $C_{A_0} = C_{B_0}$ (também por enunciado), e a interação entre (A) e (B) é equimolar (vide reação), podemos assumir que em dV

$$C_A = C_B$$

Dessa forma, chegamos a uma expressão reduzida (e específica) do tipo

$$(-r_A).dV = (k_A.C_A^2).dV$$

Solução

Colocando cada uma dessas parcelas – em suas formas já adaptadas para as condições do problema – a na equação do balanço macroscópico componente para (A), teremos

$$F_A = F_A + dF_A + (k_A . C_A^2). dV$$

$$-dF_A = (k_A . C_A^2). dV$$

Importante:
observe que $dF_A < 0$ o que faz sentido já que conforme (A) vai sendo consumido à medida em que 'caminha' dentro do reator

Por se tratar de uma reação em fase líquida, também aqui as (eventuais) variações de volume podem ser desconsiderados e assim,

$$\xi_A = 0$$

Dessa forma, podemos rearranjar a equação para o seguinte formato

$$\frac{dN_A}{dt} = -(k_A . C_A^2). dV$$

$$\left(\frac{dN_A}{dt. dV}\right) = -(k_A . C_A^2)$$

$$\left[\frac{\left(\frac{dN_A}{dV}\right)}{dt}\right] = \frac{dC_A}{dt} = -(k_A . C_A^2)$$

Solução

Por fim

$$\frac{dC_A}{C_A^2} = -k_A . dt$$

Integrando para as condições de operação do PFR teremos

$$\int_{0,10}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = -k_A \int_0^{4,0} dt$$

$$-\frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_{A_0}} = -k_A . t$$

$$\frac{1}{C_A} = k_A . t + \frac{1}{C_{A_0}} \rightarrow C_A = \frac{1}{\left[k_A . t + \frac{1}{C_{A_0}}\right]} = \frac{C_{A_0}}{\left[k_A . t . C_{A_0} + 1\right]}$$

Substituindo os valores numéricos apontados no enunciado

$$C_A = \frac{C_{A_0}}{\left[k_A . t . C_{A_0} + 1\right]} = \frac{0,10}{2,22 \times 4,0 \times 0,10 + 1} = 0,053\ mol\ L^{-1}$$

Balanços Macroscópicos em Reatores Ideais Semi-contínuos

Especificidades:

- Mistura perfeita (não há variações espaciais)
- Quanto às correntes de entrada e saída:

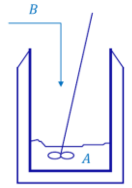
  $q_e \neq 0$ e $q_s = 0$

- Volume no interior do reator irá variar:

  $V = V(t)$

Reação: $A + B \rightarrow 2P$

$r = k.C_A C_B$



Descontínuo alimentado (fed-batch)

$\therefore$ será necessário aplicar Balanço de Massa Global

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_e - \cancel{\dot{m}_s} \rightarrow \frac{d(\rho V)}{dt} = \rho q_e - \cancel{\rho q_s} \rightarrow \frac{dV}{dt} = q_e - \cancel{q_s} (\rho = cte) \rightarrow q = cte \rightarrow V = V_0 + qt$$

$$(V|_{t=0} = V_0)$$

Balanço Componente: A $\quad \dfrac{dN_A}{dt} = \dfrac{d(C_A V)}{dt} = \cancel{C_{A,e}} q - k.C_A C_B V \qquad (N_A|_{t=0} = N_{A,0})$

Balanço Componente: B $\quad \dfrac{dN_B}{dt} = \dfrac{d(C_B V)}{dt} = C_{B,e} q - k.C_A C_B V \qquad (N_B|_{t=0} = 0)$

Balanço Componente: P $\quad \dfrac{dN_P}{dt} = \dfrac{d(C_P V)}{dt} = \cancel{C_{P,e}} q + \mathbf{2} k.C_A C_B V \qquad (N_P|_{t=0} = 0)$

7

Quadro Resumo

Equações Gerais para reatores ideais

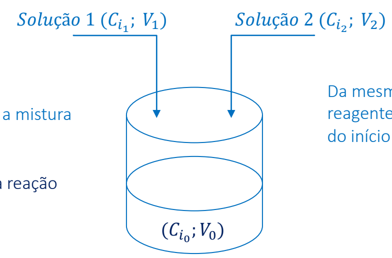
Reator	Forma diferencial	Forma integral	Forma algébrica
Batch	$-\frac{dN_A}{dt} = (-r_A)V$	$t = -\int_{N_{A_0}}^{N_A} \frac{dN_A}{(-r_A)V}$	-
CSTR	-	-	$V = \frac{F_{A_0} - F_A}{(-r_A)}$
PFR	$\frac{dF_A}{dV} = (-r_A)$	$V = \int_{F_{A_0}}^{F_A} \frac{dF_A}{(-r_A)}$	-

8

REATORES IDEAIS ACOPLADOS
A SISTEMAS DE DILUIÇÃO

Diluição em Sistemas Descontínuos

Imagine um reator descontínuo sendo alimentado por quantidades diferentes de duas soluções de uma mesma espécie química (i), cujas concentrações são também distintas



Concluída a carga do reator, a concentração de (i) após haver a mistura das duas soluções será (C_{i_0}).
Esta também corresponde à concentração de (i) no início da reação

Da mesma forma, o volume total de reagentes no interior do reator, quando do início da reação, será (V_0) tal que

$$V_0 = V_1 + V_2$$

Nesse contexto, e de maneira genérica, o número de mols total de uma espécie química no interior de um reator descontínuo após ter havido diluição (N_{i_0}) será dado pela soma dos números de mols dessa espécie em cada qual das soluções nela envolvidas

$$N_{i_0} = N_{i_1} + N_{i_2} + N_{i_3} + N_{i_4} + \ \dots$$

Além disso, se avaliado em termos de concentração, o efeito da diluição pode ser medido pela expressão

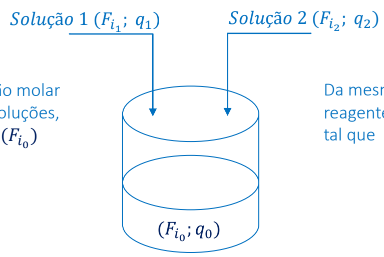
$$C_{i_0}.V_0 = C_{i_1}.V_1 + C_{i_2}.V_2 + C_{i_3}.V_3 + C_{i_4}.V_4 \ + \cdots \ \rightarrow \ \boldsymbol{C_{i_0}} = \frac{\boldsymbol{(C_{i_1}.V_1 + C_{i_2}.V_2 + +C_{i_3}.V_3 + C_{i_4}.V_4 \ + \cdots)}}{\boldsymbol{V_0}}$$

com,

$$V_0 = \ V_1 + V_2 + \ V_3 + \ V_4 \ + \cdots$$

Diluição em Sistemas Contínuos

A diluição em sistemas contínuos baseia-se em conceitos semelhantes aos usados para descrever esse efeito nos sistemas descontínuos. Neste caso, porém, são usadas, respectivamente, vazões molares da espécie (F_i) e vazões (q)



Durante a carga do reator, a vazão molar de (i) após a mistura das duas soluções, ou seja, no início da reação será (F_{i_0})

Da mesma forma, a vazão total de reagentes no início da reação será (q_0) tal que

$$q_0 = q_1 + q_2$$

Também como regra geral, a vazão molar total de certa espécie química no interior de um reator contínuo após haver diluição (F_{i_0}) será dada pela soma das vazões molares dessa espécie em cada qual das soluções envolvidas no processo

$$F_{i_0} = F_{i_1} + F_{i_2} + F_{i_3} + F_{i_4} + \ ...$$

Além disso, se avaliada em termos de concentração, o efeito da diluição pode ser medido pela expressão

$$C_{i_0}.q_0 = C_{i_1}.q_1 + C_{i_2}.q_2 + C_{i_3}.q_3 + C_{i_4}.q_4 + \cdots \rightarrow \ \boldsymbol{C_{i_0} = \frac{(C_{i_1}.q_1 + C_{i_2}.q_2 + C_{i_3}.q_3 + C_{i_4}.q_4 + \cdots)}{q_0}}$$

com, $$q_0 = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + \cdots$$

Balanços Materiais em Sistemas com Diluição

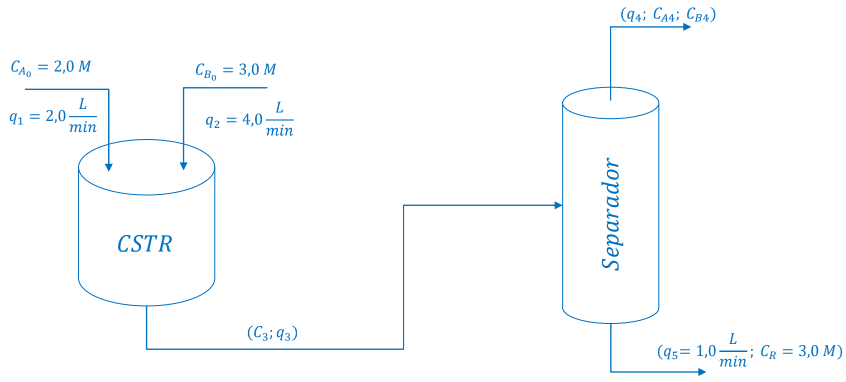
Problema

Um reator $CSTR$ que opera em Estado Estacionário é alimentado simultaneamente por duas correntes: $q_1 = 2{,}0\frac{L}{min}$ e $q_2 = 4{,}0\frac{L}{min}$. A corrente q_1 é pura no reagente A $(C_{A_0} = 2{,}0\ M)$, enquanto q_2 é constituída apenas pelo reagente B $(C_{B_0} = 3{,}0\ M)$. No interior do vaso ocorre a reação indicada a seguir:

$$2A \ + \ \frac{1}{2}B \ \rightarrow \ 2R$$

A corrente q_3 deixa o reator em direção a um sistema de separação, desde o qual emana pelo topo, uma corrente (q_4) constituída apenas por A e B. Deixa também o equipamento, agora pelo fundo, a corrente q_5 $\left(1{,}0\frac{L}{min};\ C_R = 3{,}0\ M\right)$ que é pura em R.
Para essas condições, determine a conversão do reagente limitante.

SOLUÇÃO



$$2A \ + \ \frac{1}{2}B \ \rightarrow \ 2R$$