



Universidade de São Paulo
B R A S I L



Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados
Research in Advanced Oxidation Processes

PQI 3103

Conservação de Massa e Energia

**Balanços Materiais em Processos com
Reações Químicas**

Prof. Dr. Antonio Carlos S. C. Teixeira (acscteix@usp.br)

**Centro de Engenharia de Sistemas Químicos – Grupo de Pesquisa em
Processos Oxidativos Avançados (AdOx)**

Departamento de Engenharia Química – Escola Politécnica da USP

Edifício Semi-Industrial, bloco A, 3º andar

<http://sites.usp.br/adox>



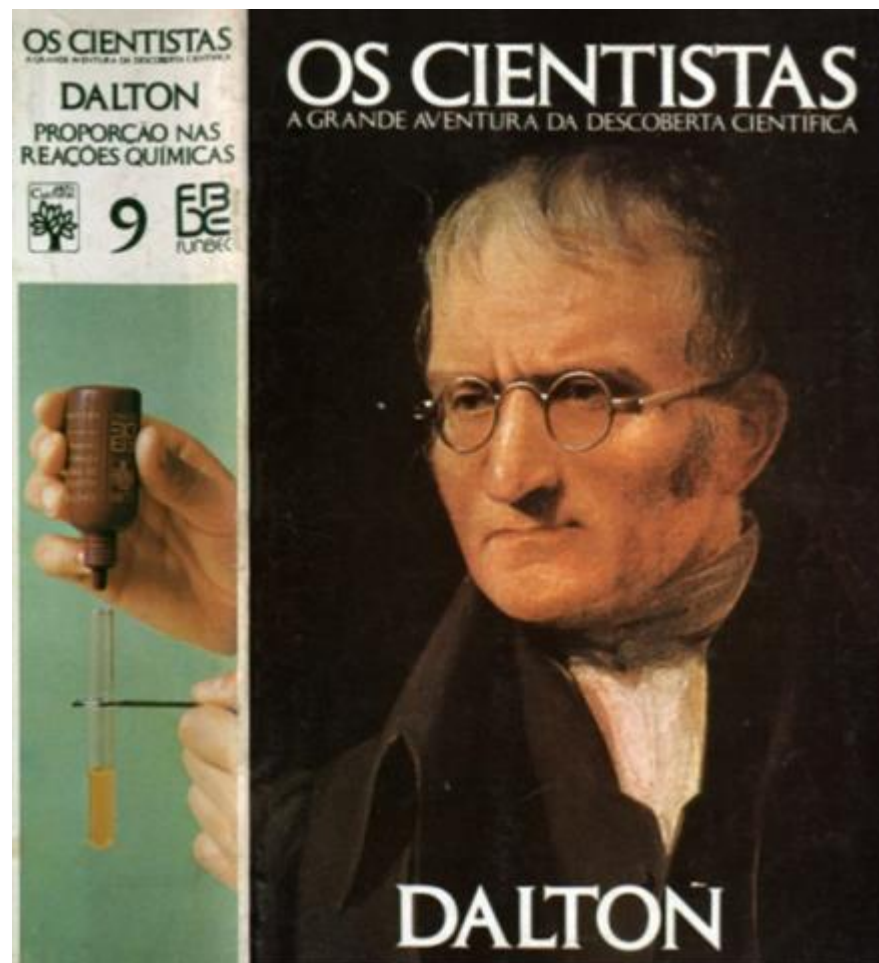
balanço material com reação(ões) química(s)

- **Conservação de massa total;**
- **Espécies consumidas e espécies produzidas por meio de uma ou mais reações químicas;**
- **Estequiometria da(s) reação(ões) envolvida(s).**

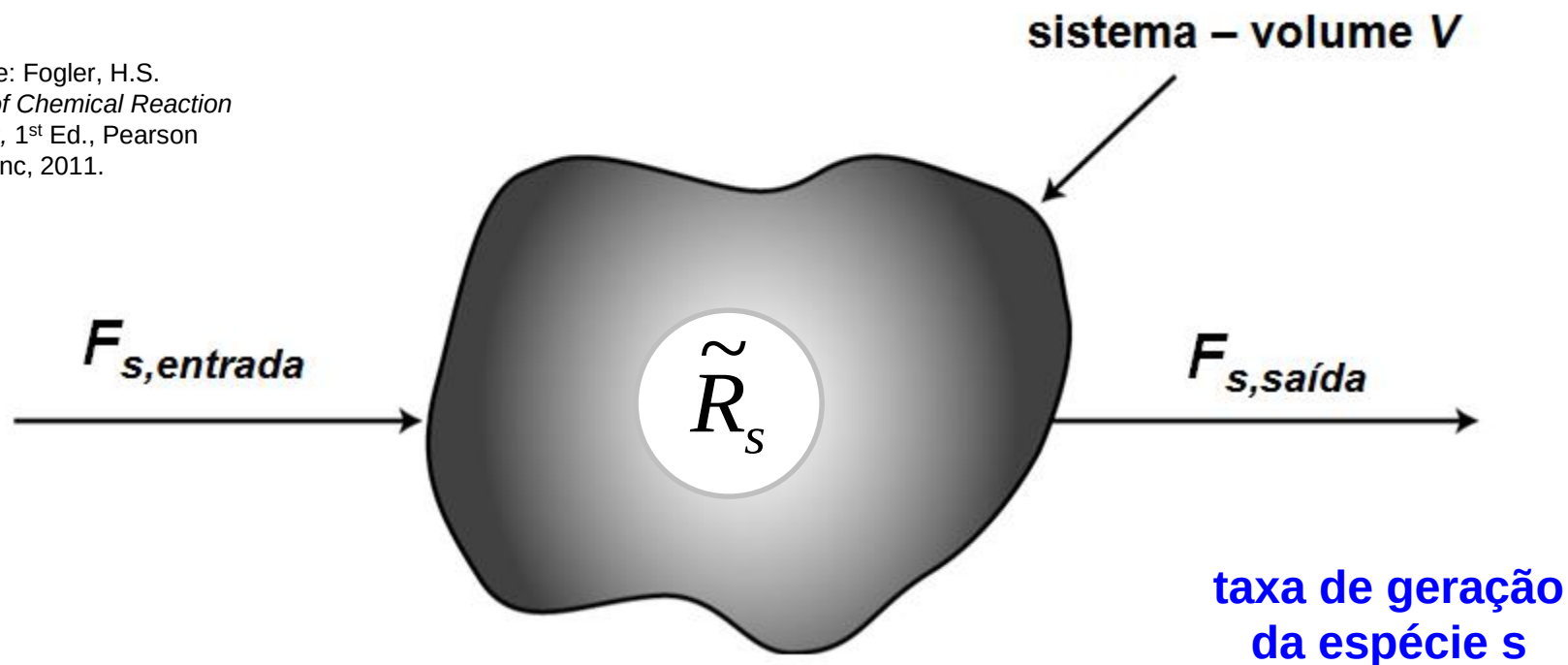


conservação de massa, 1789

proporções das massas nas reações químicas, 1808



Adaptado de: Fogler, H.S.
*Essentials of Chemical Reaction
Engineering*, 1st Ed., Pearson
Education, Inc, 2011.



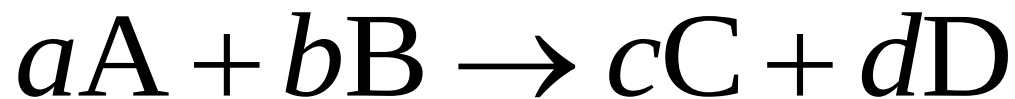
**balanço molar para a
espécie s (estado
estacionário)**

$$F_{s,entrada} - F_{s,saída} + \tilde{R}_s = 0$$

$\tilde{R}_s > 0$ para produtos

$\tilde{R}_s < 0$ para reagentes

**mol/unidade de tempo
kmol/unidade de tempo
lbmol/unidade de tempo**



$\sigma_s < 0$ **para reagentes** ($\sigma_A = -a$; $\sigma_B = -b$)

$\sigma_s > 0$ **para produtos** ($\sigma_C = c$; $\sigma_D = d$)

$\sigma_s = 0$ **para inertes ou não participantes da reação**

para as espécies
participantes da reação: $\frac{\tilde{R}_A}{\sigma_A} = \frac{\tilde{R}_B}{\sigma_B} = \frac{\tilde{R}_C}{\sigma_C} = \frac{\tilde{R}_D}{\sigma_D} \equiv \text{constante}$

$$r = \frac{\tilde{R}_s}{\sigma_s}$$

mol/unidade de tempo
kmol/unidade de tempo
lbmol/unidade de tempo



✓ As taxas de produção e de consumo das espécies participantes de uma reação química não são independentes, mas proporcionais entre si, sendo a proporcionalidade dada pelos coeficientes estequiométricos da reação;

✓ A variável r é uma medida da taxa alcançada por uma reação química, independentemente da espécie tomada como referência;

✓ Nas equações de balanço material, r é uma variável adicional, intermediária nos cálculos.

balanço molar para a espécie s (estado estacionário)

$$\sum_{j=1}^J F_{s,j} - \sum_{k=1}^K F_{s,k} + \tilde{R}_s = 0$$

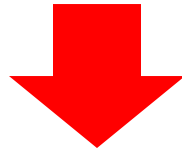
$j = 1, \dots, J$	correntes de entrada
$k = 1, \dots, K$	correntes de saída
$s = 1, \dots, S$	espécies químicas
$q = 1, \dots, Q$	reações químicas

$$\sum_{j=1}^J F_{s,j} - \sum_{k=1}^K F_{s,k} + \sigma_s r = 0 \quad (\text{uma reação})$$

$$\sum_{j=1}^J F_{s,j} - \sum_{k=1}^K F_{s,k} + \sum_{q=1}^Q \sigma_{s,q} r_q = 0 \quad (q \text{ reações})$$

conversão ou fração convertida de um reagente s

$$X_s = \frac{F_{s,entrada} - F_{s,saída}}{F_{s,entrada}}$$



$$r = \frac{F_{s,entrada} X_s}{-\sigma_s}$$

reagente limitante

- ✓ Reagente presente em proporção menor que a estequiométrica, em relação a cada um dos demais reagentes. Nesse caso, esse reagente poderá ser consumido totalmente antes dos demais;
- ✓ Para identificar o reagente limitante, **impõe-se $X_s=1$** e se define um **$r_{s,característico}$** , para o qual o reagente s é totalmente consumido.

$$r = \frac{F_{s,entrada} X_s}{-\sigma_s}$$

$$X_s = 1 \quad \rightarrow \quad r_{s,característico} = \frac{F_{s,entrada}}{-\sigma_s}$$

reagente com menor $r_{s,característico}$ → reagente limitante



✓ Quando não for especificado, a conversão X_s se refere, por convenção, ao reagente limitante.

exemplo 1 – reagente limitante e conversão

Um reator é alimentado com uma mistura equimolar das substâncias A, B e C, a fim de produzir os compostos D e E, conforme a reação:



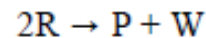
Se a conversão no reator é de 50%, calcule as porcentagens molares de cada espécie na saída do reator. (*Resposta: 28,6% A; 19% B; 23,8% C; 19% D; 9,5% E*)

**rendimento fracionário de um produto p a
partir de um reagente q**

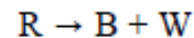
$$Y_{pq} = \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_p^{\max}}$$

exemplo 2 – processo com múltiplas reações

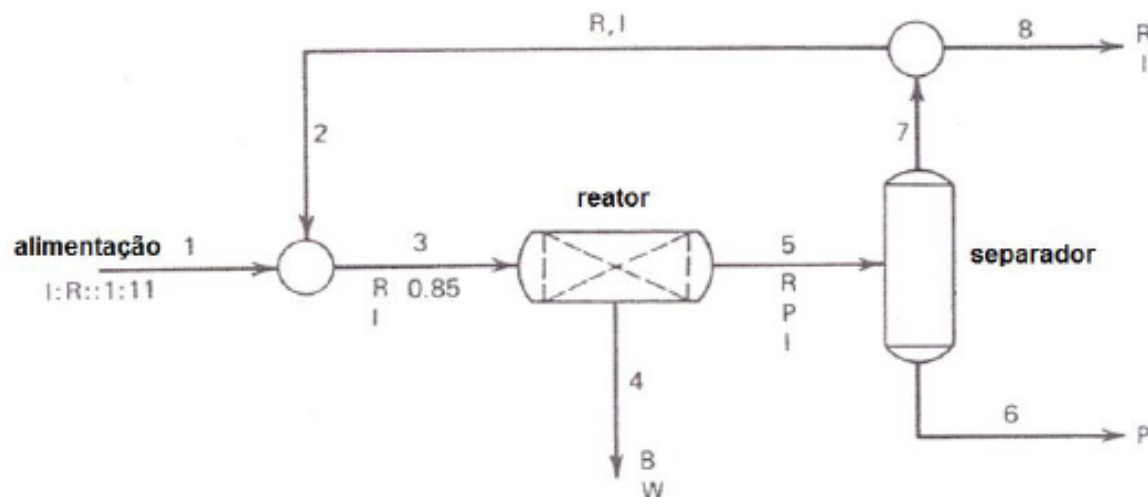
Um composto P é produzido a partir de um reagente R conforme a reação:



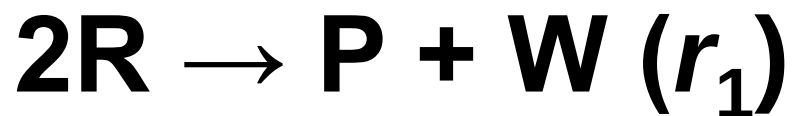
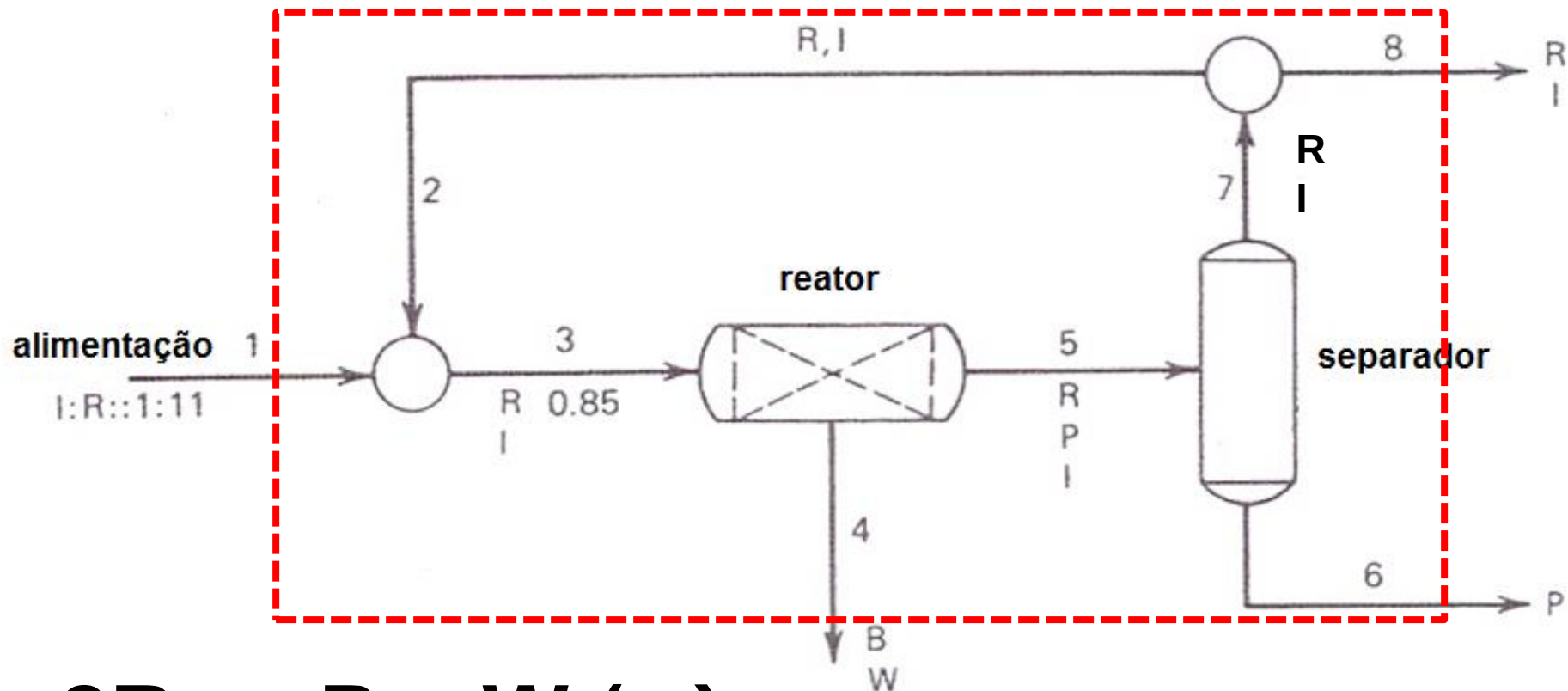
Por outro lado, esse reagente sofre também uma reação paralela de decomposição, dando origem ao subproduto B conforme a reação:



No processo esquematizado na figura a seguir, a alimentação consiste de uma parte de inertes I para 11 partes de R em base molar e a razão de reciclo é ajustada de modo que a fração molar de R na alimentação do reator seja igual a 0,85. Nessas condições, são obtidos no estado estacionário, na planta, 50% de conversão de R e 80% de rendimento em P a partir de R. O processo é conduzido no estado estacionário em fase líquida.



- 
- a) Realizar a análise completa do número de graus de liberdade para o problema. O processo está especificado corretamente?
- b) Determine todas as composições desconhecidas. (*Resposta:* $x_{R,1} = 0,9167$; $x_{R,2} = x_{R,7} = x_{R,8} = 0,8462$; ; $x_{B,4} = 0,25$; $x_{R,5} = 0,8376$; $x_{P,5} = 0,0102$)
- c) Determine a conversão do reagente R no reator. (*Resposta:* 2,94%)
- d) Qual deve ser a alimentação da planta se o objetivo for produzir 1100 mol/h do produto P? (*Resposta:* 6000 mol/h)



misturador

NVCI: 6
Reações: 0
NVEI: 1
NBMI: 2
NRI: 1 (R1)
NGL: 2

reator

NVCI: 7
Reações: 2 (r_1, r_2)
NVEI: 1
NBMI: 5
NRI: 0
NGL: 3

separador

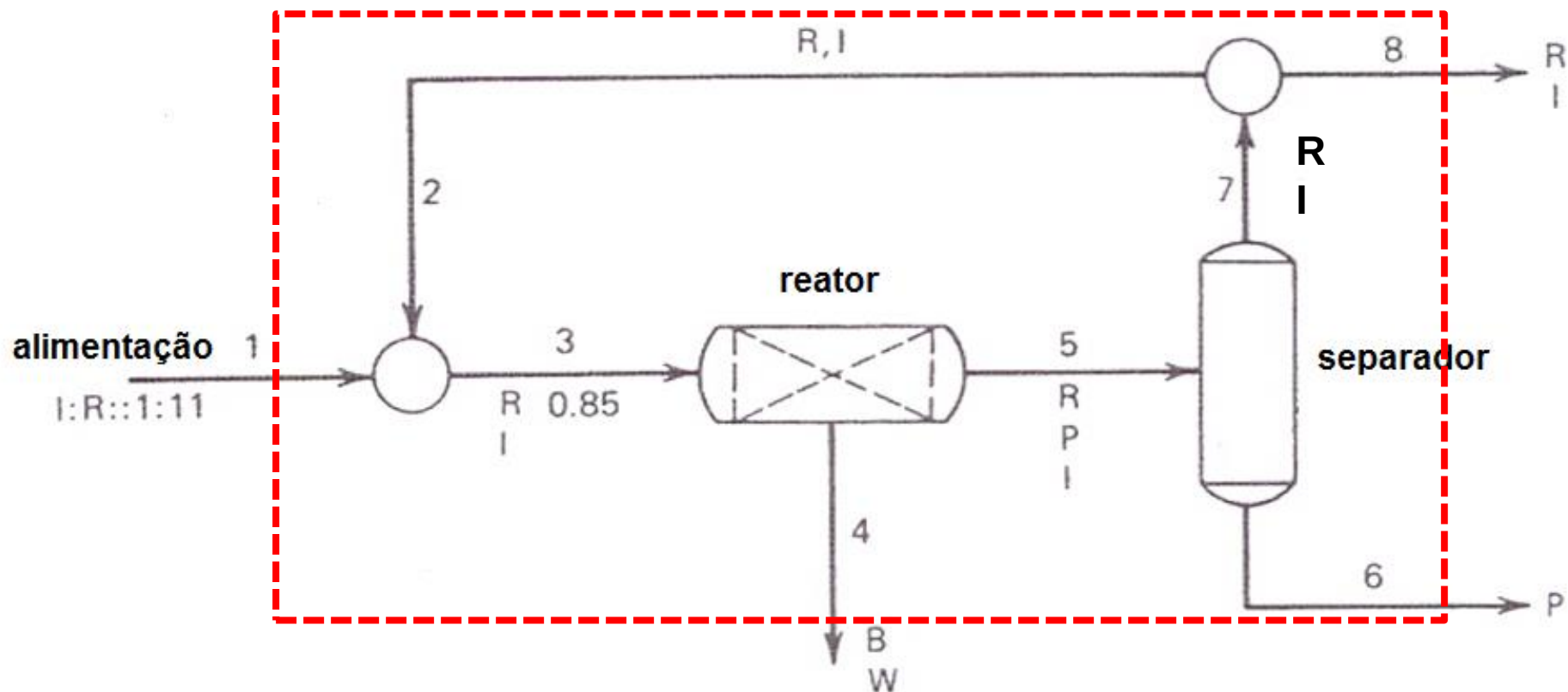
NVCI: 6
Reações: 0
NVEI: 0
NBMI: 3
NRI: 0
NGL: 3

splitter

NVCI: 6
Reações: 0
NVEI: 0
NBMI: 2
NRI: $(2-1) \times (2-1)=1$
NGL: 3

global

NVCI: 7
Reações: 2 (r_1, r_2)
NVEI: 0
NBMI: 5
NRI: 3 (R1, R2, R3)
NGL: 1



processo

NVCI: 16

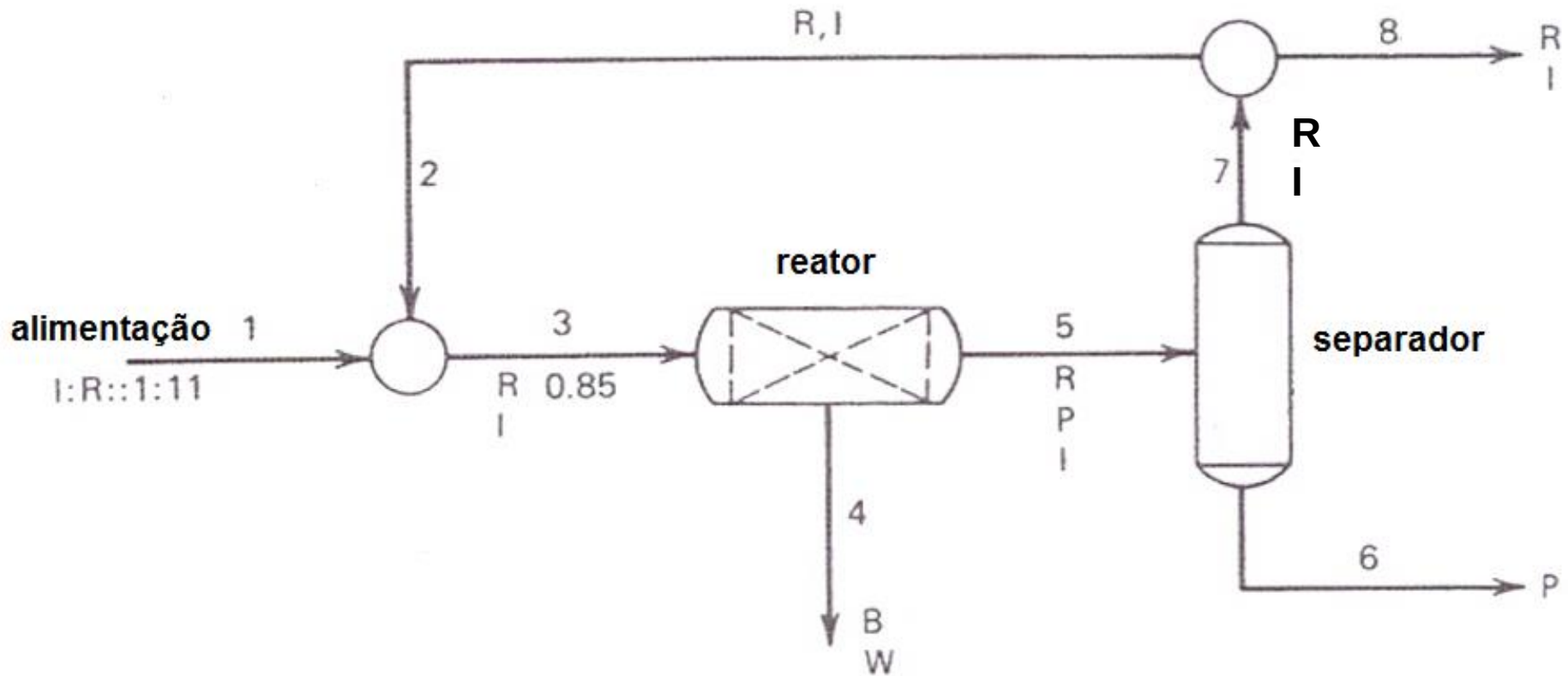
Reações: 2 (r_1, r_2)

NVEI: 1

NBMI: 12 ($=2+5+3+2$)

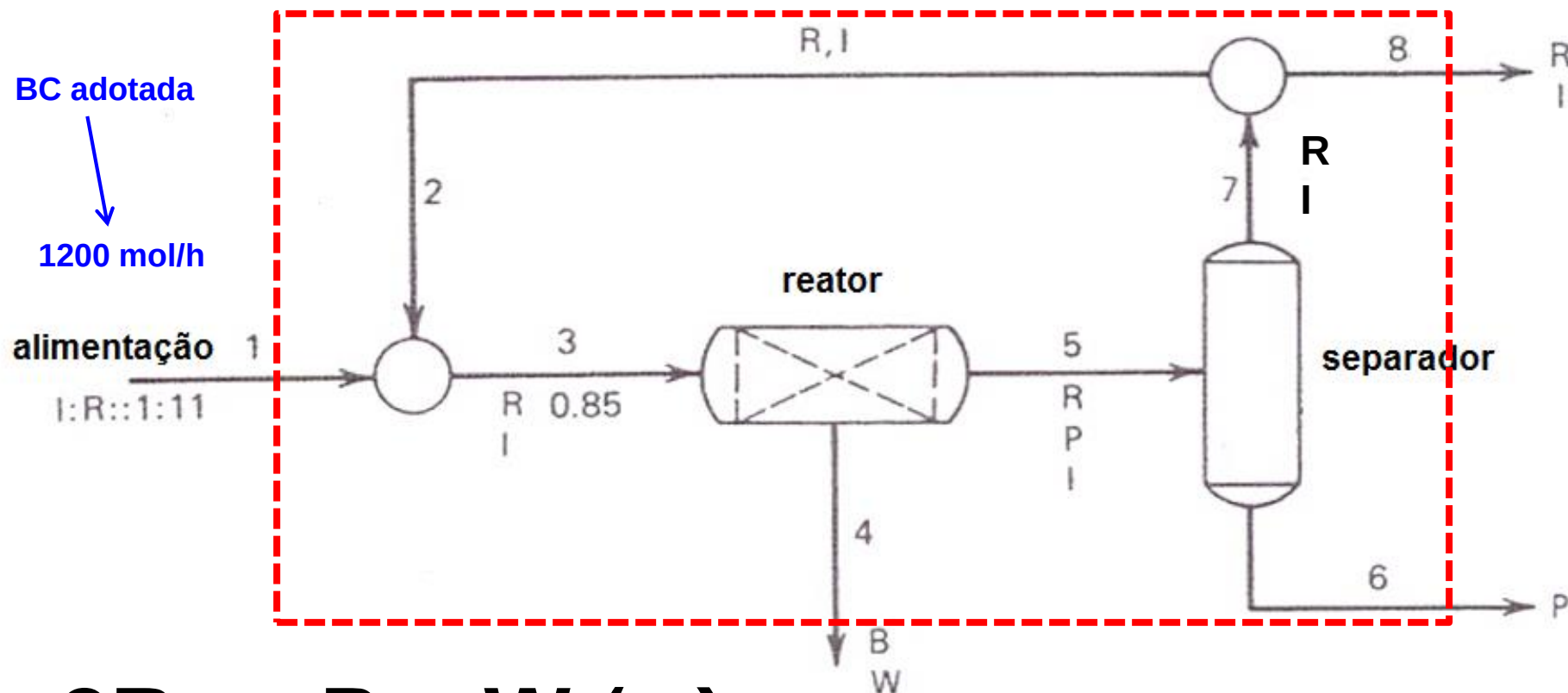
NRI: 3 (R_1, R_2, R_3) +1 (splitter)

NGL: 1



BC adotada

1200 mol/h



uma estratégia de solução

“Quando um navegante não sabe a que porto se dirige, nenhum vento é adequado”
Sêneca (séc. I d.C.)

escolha da BC (F_1)  solução dos **balanços globais**
(8 equações/8 incógnitas)

 obtêm-se $F_4, F_6, F_8, x_{R,1}, x_{R,8} (=x_{R,2}=x_{R,7}), x_{B,4}, r_1, r_2$

 solução do **misturador**
(2 equações/2 incógnitas)  obtêm-se F_2, F_3

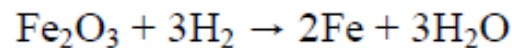
 solução do **reator**
(3 equações/3 incógnitas)  obtêm-se $F_5, x_{R,5}, x_{P,5}$

 solução do **separador**
(1 equação/1 incógnita)  obtém-se F_7

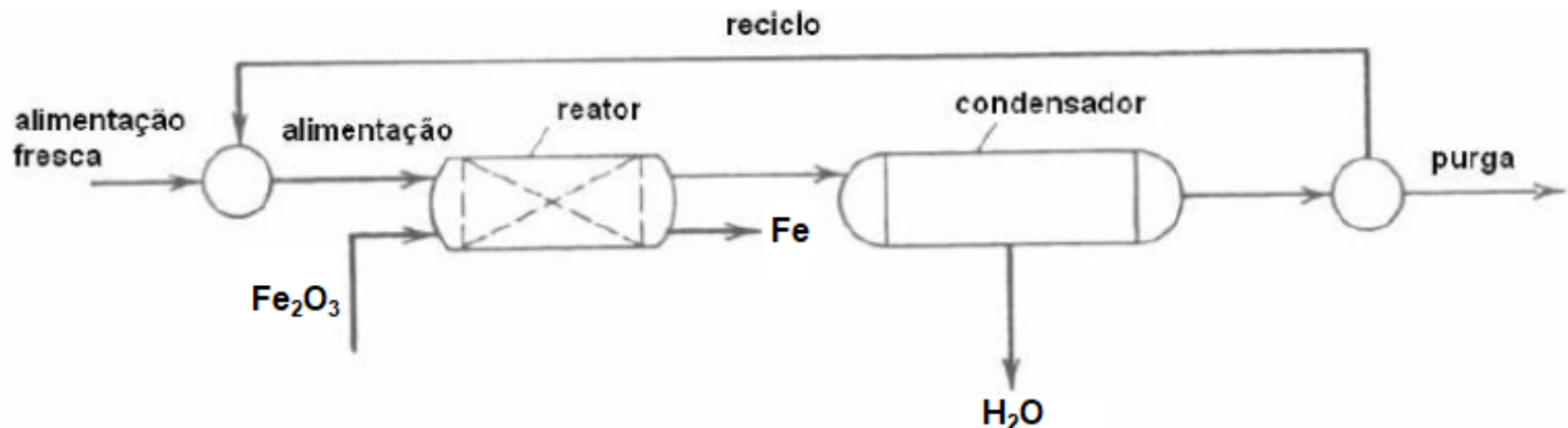
 verificar a solução com o **splitter** (unidade dependente)

exercício – redução de hematita

Hidrogênio é usado para reduzir 1 tonelada/h de Fe_2O_3 completamente a ferro metálico conforme a reação:



A água gerada na reação é condensada totalmente e hidrogênio não reagido é reciclado. A corrente de alimentação de hidrogênio à planta contém 1% de CO_2 como impureza, a qual é removida do processo por meio de uma purga. A razão entre as correntes de reciclo e alimentação fresca é igual a 5:1 em base molar. Calcular a vazão e a composição da corrente de purga de modo a limitar a concentração de CO_2 na alimentação do reator em 3,5%. (Resposta: 6,25 kmol/h; fração molar de CO_2 , 0,04)

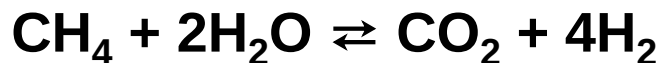
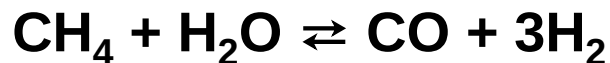
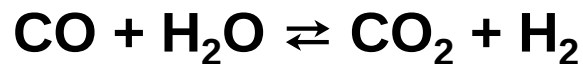




reações químicas independentes

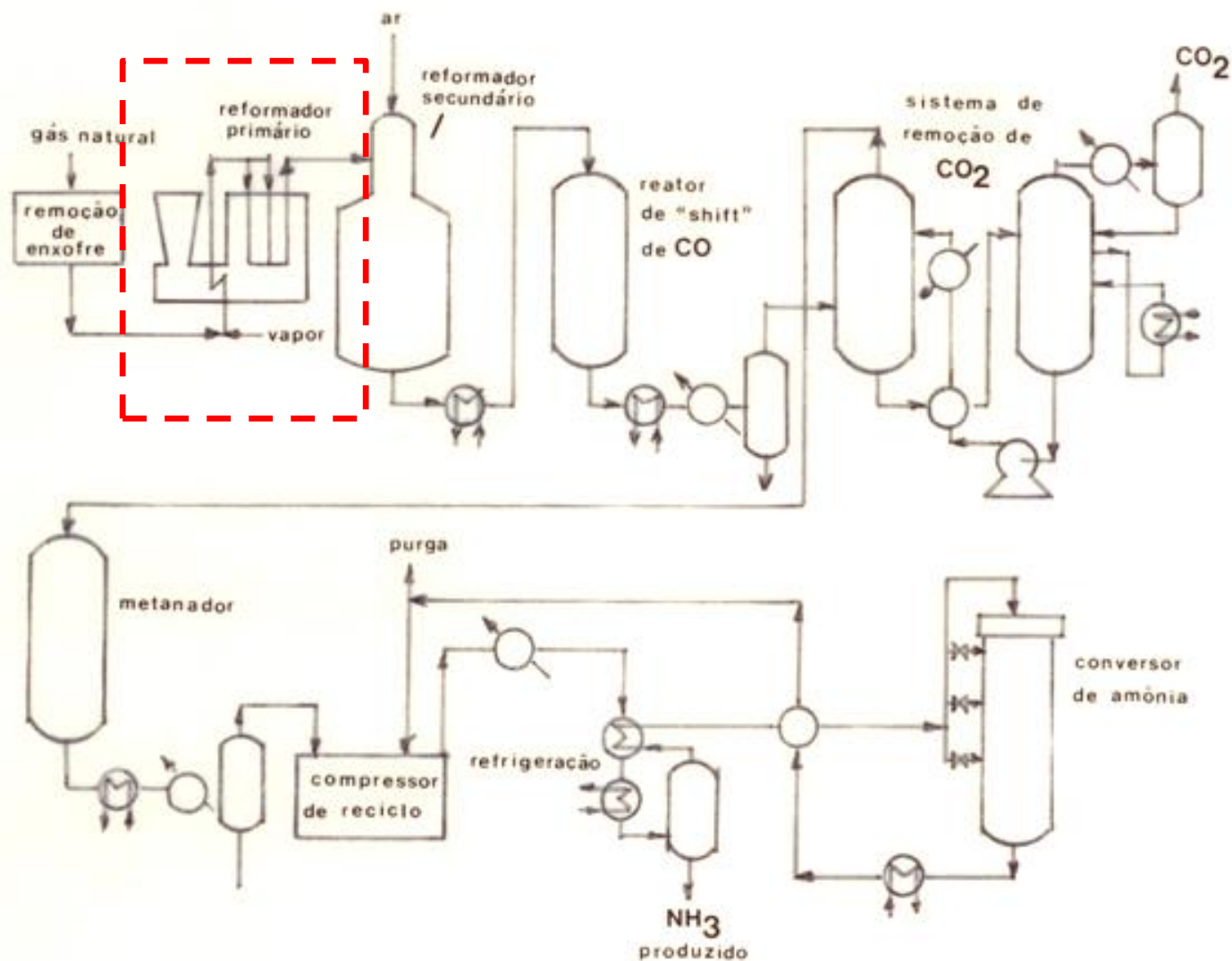
exemplo 3 – reforma a vapor de metano (balanço por espécie química)

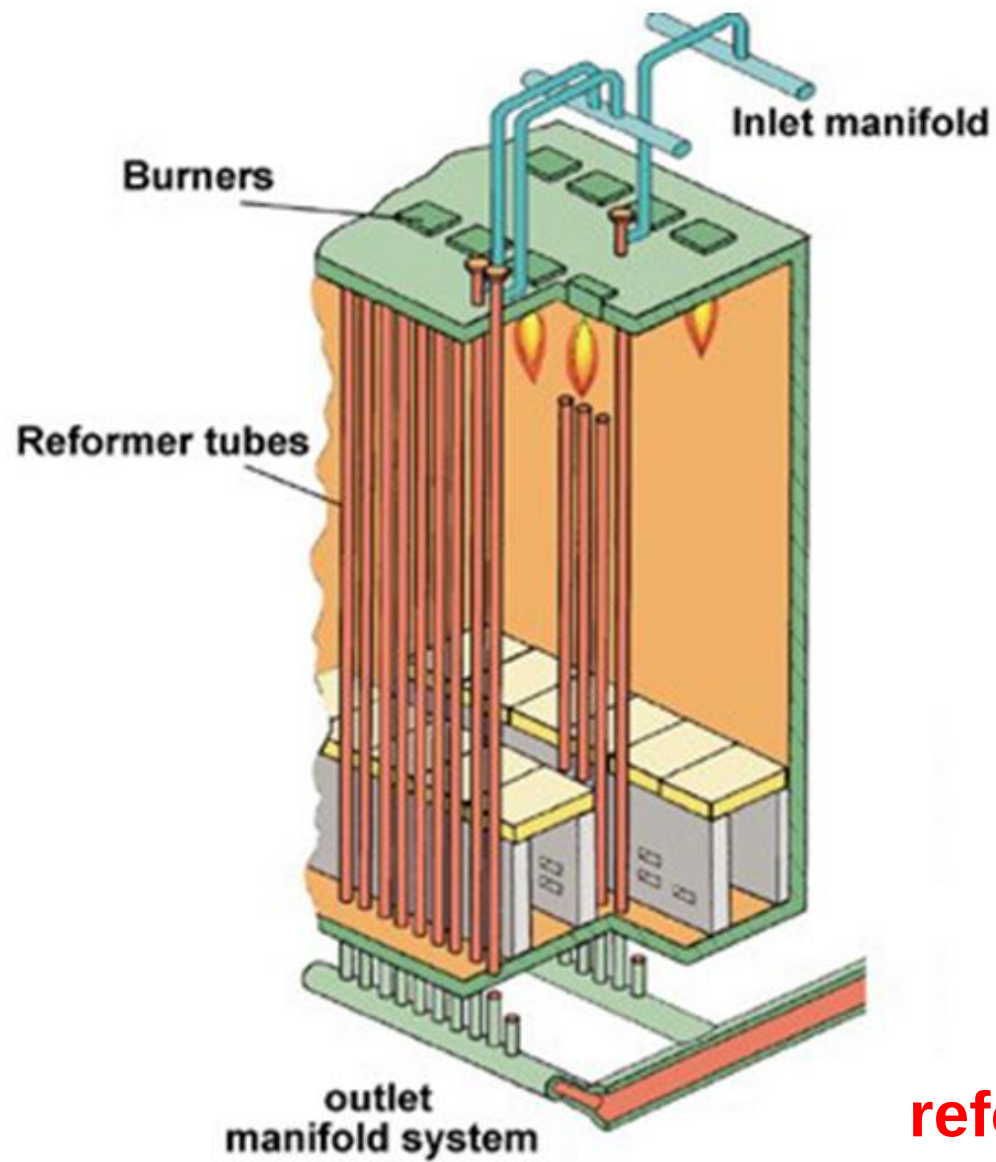
Admite-se que as seguintes reações ocorram durante a obtenção de gás de síntese por meio de reforma a vapor de metano em catalisador de Ni-Al₂O₃:



O gás de síntese contém todos os compostos. Suponha que um reformador seja operado de modo a produzir gás de síntese com proporção molar H₂:CO igual a 2,2 a partir de uma corrente de alimentação contendo 50% CH₄, 35% H₂O e 15% CO₂ (% molares). Calcular a composição do gás de síntese, sabendo-se que o reator é projetado para converter 80% do metano alimentado. (Resposta: 5,56% CH₄; 2,78% H₂O; 2,78% CO₂; 27,8% CO; 61,1% H₂)

processo de reforma de gás natural e produção de NH_3

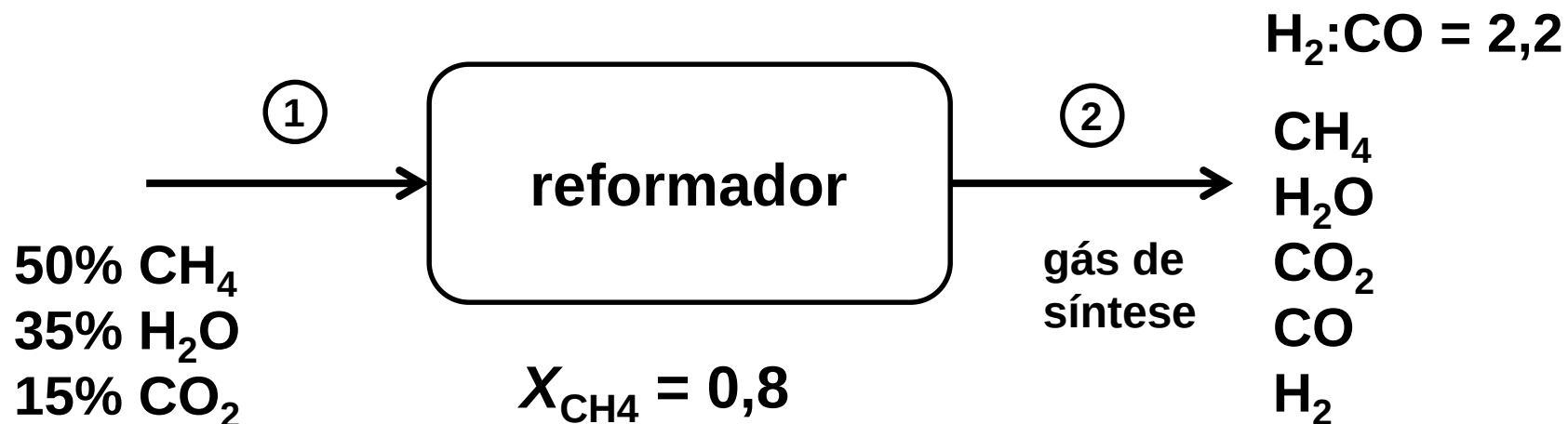




catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$



reformador



reformador

NVCI: 8

Nº reações: 4 (r_1, r_2, r_3, r_4)

NVEI: 2

NBMI: 5

NRI: 2

Nº GL: 3

BC: -1

Nº GL: 2





matriz

estequiométrica (σ_s)

		CH_4	CO_2	CO	H_2O	H_2
r_1	$\begin{bmatrix} -1 & -1 & 2 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & 1 & -1 & 3 \\ -1 & 1 & 0 & -2 & 4 \end{bmatrix}$	-1	-1	2	0	2
r_2		0	1	-1	-1	1
r_3		-1	0	1	-1	3
r_4		-1	1	0	-2	4

$$\begin{bmatrix} -1 & -1 & 2 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & 1 & -1 & 3 \\ -1 & 1 & 0 & -2 & 4 \end{bmatrix}$$

÷ linha 1 pelo
1º elemento
da linha 1 (-1)



$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -2 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & 1 & -1 & 3 \\ -1 & 1 & 0 & -2 & 4 \end{bmatrix}$$

1 × linha 1 + linha 3
1 × linha 1 + linha 4



$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -2 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 2 & -2 & -2 & 2 \end{bmatrix}$$

- 1 × linha 2 + linha 1
- 1 × linha 2 + linha 3
- 2 × linha 2 + linha 4



$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 & 1 & -3 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

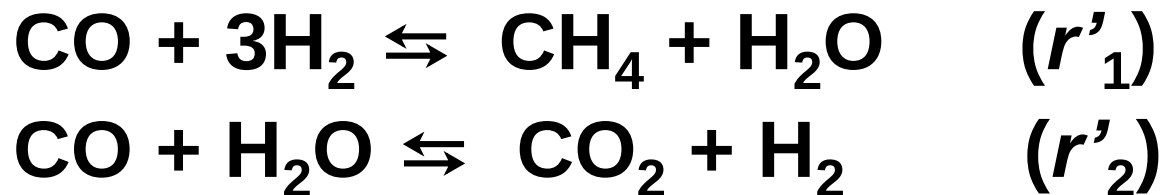
**forma reduzida escalonada por linhas da
matriz estequiométrica:**

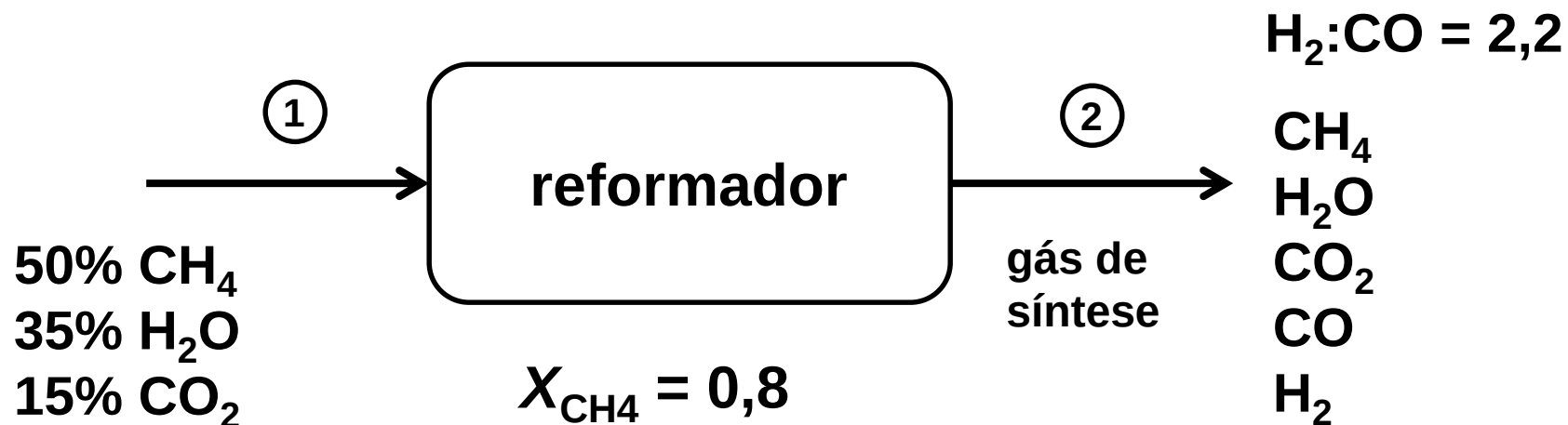
2 linhas independentes →

2 reações independentes

$$\begin{array}{ccccc}
 & \text{CH}_4 & \text{CO}_2 & \text{CO} & \text{H}_2\text{O} & \text{H}_2 \\
 r'_1 & \left[\begin{array}{ccccc} 1 & 0 & -1 & 1 & -3 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right] \\
 r'_2 & & & & &
 \end{array}$$

possível subconjunto
 de 2 reações
 independentes
 equivalente ao
 conjunto de reações
 originais





reformador

NVCI: 8

Nº reações: 2 (r'_1, r'_2)

NVEI: 2

NBMI: 5

NRI: 2

Nº GL: 1

BC: -1

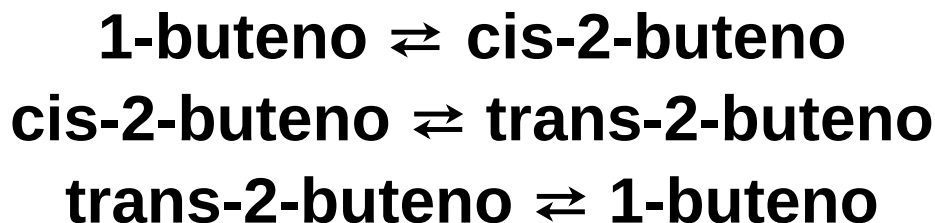
Nº GL: 0

BC adotada: $F_{\text{CO}_2} = 100 \text{ mol/h}$



exercício – isomerização de butenos

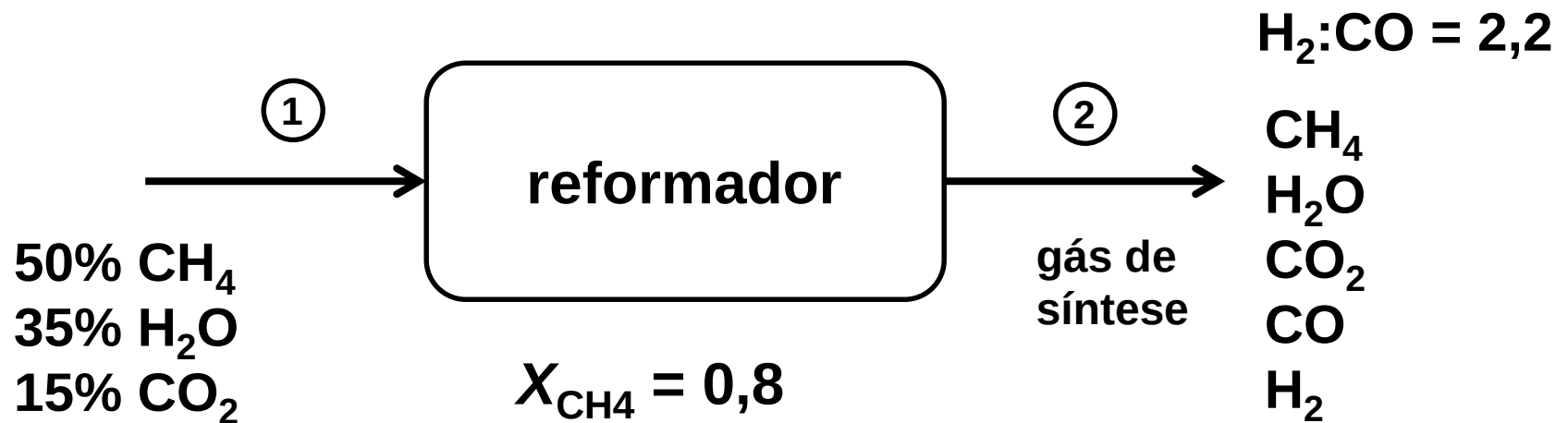
As reações de isomerização a seguir ocorrem em fase gasosa e são catalisadas por alumina. Sob determinadas condições de pressão e temperatura, obtêm-se 60% de conversão de 1-buteno. A alimentação do reator consiste em 1-buteno puro e a corrente de produto contém 25% de cis-2-buteno (%molar). Calcular a composição dos outros isômeros. (*Resposta*: 40% de 1-buteno e 35% de trans-2-buteno).





balanços por elemento químico

exemplo 4 – reforma a vapor de metano (balanço por elemento químico)



**matriz de
elementos
químicos**

$$\begin{array}{c} \text{CH}_4 \quad \text{H}_2\text{O} \quad \text{CO}_2 \quad \text{CO} \quad \text{H}_2 \\ \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{H} \\ \text{O} \end{array} \left[\begin{array}{ccccc} 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 4 & 2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 0 \end{array} \right] \end{array}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 4 & 2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$-4 \times \text{linha 1} + \text{linha 2}$



$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & -4 & -4 & 2 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

inverter linhas 2 e 3



$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & -4 & -4 & 2 \end{bmatrix}$$

$-2 \times \text{linha 2} + \text{linha 3}$



$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -8 & -6 & 2 \end{bmatrix}$$

$\div \text{linha 3 pelo}$
3º elemento
da linha 3 (-8)



$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 3/4 & -1/4 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 3/4 & -1/4 \end{bmatrix}$$

- 1 × linha 3 + linha 1

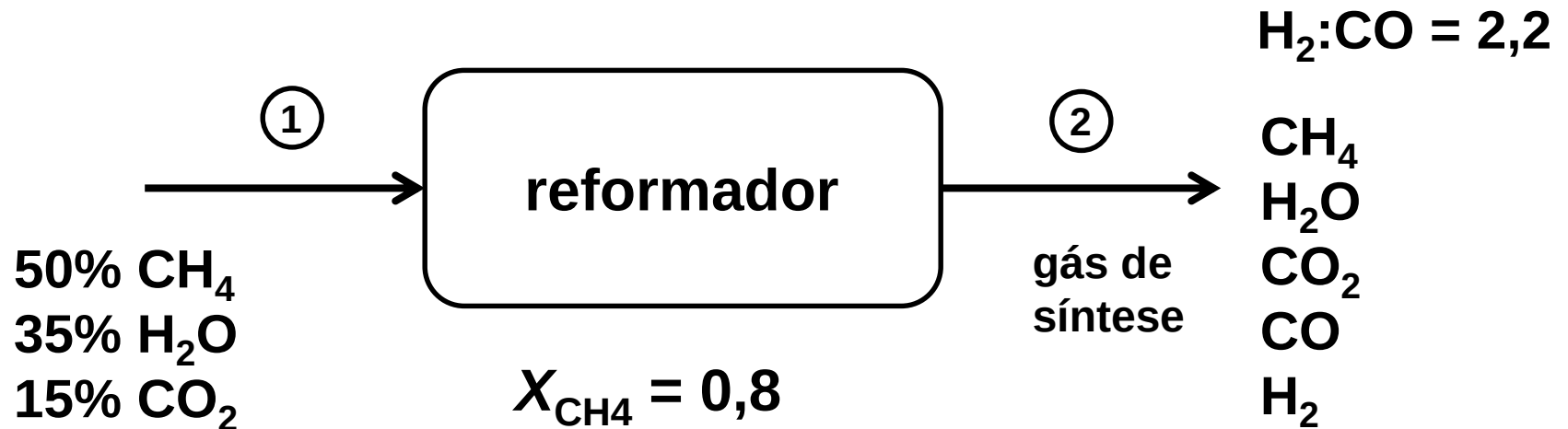
- 2 × linha 3 + linha 2



$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1/4 & 1/4 \\ 0 & 1 & 0 & -1/2 & 1/2 \\ 0 & 0 & 1 & 3/4 & -1/4 \end{bmatrix}$$

**forma reduzida escalonada por
linhas da matriz de elementos
químicos:**

**3 linhas independentes →
3 balanços por elemento
químico independentes**



análise N° GL

reformador

NVCI: 8

NVEI: 2

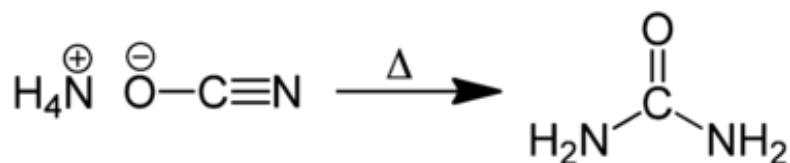
NBEI: 3

NRI: 2

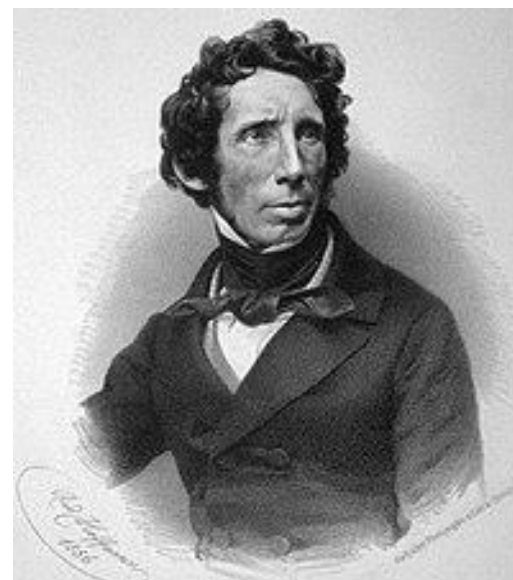
N° GL: 1

BC: -1

N° GL: 0



Friedrich Wöhler, 1828



**processo
Bosch-Meiser**

- Formação do carbamato:



- Desidratação do carbamato:



matriz de elementos químicos

	CO_2	H_2O	NH_3	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$\text{NH}_2\text{COONH}_4$
C	1	0	0	1	1
O	2	1	0	1	2
H	0	2	3	4	6
N	0	0	1	2	2

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 2 & 1 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 2 & 3 & 4 & 6 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 2 \end{bmatrix}$$

$- 2 \times \text{linha 1} + \text{linha 2}$



$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 2 & 3 & 4 & 6 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 2 \end{bmatrix}$$

$- 2 \times \text{linha 2} + \text{linha 3}$



$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 6 & 6 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 2 \end{bmatrix}$$

$\div \text{linha 3 pelo}$
3º elemento
da linha 3 (3)



$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 2 \end{bmatrix}$$

$- 1 \times \text{linha 3} + \text{linha 4}$



$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$


$$\left[\begin{array}{ccc|cc} 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 2 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right]$$

**forma reduzida escalonada por
linhas da matriz de elementos
químicos:**

**3 linhas independentes →
3 balanços por elemento
químico independentes (C,O,H)**

exercício – queima de gases

Dois gases combustíveis são misturados e queimados com ar (21% O_2 /79% N_2) no queimador de uma caldeira, gerando um gás de chaminé, cuja análise indica 7% CO_2 , 1% CO , 7% O_2 e o restante, N_2 . Um dos combustíveis contém 80% CH_4 e 20% N_2 , enquanto o outro contém 60% CH_4 , 20% C_2H_6 e 20% N_2 . A água gerada na combustão é condensada e coletada em uma corrente à parte. (a) Realizar a análise do número de graus de liberdade para esse processo; (b) Calcular a razão de alimentação dos gases alimentados ao queimador; (c) Calcular a % de excesso de ar.