



Faculdade Pitágoras de Jundiaí
Curso de Engenharia Química

APOSTILA

Cálculo de Reatores I

Prof. Dr. Francine de Mendonça Fábrega

1º edição/ 2012

APRESENTAÇÃO

O material apresentado nesta apostila reúne as notas de aulas da disciplina Cálculo de Reatores I, do curso de graduação em Engenharia Química da Faculdade Pitágoras de Jundiaí, ministrada pelo Prof. Francine de Mendonça Fábrega.

A finalidade deste material é apenas facilitar o acompanhamento das aulas da disciplina e em hipótese alguma tem a pretensão de substituir os livros-texto da disciplina. Também estão incluídos diversos exercícios propostos para serem resolvidos no período de aulas e também atividade extra-classe.

Nesta primeira edição desta apostila certamente estarão presentes erros e imperfeições. Entretanto, estou certa de que os alunos me auxiliarão apontando os erros, comentando e sugerindo, de forma que nas próximas edições este trabalho possa ser aperfeiçoado.

Aproveito também para agradecer a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Sumário

| | |
|---|----|
| 1. Classificação dos reatores químicos | 4 |
| 1.1. Conceitos Gerais..... | 4 |
| 1.2. Conceitos Gerais Classificação quanto à escala | 5 |
| 1.3. Classificação quanto à natureza das fases | 6 |
| 1.4. Classificação quanto ao modo de operação | 6 |
| 1.5. Classificação quanto ao comportamento | 16 |
| 1.5.1. Ideal..... | 16 |
| 1.5.2. Não-ideal | 17 |
| 2. Reatores Ideais para Reações Simples | 20 |
| 2.1. Reator Descontínuo (Batelada)..... | 21 |
| 2.1.1. Determinação do Volume..... | 23 |
| 2.2. Reatores Contínuos..... | 24 |
| 2.2.1. Tempo Espacial e Velocidade Espacial | 24 |
| 2.2.2. Reator de mistura perfeita em estado estacionário..... | 25 |
| 2.2.3. Reator Tubular Ideal (Reator Pistonado) | 28 |
| 3. Projeto para Reações Simples | 35 |
| 3.1. Comparação de Capacidades de Reatores Simples | 36 |
| 3.1.1. Reator em Batelada | 36 |
| 3.1.2. Reatores de Mistura Perfeita versus Reatores Pistonados - Reações de Primeira e Segunda Ordens. | 36 |
| 3.2. Sistemas de Reatores Múltiplos..... | 41 |
| 3.3. Reator com Reciclo | 49 |
| 4. Projeto para Reações Paralelas | 54 |
| 5. Referencias Bibliográficas | 58 |
| Anexos | 59 |

1. Classificação dos reatores químicos

1.1. Conceitos Gerais

- O que são reatores químicos? São equipamentos nos quais ocorrem reações químicas e são encontrados em dois tipos básicos: tanques ou tubos.

- E para o engenheiro químico, o que são reatores químicos? Em engenharia química, são equipamentos projetados para conter reações químicas com os seguintes objetivos:
 - a. Maximizar a geração de produtos desejados e de maior valor agregado;
 - b. Produzir o maior rendimento com o menor custo;
 - c. Gerar intermediários químicos para novos processos;
 - d. Operar dentro de normas pré-estabelecidas de segurança (controlada) e de respeito ao meio-ambiente;
 - e. Gerar lucro!

- Quais as funções de um engenheiro químico, associadas aos reatores químicos?
 - a. Escolha da rota de uma reação química para obter um determinado produto.
 - b. Determinar o tipo de reator que será utilizado e o regime de operação.
 - c. Determinar as condições de operação do reator e em que fase se dará a reação.
 - d. Especificar a necessidade ou não do uso de um catalisador e, se for o caso, desenvolver este catalisador.
 - e. Projeto do reator químico: dimensionamento e características.
 - f. Determinar condições ótimas de operação.
 - g. Especificar um sistema de controle de operação.
 - h. Especificar materiais e sistemas de segurança.

- Quais os principais conhecimentos necessários para exercer estas funções?
 - a. Balanços de massa e energia
 - b. Mecânica dos Fluidos
 - c. Transferência de calor
 - d. Transferência de massa
 - e. Cinética das reações químicas

Disciplina: Cálculo de Reatores I - Notas de Aula

- f. Resistência dos materiais
- g. Instrumentação e controle
- h. Física, química e cálculo (muito cálculo !!!)

1.2. Conceitos Gerais Classificação quanto à escala

- a. Laboratório ou de bancada: utilizados para gerar dados cinéticos e demais informações sobre a reação química (seletividade, conversão, etc) que por sua vez são utilizados no desenvolvimento de modelos matemáticos e de reatores industriais.
- b. Semi-piloto
- c. Piloto: utilizada para obter informações que permitam entender melhor os problemas que poderão ocorrer em um processo industrial real e para assegurar que o modelo desenvolvido em estudos de laboratório pode ser relacionado (e até extrapolado) para o projeto de um reator em escala industrial.
- d. Semi-industrial
- e. Industrial: utilizado para produção em escala comercial. Pode apresentar algumas características diferentes da planta piloto (atividade catalítica, estabilidade, etc).

Tabela 1.1 – Escalas de Operações

| Sistema | Escala de operação em kg/h | | Razão de Mudança de Escala | |
|--|----------------------------|----------|----------------------------|----------------------|
| | Laboratório | Piloto | Lab. p/ piloto | Piloto p/ industrial |
| Gasoso (amônia, metanol) | 0.01 - 0.10 | 10 - 100 | 500 - 1000 | 200 - 1500 |
| Reagentes gasosos com produtos líquidos ou sólidos (uréia, H ₂ SO ₄) | 0.01 - 0.20 | 10 - 100 | 200 - 500 | 100 - 500 |
| Reagentes líquidos e gasosos E produtos líquidos cloração de C ₆ H ₆ | 0.01 - 0.20 | 1 - 30 | 100 - 500 | 100 - 500 |
| Reagentes sólidos, produtos sólidos (cimento, ác. fosfórico) | 0.01 - 1.00 | 10 - 200 | 10 - 100 | 10 - 200 |

Principais diferenças que ocorrem numa mudança de escala:

Disciplina: Cálculo de Reatores I - Notas de Aula

- Forma: diferenças na agitação, curto-circuito em escoamento de fluidos ou zonas de estagnação.
- Modo de operação: diferenças na distribuição do tempo de residência.
- Razão superfície/volume, padrões de escoamento e geometria: resultando em diferentes gradientes de concentração e temperatura.
- Materiais de construção: resultando em diferentes níveis de contaminação.
- Estabilidade do fluxo, adição/remoção de calor; efeitos de parede e de bordas.

1.3. Classificação quanto à natureza das fases

1) Reatores Homogêneos (1 fase)

Ex: reações em fase gasosa, líquido-líquido (catalisador)

2) Reatores Heterogêneos (2 ou mais fases)

Ex: gás-sólido, gás-líquido, gás-líquido-sólido (catalisador)

Tabela 1.2 – Natureza de Fases

| | Não-catalítico | Catalítico |
|--------------|--|---|
| Homogêneos | maioria das reações em fase gasosa | Maioria das reações em fase líquida |
| | Reações rápidas como por exemplo combustão de gases | Reações em sistemas coloidais e reações enzimáticas e microbianas |
| Heterogêneos | <ul style="list-style-type: none">• Queima de carvão• Ataque ácido em sólidos• Absorção gás-líquido com reação• Redução de minério de ferro | <ul style="list-style-type: none">• Síntese de amônia• Oxidação da amônia para produzir ácido nítrico• Craqueamento do óleo cru• Oxidação de SO₂ a SO₃ |

1.4. Classificação quanto ao modo de operação

A. Batelada ou descontínuo: (BSTR – Batch Stirred Tank Reactor ou SBR – Stirred Batch Reactor)

Disciplina: Cálculo de Reatores I - Notas de Aula

Termo genérico para um tipo de vaso amplamente utilizado nas indústrias de processos químicos, em diversas aplicações: reações químicas; dissolução de sólidos; mistura de produtos; destilação; cristalização; extração líquido/líquido; polimerização; etc.

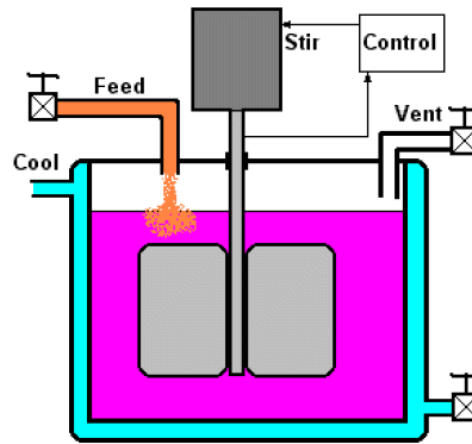


Figura 1.1 – Reator BSTR.

- Constituído tipicamente por um tanque com agitador e um sistema integrado de aquecimento/resfriamento.
- Podem variar de tamanho de 1 L a 15000 L.
- Geralmente fabricados em aço inoxidável, aço recoberto com vidro, ou ligas especiais.
- Líquidos e sólidos normalmente são carregados no topo do reator e retirados pelo fundo. Vapores e gases são carregados pelo fundo do reator e retirados pelo topo.
- Principal vantagem: versatilidade.
- Demais componentes: o agitador possui lâminas impelidoras acopladas ao eixo central e a maioria dos reatores utiliza chicanas (baffles) para quebrar o fluxo causado pelo agitador e aumentar a mistura do sistema.

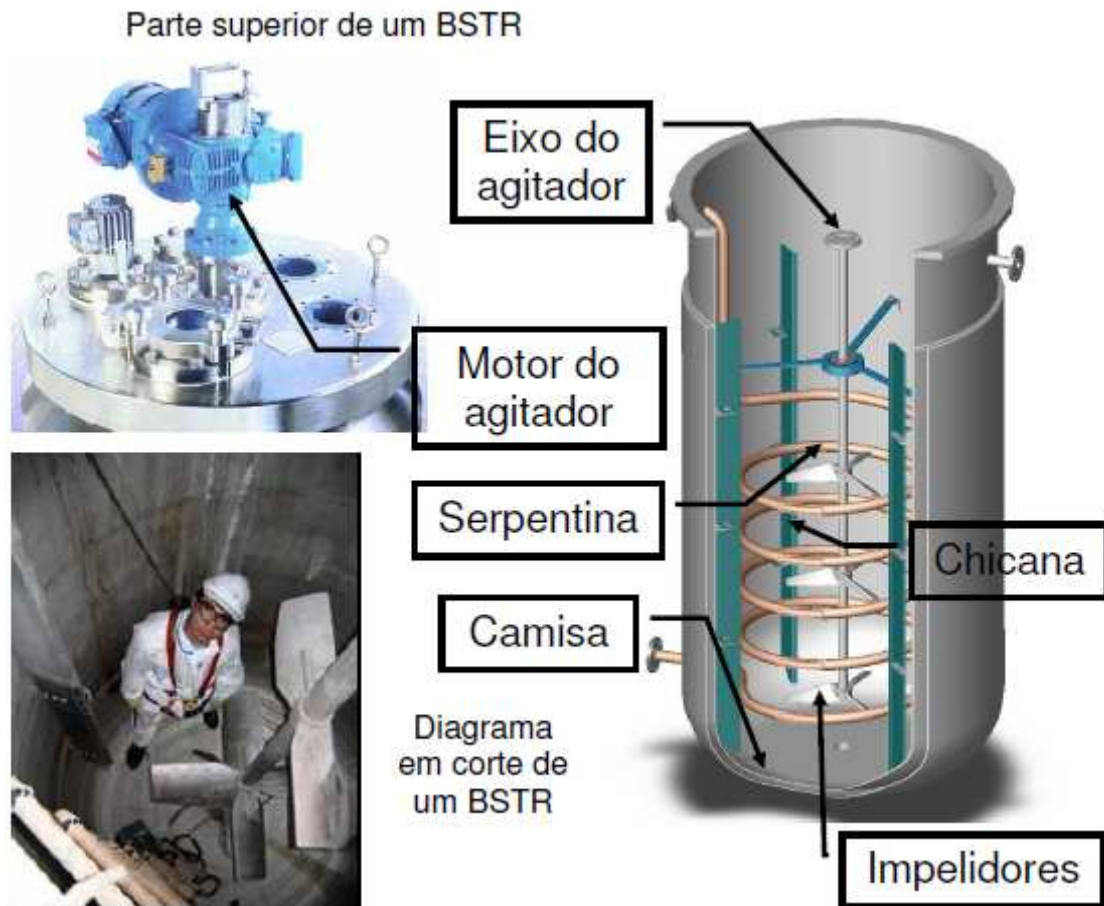


Figura 1.2 – Partes de um Reator BSTR.

Características do Reator Batelada ou Descontínuo:

- geralmente utilizado para produção em pequena escala,
- para teste de novos processos,
- fabricação de produtos de alto valor agregado,
- para processos difíceis de se converter em operações contínuas (difícil controle);
- possibilita altas conversões, pois pode ser adotado um longo tempo de residência dos reagentes no reator;
- não admite entrada nem saída de reagentes ou produtos durante o processamento da reação;
- composição varia no tempo (dispositivo essencialmente transiente);
- requer pouca instrumentação;
- custo de mão-de-obra é alto;
- operação pode ser feita a pressão e/ou temperatura constantes;
- dificuldade de produção em larga escala.

Reator batelada encamisado (camisa externa simples). Em grandes reatores esse sistema de aquecimento pode demorar muito tempo para ajustar a temperatura. A distribuição de transferência de calor não é ideal.



Figura 1.3 – Reator batelada encamisado

Reator batelada com camisa externa (meia cana). É construído soldando-se uma metade de tubo na parede externa do reator. Permite uma transferência de calor melhor que o reator encamisado e aquecimento/resfriamento mais uniforme.



Figura 1.4 – Reator batelada com camisa externa.

Reator batelada encamisado com fluxo constante (coflux). É um tipo de reator relativamente recente. Possui uma série de camisas e uma válvula para regular a área encamisada, variando a área de transferência de calor, possibilitando assim regular a temperatura do processo sem precisar alterar a temperatura na camisa. Apresenta um tempo muito rápido de resposta ao controle de temperatura. Permite medir sensivelmente o calor transferido ao sistema, permitindo o monitoramento da taxa de reação, controle de cristalização, etc.

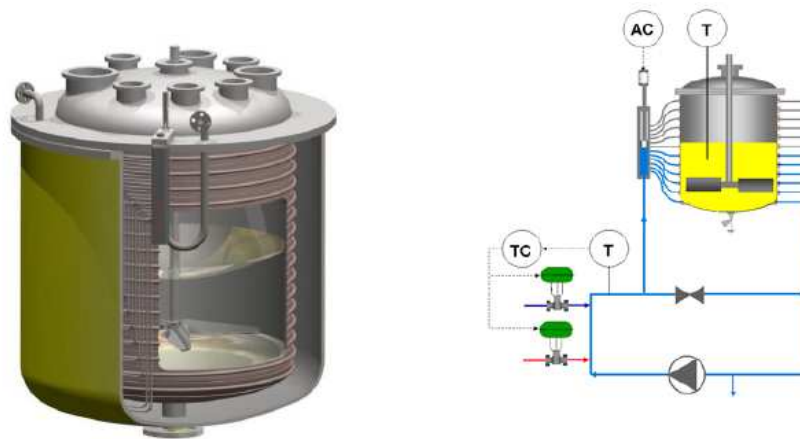


Figura 1.5 – Reator Batelada encamisado com fluxo constante.

B. Escoamento contínuo ou em regime estacionário

A maior parte dos processos químicos utiliza reatores que operam em regime contínuo ou estacionário, os quais possuem as seguintes características principais:

- reagentes e produtos são respectivamente alimentados e retirados continuamente do reator;
- tais reatores são utilizados em processos para produção em grande escala;
- a composição do sistema num dado ponto do reator é constante no tempo;
- requerem instrumentação para monitoramento constante das variáveis do processo;
- requerem pouca mão-de-obra.

B.1. Reator Tanque-Agitado Contínuo ou Reator de Retromistura ou Reator de Mistura Completa (CSTR – continuous-stirred tank reactor ou CFSTR – constant flow stirred tank reactor)

Em um CSTR um ou mais reagentes fluidos são introduzidos no reator, equipado com um agitador, enquanto o efluente do reator é removido. O agitador mistura os reagentes assegurando uma homogeneização do sistema reativo.

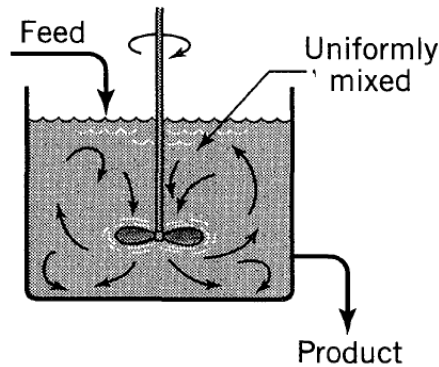


Figura 1.6 – Reator CSTR

Quando em regime estacionário, a taxa mássica de alimentação dos reagentes é igual à taxa mássica dos efluentes.

- Assume-se a hipótese de que a mistura no interior do reator é perfeita, ou seja, não possui variações espaciais na concentração, temperatura ou velocidade de reação através do tanque. Temperatura e concentração em qualquer ponto do reator são as mesmas no ponto de saída.
- Normalmente, por questões econômicas, utilizam-se reatores em série, a fim de proporcionar uma alta conversão os quais em geral são de tamanhos diferentes.
- Utilizado quando se necessita de agitação intensa.
- Pode ser utilizado isoladamente ou em uma bateria de reatores em série.
- É relativamente fácil manter um bom controle de temperatura.
- A conversão do reagente por unidade de volume é a menor dentre os reatores com escoamento contínuo.
- São necessários reatores de grandes volumes para se obter uma alta conversão.

B.2. Reator Tubular ou reator de fluxo pistonado (PFR – Plug Flow Reactor)

- Consiste em um tubo cilíndrico (ou feixe de tubos) no qual um ou mais reagentes fluidos são bombeados e a reação química ocorre à medida que os reagentes escoam através desse tubo.
- A taxa de reação química varia ao longo do tubo, criando um gradiente de concentração na direção axial do reator.
- A hipótese associada a este tipo de reator é que o escoamento do fluido é ordenado (fluxo pistonado), não havendo mistura ou sobreposição de nenhum elemento de volume no seu interior (back-mixing)

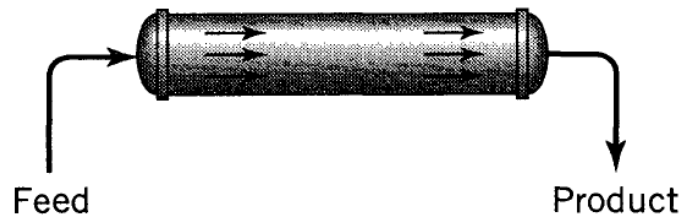


Figura 1.7 – Reator Tubular

- reator com escoamento uniforme;
- manutenção relativamente fácil (não há partes móveis);
- normalmente produz a conversão mais alta por volume de reator dentre os reatores com escoamento contínuo;
- uma desvantagem é o difícil controle da temperatura do reator, podendo ocorrer pontos quentes quando a reação é exotérmica;
- encontrado tanto na forma de um tubo longo como na de vários reatores menores em um feixe de tubos;
- custo semelhante ao de um trocador de calor.
- reagentes podem ser introduzidos no PFR em diferentes pontos do reator, a fim de obter maior eficiência do processo ou como forma de reduzir o tamanho e o custo do reator.

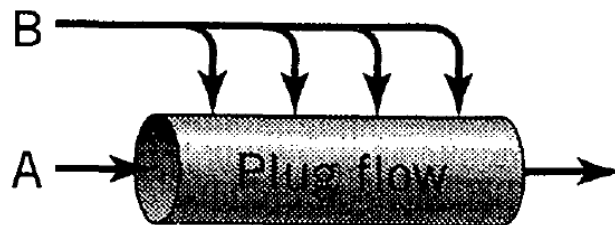


Figura 1.8 – Reator tubular com alimentação distribuída do reagente B.

- um PFR possui tipicamente uma eficiência maior que um CSTR para um mesmo volume de reator, ou seja, dado um mesmo tempo de residência, uma reação terá maior conversão em um PFR do que em um CSTR.

B.3. Reator de Fluxo Oscilatório (OFM - Oscillatory Flow Mixing Reactor)

É um tipo de reator tubular que possui chicanas internas que se comporta como se fosse um CSTR.

- Geometria é discretizada de forma que seu comportamento se aproxima de um reator PFR.
- Apresenta melhora na transferência de calor e de massa.
- Requer um volume bem menor que o de um reator batelada para o mesmo propósito.
- Aplicação tem se voltado à produção de produtos químicos que requerem longo tempo de reação.

B.4. Reator de Leito Recheado ou de Leito Fixo (PBR – Packed Bed Reactor)

- É semelhante a um reator tubular (PFR), diferenciando-se pelo fato de ser recheado com partículas de catalisador sólido. Por hipótese, não apresenta gradientes radiais de temperatura, concentração ou velocidade de reação na direção radial, variando apenas axialmente.
- É essencialmente um reator heterogêneo utilizado para catalisar reações em fase gasosa (reagentes e produtos gasosos e catalisador sólido).
- Apresenta as mesmas dificuldades de controle de temperatura dos reatores tubulares
- Possui uma desvantagem com relação à dificuldade de substituição do catalisador.
- Formação de canais preferenciais de escoamento do gás gera uma utilização ineficiente do leito catalítico.
- Para a maioria das reações produz a mais alta conversão por massa de catalisador.
- Custo do catalisador torna este reator mais caro que um trocador de calor.

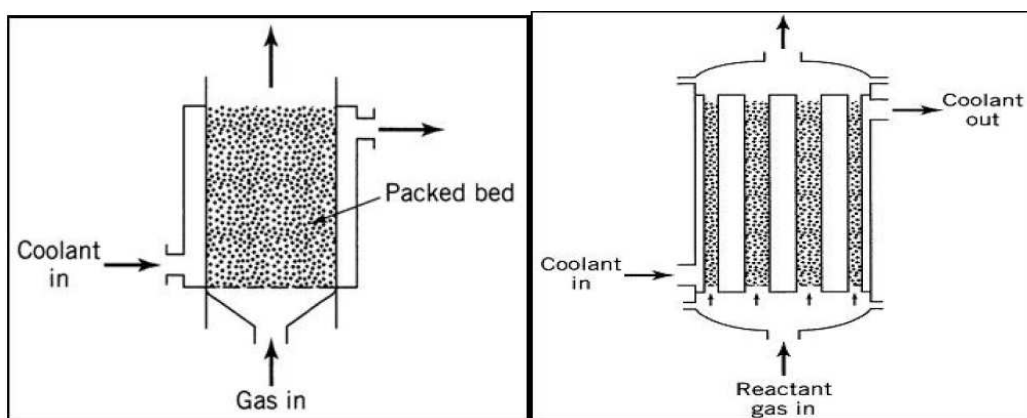


Figura 1.9 – Reator de Leito Recheado (PBR).

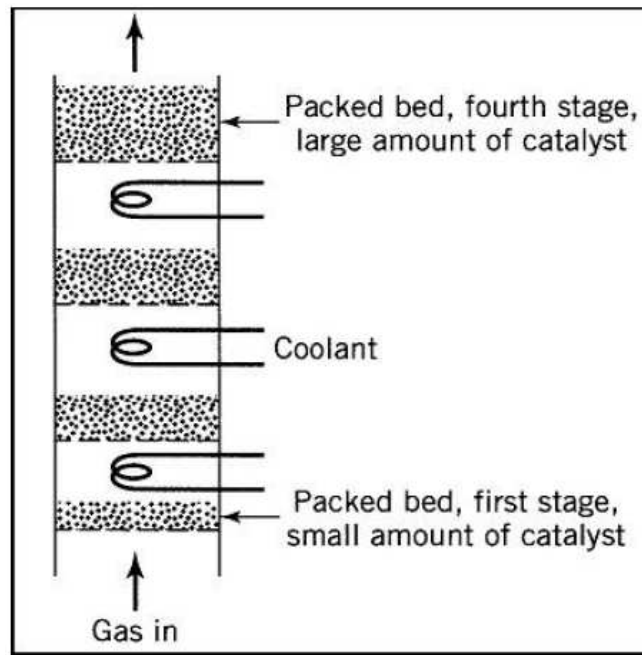


Figura 1.10 – Reator de Leito Recheado (PBR). Oxidação Catalítica de SO_2 a SO_3

- Escoamento em geral também é considerado como sendo de fluxo pistonado.
- Controle de temperatura para leitos muito grandes pode ser difícil porque normalmente o material sólido dos leitos não são bons condutores de calor.
- Não podem ser usados catalisadores com diâmetro de partícula muito pequeno para não causar entupimento ou queda de pressão muito alta.
- Dificuldades e custo em operações de manutenção para troca ou regeneração de catalisadores representam uma grande desvantagem desses reatores.
- Reatores de leito recheado esféricos: muito utilizados quando pequenas partículas de catalisador são necessárias, o que pode causar uma queda de pressão significativa. É um reator que minimiza essa queda de pressão e possui baixo custo de construção.

B.5. Reator de Leito Fluidizado (Fluidized Bed Reactor – FBR)

- É semelhante a um reator tanque agitado no sentido de que seu conteúdo, embora seja um sistema heterogêneo, é bem misturado, resultando em uma distribuição homogênea de temperatura através do leito, evitando-se pontos quentes no reator.
- Não pode ser modelado como um reator tubular e nem como um de tanque agitado, requerendo um modelo próprio.
- Pode ser utilizado em um grande número de aplicações.
- Apresenta fácil substituição e/ou regeneração do catalisador.

- Equipamento de alto custo.
- Tem capacidade de processar grandes volumes de fluido.
- Fluidização ocorre quando pequenas partículas sólidas (podem ser o próprio catalisador) são suspensas por uma corrente ascendente de fluido.
- As partículas sólidas circulam rapidamente no leito, criando excelente condição de mistura entre elas.
- Também apresenta excelentes características de transferência de massa.
- Principais desvantagens: volume do reator é grande; alto custo de energia de compressão do fluido; alta perda de carga; arraste de partículas; erosão dos componentes internos e dificuldade de entendimento e modelagem.

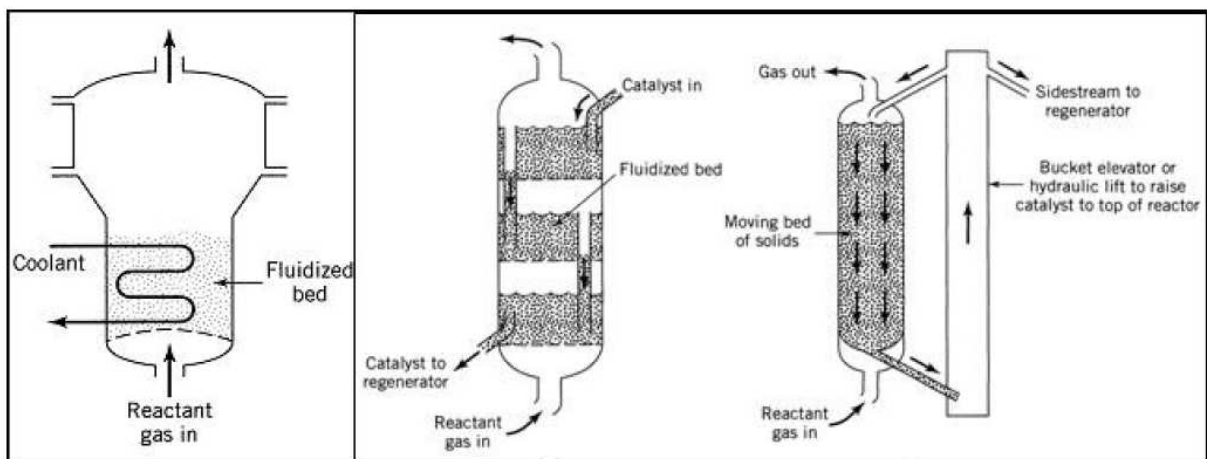


Figura 1.11 – Reator de Leito Fluidizado.

B.5.1. Craqueador Catalítico de Fluidos (Fluid Catalytic Cracking ou Fluid Catalytic Cracker ou Cat Cracker. Sigla: FCC)

- Produção de frações leves de hidrocarbonetos a partir da quebra de moléculas maiores (C12-C20).
- Reatores FCC estão entre as maiores unidades de processamento utilizadas na indústria do petróleo.
- Uma unidade típica possui de 4 a 10 m de diâmetro interno, 10 a 20 m de altura e contém uma massa de catalisador em torno de 50 ton. Processa aproximadamente 40.000 barris de óleo cru por dia.
- Processo desenvolvido inicialmente em 1942 com o objetivo de aumentar a produção de gasolina.

B.5.2. Reator de transporte ascendente (Straight-Through Transport Reactor -STTR)

Também muitas vezes denominado de “riser” ou reator de leito fluidizado circulante CFB (circulating fluidized bed). As partículas de catalisador são alimentadas no fundo do reator e lançadas para cima através do reator, juntamente com a mistura gasosa reagente de entrada e então separadas do gás em um silo de sedimentação. Os produtos são condensados e retirados e o catalisador. Utilizado para sistemas nos quais o catalisador desativa muito rapidamente.

C. Semi-batelada ou semi-contínuo

- Inclui todos os reatores que não se enquadram nas classificações anteriores (batelada ou contínuo). Muito usado em reações bifásicas (borbulhamento de gás).
- Composição varia no tempo.
- Permite um bom controle da reação (reagente é alimentado aos poucos).
- Requer mão-de-obra.
- Embora possua essencialmente as mesmas desvantagens de um reator batelada, possui as vantagens de permitir um bom controle de temperatura e a capacidade de minimizar reações laterais indesejáveis através da manutenção de uma baixa concentração de um dos reagentes.

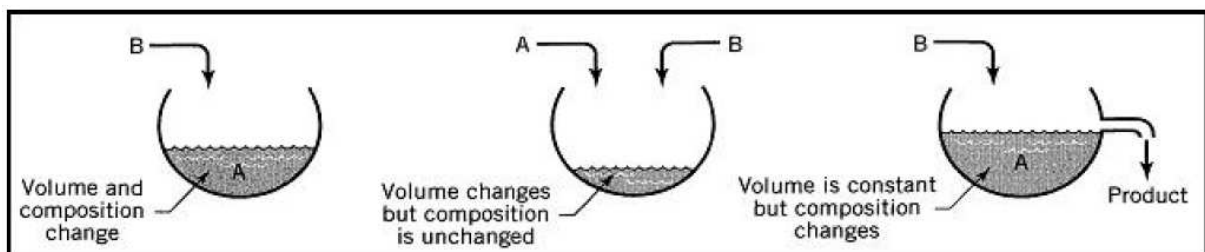


Figura 1.12 – Reator Semi - batelada ou semi - contínuo.

1.5. Classificação quanto ao comportamento

1.5.1. Ideal

- Em reatores batelada e tanques agitados, ocorre a mistura completa do sistema reacional, com homogeneização das variáveis do sistema.
- Em reatores tubulares considera-se escoamento pistonado no qual não se observam alterações das variáveis do sistema na direção axial.

1.5.2. Não-ideal

- Existe uma distribuição do tempo de residência que deve ser considerada. Ex: reação em interface gás-líquido quando um gás é borbulhado em um líquido.
- Qualidade deficiente da mistura. Ex: reação em fase gasosa em reator recheado de catalisador, com formação de canais preferenciais de escoamento.
- Formação de zonas de estagnação (mortas) e desvio de escoamento. Ex: formação de curto-circuitos .

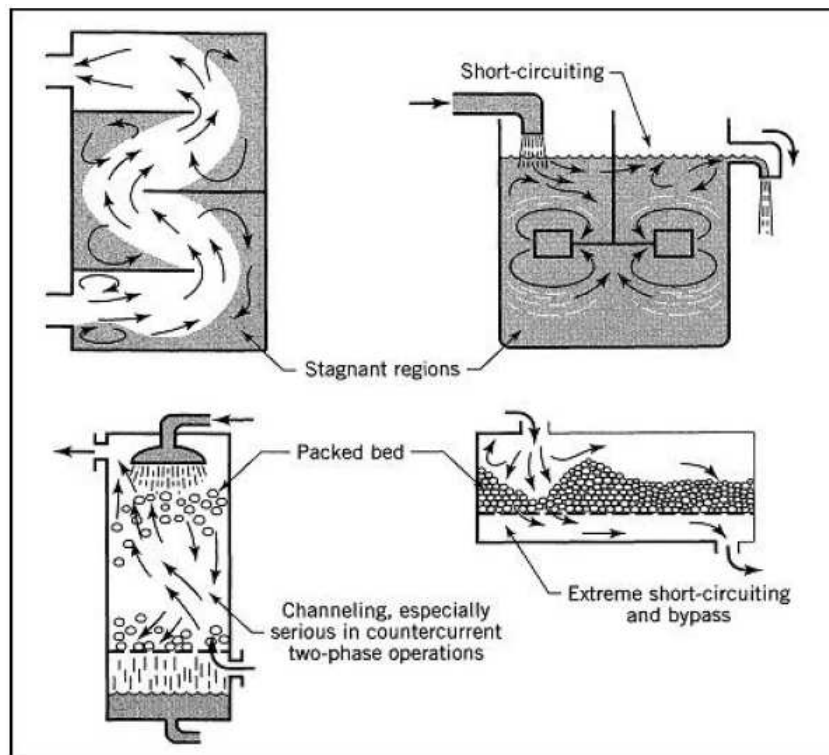


Figura 1.13 – Comportamento não - ideal.

Comportamento Ideal vs. Não Ideal

- Existência de escoamentos não-ideais.
- Resultam em contato ineficaz e conversões menores que no caso ideal.
- A não-idealidade precisa ser considerada: necessidade de se determinar a DTR – Distribuição do Tempo de Residência.
- Reatores não-ideais têm maior volume e/ou utilizam uma massa maior de catalisador que reatores ideais.

Tabela 1.3 – Características Gerais dos Reatores Industriais.

| Reator | Fases presentes | Operação | Custo | Conversão |
|---------------|---|-------------------|---|---|
| BSTR | gás, líquida, líquida+sólido (catalisador) | Batelada | Baixo | Alta (dependendo do tempo de residência) |
| CSTR | líquida, gás+líquida, líquida+sólido (nunca só gás) | Contínua | Médio | Baixa (por unidade de volume do reator) |
| PFR | Essencialmente reações em fase gasosa | Contínua | Alto | Alta |
| PBR | gás+sólido (catalisador), reações gás-sólido | Contínua | Muito alto | Muito alta |
| FBR | gás+sólido (catalisador), reações gás-sólido | Contínua | Muito alto | Muito alta |
| Reator | Escala de produção | Manutenção | Uso recomendado | |
| BSTR | Pequena e média | Média | Obter produtos intermediários ou para obter quantidades pré determinadas de produtos | |
| CSTR | Média e alta | Média | Quando agitação é requerida ou em série para diferentes concentrações de correntes | |
| PFR | Alta | Fácil | Reações rápidas homogêneas ou heterogêneas e a altas temperaturas | |
| PBR | Alta | Difícil | Preferencialmente em sistemas heterogêneos com reações gasosas e catalisadores sólidos | |
| FBR | Alta | Média | Reações em fase gasosa que necessitam de boa mistura dos reagentes, principalmente para obter melhor distribuição da temperatura | |

Tabela 1.4 – Vantagens e desvantagens dos Reatores Industriais.

| Reator | Vantagens | Desvantagens |
|---------------|--|---|
| BSTR | <ul style="list-style-type: none"> • Alta conversão por unidade de volume por carga • Flexibilidade de operação • Facilidade para limpeza/manutenção | <ul style="list-style-type: none"> • Alto custo operacional • Qualidade do produto obtido é mais variável que a de operações contínuas |
| CSTR | <ul style="list-style-type: none"> • Bom controle (especialmente de T) • Facilmente adaptável para reações bifásicas. • Simplicidade de construção • Baixo custo operacional • Facilidade para limpeza/manutenção | <ul style="list-style-type: none"> • Apresenta a menor conversão por unidade de volume dentre todos os reatores • Possibilidade de ocorrer by-pass ou canais preferenciais de escoamento se agitação for ruim. |
| PFR | <ul style="list-style-type: none"> • Alta conversão por unidade de volume • Baixo custo operacional • Boa transferência de calor | <ul style="list-style-type: none"> • Gradientes térmicos indesejáveis podem existir • Controle de temperatura é ruim • Paradas/partidas e manutenção podem ser caras |
| PBR | <ul style="list-style-type: none"> • Alta conversão por unidade de volume • Baixo custo operacional | <ul style="list-style-type: none"> • Gradientes térmicos indesejáveis podem existir • Controle de temperatura é ruim • Pode ocorrer formação de escoamento em canais preferenciais • Dificuldades de manutenção |
| FBR | <ul style="list-style-type: none"> • Boa mistura dos reagentes • Boa uniformidade de temperatura • Catalisador pode ser regenerado continuamente | <ul style="list-style-type: none"> • Modelos matemáticos pouco desenvolvidos • Agitação forte pode causar destruição do catalisador e formação de poeira • Incertezas no scale-up do reator |

2. Reatores Ideais para Reações Simples

O objetivo desse capítulo é desenvolver as equações de desempenho para uma única fase fluida reagindo os três reatores ideais (Figura 2.1) considerando o funcionamento de cada um deles (Tabela 2.1).

No reator batelada os reagentes são inicialmente carregados em um tanque, onde são bem misturados e onde ocorre a reação durante um certo período. A mistura resultante é então descarregada. Esta é uma operação descontínua (não estacionária), onde a composição varia com o tempo. Entretanto, em qualquer instante, a composição dentro do reator é uniforme.

O primeiro dos dois reatores ideais, com escoamento em estado estacionário tem vários nomes: reator com escoamento pistonado (plug flow, slug flow ou piston flow), reator tubular ideal (ideal tubular flow) e reator com escoamento sem mistura (unmixed flow). Nós nos referimos a este tipo de reator como reator com escoamento pistonado ou reator pistonado, ou PFR. Ele é caracterizado pelo fato de que o escoamento de fluido através do reator é ordenado, não havendo mistura entre os elementos de fluidos. Na verdade, pode haver mistura ou difusão ao longo do caminho de escoamento. A condição necessária e suficiente para escoamento pistonado é que o tempo de residência no reator deve ser o mesmo para todos os elementos do fluido.

Outro reator contínuo ideal é chamado de reator de mistura perfeita (mixed reactor ou backmix reactor), reator ideal de tanque agitado, CSTR ou reator de tanque agitado com escoamento constante, CFSTR (Constant flow stirred tank reactor). Como o nome sugere, neste tipo de reator, o conteúdo está bem agitado e uniforme, em todo o reator. Assim, a corrente de saída deste reator tem a mesma composição que o fluido no interior do reator. A este tipo de escoamento chamamos escoamento com mistura perfeita e o reator correspondente chamamos de reator de mistura perfeita (mixed flow reactor).

Esses três reatores ideais são relativamente fáceis de tratar. Além disso, um ou outro geralmente representa a melhor maneira de promover o contato entre os reagentes, não importando qual operação seja. Por estas razões, nós frequentemente tentamos projetar reatores reais de modo que seus escoamentos se aproximem daqueles ideais.

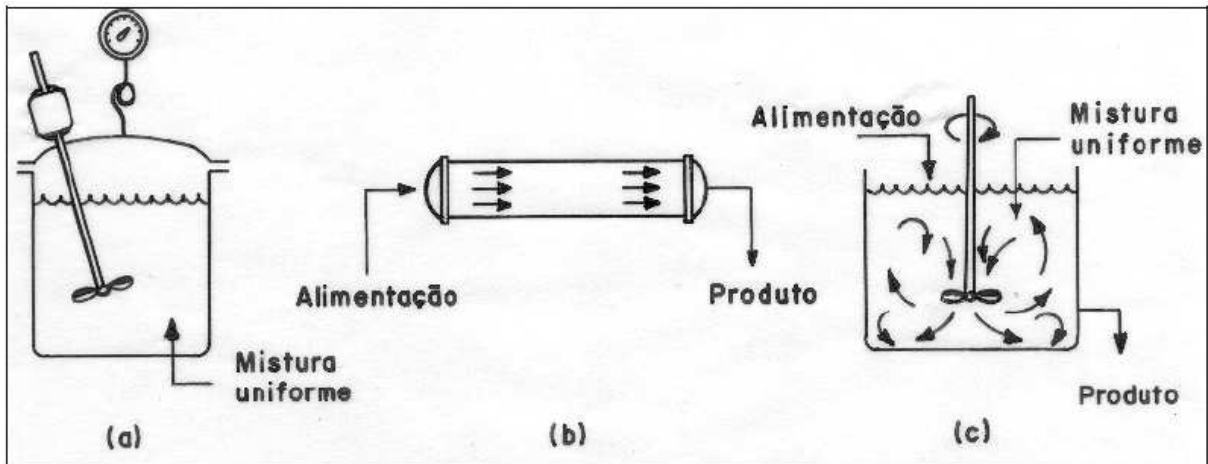


Figura 2.1 – Os três tipos de reatores ideais: (a) reator descontínuo ou batelada; (b) reator pistonado ou tubular ideal; (c) reator de mistura perfeita.

Tabela 2.1 - Análise da variação da concentração em função do tempo em uma posição fixa ou da variação da concentração em função da posição no reator num tempo fixo.

| Reator | Varição de C_i com o tempo | Varição de C_i no espaço |
|--------|------------------------------|----------------------------|
| Batch | Varia | Não varia |
| CSTR | Não varia | Não Varia |
| PFR | Não varia | varia |

2.1. Reator Descontínuo (Batelada)

Faça um balanço de material para qualquer componente A. Geralmente selecionamos o componente limitante. Em um reator em batelada, uma vez que a composição é uniforme em todo o reator em qualquer instante de tempo, podemos fazer um balanço global. Desde que nenhum fluido seja adicionado ou retirado da mistura reacional durante a reação, torna-se:

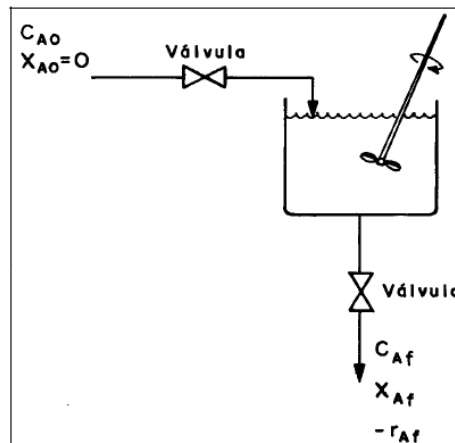


Figura 2.2 – Reator Batelada

Hipóteses:

- Agitação Perfeita
- A concentração das espécies químicas é a mesma em todos os pontos do reator num dado instante.

Balço de Massa:

Entra – Sai – Consumo = Acúmulo

Base de Cálculo: 1 mol do reagente limitante A

Entra – Sai – Consumo = Acúmulo

Consumo = - Acúmulo

Onde:

$$\text{Consumo} = -r_A \cdot V$$

$$\text{Acúmulo} = \frac{dN_A}{dt} = \frac{d[N_{A0}(1 - X_A)]}{dt} = -N_{A0} \frac{dX_A}{dt}$$

$$\text{Logo: } -r_A \cdot V = N_{A0} \frac{dX_A}{dt} \therefore dt = N_{A0} \frac{dX_A}{-r_A \cdot V}$$

$$\int_0^t dt = \int_0^{X_A} N_{A0} \cdot \frac{dX_A}{-r_A \cdot V} \therefore t = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A \cdot V}$$

$$\text{Como: } V = V_0 (1 + \epsilon_A \cdot X_A)$$

$$\text{Tem-se: } t = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A V_0 (1 + \epsilon_A X_A)} \Rightarrow t = \frac{N_{A0}}{V_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A (1 + \epsilon_A X_A)}$$

$$e: C_{A0} = \frac{N_{A0}}{V_0}$$

$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A (1 + \varepsilon_A X_A)}$$

$$\boxed{\frac{t}{C_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A (1 + \varepsilon_A X_A)}} \text{ Equação de Projeto de um Reator Descontínuo} \quad (2.1)$$

Para fase líquida ($\varepsilon_A = 0$)

$$\boxed{\frac{t}{C_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}} \quad \text{ou} \quad \boxed{t = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A}} \quad (2.2)$$

Com o balanço de massa determina-se o tempo de reação

2.1.1. Determinação do Volume

- Batelada: é a somatória dos intervalos de tempo de carga, reação e descarga do reator.

| | | | |
|--|--|--|--|
| <i>carga</i> <i>reação</i> <i>descarga</i> | <i>carga</i> <i>reação</i> <i>descarga</i> | <i>carga</i> <i>reação</i> <i>descarga</i> | <i>carga</i> <i>reação</i> <i>descarga</i> |
| 1º Batelada | 2º Batelada | 3º Batelada | 4º Batelada |

- Tempo Morto (t_m): é a somatória dos intervalos de tempo de carga e descarga do reator.
- Tempo de Reação (t_r): tempo de reação
- Número de bateladas por unidade de tempo (N):

$$N = \frac{1}{t_m + t_r} (\text{batelada/h}) \quad (2.3)$$

- Volume do Reator Descontínuo ou Batelada (V):

$$V = \frac{G}{\rho_{\text{mistura}} + N} (\text{volume/batelada}) \quad (2.4)$$

Onde:

G = carga do reator (massa/tempo)

ρ_{mistura} = densidade da mistura ou carga do reator (massa/volume)

N = número de batelada por unidade de tempo (batelada/tempo)

V = volume do reator descontínuo (volume/batelada)

2.2. Reatores Contínuos

Segundo Levenspiel (2000), assim como o tempo de reação t é a medida natural de desempenho para reatores descontínuos, o tempo espacial e a velocidade espacial são as medidas apropriadas de desempenho de reatores contínuos.

2.2.1. Tempo Espacial e Velocidade Espacial

- Tempo Espacial (τ): é o tempo necessário para processar um volume de alimentação, correspondente a um volume de reator, medido em condições específicas.

$$\tau = \frac{1}{s} = \frac{C_{A0} \cdot V}{F_{A0}} = \frac{V}{v_0} \quad (2.5)$$

Onde:

F_{A0} = vazão molar de A quando $X_{A0} = 0$, ou seja, no início da reação (mol/h, kmol/h, mol/min).

v_0 = vazão volumétrica quando $X_{A0} = 0$ da mistura (m³/h, l/h, cm³/min, ...)

τ = tempo espacial (h, min, s)

Exemplo: $\tau = 40$ min, significa que cada 40 min é processado no reator um volume de alimentação correspondente, numericamente, ao volume do reator.

Também pode ser chamado de tempo de permanência ou tempo de residência.

- Velocidade Espacial (S): é o número de volumes de reator que foram alimentados em condições especificadas e que podem ser tratados na unidade de tempo

$$S = \frac{1}{\tau} \quad (2.6)$$

Onde:

S = velocidade espacial (h⁻¹, min⁻¹, s⁻¹)

Exemplo: uma velocidade espacial de 5 h⁻¹ significa que cinco volumes de reator, em condições especificadas, estão sendo alimentados no reator por hora.

2.2.2. Reator de mistura perfeita em estado estacionário

A equação de desempenho para o reator de mistura perfeita é obtida pelo balanço global, que faz um balanço de um dado componente no interior de um elemento de volume do sistema. Mas, uma vez a composição é uniforme em todo o reator, o balanço pode ser feito no reator como um todo. Selecionando o reagente A:

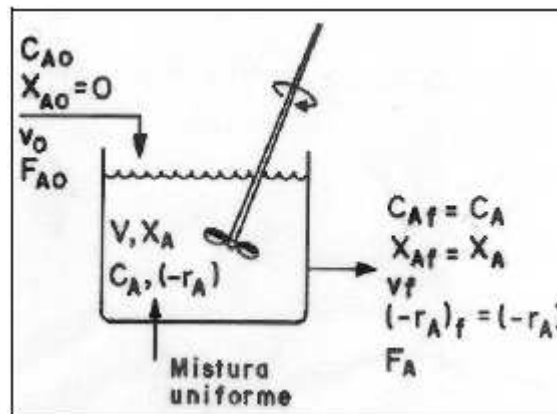


Figura 2.3 – Reator de Mistura Perfeita

Hipóteses:

- Agitação Perfeita
- A concentração das espécies químicas é a mesma em todos os pontos do reator num dado instante.

Balanço de Massa:

$$\text{Entra} - \text{Sai} - \text{Consumo} = \text{Acúmulo}$$

Base de Cálculo: 1 mol do reagente limitante A

$$\text{Entra} - \text{Sai} - \text{Consumo} = \text{Acúmulo}$$

$$\text{Entra} = \text{Sai} + \text{Consumo}$$

Onde:

$$\text{Entra} = F_{A0} = F_{A0}(1 - X_{A0})$$

$$\text{Sai} = F_A = F_{A0}(1 - X_A)$$

$$\text{Consumo} = -r_A \cdot V$$

$$F_{A0}(1 - X_{A0}) = F_{A0}(1 - X_A) + (-r_A) \cdot V$$

Disciplina: Cálculo de Reatores I - Notas de Aula

$$F_{A0} - F_{A0} \cdot X_{A0} = F_{A0} - F_{A0} \cdot X_A + (-r_A) \cdot V$$

$$F_{A0} \cdot X_{A0} = -r_A \cdot V$$

$$V = \frac{F_{A0} \cdot \Delta X_A}{-r_A}$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\Delta X_A}{-r_A}$$

Introduzindo o conceito do tempo espacial

$$\text{Mas: } \frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} \text{ e } X_{A0} = 0$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \frac{\Delta X_A}{-r_A} = \frac{X_A}{-r_A}$$

Logo:

$$\boxed{\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A}} \text{ ou } \boxed{\frac{\tau}{C_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A}} \quad \text{Equações de Projeto p/ Reatores de Mistura em qq. } \varepsilon_A \quad (2.7)$$

$$\boxed{\tau = \frac{1}{s} = \frac{V}{v_0} = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A}} \quad (2.8)$$

onde X_A e r_A são medidas nas condições da corrente de saída, que são as mesmas condições dentro do reator.

De forma mais geral, se a alimentação na qual a conversão for baseada, subscrito 0, entrar no reator parcialmente convertida, subscrito i, e sair nas condições dadas pelo subscrito f, nós teremos:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\Delta X_A}{(-r_A)_f} = \frac{X_{Af} - X_{Ai}}{(-r_A)_f}$$

$$\tau = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{C_{A0}(X_{Af} - X_{Ai})}{(-r_A)_f}$$

Para o caso especial de sistemas com densidade constante $X_A = 1 - C_A/C_{A0}$, a equação de desempenho para reatores de mistura perfeita pode ser também escrita em termos de concentrações; ou seja:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\Delta X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}(-r_A)}$$

Para $\epsilon_A = 0$ (2.9)

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A}$$

Essas expressões relacionam, de uma maneira simples, quatro termos, X_A , $-r_A$, V e F_{A0} ; logo, conhecendo quaisquer três termos, o quarto pode ser encontrado diretamente. Em projetos, então, a capacidade necessária do reator para uma determinada tarefa ou o grau de conversão no reator de uma dada capacidade é encontrada diretamente. Em estudos cinéticos, cada corrida em estado estacionário, fornece, sem integração, a taxa de reação para as condições no interior do reator. A facilidade de interpretação dos dados do reator de mistura perfeita torna seu uso muito atrativo em estudos cinéticos, em particular com reações complexas.

Para qualquer forma cinética específica, as equações podem ser escritas diretamente. Como um exemplo, para sistemas com densidade constante $C_A/C_{A0} = 1 - X_A$; desta forma, a expressão de desempenho para reação de primeira ordem se torna:

$$k\tau = \frac{X_A}{1 - X_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A} \quad \text{para } \epsilon_A = 0 \quad (2.10)$$

Por outro lado, para expansão linear:

$$V = V_0(1 + \epsilon_A X_A) \quad \text{e} \quad \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1 - X_A}{1 + \epsilon_A X_A}$$

Disciplina: Cálculo de Reatores I - Notas de Aula

Assim, para reação de primeira ordem, a expressão de desempenho se torna:

$$k\tau = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)}{1 - X_A} \quad \text{para qualquer } \varepsilon_A \quad (2.11)$$

Para reação de segunda ordem a expressão de desempenho se torna:

$$k \cdot C_{A0} \cdot \tau = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)^2}{(1 - X_A)^2} \quad \text{para qualquer } \varepsilon_A \quad (2.12)$$

$$k\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A^2} \quad \text{para } \varepsilon_A = 0 \quad (2.13)$$

O tipo mais comum é chamado CSTR (Reator de Mistura Perfeita)

2.2.3. Reator Tubular Ideal (Reator Pistonado)

Em um reator pistonado, a composição do fluido varia ponto a ponto, ao longo do escoamento; como consequência, o balanço de material para um componente da reação deve ser feito em um elemento diferencial de volume, dV . Deste modo, para o reagente A:

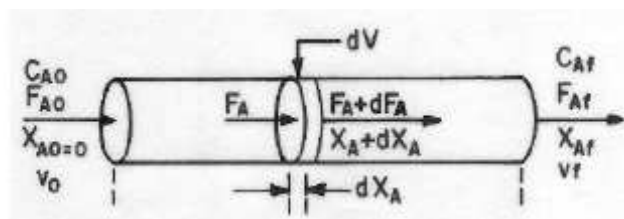


Figura 2.4 - Reator Pistonado

Hipóteses:

- A concentração das espécies químicas é constante ao longo do tempo em um dado ponto do reator.

Balanço de Massa:

Entra – Sai – Consumo = Acúmulo

Base de Cálculo: 1 mol do reagente limitante A

Disciplina: Cálculo de Reatores I - Notas de Aula

Entra – Sai – Consumo = **Acúmulo**

Entra = Sai + Consumo

Onde:

$$\text{Entra} = F_A$$

$$\text{Sai} = F_A + dF_A$$

$$\text{Consumo} = -r_A \cdot V$$

$$F_A = F_A + dF_A + (-r_A) \cdot V$$

$$dF_A + (-r_A) \cdot dV = 0$$

$$\therefore F_A = F_{A0} (1 - X_A)$$

$$d[F_{A0} (1 - X_A)] + (-r_A) \cdot dV = 0$$

$$-r_A dV = F_{A0} \cdot dX_A$$

$$\frac{dV}{F_{A0}} = \frac{dX_A}{-r_A}$$

$$\int_0^V \frac{dV}{F_{A0}} = \int_{X_{A0}}^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$$

$$\boxed{\frac{V}{F_{A0}} = \int_{X_{A0}}^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}}$$

Equação de Projeto para Reatores Tubulares em qualquer ϵ_A (2.14)

como:

$$\tau = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} \text{ conseqüentemente } \frac{\tau}{C_{A0}} = \frac{V}{F_{A0}}$$

$$\text{então: } \boxed{\frac{\tau}{C_{A0}} = \int_{X_{A0}}^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}} \text{ Equação de Projeto para Reatores Tubulares em qualquer } \epsilon_A \text{ (2.15)}$$

Para o caso especial de sistemas com densidade constante:

$$X_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \quad \text{ou} \quad dX_A = -\frac{dC_A}{C_{A0}}$$

Sendo a equação de desempenho expressa em termos de concentrações; ou seja:

$$\boxed{\frac{V}{F_{A0}} = \int_{X_{A0}}^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = -\frac{1}{C_{A0}} \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A}}$$

$$\text{para } \varepsilon_A = 0 \quad (2.16)$$

$$\boxed{\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_{X_{A0}}^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A}}$$

Para sistemas com densidade variável, é mais conveniente usar conversões; entretanto, não há preferência particular por sistemas com densidade constante. Qualquer que seja sua forma, as equações de desempenho relacionam a taxa de reação, a extensão de reação, o volume do reator e a taxa de alimentação.

Para certas formas cinéticas simples, a integração analítica é possível e conveniente. Para fazer isto, substitua a expressão cinética para r_A na equação de desempenho e integre. Algumas das formas integradas mais simples para reatores pistonados são apresentados a seguir:

- Reação irreversível de primeira ordem, com ε_A constante:

$$k\tau = -(1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X_A) - \varepsilon_A X_A \quad (2.17)$$

- Reação irreversível de segunda ordem, com ε_A constante:

$$C_{A0} k\tau = 2\varepsilon_A (1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X_A) + \varepsilon_A^2 X_A + (\varepsilon_A + 1)^2 \frac{X_A}{1 - X_A} \quad (2.18)$$

Onde a densidade for constante, coloque $\varepsilon_A = 0$ de modo a obter a equação simplificada de desempenho.

Comparando as expressões do reator em batelada (Cinética e Cálculo de Reatores) com essas expressões para o reator pistonado, nós encontramos:

Disciplina: Cálculo de Reatores I - Notas de Aula

1. Para sistemas com densidade constante (reator em batelada com volume constante e reator pistonado com densidade constante), as equações de desempenho são idênticas, sendo τ para reatores pistonados equivalente a t para reatores em batelada, podendo as equações serem usadas indistintamente.
2. Para sistemas com densidade variável, não há correspondência direta entre as equações dos reatores em batelada e pistonado e a equação correta tem de ser usada para cada situação particular. Neste caso, as equações de desempenho não podem ser usadas indistintamente.

Exercícios – Reatores Descontínuos ou Batelada.

1. No estudo da formação do acetato de butila em um reator de batelada operando a 100 °C, a reação pode ser representada por: $A + B \rightarrow E + H_2O$, onde A é o ácido acético; B, butanol; E, acetato de butila, utilizando-se excesso do álcool. A lei cinética que correlaciona os resultados experimentais é: $-r_A = kC_A^2$. Alimenta-se a um reator de batelada uma mistura cuja relação butanol/ácido é 6,13 em massa de tal forma que a concentração inicial do ácido seja $1,8 \cdot 10^{-3}$ mol/ml. Admitindo que a densidade da mistura no interior do reator seja constante e igual a 0,75 g/ml, determine o volume do reator para uma produção de 4,54 kg/h de acetato de butila. Sabendo que a conversão é 50% e o tempo morto é de 0,50 h, na temperatura da reação, a constante de velocidade vale 1044 ml/mol. h. Dados: massas moleculares: A = 60; B = 74; E = 116; H₂O = 18.
2. Pretende-se produzir 600 kg/dia (dia de 8 horas de trabalho) de um produto B num reator descontínuo a 600 °C a partir de uma alimentação de 2,2 kmol/m³ de A. O esquema reacional, em fase líquida é: $A \rightarrow B + \frac{1}{2}C$, e o valor da constante de velocidade à referida temperatura é 1,2 h⁻¹. Dimensione o reator de modo a obter-se uma conversão final de 90% Dados: o peso molecular de B é 80 e o tempo morto é de 15 min.
3. Watson estudou o craqueamento térmico dos butenos a 1 atm e determinou que a variação da constante de velocidade com a temperatura segue a seguinte expressão:
$$\ln k = 15,27 - (60000/4,575 T) + \ln 0,082 T$$
, onde k em h⁻¹ e T em K.
Admita a decomposição do buteno: $C_4H_8 (g) \rightarrow C_4H_6 (g) + H_2$ realizada a 650 °C e 1 atm em fase gasosa. Sabendo que a carga inicial buteno/vapor entra na razão molar de 1: 1, determine o tempo de reação para uma variação de volume de reação de 30% e calcule o volume do reator para uma produção de 2 kg/h sabendo que o tempo morto é de 2,43 min.

Disciplina: Cálculo de Reatores I - Notas de Aula

4. A reação em fase gasosa $A \rightarrow 3R$, irreversível de primeira ordem, foi estudada num reator descontínuo isotérmico à pressão constante de 2 atm e com uma alimentação de A puro. Ao fim de 15 min o volume aumenta 75%. Se a mesma reação for efetuada a volume constante, com uma pressão inicial de 2 atm, que tempo será necessário para que a pressão seja de 3 atm ?
5. A uréia é produzida na forma de solução aquosa concentrada com uma composição de 20 mol/dm³. O produto obtido é então solidificado e posteriormente embalado e vendido como fertilizante. Contudo, a uréia na forma aquosa condensa, originando a biuréia, segundo o esquema reacional: $2 \text{NH}_2\text{CONH}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{CONHCONH}_2 + \text{NH}_2$. Qual o tempo permissível no retardamento da transformação de uréia líquida em produto sólido a 80°C, de modo a que a quantidade de biuréia seja inferior a 0,3% ? Sabe-se que a constante de velocidade da reação de condensação é $2,38 \times 10^{-5} \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{h})$ e que a reação é realizada no reator descontínuo de volume constante.
6. Produz-se acetato de butila num reator descontínuo à temperatura de 100°C. A alimentação é constituída por 5 moles de butanol por mol de ácido acético. Sabe-se que a reação é de segunda ordem em relação ao ácido acético quando o butanol se encontra em excesso, e que o valor da constante de velocidade é 17,4 ml/mol.min.
 - a. Calcule o tempo necessário para obter uma conversão de 50%.
 - b. Dimensione um reator capaz de produzir 1100 kg/dia de acetato de butila. Considere que o intervalo de tempo de descarga limpeza e arranque entre cada duas operações é de 20 minutos.

Dados: Pesos moleculares do butanol, ácido acético e acetato de butila são respectivamente 74, 60 e 116. Considere a massa específica da mistura constante e igual a 750 kg/m³. Pontos de ebulição do butanol, ácido acético e acetato de burila são respectivamente 117°, 118° e 125 °C.

Exercícios – Reatores Contínuos.

1. Determine o volume de um reator de mistura para processar a reação de hidrólise do anidrido acético com um grande excesso de água, a 25 °C, 1 atm, de 1° ordem em anidrido, sabendo-se que se deseja produzir 25 kg/h de ácido acético, a constante de velocidade é $0,0583 \text{ min}^{-1}$, a concentração inicial de anidrido acético é 200 g/l, e a conversão 90%. Dados: $(\text{CH}_3\text{CO})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}$; não há produto na alimentação.

Disciplina: Cálculo de Reatores I - Notas de Aula

2. Qual será a capacidade de um reator tubular operando a 650 °C e 4,6 atm para efetuar uma conversão de 80% sabendo que a alimentação será de 1,81 kmol/h de A puro. São dados: $k = 10 \text{ h}^{-1}$. Dado: $A_{(g)} \rightarrow \frac{1}{4} R_{(g)} + \frac{3}{2} S_{(g)}$.
3. Têm-se disponíveis dois reatores de mistura de mesmo volume, que devem ser conectados em série, para processar uma reação de 1º ordem irreversível em fase líquida. Qual deverá ser o volume de cada reator para que a conversão seja de 75%? Considere que na entrada do 1º reator o reagente esteja puro, que a vazão volumétrica seja de 500 l/h e que a constante de velocidade a reação seja $1,5 \text{ h}^{-1}$.
4. Uma reação homogênea em fase líquida, $A \rightarrow R$, $-r_A = kC_A^2$, é feita em um reator de mistura com uma conversão de 50%. A) Qual seria a conversão se o reator original fosse trocado por outro 6 vezes maior permanecendo fixas as demais condições? B) Qual seria a conversão se o reator original fosse trocado por um reator tubular de igual tamanho, permanecendo fixas as demais condições?
5. A reação homogênea em fase gasosa $A \rightarrow 3R$ segue uma cinética de segunda ordem. Para uma velocidade de alimentação de $4 \text{ m}^3/\text{h}$ de A puro a 5 atm e 350 °C, um reator experimental que consiste num tubo de 2,5 cm de diâmetro por 2 m de comprimento, permite 60% de conversão da alimentação. Uma instalação industrial deverá tratar $320 \text{ m}^3/\text{h}$ de alimentação com 50% de A, 50% de inertes, a 25 atm e 350 °C, para obter 80% de conversão. Quantos tubos, iguais ao citado, serão necessários?
6. Seja a reação de 1º ordem, em fase gasosa, $A \rightarrow B$, com constante de velocidade igual a $2,5 \text{ h}^{-1}$. Sabendo-se que A é alimentado ao reator tubular de 6m de comprimento, a velocidade linear de 0,01 m/s e concentração de 10 mol/h, calcule a concentração de saída de A.
7. (Provão 1998) Uma estação de tratamento, destinada a reduzir o teor de um poluente orgânico presente no efluente líquido de um processo industrial, é dotada de dois tanques cilíndricos de 1 m de altura e diâmetros de 1,12 m e 1,60 m, respectivamente. O primeiro tanque recebe, simultaneamente, uma corrente do efluente industrial a uma vazão de 1000 l/h, com concentração de 500 ppm do poluente orgânico, e uma corrente

Disciplina: Cálculo de Reatores I - Notas de Aula

de água de diluição de 200 l/h. O segundo tanque recebe a descarga do primeiro e uma corrente do efluente a uma vazão de 5500 l/h, com concentração de 90 ppm de poluente. Durante o processamento, o consumo de poluente obedece a uma lei cinética cuja constante de velocidade de reação é dada por: $k = k_0 \cdot \exp(-E/RT)$ em h^{-1} (27°C), na qual $k_0 = 4,4 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$, $E = 6000 \text{ cal/mol}$ e $R = 1,99 \text{ cal/(mol.K)}$. Admitindo-se mistura perfeita nos dois tanques calcule o teor de poluente orgânico na saída da estação de tratamento à temperatura ambiente de 27°C .

8. Uma mistura gasosa ideal é alimentada a um reator tubular de 6 in de diâmetro interno a uma vazão de 250 mol/h. A composição da alimentação será de uma mistura equimolar de A e B com 20% de inertes e o reator será operado a 538°C e 6 atm. Qual será o comprimento, em m, do reator para uma conversão de 80%?

Dados: $A + B \rightarrow R$, $k = 150 \text{ l/(mol.h)}$; 2º ordem; $R = 0,082 \text{ atm.l/mol.K}$.

3. Projeto para Reações Simples

Há muitas maneiras de processar um fluido: em um único reator descontínuo (batelada) ou contínuo; em uma série de reatores, possivelmente com alimentação por injeção ou aquecimento, ambos entre estágios; em um reator com reciclo da corrente do produto, usando várias condições e razões de alimentação, etc. Qual esquema devemos usar? Infelizmente, muitos fatores podem ser considerados a responder esta questão; por exemplo, o tipo de reação, a escala planejada de produção, o custo equipamento e de operação, a segurança, a estabilidade e a flexibilidade de operação, a expectativa de vida do equipamento, o tempo necessário para produzir o produto, a facilidade de adaptação do equipamento a novas condições operacionais ou a novos e diferentes processos. Com a ampla variedade de sistemas disponíveis e com os muitos fatores a serem considerados, não se pode esperar uma fórmula simples que forneça o procedimento ótimo. A experiência, o bom senso em engenharia e o conhecimento fundamentado das características dos vários sistemas de reatores são necessários para selecionar um projeto razoavelmente bom e, nem precisa dizer, a escolha em última análise será ditada pela avaliação econômica do processo global.

O sistema selecionado de reatores influenciará a análise econômica do processo, ditando a capacidade necessária das unidades e fixando a razão de produtos formados. O primeiro fator, capacidade do reator, pode variar centenas de vezes entre os projetos competidores, enquanto o segundo fator, distribuição de produtos, é geralmente considerado prioritário, uma vez que ele pode ser variado e controlado.

Os cálculos para esse capítulo serão apresentados com reações simples, cujo progresso pode ser descrito e acompanhado adequadamente, usando uma e somente uma expressão para taxa, acoplada com as expressões necessárias de equilíbrio e estequiométrica. Para tais reações, a distribuição de produtos é fixa; conseqüentemente, a capacidade do reator é o fator importante na comparação dos projetos.

3.1. Comparação de Capacidades de Reatores Simples

3.1.1. Reator em Batelada

Antes de compararmos reatores contínuos, vamos mencionar brevemente o reator descontínuo. O reator em batelada tem a vantagem de apresentar baixo custo de instrumentação e flexibilidade de operação (pode ser desligado fácil e rapidamente), mas tem a desvantagem de possuir alto custo operacional e de mão-de-obra, requerendo freqüentemente um considerável tempo para esvaziar, limpar e encher novamente; o controle de qualidade do produto é deficiente. Logo, podemos generalizar e estabelecer que o reator em batelada é bem adequado para produzir pequenas quantidades de material e para produzir muitos produtos diferentes a partir de um único equipamento. Por outro lado, para o tratamento químico de materiais em larga escala, o processo contínuo é quase sempre mais econômico.

Em relação a capacidades de reatores, uma comparação das equações $t = -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A}$ e $\tau = -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A}$, para uma dada tarefa e para $\varepsilon_A = 0$, mostra que um elemento de fluido reage no mesmo intervalo de tempo, em um reator em batelada e pistonado. Assim, um mesmo volume destes reatores é necessário para uma dada tarefa. Naturalmente, para períodos longos de produção, temos de corrigir a capacidade requerida estimada, de modo a considerar o tempo de parada entre as bateladas. É fácil relacionar as capacidades entre os reatores em batelada e pistonado.

3.1.2. Reatores de Mistura Perfeita versus Reatores Pistonados - Reações de Primeira e Segunda Ordens.

Para uma determinada tarefa, a razão de capacidades entre o reator de mistura perfeita e o pistonado dependerá do grau de avanço (extensão de reação), da estequiometria e da forma da equação de taxa. Para o caso geral, uma comparação das equações $\frac{\tau}{C_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A}$ e

$\frac{\tau}{C_{A0}} = \int_{X_{A0}}^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$ dará esta razão de capacidades. vamos fazer esta comparação para a grande classe de reações aproximadas pela lei simples de taxa de ordem n:

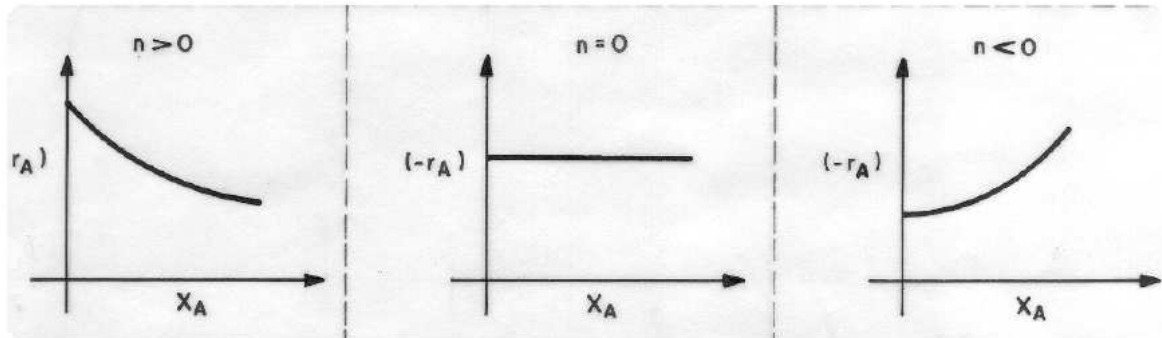
$$-r_A = \frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = kC_A^n$$

onde n varia de zero a três.

A análise desta equação de velocidade revela que ela é função da ordem da reação (n), e sendo assim três situações distintas podem existir:

- Se $n > 0$, então a velocidade da reação DIMINUI com o tempo;
- Se $n = 0$, então a velocidade da reação PERMANECE CONSTANTE com o tempo;
- Se $n < 0$, então a velocidade da reação AUMENTA com o tempo.

A representação gráfica destas afirmações é abaixo apresentada:



Para reatores de mistura perfeita, o balanço global fornece:

$$\tau_m = \left(\frac{C_{A0}V}{F_{A0}} \right)_m = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A} = \frac{1}{kC_{A0}^{n-1}} \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)^n}{(1 - X_A)^n}$$

enquanto que para reatores pistonados, o balanço global dá:

$$\tau_p = \left(\frac{C_{A0}V}{F_{A0}} \right)_p = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{1}{kC_{A0}^{n-1}} \int_0^{X_A} \frac{(1 + \varepsilon_A X_A)^n dX_A}{(1 - X_A)^n}$$

Dividindo, encontramos que:

$$\frac{\left(\tau C_{A0}^{n-1} \right)_m}{\left(\tau C_{A0}^{n-1} \right)_p} = \frac{\left(\frac{C_{A0}^n V}{F_{A0}} \right)_m}{\left(\frac{C_{A0}^n V}{F_{A0}} \right)_p} = \frac{\left[\frac{X_A (1 + \varepsilon_A X_A)^n}{(1 - X_A)^n} \right]_m}{\left[\int_0^{X_A} \frac{(1 + \varepsilon_A X_A)^n dX_A}{(1 - X_A)^n} \right]_p} \quad (3.1)$$

Resolvendo a integral da equação acima e considerando a densidade constante ou $\varepsilon_A=0$, temos:

$$\frac{\left(\tau C_{A0}^{n-1}\right)_m}{\left(\tau C_{A0}^{n-1}\right)_P} = \frac{\left(\frac{C_{A0}^n V}{F_{A0}}\right)_m}{\left(\frac{C_{A0}^n V}{F_{A0}}\right)_P} = \frac{\left[\frac{X_A}{(1-X_A)^n}\right]_m}{\left[\frac{(1-X_A)^{1-n} - 1}{n-1}\right]_P}; n \neq 1 \quad (3.2)$$

ou

$$\frac{\left(\tau C_{A0}^{n-1}\right)_m}{\left(\tau C_{A0}^{n-1}\right)_P} = \frac{\left(\frac{C_{A0}^n V}{F_{A0}}\right)_m}{\left(\frac{C_{A0}^n V}{F_{A0}}\right)_P} = \frac{\left(\frac{X_A}{1-X_A}\right)_m}{-\ln(1-X_A)_P}; n = 1 \quad (3.3)$$

Eqs. (3.1) e (3.3) são colocadas na forma gráfica, Fig. 3.1, de modo a fornecer uma rápida comparação do desempenho dos reatores pistonado e de mistura perfeita. Para valores iguais da composição de alimentação, C_{A0} , e da taxa de escoamento, F_{A0} , a ordenada desta figura fornece diretamente a razão de volumes requeridos para qualquer conversão especificada. A Fig. 3.1 mostra o seguinte:

1. Para qualquer tarefa particular e para todas as ordens positivas de reação, o reator de mistura perfeita é sempre maior que o reator pistonado. A razão de volumes aumenta com a ordem de reação.
2. Quando a conversão é pequena, o desempenho do reator é só levemente afetado pelo tipo de escoamento. A razão de desempenhos aumenta muito rapidamente a altas conversões; conseqüentemente, uma representação apropriada do escoamento se torna muito importante nesta faixa de conversão.
3. A variação de densidade durante a reação afeta o projeto; entretanto, ela é normalmente de importância secundária quando comparada com a diferença no tipo de escoamento.

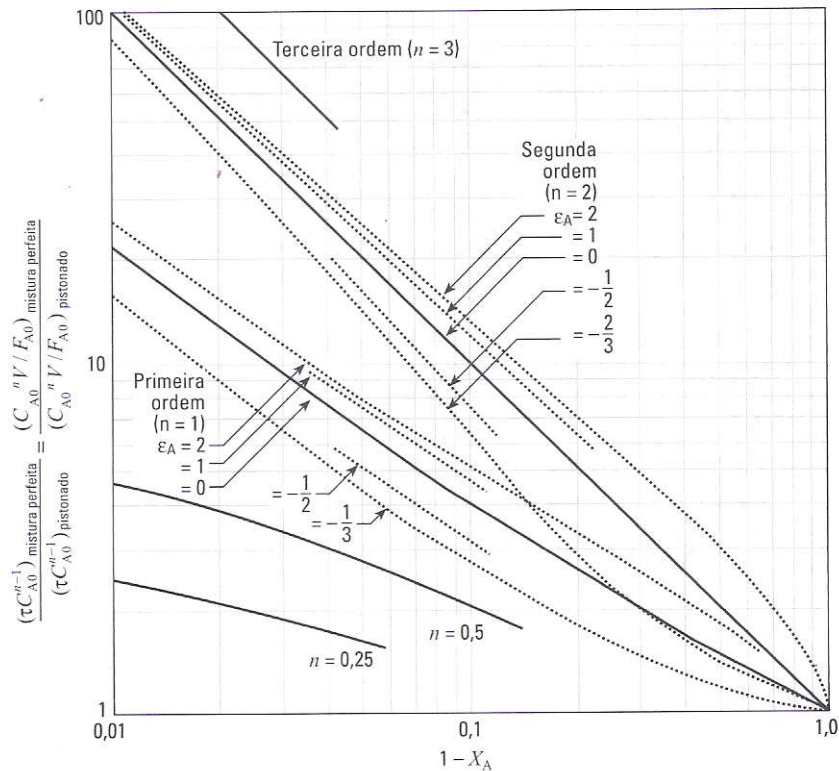


Figura 3.1 - Comparação do desempenho de reatores de mistura perfeita e pistonado, para reações de ordem n . $A \rightarrow$ produtos; $-r_A = kC_A^n$. A ordenada se torna a razão de volumes V_m/V_P ou razão de tempos espaciais τ_m/τ_P , se as mesmas quantidades de uma mesma alimentação forem consideradas.

Exercícios – Comparação de Capacidades de Reatores Simples.

1. A reação em fase gasosa: $A + B \rightarrow R + S$ é de segunda ordem e sua equação de velocidade é conhecida: $(-r_A) = (500 \text{ L/mol min})C_A C_B$. Esta reação será realizada em um reator tubular de 100 mL que opera com os seguintes parâmetros de alimentação: (i) vazão = 50 mL/min e (ii) $C_{A0} = C_{B0} = 0,01$ mols/L:
 - a) Qual a conversão obtida neste reator?

Mantidas constantes as condições de alimentação (vazão volumétrica e concentração dos reagentes):
 - b) Qual o volume de um reator de mistura para se obter a mesma conversão?
 - c) Qual a conversão a ser obtida em um reator de mistura de mesmo volume que o reator tubular inicial 100 mL)?

Disciplina: Cálculo de Reatores I - Notas de Aula

2. A reação $A \rightarrow 2R + \frac{1}{2}S$ é realizada em um reator tubular com as seguintes condições de reação e do reator: :
- (i) Reação = Primeira Ordem
 - (ii) Fase da Reação = Gasosa
 - (iii) Dimensões do Reator: diâmetro = 50 cm e comprimento = 6 m
 - (iv) A alimentação é feita a partir da introdução de uma única corrente de alimentação com 60% em peso de A e 40% em peso de inerte.
 - (v) Alimentação Global de 400 mols/hora
 - (vi) Condições da corrente de alimentação: temperatura de 25 °C e pressão de 4 atm.
 - (vii) Temperatura do reator = 200 °C
 - (viii) Conversão obtida: 75%
 - (ix) Pesos Moleculares: Reagente A = 38 g/mol ; inerte = 28 g/mol
- Qual o volume de um reator de mistura que opere nas mesmas condições de alimentação do reator tubular e na mesma conversão.
3. A reação elementar de primeira ordem $A \rightarrow 2R + \frac{1}{2}S$ ocorre em fase gasosa e será realizada em reatores contínuos com as seguintes condições de alimentação: 200 °C e 12 atm e com uma vazão de alimentação de 10 L/min. A Energia de Ativação da reação é 24.000 cal/mol. A constante de velocidade da reação a 150 °C é 0,00673 (min)⁻¹. Para uma conversão desejada de 80 %, calcule:
- a) O volume de um reator de mistura a ser utilizado.
 - b) O volume de um reator tubular a ser utilizado.
 - c) Se a alimentação for constituída de 40% molar de inerte, e todas as demais condições forem mantidas constantes (pressão, temperatura e vazão de alimentação), qual será a conversão a ser obtida no reator de mistura calculado acima (item A)?
4. Existem várias maneiras de se determinar a cinética de uma reação química. Uma maneira muito utilizada em reações em fase gasosa ocorrendo dentro de reatores fechados de paredes rígidas é acompanhar a evolução da pressão total do reator ao longo do tempo e em função disto determinar a evolução da pressão parcial dos reagentes. A reação $2A \rightarrow R$ foi estudada através deste método a temperatura de 400°C e os dados experimentais obtidos para a sua decomposição em fase gasosa foram os seguintes:

Disciplina: Cálculo de Reatores I - Notas de Aula

| | | | | | | | | |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| t (s) | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 140 | 200 |
| p _A (mmHg) | 760 | 605 | 518 | 425 | 340 | 280 | 190 | 105 |

Conhecendo-se a cinética desta reação a partir dos dados acima, deseja-se operar esta reação em reatores contínuos a 400°C e pressão atmosférica, partir de uma alimentação constituída de 30% em moles de A e o restante de N₂ (inerte). Para uma conversão desejada de 90%.

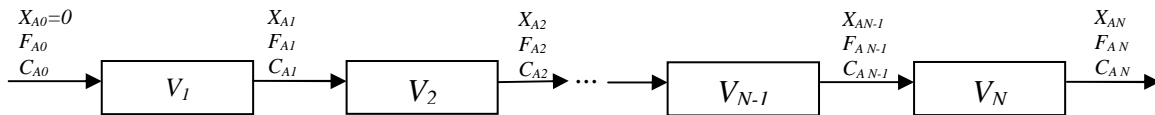
- Qual o volume de um reator de mistura a ser utilizado? (1321,4 L)
- Qual o volume de um reator tubular a ser utilizado? (335 L)
- Explique porque esses volumes são iguais ou diferentes.

Dado: vazão = 100 L/min

3.2. Sistemas de Reatores Múltiplos

- Reatores Pistonados (Tubulares) em Série e/ou em Paralelo

- em série:



Sejam N reatores pistonados em série e X_1, X_2, \dots, X_N , a conversão de saída de cada um dos reatores em série:

Para o primeiro reator, tem-se que:
$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_{X_{A0}}^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$$

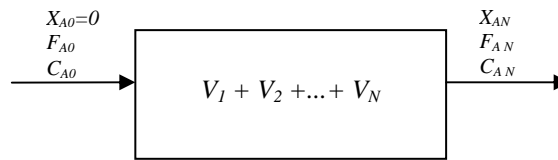
e para um i-ésimo reator, tem-se que:
$$\frac{V_i}{F_{A0}} = \int_{X_{i-1}}^{X_i} \frac{dX_i}{-r_i}$$

Portanto, para N reatores em série, tem-se:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \sum_{i=1}^N \frac{V_i}{F_{A0}} = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_N}{F_{A0}} = \int_0^{X_{A1}} \frac{dX_A}{-r_A} + \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{-r_A} + \dots + \int_{X_{N-1}}^{X_N} \frac{dX_A}{-r_A} \tag{3.4}$$

De onde se conclui que:
$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_N} \frac{dX_A}{-r_A}$$

Desta forma, o reator equivalente à associação dos N reatores tubulares:

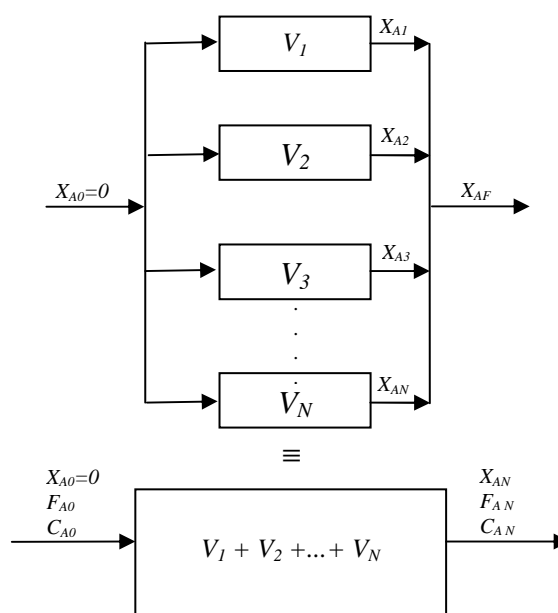


Conclusão: N reatores tubulares em série com um volume total V fornecem a mesma conversão que um único reator tubular de volume V.

- em paralelo:

É muito comum operar sistemas com N reatores tubulares em paralelo com o mesmo volume V para cada reator. Neste caso, a vazão de alimentação é constante para cada um dos N reatores, o que fará com que o tempo espacial (τ) se mantenha constante.

Entretanto, a operação de sistemas com N reatores tubulares em paralelo só levará a máxima eficiência de produção se o tempo espacial (τ) para cada reator for constante. Qualquer outra forma de alimentação onde τ não seja mantido o mesmo em todos os reatores conduzirá a uma menor eficiência do sistema.



Disciplina: Cálculo de Reatores I - Notas de Aula

Se, e somente, se, $\tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = \tau_N$ e $X_{A1} = X_{A2} = X_{A3} = X_{AN} = X_{AF} = X_{Amáx}$.

Para se obter uma conexão ótima de reatores pistonados ligados em paralelo ou em qualquer combinação série-paralelo, podemos tratar o sistema inteiro como um único reator pistonado. O volume deste único reator será igual ao volume total das unidades individuais, se a alimentação for distribuída de tal maneira que correntes fluidas que se encontram tiverem a mesma composição. Assim, para reatores em paralelo, V/F ou τ têm de ser os mesmos para cada linha paralela. Qualquer outra maneira de alimentação é menos eficiente.

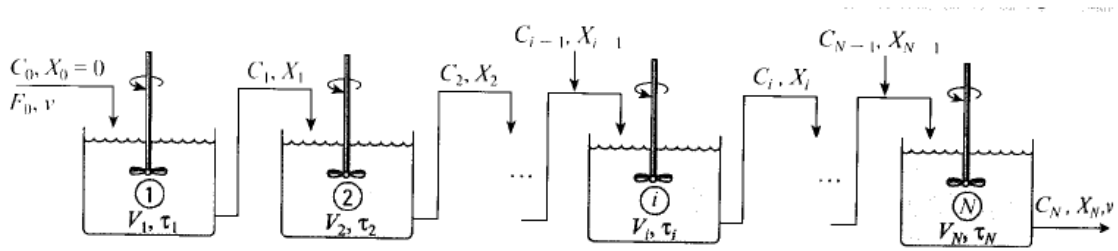
b) Reatores de Mistura Perfeita em Série, com a mesma capacidade:

Em escoamento pistonado, a concentração do reagente diminui progressivamente à medida que o fluido atravessa o sistema; em escoamento com mistura perfeita, a concentração cai imediatamente a um valor baixo. Por causa disto, um reator pistonado é mais eficiente que um reator de mistura perfeita para reações cujas taxas aumentam com a concentração do reagente

Considere um sistema de N reatores de mistura perfeita, com mesma capacidade e conectados em série. Embora a concentração seja uniforme em cada reator, há no entanto uma variação na concentração conforme o fluido se move de um reator a outro. A diminuição gradual da concentração sugere que quanto maior for o número de unidades em série, mais o sistema se comporta como escoamento pistonado.

Como regra geral, com reatores de mistura perfeita, é mais conveniente desenvolver equações em termos de concentrações do que em termos de conversões. Logo, usaremos esta abordagem, considerando ainda, desprezíveis as variações de densidade.

Vamos agora avaliar quantitativamente o comportamento de uma série de N reatores de mistura perfeita com mesma capacidade. Variações de densidade, volume, serão negligenciáveis; conseqüentemente, $\epsilon_A = 0$. Como regra, com reatores de mistura perfeita, é mais conveniente desenvolver as equações necessárias em termos de concentrações do que em termos de frações de conversões; logo, usamos esta abordagem. A nomenclatura usada é mostrada na figura a seguir, com o subscrito i referindo-se ao i -ésimo reator.



- Reações de Primeira Ordem:

A partir da equação de projeto para reator de mistura perfeita para o componente no reator i fornece:

$$\tau_i = \frac{C_0 \cdot V_i}{F_0} = \frac{V_i}{v} = \frac{C_0 (X_i - X_{i-1})}{-r_{Ai}} \quad (3.5)$$

Sendo $\varepsilon_A = 0$:

$$k \cdot \tau_i + 1 = \frac{C_{i-1}}{C_i} \quad (3.6)$$

Se todos os reatores forem iguais, então, $V_1 = V_2 = \dots = V_N$, logo, τ é igual para todos, $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_N$.

Analisando o último reator, temos:

$$\tau_i = \frac{1}{k} \left[\left(\frac{C_0}{C_N} \right)^{1/N} - 1 \right] \quad (3.7)$$

$$\tau_{N \text{ Reatores}} = N \cdot \tau_i = \frac{N}{k} \left[\left(\frac{C_0}{C_N} \right)^{1/N} - 1 \right] \quad (3.8)$$

No limite, p/ $N \rightarrow \infty$, esta equação se reduz à equação de escoamento pistonado:

$$\tau_p = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C} \quad (3.9)$$

Com as equações 3.8 e 3.9, podemos comparar o desempenho de N reatores em série com um reator pistonado ou com um único reator de mistura perfeita esta comparação está na

$$\frac{C_0}{C} = 1 + C_0 \cdot k \cdot \tau_p \quad (3.11)$$

Para reações: $2A \rightarrow \text{produtos}$ e $A+B \rightarrow \text{produtos}$, sendo $C_{A0}=C_{B0}$ e $\epsilon_A = 0$.

Com as equações 3.10 e 3.11 pode-se construir a figura abaixo que compara os reatores de mistura com os pistonados

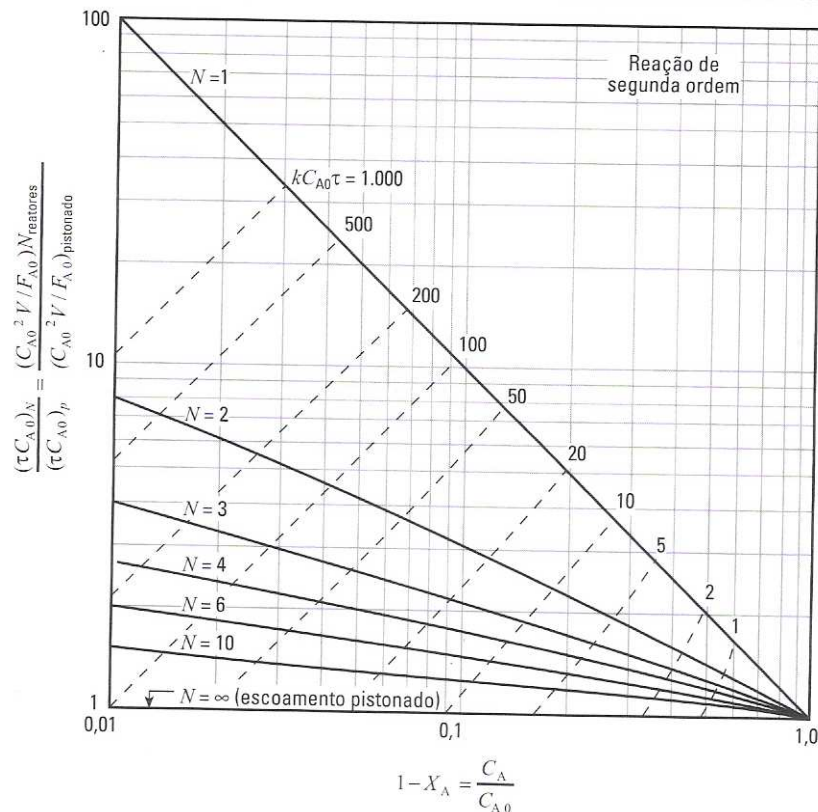
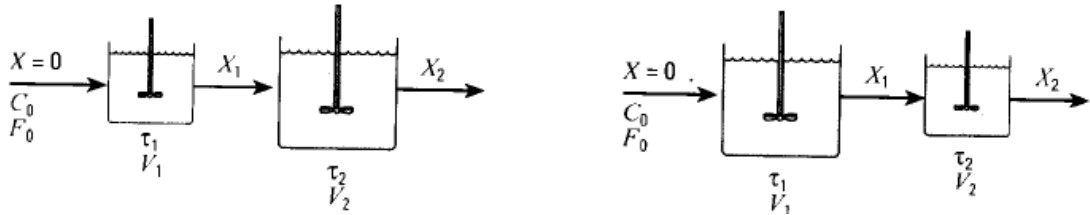


Figura 3.3 - Comparação do desempenho de N reatores de mistura perfeita de igual volume em série com um pistonado para reações elementares de segunda ordem. $2A \rightarrow \text{produtos}$; $A + B \rightarrow \text{produtos}$, $C_{A0} = C_{B0}$. Para igual processamento de uma mesma alimentação, a ordenada mede diretamente a relação volumétrica V_N / V_P ou a relação dos tempos espaciais τ_N / τ_P .

As duas figuras apresentadas neste item mostram que o volume requerido do sistema para uma dada conversão diminui até se atingir o volume de um reator pistonado, à medida que o número de reatores em série aumenta, onde a maior variação ocorre com a adição de um segundo reator em um sistema com apenas um reator.

c) Reatores de Mistura Perfeita em Série, com capacidades diferentes:

Para cinética arbitrária em reatores de mistura perfeita com capacidades diferentes, dois tipos de perguntas podem ser formuladas: como encontrar a conversão de saída a partir de um dado sistema de reatores e, a pergunta inversa, como achar o melhor arranjo de modo a atingir uma dada conversão. Para o cálculo deste tipo de arranjo devemos utilizar a equação de projeto para reator de mistura, tratando cada reator individualmente.

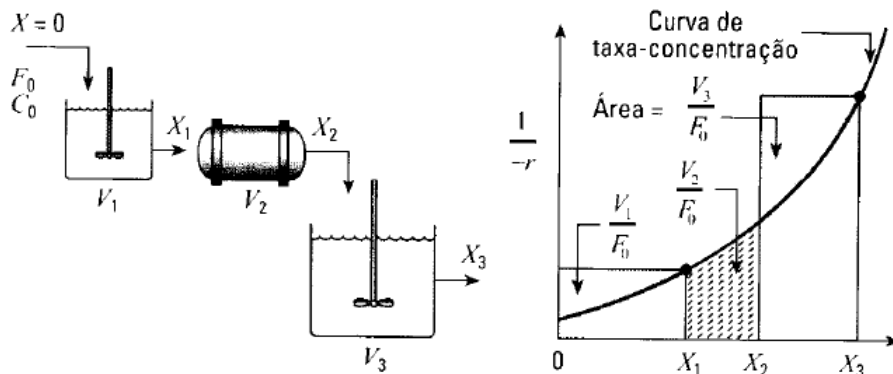


d) Reatores de Diferentes Tipos em Série:

Se reatores de diferentes tipos forem colocados em série, tal como um reator de mistura perfeita seguido por um reator pistonado, seguido por sua vez por um outro reator de mistura perfeita, poderemos escrever para os três reatores:

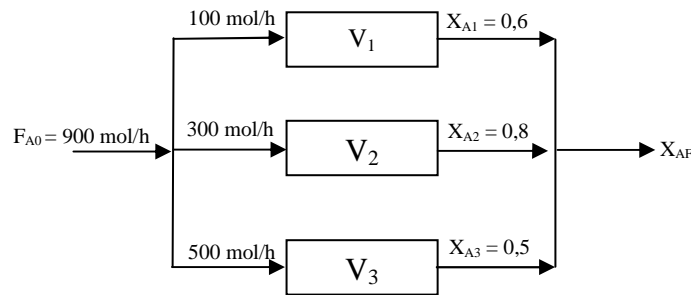
$$\frac{V_1}{F_0} = \frac{x_1 - x_0}{(-r)_1}, \frac{V_2}{F_0} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dX}{-r}, \frac{V_3}{F_0} = \frac{x_3 - x_2}{(-r)_3} \quad (3.12)$$

Essas relações são representadas pela figura abaixo, permitindo-nos prever as conversões globais para tais sistemas, ou conversões em pontos intermediários entre os reatores individuais.



Exercícios: Sistemas de Reatores Múltiplos

1. Dado o sistema de reatores tubulares, pergunta-se:
 - a. O sistema está trabalhando a uma conversão máxima?
 - b. Caso você responda negativamente o item anterior, proponha uma forma de atingir a conversão máxima e calcule-a.



Dados: fase líquida; $k = 0,12 \text{ h}^{-1}$; $C_{A0} = 0,5 \text{ mol/L}$.

2. Anidrido acético deve ser hidrolisado em três reatores de mistura operando em série. Supor que cada reator tenha um volume de 1800 cm^3 , a constante de velocidade na temperatura da reação seja $0,5393 \text{ min}^{-1}$ e que a vazão volumétrica de alimentação seja $582 \text{ cm}^3/\text{min}$, calcular a porcentagem de hidrólise na saída do último reator.
3. Quatro reatores de mistura de 600 litros cada, ligados em série, processam isotermicamente uma reação de 2ª ordem em fase gasosa $2 A \rightarrow R + S$. Qual a conversão do sistema? Dados: $F_{A0} = 30 \text{ mol/h}$; $k = 4,1 \text{ L/mol} \cdot \text{min}$; $\theta = 90^\circ\text{C}$; $P = 1,5 \text{ atm}$.
4. Deseja-se hidrolisar anidrido acético em três reatores de mistura operando em série. A alimentação ao 1º reator de volume igual a 1,0 litro é feita à razão de $400 \text{ cm}^3/\text{min}$. O 2º e 3º reator têm respectivamente 2,0 e 1,5 litros. A temperatura é 25°C . Determine a conversão do sistema. Dados: $C_{A0} = 0,6 \text{ mol/L}$; $k = 0,158 \text{ min}^{-1}$ (25°C).
5. Uma corrente aquosa de reagente (4 mols de A/L) passa através de um reator de mistura perfeita, seguido de um reator pistonado. Encontre a concentração na saída do reator pistonado, se no reator de mistura perfeita $C_A = 1 \text{ mol/L}$. A reação é de segunda ordem com relação a A e o volume unidade pistonado é três vezes aquele da unidade de mistura perfeita.

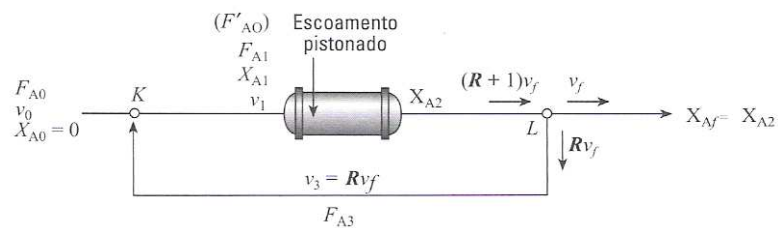
3.3. Reator com Reciclo

Em certas situações, é vantajoso dividir a corrente de saída de um reator pistonado e retornar uma parte dela para a corrente de entrada do reator. Definimos a razão de reciclo R como sendo:

$$R = \frac{\text{volume de fluido que retorna à entrada do reator}}{\text{volume que sai do sistema}} \quad (3.13)$$

Esta razão de reciclo pode variar de zero a infinito. Uma reflexão sugere que à medida que a razão de reciclo for aumentada, o comportamento mudará de reator pistonado ($R = 0$) para reator de mistura perfeita ($R = \infty$). Assim, o reciclo proporciona um meio de se obter vários graus de mistura com um reator pistonado. Vamos desenvolver a equação de desempenho para o reator com reciclo.

Considere um reator com reciclo com nomenclatura conforme mostrado na figura abaixo.



Através do reator propriamente dito, a equação para reator pistonado sem variação de volume fornece:

$$\frac{V}{F'_{A0}} = \int_{X_{A1}}^{X_{A2}=X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (3.14)$$

onde F'_{A0} seria a taxa de alimentação de A se a corrente de entrada no reator (alimentação nova mais reciclo) não fosse convertida. Uma vez que F'_{A0} e X_{A1} não são conhecidas diretamente, elas têm de ser escritas em termos de quantidades conhecidas, antes que a equação acima possa ser usada. Vamos fazer isto agora.

O escoamento que entra no reator inclui a alimentação nova e a corrente de reciclo. Medindo o escoamento dividido no ponto L (o ponto K não será usado se $\epsilon_A \neq 0$), nós temos então:

$$F'_{A0} = \left(\begin{array}{l} A, \text{ que entraria em uma corrente} \\ \text{não convertida de reciclo} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} A, \text{ que entra na} \\ \text{alimentação nova} \end{array} \right) = \quad (3.15)$$

$$= RF_{A0} + F_{A0} = (R+1)F_{A0}$$

Para a avaliação de X_{A1} , podemos escrever essa variação considerando a variação de volume da reação:

$$X_{A1} = \frac{1 - C_{A1}/C_{A0}}{1 + \varepsilon_A C_{A1}/C_{A0}} \quad (3.16)$$

Pelo fato da pressão ser constante, as correntes que se encontram no ponto K podem ser somadas diretamente, resultando em:

$$C_{A1} = \frac{F_{A1}}{v_1} = \frac{F_{A0} + F_{A3}}{v_0 + Rv_f} = \frac{F_{A0} + RF_{A0}(1 - X_{Af})}{v_0 + Rv_0(1 + \varepsilon_A X_{Af})} = C_{A0} \left(\frac{1 + R - RX_{Af}}{1 + R + R\varepsilon_A X_{Af}} \right) \quad (3.17)$$

Combinando as Equações 3.16 e 3.17, temos X_{A1} em termos de quantidades medidas; ou seja:

$$X_{A1} = \left(\frac{R}{R+1} \right) X_{Af} \quad (3.18)$$

Finalmente, substituindo as Equações 3.15 e 3.18 na Equação 3.14, obtemos uma forma útil da equação de desempenho para reatores com reciclo, boa para qualquer cinética, qualquer valor de ε_A e para $X_{A0} = 0$.

$$\frac{V}{F_{A0}} = (R+1) \int_{\left(\frac{R}{R+1}\right)X_{Af}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{\left(\frac{R}{R+1}\right)X_{Af} - r_A} \quad \text{para qualquer } \varepsilon_A \quad (3.19)$$

Para o caso especial em que variações de densidade são desprezíveis, podemos escrever esta equação em termos de concentração; ou seja:

$$\tau = \frac{C_{A0}V}{F_{A0}} = -(R+1) \int_{\frac{C_{A0} + RC_{Af}}{R+1}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{-r_A} \quad \text{para } \varepsilon_A = 0 \quad (3.20)$$

Para casos extremos de reciclo desprezível e infinito, o sistema se aproxima do reator pistonado e de mistura perfeita; ou seja:

$$\frac{V}{F_{A0}} = (R+1) \int_{\left(\frac{R}{R+1}\right)X_{Af}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{\left(\frac{R}{R+1}\right)X_{Af} - r_A}$$

$R = 0$
 \downarrow
 $\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$

$R = \infty$
 \downarrow
 $\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_{Af}}{-r_A}$

A integração da equação de reciclo dá, para reação de primeira ordem, $\varepsilon_A = 0$:

$$\frac{k\tau}{R+1} = \ln \left[\frac{C_{A0} + RC_{Af}}{(R+1)C_{Af}} \right] \quad (3.21)$$

e para reação de segunda ordem, $2A \rightarrow \text{produtos}$, $-r_A = kC_A^2$, $\varepsilon_A = 0$,

$$\frac{kC_{A0}\tau}{R+1} = \frac{C_{A0}(C_{A0} - C_{Af})}{C_{Af}(C_{A0} + RC_{Af})} \quad (3.22)$$

As expressões para $\varepsilon_A \neq 0$ e para outras ordens de reação podem ser avaliadas, porém são mais trabalhosas.

As figuras a seguir mostram a transição do reator pistonado para o reator de mistura perfeita quando R aumenta. A coincidência destas curvas com aquelas para N tanques em série fornece a seguinte comparação aproximada para igual desempenho:

| Nº de Tanques | R para reação de primeira ordem | | | R para reação de segunda ordem | | |
|---------------|---------------------------------|----------|----------|--------------------------------|----------|----------|
| | Em $X_A = 0,5$ | 0,9 | 0,99 | Em $X_A = 0,5$ | 0,9 | 0,99 |
| 1 | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ |
| 2 | 1,0 | 2,2 | 5,4 | 1,0 | 2,8 | 7,5 |
| 3 | 0,5 | 1,1 | 2,1 | 0,5 | 1,4 | 2,9 |
| 4 | 0,33 | 0,68 | 1,3 | 0,33 | 0,90 | 1,7 |
| 10 | 0,11 | 0,22 | 0,36 | 0,11 | 0,29 | 0,5 |
| ∞ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Um reator CSTR com razão de reciclo 1,1 equivale a 3 CSTR's em série para uma mesma conversão (essa tabela foi obtida comparando-se este gráfico com o gráfico de CSTR's em série)

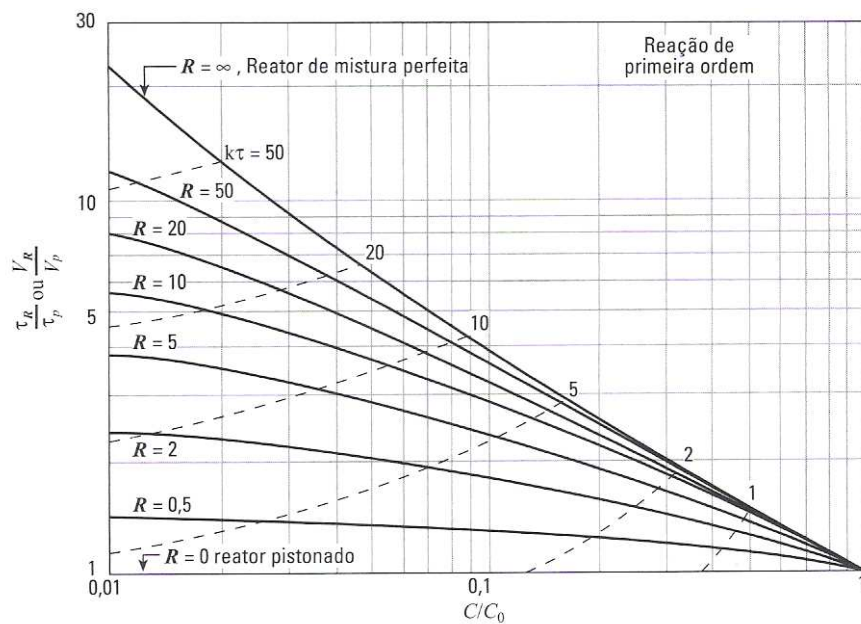


Figura 3.4 - Comparação do desempenho dos reatores pistonados e com reciclo, para reações elementares de primeira ordem. $A \rightarrow R$, $\epsilon_A = 0$.

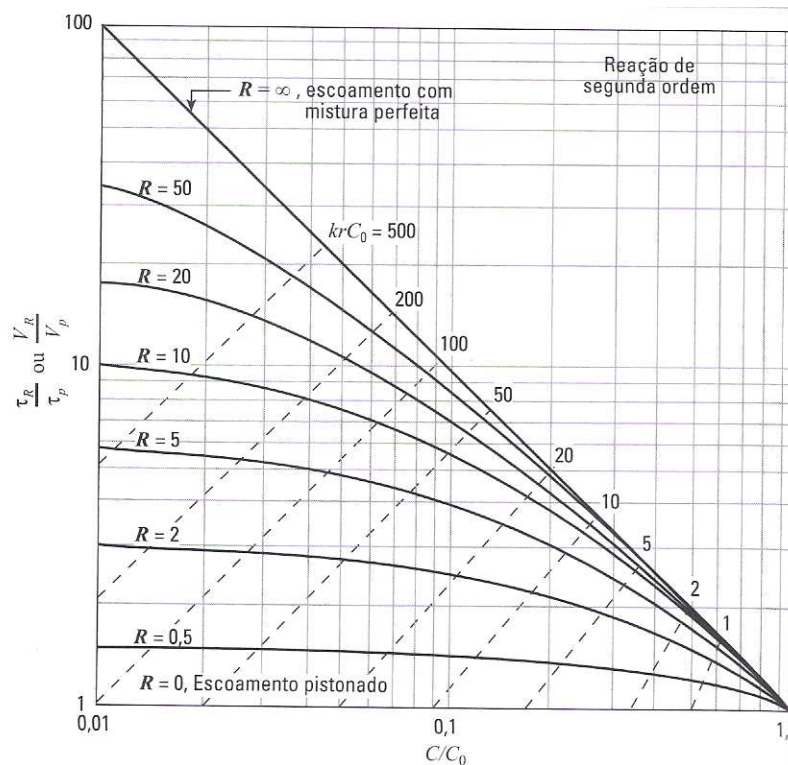


Figura 3.5 - Comparação do desempenho dos reatores pistonados e com reciclo, para reações elementares de segunda ordem. $2A \rightarrow R$, $\epsilon_A = 0$; $A + B \rightarrow R$, $C_{A0} = C_{B0}$ com $\epsilon_A = 0$.

O reciclo em reatores é um meio conveniente para a utilização de reatores de mistura onde o projeto do processo é essencialmente para reatores tubulares.

Exercícios : Reator com Reciclo

1. Para a reação elementar de segunda ordem fase líquida $2A \rightarrow 2R$, obtemos uma conversão de $2/3$ operando em um reator tubular isotérmico com razão de reciclo igual à unidade. Qual será a conversão se fecharmos o reciclo?
2. Temos 90% (de conversão de uma alimentação líquida ($n = 1$, $C_{A0} = 10$ mols/l) em nosso reator pistonado, com reciclo de produto ($R = 2$). Se fecharmos a corrente de reciclo, de quanto diminuirá a taxa de processamento de nossa alimentação para a mesma conversão de 90%?
3. Uma reação em fase líquida, de primeira ordem e com 92% de conversão, está ocorrendo em um reator de mistura perfeita. Foi sugerido que uma fração da corrente do produto, sem tratamento adicional, seja reciclada. Se a taxa de alimentação permanecer inalterada, de que maneira isto afetará a conversão?
4. Para uma reação irreversível, em fase líquida, de primeira ordem ($C_{A0} = 10$ mols/l), a conversão é de 90% em um reator pistonado. Se $2/3$ da corrente que deixa o reator forem reciclados para a entrada do reator e se a produção do sistema global reator-reciclo for mantida inalterada, o que isto afetará a concentração do reagente que sai do sistema?

4. Projeto para Reações Paralelas

Este capítulo introduzirá uma discussão sobre as reações múltiplas. Uma vez que as reações múltiplas são tão variadas em tipo e parecem ter tão pouco em comum, os princípios gerais que guiam um projeto são difíceis de ser estabelecidos. Felizmente, isto não ocorre porque muitas reações múltiplas podem ser consideradas combinações de dois tipos primários: reações paralelas e reações em série.

Neste capítulo serão ignorados os efeitos de expansão; desta forma, adotamos sempre $\epsilon = 0$. Isto significa que poderemos usar indistintamente os termos tempo médio de residência, tempo de retenção no reator, tempo espacial e a recíproca da velocidade espacial.

- Discussão qualitativa sobre a distribuição do produto.

Considere a decomposição de A em dois caminhos:



com as correspondentes equações de taxa (velocidade de reação):

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A^{a_1}$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A^{a_2}$$

Dividindo as equações de taxa (velocidade de reação), temos a medida das taxas relativas de formação de R e S. Logo:

$$\frac{r_R}{r_S} = \frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{a_1 - a_2}$$

e queremos que esta relação seja a maior possível.

A concentração C_A é o único fator nesta equação que pode ser ajustado e controlado (k_1 , k_2 , a_1 e a_2 são todos constantes para um sistema especificado, a uma dada temperatura). Podemos manter C_A baixa ao longo de todo o reator por qualquer um dos seguintes meios: usando um reator de mistura, mantendo altas conversões, aumentando a quantidade de inertes na alimentação ou diminuindo a pressão em sistemas com fase gasosa. Por outro lado, podemos manter C_A alta, usando um reator em batelada ou tubular ideal, mantendo baixas

Disciplina: Cálculo de Reatores I - Notas de Aula

conversões, pela remoção de inertes da alimentação ou aumentando a pressão de sistemas com fase gasosa.

Para as reações paralelas, vamos ver se a concentração de A deve ser mantida alta ou baixa .

- Se $a_1 > a_2$; ou seja, a reação desejada é de ordem mais alta que a reação indesejada, a divisão das equações de taxa mostra que uma concentração alta de reagente é desejável, uma vez que ela aumenta a razão R/S. Como resultado, um reator em batelada ou tubular ideal favorecerá a formação do produto R e requereria uma capacidade mínima de reator.
- Se $a_1 < a_2$; ou seja, a reação desejada é de ordem mais baixa que a reação indesejada, necessitamos uma concentração baixa de reagente para favorecer a formação de R. Mas isto também iria requerer grande reator de mistura.
- Se $a_1 = a_2$; ou seja, as duas reações são de mesma ordem, a divisão das equações de taxa se torna:

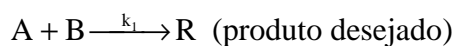
$$\frac{r_R}{r_S} = \frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2} = \text{constante}$$

Conseqüentemente, a distribuição de produtos está fixa somente por k_1/k_2 e não é afetada pelo tipo de reator usado.

Também podemos controlar a distribuição de produtos pela variação de k_1/k_2 . Isto pode ser feito e duas maneiras:

1. Variando o nível da temperatura de operação. Se as energias de ativação das duas reações forem diferentes, k_1/k_2 poderá ser variada.
2. Usando um catalisador. Uma das características mais importantes de um catalisador é sua seletividade para acelerar ou inibir reações específicas. Esta pode ser uma maneira muito mais efetiva de controlar a distribuição de produtos que qualquer um dos métodos discutidos até o presente momento.

Para as reações paralelas, o raciocínio é o mesmo ao apresentado no caso anterior. Consideremos, por exemplo, as reações:



$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A^{a_1} C_B^{b_1}$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A^{a_2} C_B^{b_2}$$

Dividindo:

$$\frac{r_R}{r_S} = \frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{a_1-a_2} C_B^{b_1-b_2}$$

Assim sendo, devemos examinar separadamente o sinal das diferenças a_1-a_2 e b_1-b_2 . Isto determinará o grau de concentração (baixo ou elevado) de A ou B.

Podemos resumir nossa análise qualitativa como segue:

- Para reações em paralelo, o nível de concentração de reagentes é a chave para o controle adequado da distribuição de produtos. Uma concentração alta de reagente favorece a reação de ordem mais alta, enquanto uma baixa concentração favorece a reação de ordem mais baixa. O nível de concentração de reagente não afeta a distribuição de produtos para reações de mesma ordem.
- Quando se tem dois ou mais reagentes, combinações altas e baixas de reagente podem ser obtidas, controlando a concentração de materiais na alimentação, tendo certos componentes em excesso e usando o tipo correto de contato dos fluidos reagentes.

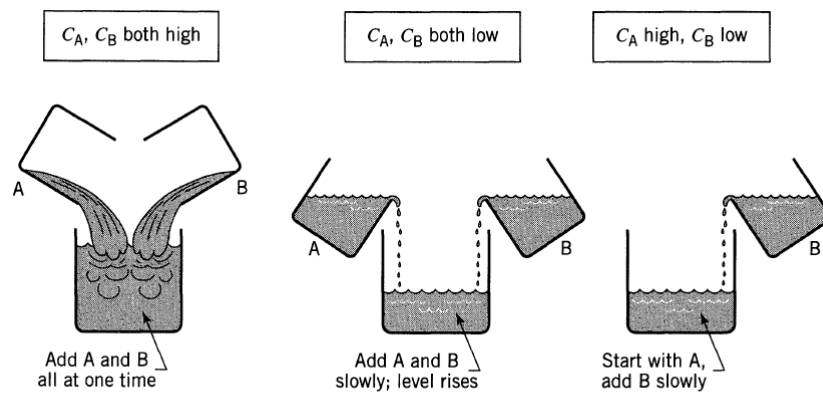


Figura 7.1 - Tipos de Contato para várias combinações de concentração alta e baixa de reagentes em operações descontínuas.

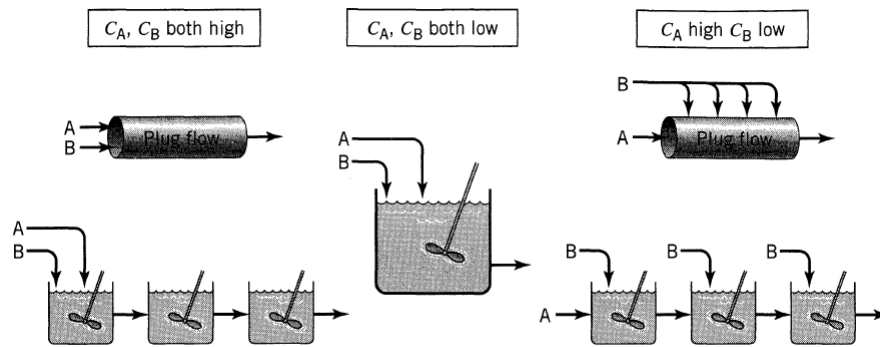
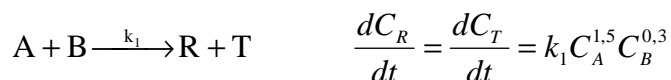


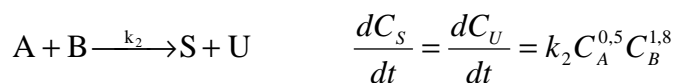
Figura 7.2 - Tipos de contato para várias combinações de concentração alta e baixa de reagentes em operações contínuas.

Exercícios: Projeto para Reações Paralelas

1. A reação desejada, em fase líquida

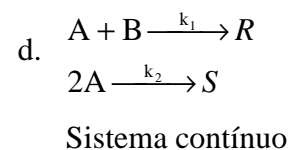
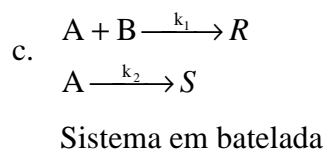
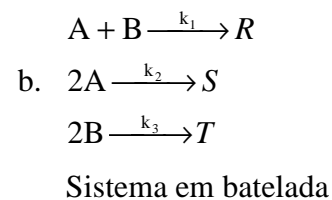
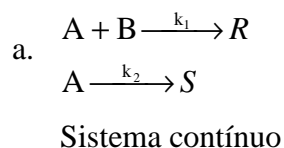


é acompanhada pela reação lateral indesejada:



Do ponto de vista da distribuição favorável de produtos, ordene os esquemas de contato da Fig. 4.2, partindo da mais desejada até a menos desejada.

2. Usando alimentações separadas de A e B, esquematize o tipo de contato e as condições do reator que melhor promoveriam a formação do produto R, para os seguintes sistemas de reações elementares:



5. Referencias Bibliográficas

- Levenspiel - “Engenharia das Reações Químicas”
- Fogler- “Elements of Chemical Reaction Engineering”
- <http://www.marco.eng.br/>.

Anexos

INTEGRAIS ENVOLVENDO $ax + b$

14.59 $\int \frac{dx}{ax + b} = \frac{1}{a} \ln(ax + b)$

14.60 $\int \frac{x dx}{ax + b} = \frac{x}{a} - \frac{b}{a^2} \ln(ax + b)$

14.61 $\int \frac{x^2 dx}{ax + b} = \frac{(ax + b)^2}{2a^2} - \frac{2b(ax + b)}{a^3} + \frac{b^2}{a^3} \ln(ax + b)$

14.62 $\int \frac{x^3 dx}{ax + b} = \frac{(ax + b)^3}{3a^3} - \frac{3b(ax + b)^2}{2a^4} + \frac{3b^2(ax + b)}{a^4} - \frac{b^3}{a^4} \ln(ax + b)$

14.63 $\int \frac{dx}{x(ax + b)} = \frac{1}{b} \ln\left(\frac{x}{ax + b}\right)$

14.64 $\int \frac{dx}{x^2(ax + b)} = -\frac{1}{bx} + \frac{a}{b^2} \ln\left(\frac{ax + b}{x}\right)$

14.65 $\int \frac{dx}{x^3(ax + b)} = \frac{2ax - b}{2b^2x^2} + \frac{a^2}{b^3} \ln\left(\frac{x}{ax + b}\right)$

14.66 $\int \frac{dx}{(ax + b)^2} = \frac{-1}{a(ax + b)}$

14.67 $\int \frac{x dx}{(ax + b)^2} = \frac{1}{a^2(ax + b)} + \frac{1}{a^2} \ln(ax + b)$

14.68 $\int \frac{x^2 dx}{(ax + b)^2} = \frac{ax + b}{a^3} - \frac{b^2}{a^3(ax + b)} - \frac{2b}{a^3} \ln(ax + b)$

14.69 $\int \frac{x^3 dx}{(ax + b)^2} = \frac{(ax + b)^2}{2a^4} - \frac{3b(ax + b)}{a^4} + \frac{b^3}{a^4(ax + b)} + \frac{3b^2}{a^4} \ln(ax + b)$

14.70 $\int \frac{dx}{x(ax + b)^2} = \frac{1}{b(ax + b)} + \frac{1}{b^2} \ln\left(\frac{x}{ax + b}\right)$

14.71 $\int \frac{dx}{x^2(ax + b)^2} = \frac{-a}{b^2(ax + b)} - \frac{1}{b^2x} + \frac{2a}{b^3} \ln\left(\frac{ax + b}{x}\right)$

14.80 $\int (ax + b)^n dx = \frac{(ax + b)^{n+1}}{(n+1)a}$ Se $n \neq -1$, veja 14.59.

14.81 $\int x(ax + b)^n dx = \frac{(ax + b)^{n+2}}{(n+2)a^2} - \frac{b(ax + b)^{n+1}}{(n+1)a^2}$, $n \neq -1, -2$

Se $n = -1, -2$, veja 14.62, 14.67.

INTEGRAIS ENVOLVENDO $ax + b$ E $px + q$

14.105 $\int \frac{dx}{(ax + b)(px + q)} = \frac{1}{bp - aq} \ln\left(\frac{px + q}{ax + b}\right)$

14.106 $\int \frac{x dx}{(ax + b)(px + q)} = \frac{1}{bp - aq} \left\{ \frac{b}{a} \ln(ax + b) - \frac{q}{p} \ln(px + q) \right\}$

14.107 $\int \frac{dx}{(ax + b)^2(px + q)} = \frac{1}{bp - aq} \left\{ \frac{1}{ax + b} + \frac{p}{bp - aq} \ln\left(\frac{px + q}{ax + b}\right) \right\}$

14.108 $\int \frac{x dx}{(ax + b)^2(px + q)} = \frac{1}{bp - aq} \left\{ \frac{q}{bp - aq} \ln\left(\frac{ax + b}{px + q}\right) - \frac{b}{a(ax + b)} \right\}$

14.109 $\int \frac{x^2 dx}{(ax + b)^2(px + q)} = \frac{b^2}{(bp - aq)a^2(ax + b)} + \frac{1}{(bp - aq)^2} \left\{ \frac{q^2}{p} \ln(px + q) + \frac{b(bp - 2aq)}{a^2} \ln(ax + b) \right\}$

14.110 $\int \frac{dx}{(ax + b)^m(px + q)^n} = \frac{-1}{(n-1)(bp - aq)} \left\{ \frac{1}{(ax + b)^{m-1}(px + q)^{n-1}} + a(m+n-2) \int \frac{dx}{(ax + b)^m(px + q)^{n-1}} \right\}$

14.111 $\int \frac{ax + b}{px + q} dx = \frac{ax}{p} + \frac{bp - aq}{p^2} \ln(px + q)$

14.112 $\int \frac{(ax + b)^m}{(px + q)^n} dx = \begin{cases} \frac{-1}{(n-1)(bp - aq)} \left\{ \frac{(ax + b)^{m+1}}{(px + q)^{n-1}} + (n-m-2)a \int \frac{(ax + b)^m}{(px + q)^{n-1}} dx \right\} \\ \frac{-1}{(n-m-1)p} \left\{ \frac{(ax + b)^m}{(px + q)^{n-1}} + m(bp - aq) \int \frac{(ax + b)^{m-1}}{(px + q)^n} dx \right\} \\ \frac{-1}{(n-1)p} \left\{ \frac{(ax + b)^m}{(px + q)^{n-1}} - ma \int \frac{(ax + b)^{m-1}}{(px + q)^{n-1}} dx \right\} \end{cases}$

Table 5.1 Performance Equations for n th-order Kinetics and $\varepsilon_A = 0$

| | Plug Flow or Batch | Mixed Flow |
|--|--|--|
| $n = 0$ $-r_A = k$ | $\frac{k\tau}{C_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = X_A \quad (20)$ | $\frac{k\tau}{C_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = X_A$ |
| $n = 1$ $-r_A = kC_A$ | $k\tau = \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \ln \frac{1}{1 - X_A} \quad (3.12)$ | $k\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A} = \frac{X_A}{1 - X_A} \quad (14a)$ |
| $n = 2$ $-r_A = kC_A^2$ | $k\tau C_{A0} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A} = \frac{X_A}{1 - X_A} \quad (3.16)$ | $k\tau = \frac{(C_{A0} - C_A)}{C_A^2} = \frac{X_A}{C_{A0}(1 - X_A)^2} \quad (15)$ |
| any n $-r_A = kC_A^n$ | $(n - 1)C_{A0}^{n-1}k\tau = \left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)^{1-n} - 1 = (1 - X_A)^{1-n} - 1 \quad (3.29)$ | $k\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A^n} = \frac{X_A}{C_{A0}^{n-1}(1 - X_A)^n}$ |
| $n = 1$ $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R$ $C_{R0} = 0$ | $k_1\tau = \left(1 - \frac{C_{Ae}}{C_{A0}}\right) \ln \left(\frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_A - C_{Ae}}\right) = X_{Ae} \ln \left(\frac{X_{Ae}}{X_{Ae} - X_A}\right)$ | $k_1\tau = \frac{(C_{A0} - C_A)(C_{A0} - C_{Ae})}{C_{A0}(C_A - C_{Ae})} = \frac{X_A X_{Ae}}{X_{Ae} - X_A}$ |
| General rate | $\tau = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{dC_A}{-r_A} = C_{A0} \int_0^{X_{Ae}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (19)$ | $\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_{Af}} = \frac{C_{A0} X_A}{-r_{Af}} \quad (13)$ |

Table 5.2 Performance Equations for n th-order Kinetics and $\varepsilon_A \neq 0$

| | Plug Flow | Mixed Flow |
|---|---|---|
| $n = 0$ $-r_A = k$ | $\frac{k\tau}{C_{A0}} = X_A$ (20) | $\frac{k\tau}{C_{A0}} = X_A$ |
| $n = 1$ $-r_A = kC_A$ | $k\tau = (1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{1 - X_A} - \varepsilon_A X_A$ (21) | $k\tau = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)}{1 - X_A}$ (14b) |
| $n = 2$ $-r_A = kC_A^2$ | $k\tau C_{A0} = 2\varepsilon_A(1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X_A) + \varepsilon_A^2 X_A + (\varepsilon_A + 1)^2 \cdot \frac{X_A}{1 - X_A}$ (23) | $k\tau C_{A0} = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)^2}{(1 - X_A)^2}$ (15) |
| any n $-r_A = kC_A^n$ | | $k\tau C_{A0}^{n-1} = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)^n}{(1 - X_A)^n}$ |
| $n = 1$ $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} rR$ $C_{R0} = 0$ | $\frac{k\tau}{X_{Ae}} = (1 + \varepsilon_A X_{Ae}) \ln \frac{X_{Ae}}{X_{Ae} - X_A} - \varepsilon_A X_A$ (22) | $\frac{k\tau}{X_{Ae}} = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)}{X_{Ae} - X_A}$ |
| General expression | $\tau = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$ (17) | $\tau = \frac{C_{A0} X_A}{-r_A}$ (11) |