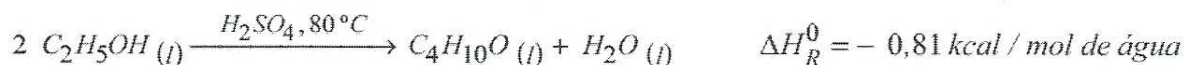


Caso 5.8

Na produção de éter etílico utiliza-se um reactor descontínuo perfeitamente agitado que contém 1000 kg de uma mistura de etanol (98,9% m/m) e ácido sulfúrico ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; densidade da mistura $\approx 0,8$). O processo inicia-se pelo aquecimento da carga do reactor até $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de 20 kcal/s . Atingida esta temperatura desencadeia-se a reacção:



e a operação prossegue em modo isotérmico. Considere que a reacção é de 2ª ordem, sendo a constante da lei cinética $k = 0,001\text{ L}/(\text{mol}, \text{s})$. Determinar:

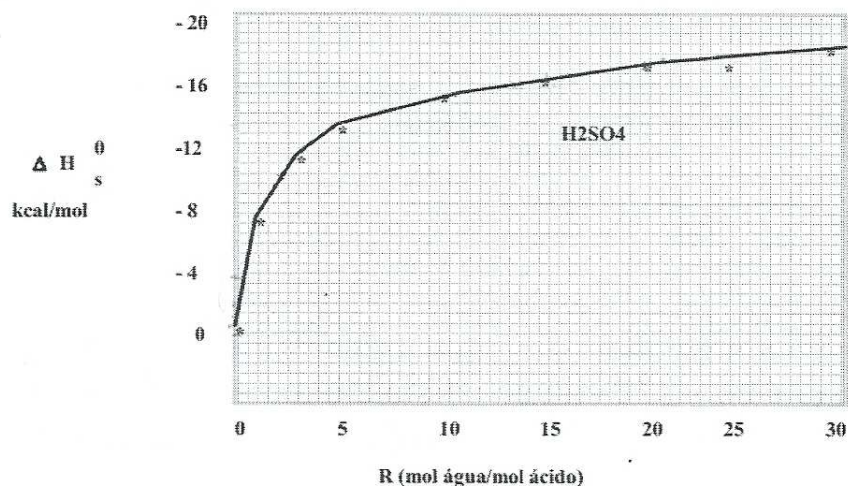
- O tempo de aquecimento da carga do reactor até à temperatura de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. (R: 27,5 min)
- A composição molar da mistura reaccional ao fim de 30 minutos de reacção. (R: 48,2% éter)
- Estabelecer a equação que traduz a variação no tempo da taxa de calor a retirar ao reactor, para o manter em funcionamento isotérmico.

Dados:

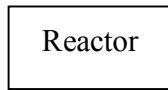
* C_p Solução do reactor = $0,6\text{ cal/g }^{\circ}\text{C}$

* Entalpias de solução:

ΔH_s^0 (etanol/ água) = $-0,3\text{ kcal/mol etanol}$; Despreze as entalpias de solução e mistura éter/água e etanol/éter



Temos um reactor descontínuo, sem entradas nem saídas:



$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ} = -0,81 \text{ kcal/mole de água}$$

Por simplificação vamos chamar o etanol de ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) de A

$$PM_{\text{A}} = 46 \text{ g/mole}$$

$$PM_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{ g/mole}$$

Para $\theta = 0 \rightarrow$ No reactor temos: 1000 kg de etanol + H_2SO_4
98,9 % (m/m) de etanol 21500 moles
1,1 % (m/m) de H_2SO_4 112,245 moles
 $\rho = 0,8 \text{ g/cm}^3$
 $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$
 $C_p \text{ mistura} = 0,6 \text{ cal/g }^{\circ}\text{C}$

Alínea a) Tempo de aquecimento do reactor de 25°C até 80°C

Do enunciado – Taxa de aquecimento = 20 kcal/s

Estado de referência: 25°C, todos os compostos líquidos puros, P_{T}

Equação geral $E = S + A$

Balanço entálpico

$$\text{Calor fornecido} = 0 + \frac{d\Delta H}{d\theta} = \frac{d}{d\theta} (MC_p(T - 25))$$

$$20 \times 10^3 = MC_p \frac{dT}{d\theta}$$

$$20 \times 10^3 \int_0^{\theta} d\theta = 1000 \times 10^3 \times 0,6 \int_{25}^{80} dT$$

$$2 \times 10^4 \theta = 6 \times 10^5 \times (80 - 25)$$

$$\text{Vem } \theta = 1650 \text{ seg} = 27,5 \text{ min}$$

Alínea b) Composição molar da mistura reaccional ao fim de 30 min (1800 seg) ?

Reactor descontínuo de 2ª ordem

$$0 = K \frac{N_A^2}{V^2} V + \frac{d N_A}{d \theta}$$

$$0 = K \frac{N_A^2}{V} + \frac{d N_A}{d \theta}$$

$$-K \frac{N_A^2}{V} = \frac{d N_A}{d \theta}$$

$$V = M / \rho = 1000 / 0,8 = 1250 \text{ L}$$

$$-\frac{0,001 \times N_A^2}{1250} = \frac{d N_A}{d \theta}$$

$$-8 \times 10^{-7} \times N_A^2 = \frac{d N_A}{d \theta} \quad (\text{equação 1})$$

$$-8 \times 10^{-7} \int_0^{1800} d\theta = \int_{21500}^{N_A} \frac{d N_A}{N_A^2}$$

$$-8 \times 10^{-7} \times 1800 = -0,00144 = \left(\frac{1}{21500} - \frac{1}{N_A} \right) \quad \text{vem } N_A = 672,72 \text{ moles}$$

No final temos:

$C_2H_5OH =$	$= 672,72 \text{ moles}$	\rightarrow	$3,11 \%$
$C_4H_{10}O = (21500 - 672,72) / 2$	$= 10413,64 \text{ moles}$	\rightarrow	$48,18 \%$
$H_2O = (21500 - 672,72) / 2$	$= 10413,64 \text{ moles}$	\rightarrow	$48,18 \%$
$H_2SO_4 = 1000 \times 0,011 / 0,098$	$= 112,245 \text{ moles}$	\rightarrow	$0,52 \%$
Total =	$= 21612,25 \text{ moles}$	\rightarrow	100%

Alínea c) Equação da variação no tempo do calor a retirar do reactor ?

$$0 = Q_{\text{ret}} + K \frac{N_A^2}{V^2} V \Delta H_R^\circ + \frac{d}{d\theta} \left(M C_p \Delta T + N_{\text{ac}} \Delta H_{\text{Sac}}^\circ + N_A \Delta H_{\text{SA}}^\circ \right)$$

Nesta equação o volume, V (1250 L), o N_{ac} (número de moles de ácido, 112,245 moles), o ΔT ($80^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}$) e a entalpia de solução de etanol $\Delta H_{\text{SA}}^\circ$ (-0,3 kcal/mole de A) são constantes.

$$-Q_{\text{ret}} = \frac{K \times N_A^2 \times \Delta H_R^\circ}{V} + N_{\text{ac}} \frac{d \Delta H_{\text{Sac}}^\circ}{d\theta} + \Delta H_{\text{SA}}^\circ \frac{d N_A}{d\theta}$$

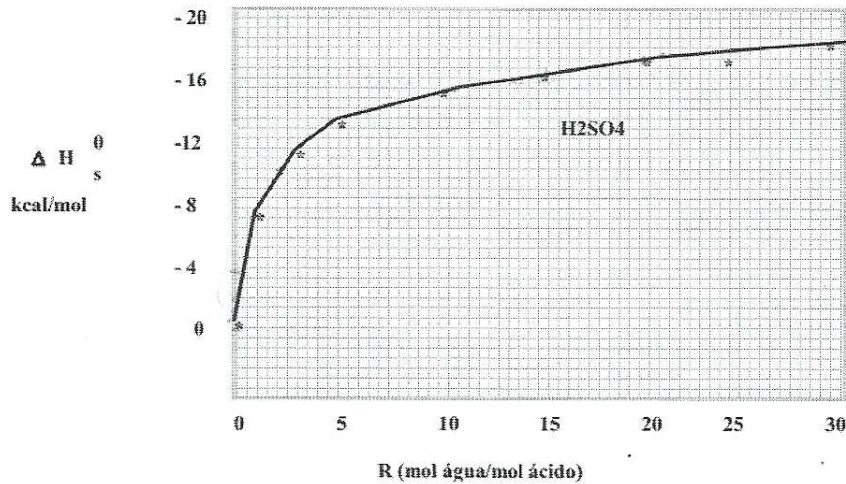
$$-Q_{\text{ret}} = \frac{0,001 \times (-810)}{1250 \times 2} N_A^2 + N_{\text{ac}} \frac{d \Delta H_{\text{Sac}}^\circ}{d\theta} + (-300) \frac{d N_A}{d\theta}$$

Nota: O ΔH_R° está expresso por mole de água em vez de mole de etanol. Assim, tem que ser dividido por 2 devido à estequiometria.

$$-Q_{\text{ret}} = -0,000324 \times N_A^2 + 112,245 \frac{d \Delta H_{\text{Sac}}^\circ}{d\theta} - 300 \frac{d N_A}{d\theta}$$

$$\frac{d \Delta H_{\text{Sac}}^\circ}{d\theta} = \frac{d \Delta H_{\text{Sac}}^\circ}{dR} \times \frac{dR}{d\theta}$$

O termo $\frac{d \Delta H_{\text{Sac}}^\circ}{dR}$ é dado pelo gráfico:



$$R = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{ac}}} = \frac{(21500 - N_A)/2}{112,245} = \frac{21500/2}{112,245} - \frac{N_A/2}{112,245} = 95,773 - 0,004455 N_A$$

$$\frac{dR}{d\theta} = -0,004455 \times \frac{dN_A}{d\theta}$$

$$Q_{\text{ret}} = 0,000324 \times N_A^2 - 112,245 \times \frac{d\Delta H_{\text{Sac}}^0}{dR} \times \left(-0,004455 \frac{dN_A}{d\theta} \right) + 300 \frac{dN_A}{d\theta}$$

$$Q_{\text{ret}} = 0,000324 \times N_A^2 + 0,5 \frac{d\Delta H_{\text{Sac}}^0}{dR} \times \frac{dN_A}{d\theta} + 300 \frac{dN_A}{d\theta}$$

Substituindo-se a equação 1 obtida na Alínea b) $\frac{dN_A}{d\theta} = -8 \times 10^{-7} N_A^2$

$$Q_{\text{ret}} = 0,000324 \times N_A^2 - 0,5 \times 8 \times 10^{-7} \times \frac{d\Delta H_{\text{Sac}}^0}{dR} \times N_A^2 - 300 \times 8 \times 10^{-7} \times N_A^2$$

$$Q_{\text{ret}} = 0,000084 \times N_A^2 - 4 \times 10^{-7} \frac{d\Delta H_{\text{Sac}}^0}{dR} \times N_A^2$$

$$Q_{\text{ret}} = \left(0,000084 - 4 \times 10^{-7} \frac{d\Delta H_{\text{Sac}}^0}{dR} \right) \times N_A^2$$

Sendo $0,000084 = 0,000324 - 300 \times 8 \times 10^{-7}$