Caso 5.9

Um reactor perfeitamente agitado contém inicialmente 2500 kg de uma solução aquosa de um reagente B a 30% (m/m), à temperatura de 18 °C. Este reactor vai ser alimentado durante 8 minutos com 5 L/s de uma solução aquosa contendo 20% (m/m) do reagente A, igualmente a 18 °C. Seguidamente, corta-se a alimentação de A e inicia-se o aquecimento do conteúdo do reactor, à potência de 380 kW, até 120 °C. A esta temperatura desencadeia-se a reacção:

$$A\,(s) + 2\,B\,(s) \xrightarrow{K_A = 5.10^{-3}\ s^{-1}} C\,(s) \qquad \Delta H_R^o = -\,6{,}0\ \text{kcal/mol C}$$

de 1ª ordem em relação a A. Quando se atinge a temperatura de início da reacção, interrompe-se o aquecimento do reactor pelo que o processo reaccional prossegue de modo adiabático.

Determinar:

a) O tempo necessário para aquecimento dos reagentes até 120 °C (R: 78,8 minutos).

b) A massa de A e de C existente no reactor ao fim de 10 minutos de reacção.

c) A temperatura da mistura reaccional nesse instante.(R: 126,5 °C)

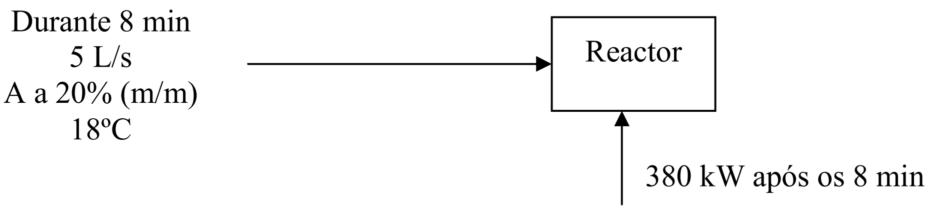
Dados:

* Densidade das soluções ≅ 1

* Considere, como aproximação, que a capacidade calorífica das soluções aquosas é 0,86 kcal/kg.°C.

* Pesos moleculares: PM (A)=100; PM (B)=50

Esquemáticamente temos:



Reacção: $$\mathbf{A(s) + 2B(s) \xrightarrow{K_A = 5\times10^{-3}\,s^{-1}} C(s)} \qquad \mathbf{\Delta H_R^o = -6{,}0\ kcal/mole\ de\ C}$$

PM_A = 100 g/mole $\qquad$ PM_B = 50 g/mole

No reactor temos:

Para $\theta = 0$ → 2500 kg duma solução aquosa de B a 30% (m/m)

T = 18ºC

Para $\theta = 8$ min → B = 2500 × 0,3 = 750 kg = 15000 moles

A = 5 × 8 × 60 × 0,2 = 480 kg = 4800 moles

Água = 2500 × 0,7 + 5 × 8 × 60 × 0,8 = 3670 kg = 203889 moles

Total = 2500 + 5 × 8 × 60 = 4900 kg = 223689 moles

T = 18ºC

Nota: Nestas expressões aparece a multiplicação por 60 devido à passagem de seg para min do caudal que está em minutos.

Alínea a) – Após os 8 min, qual o tempo necessário para aquecer o reactor de 18ºC até 120ºC ?

Dados: Soluções aquosas: Cp = 0,86 cal/g ºC $\rho = 1$ g/cm^3

Calor fornecido durante o aquecimento = Q_F = 380 kW

Estado de referência: 25ºC, A, B, C (c), H_2O (l), P_T

Equação geral E = S + R + A

Balanço entálpico
$$\mathbf{Q_F} = 0 + 0 + \frac{\mathbf{d\Delta H}}{\mathbf{d\theta}}$$

$$\frac{380\times10^3}{4{,}18} = \frac{\mathbf{d}}{\mathbf{d\theta}}\left(\mathbf{M\,Cp}\left(\mathbf{T}-25\right)\right)$$

a massa, M, e a capacidade calorífica, Cp, são constantes e saem para fora da derivada

$$90909{,}09 = 4900\times10^3\times0{,}86\times\frac{\mathbf{dT}}{\mathbf{d\theta}} \qquad 0{,}021573 = \frac{\mathbf{dT}}{\mathbf{d\theta}}$$

$$\int_0^{\theta} 0{,}021573\,\mathbf{d\theta} = \int_{18}^{120}\mathbf{dT}$$

$0{,}021573\ \theta = (120 - 18) \qquad \rightarrow \qquad \theta = 4728{,}13$ seg $= 78{,}8$ min

Alínea b) – Calcular a massa de A e de C ao fim de 10 min (600 seg) de reacção ?

Balanço ao A:

$$0 = \left(-\mathbf{r_A}\right)\mathbf{V} + \frac{\mathbf{dN_A}}{\mathbf{d\theta}} \qquad\qquad 0 = \mathbf{K}\frac{\mathbf{N_A}}{\mathbf{V}}\ \mathbf{V} + \frac{\mathbf{dN_A}}{\mathbf{d\theta}}$$

$$-5\times 10^{-3}\ \mathbf{N_A} = \frac{\mathbf{dN_A}}{\mathbf{d\theta}}$$

$$-\int_0^{600} 5\times 10^{-3}\mathbf{d\theta} = \int_{4800}^{\mathbf{N_A}} \frac{\mathbf{dN_A}}{\mathbf{N_A}} \qquad\qquad -5\times 10^{-3}\times 600 = \ln\frac{\mathbf{N_A}}{4800}$$

$$\frac{\mathbf{N_A}}{4800} = \exp\left(-600\times 5\times 10^{-3}\right) = 0{,}04979 \qquad \text{(equação 1)}$$

Vem $N_A = 238{,}98$ moles

Ao fim de 10 min temos $\quad M_A = 238{,}98 \times 0{,}1 = 23{,}9$ kg

$M_C = (4800 - 238{,}98) \times 0{,}2 = 912{,}2$ kg

Nota: $PM_C = PM_A + 2 \times PM_B = 100 + 2 \times 50 = 200$ g/mole $= 0{,}2$ kg/mole

Na equação (1) os 600 representam o tempo, sendo assim esta equação pode ser escrita como:

$$\mathbf{N_A} = 4800\times \exp\left(-\theta\times 5\times 10^{-3}\right) \qquad \text{(equação 2)}$$

Alínea c) – Calcular a temperatura ao fim de 10 min (600 seg) de reacção ?

Balanço entálpico:

$$0 = \left(-\mathbf{r_A}\right)\mathbf{V\Delta H_R^o} + \frac{\mathbf{d\Delta H}}{\mathbf{d\theta}} \qquad\qquad 0 = \mathbf{K}\frac{\mathbf{N_A}}{\mathbf{V}}\mathbf{V\Delta H_R^o} + \frac{\mathbf{d\Delta H}}{\mathbf{d\theta}}$$

$$-\mathbf{KN_A \Delta H_R^o} = \mathbf{MCp}\frac{\mathbf{dT}}{\mathbf{d\theta}}$$

Substituindo-se a equação (2) e o valor da entalpia de reacção (-6 kcal/mole) vem:

$$-5\times 10^{-3}\times 4800\times \mathbf{e}^{-5\times 10^{-3}\theta}\times(-6000) = 4900\times 10^{3}\times 0{,}86\times\frac{\mathbf{dT}}{\mathbf{d\theta}}$$

$$144000\times \mathbf{e}^{-5\times 10^{-3}\theta} = 4214000\times\frac{\mathbf{dT}}{\mathbf{d\theta}}$$

$$\mathbf{e}^{-5\times 10^{-3}\theta} = 29{,}2638\times\frac{\mathbf{dT}}{\mathbf{d\theta}}$$

$$\int_0^{600}\mathbf{e}^{-5\times 10^{-3}\theta}\,\mathbf{d\theta} = 29{,}2638\times\int_{120}^{\mathbf{T}}\mathbf{dT} = 29{,}2638\mathbf{T} - 3511{,}667$$

Recorrendo-se a uma Tabela de integrais:

$$\mathbf{P}\left(\mathbf{e}^{\mathbf{ax}}\right) = \frac{\mathbf{e}^{\mathbf{ax}}}{\mathbf{a}}$$

$$\frac{\mathbf{e}^{-5\times 10^{-3}\times 600} - \mathbf{e}^{0}}{-5\times 10^{-3}} = 29{,}2638\mathbf{T} - 3511{,}667$$

Vem: **T = 126,49 ºC**