PEQ II

Caso Extra I

Exame de Época Especial de 2004 / 2005

Problema 3

Um reactor descontínuo, cilíndrico, tem um diâmetro de 2 m e uma altura útil de 3 m. Este reactor foi carregado com uma solução aquosa de A, a 2 mole/L, e com um catalisador que promove a reacção de isomerização:

$$A \rightarrow B$$

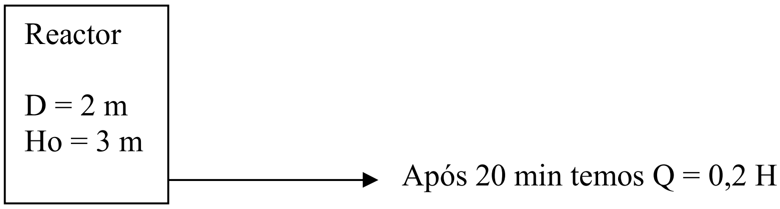
Após 20 min de reacção, quando a conversão já é de 80%, abriu-se uma fissura na parede do reactor deixando escapar solução com um caudal de Q = 0,2 H com Q expresso em L/min, altura, H, expressa em centímetros.

Para as hipóteses indicadas, calcule a concentração da solução na solução quando o nível do reactor estiver a 1/3 do original.

a) Hipótese I – Reacção de isomerização de 1ª ordem
b) Hipótese II – Reacção de isomerização de 2ª ordem

Nota: Se não conseguir resolver completamente as duas alíneas, indique apenas a equação diferencial que obteve e os limites de integração.

Este problema pode ser descrito pelo esquema:



Vem assim:

$S = \pi R^2 = \pi\ 1^2 = \pi\ m^2$

Q = 0,2 H com Q em L/min e H em cm = 20 H com H em m

V = 1000 π H em litros com H em m

Para $\theta = 0$	H = 3 m	C = 2 mole/L
Para $\theta = 20$ min	H = 3 m	%C = 80%
Para $20 < \theta < \theta_F$	Q = 0,2 H ou 20 H	
Para $\theta = \theta_F$	H = 1 m	

<u>Balanço em volume para determinação do θ_F e da relação V(θ), comum às Hipóteses I e II</u>

$$0 = 20\mathbf{H} + \frac{\mathbf{d}(1000\,\pi\,\mathbf{H})}{\mathbf{d\theta}} \qquad \text{em L/min}$$

$$-\frac{\mathbf{20}}{\mathbf{10^3\,\pi}}\int_0^\theta \mathbf{d\theta} = \int_{Ho}^{H} \frac{\mathbf{dH}}{\mathbf{H}}$$

$$\mathbf{ln}\frac{\mathbf{H}}{\mathbf{Ho}} = \frac{\mathbf{-20\,\theta}}{\mathbf{10^3\,\pi}} = \frac{\mathbf{-0{,}02}}{\pi}\theta \qquad \mathbf{ln}\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{3}} = \frac{\mathbf{-20\,\theta}}{\mathbf{10^3\,\pi}} \qquad \text{(equação 1)}$$

$$\mathbf{H = Ho\,exp}\left(\frac{\mathbf{-0{,}02\,\theta}}{\pi}\right) = \mathbf{3\,exp}\left(\frac{\mathbf{-0{,}02\,\theta}}{\pi}\right)$$

Como S = π (em m^2) e V = H × S, vem:

$$\mathbf{V = 3\pi \exp\left(\frac{-0{,}02\theta}{\pi}\right) \times 10^3} \quad \text{em L ou} \quad \mathbf{V = 3\pi \exp\left(\frac{-0{,}02\theta}{\pi}\right)} \quad \text{em } m^3$$

A partir da equação (1) e para H = 1/3 Ho = 1 m → <u>θ = 172,57 min</u>

<u>Hipótese A – 1ª ordem</u>

<u>Ao fim de 20 min a conversão é de 80% → $N_A = N_{A0} \times (1 - \%C) = N_{A0} \times 0{,}2$</u>

$$\mathbf{0 = KN_A + \frac{dN_A}{d\theta}}$$

$$\mathbf{-K\int_0^{20} d\theta = \int_{N_{A0}}^{N_{A0}\times 0{,}2} \frac{dN_A}{N_A}}$$

$$-20\,K = \ln\frac{0{,}2}{1} \qquad \rightarrow \qquad \underline{K = 0{,}08047\ \text{min}^{-1}}$$

Conhecendo-se o K = 0,08047 min^{-1} já se pode resolver o problema em semi-contínuo:

$$\mathbf{0 = KN_A + 20\,H\,C_A + \frac{dN_A}{d\theta}}$$

$$\mathbf{0 = KN_A + \frac{20\,H\,N_A}{V} + \frac{dN_A}{d\theta}}$$

$$\mathbf{0 = \left(K + \frac{20\,H}{V}\right)N_A + \frac{dN_A}{d\theta}}$$

Mas V = H × S = H × π ×1000 (multiplica-se por 1000 para que o V venha em L)

$$\mathbf{-\left(K + \frac{20\,H}{1000\,\pi\,H}\right)\int_0^{\theta} d\theta = \int_{N_{A0}}^{N_A} \frac{dN_A}{N_A}}$$

$$-0{,}08684\,\theta = \ln\frac{N_A}{N_{A0}}$$

$$\frac{N_A}{N_{A0}} = \exp(-0{,}08684 \times 172{,}57) = 3{,}37 \times 10^{-7}$$

Sendo 172,57 min o tempdo de descarga calculado através do balanço em volume.

$N_{A0} = 2 \times 3000 \times \pi \times 0{,}2 = 18849{,}6 \times 0{,}2 = 3769{,}9$ mole (equação 2)

$N_{AF} = 1{,}27 \times 10^{-3}$ mole

$V_F = 1000 \times 1 \times \pi$

$$C_{AF} = \frac{N_{AF}}{V_F} = 4{,}04 \times 10^{-7}\ \text{mole / L}$$

É de notar que na equação (2) existem dois N_{A0}. Há o N_{A0} inicial (18849,6 moles) e o N_{A0} de quando o reactor descontinuo passa a reactor semi-contínuo (3769,9 mole) .

<u>Hipótese B – 2ª ordem</u>

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

$$-\frac{K}{V}\int_0^{20} d\theta = \int_{N_{A0}}^{N_{A0}\times 0{,}2} \frac{dN_A}{{N_A}^2}$$

$$-\frac{20\,K}{3000\,\pi} = -\frac{1}{0{,}2N_{A0}} + \frac{1}{N_{A0}} = 0{,}0002122$$

$N_{A0} = 18849{,}6$ mole $\rightarrow$ <u>K = 0,1 L/mole min</u>

Conhecendo-se o K = 0,1 L/mole min já se pode resolver o problema em semi-contínuo:

$$0 = \frac{K\,N_A^{\;2}}{V} + 20\,H\,C_A + \frac{dN_A}{d\theta}$$

$$0 = \frac{K\,N_A^{\;2}}{V} + \frac{20\,N_A\,H}{1000\,H\,\pi} + \frac{dN_A}{d\theta}$$

$$0 = \frac{KN_A^{\;2}}{3000\,\pi\,\exp\left(\frac{-0{,}02\theta}{\pi}\right)} + \frac{0{,}02\,N_A}{\pi} + \frac{dN_A}{d\theta}$$

Mudança de variável: $y = \frac{1}{N_A}$ $\rightarrow$ tem de se multiplicar pela derivada : $\frac{dy}{dN_A} = \frac{-1}{N_A^{\;2}}$

$$0 = \frac{-K}{3000\,\pi\,\exp\left(\frac{-0{,}02\,\theta}{\pi}\right)} - \frac{0{,}02}{\pi\,N_A} + \frac{d\left(1/N_A\right)}{d\theta}$$

$$0 = \frac{-K}{3000\,\pi\,\exp\left(\frac{-0{,}02\,\theta}{\pi}\right)} - \frac{0{,}02\,y}{\pi} + \frac{dy}{d\theta}$$

<u>Fórmula canónica</u> $$\frac{dy}{d\theta} + P(\theta)y = F(\theta)$$

<u>Fórmula resolvente</u> $$y = e^{-\int p(\theta)d\theta}\left[\int F(\theta)e^{\int p(\theta)d\theta}d\theta + KI\right]$$

Sendo KI a constante de integração

$$y = e^{\int \frac{0,02}{\pi} d\theta} \left[\int \frac{K}{3000\,\pi \exp\left(\frac{-0,02\,\theta}{\pi} \right)} e^{\frac{-0,02\,\theta}{\pi}} d\theta + KI \right]$$

$$y = e^{\frac{0,02\,\theta}{\pi}} \left[\int \frac{K}{3000\,\pi} d\theta + KI \right]$$

$$y = e^{\frac{0,02\,\theta}{\pi}} \left[\frac{K\theta}{3000\,\pi} + KI \right]$$

Segundo esta equação, para $\theta = 0 \rightarrow y = KI$

Pelas condições fronteira, para $\theta = 0 \rightarrow N_A = 2 \times 3000 \times \pi \times 0,2 = 1200 \times \pi$

Vem então $\quad y = KI = \frac{1}{1200\,\pi}$

Substituindo-se o Y e o KI, obtem-se a equação correspondente à solução da equação diferencial:

$$\frac{1}{N_A} = e^{\frac{0,02\,\theta}{\pi}} \left[\frac{K\,\theta}{3000\,\pi} + \frac{1}{1200\,\pi} \right]$$

Para 172,75 min (tempo calculado através do balanço em volume):

$$\frac{1}{N_A} = e^{\frac{0,02 \times 172,57}{\pi}} \left[\frac{0,1 \times 172,57}{3000\,\pi} + \frac{1}{1200\,\pi} \right] = 0,006289$$

Vem $\quad N_A = 159$ mole

$$C_{AF} = \frac{N_{AF}}{V_F} = \frac{159}{1000\pi} = 0,0506\ \text{mole/L}$$