



Aula 15 - Efeitos térmicos em reatores

Professor: Emílio Graciliano Ferreira Mercuri, D.Sc.
Departamento de Engenharia Ambiental - DEA,
Universidade Federal do Paraná - UFPR
emiliomercuri@gmail.com

Nas aulas passadas foi aprofundado o estudo de reatores em batelada, reatores de fluxo pistonado isotérmicos e reatores de mistura completa. Nessa aula serão discutidos os efeitos da temperatura em reatores ideais. Uma questão no projeto do reator será abordada: Qual é a temperatura ideal para uma reação?

1 Dependência da temperatura nas taxas de reação

A maioria das taxas de reação é sensível à temperatura e a maioria dos estudos de laboratório considera a temperatura um meio importante de melhorar o rendimento ou a seletividade da reação. No conteúdo estudado nas aulas passadas até agora esse ponto foi ignorado. Os reatores foram considerados isotérmicos e a temperatura de operação, conforme refletida pela constante da taxa, foi arbitrariamente atribuída. Na realidade, os efeitos da temperatura devem ser considerados, mesmo para reatores isotérmicos, uma vez que a temperatura operacional deve ser especificada como parte do projeto. Para reatores não isotérmicos, onde a temperatura varia de ponto a ponto dentro do reator e/ou ao longo do tempo, a dependência da temperatura entra diretamente nos cálculos do reator.

1.1 Equação de Arrhenius

A constante de taxa para reações elementares é quase sempre expressa como:

$$k = k_0 T^m \exp\left(\frac{-E}{R_g T}\right) = k_0 T^m \exp\left(\frac{-T_{act}}{T}\right) \quad (1)$$

sendo que $m = 0, 1/2$ ou 1 dependendo do modelo teórico específico em uso. A quantidade E é *energia de ativação*. A quantidade $T_{act} = E/R_g$ tem unidade de temperatura (K) e é chamada de *temperatura de ativação*. Além disso: k é a constante da taxa da reação (que agora não é mais constante, mas uma função da temperatura), k_0 é uma constante, T é a temperatura e R_g é a constante universal dos gases.

O caso de $m = 0$ corresponde à teoria clássica de Arrhenius; $m = 1/2$ é derivado da teoria da colisão de reações bimoleculares na fase gasosa; e $m = 1$ corresponde à teoria do complexo ativado ou do estado de transição. Nenhuma dessas teorias é suficientemente bem desenvolvida para prever taxas de reação a partir dos primeiros princípios, e é praticamente impossível escolher entre elas com base em medições experimentais. O termo T^m tem importância pequena em comparação com o termo exponencial na equação de Arrhenius. Para muitas reações, um gráfico de $\ln(k)$ versus T^{-1} é aproximadamente linear, e a inclinação dessa linha pode ser usada para calcular E . Os gráficos de $\ln(k/T^m)$ versus T^{-1} para as mesmas reações também serão aproximadamente lineares, o que mostra a futilidade de determinar m por essa abordagem.

Exemplo 1: A reação bimolecular



é aproximada como uma reação elementar. Óxido nítrico reage com nitrito de cloro para formar dióxido de nitrogênio e cloreto de nitrosilo. Os seguintes dados de taxa estão disponíveis:

T, K	300	311	323	334	344
$k, \text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$	0.79	1.25	1.64	2.56	3.40

Ajuste a Equação 1 a esses dados para $m = 0$ utilizando regressão linear.

Solução:

Para $m = 0$ a Equação 1 é:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-T_{act}}{T}\right) \quad \text{ou} \quad \frac{k}{k_0} = e^{\left(\frac{-T_{act}}{T}\right)} \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{k}{k_0}\right) = \left(\frac{-T_{act}}{T}\right) \quad (4)$$

$$\ln(k) - \ln(k_0) = -T_{act}T^{-1} \quad (5)$$

$$\ln(k) = -T_{act}T^{-1} + \ln(k_0) \quad (6)$$

$$y = ax + b \quad (7)$$

Continuação da solução no **Google Colab**.

Resultado: $T_{act} = 3377,22 \text{ K}$, $k_0 = 61664,57 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$

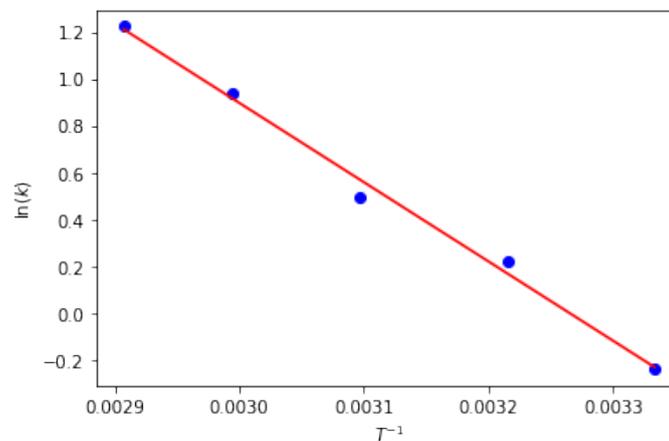


Figura 1: Regressão linear

A Equação de Arrhenius é:

$$k = 61664,57 \exp\left(\frac{-3377,22}{T}\right) \quad \blacksquare \quad (8)$$

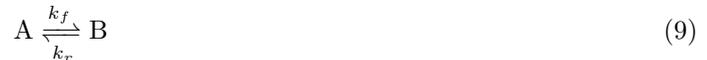
Exercício 1: Fazer o ajuste (regressão linear) da Equação 1 para a reação bimolecular usando $m = 0,5$ e 1 .



2 Temperaturas ideais para reatores isotérmicos

As taxas de reação quase sempre aumentam com a temperatura. Assim, a melhor temperatura para uma única reação irreversível, elementar ou complexa, é a temperatura mais alta possível. É preciso considerar limitações ambientais ou dos materiais de construção e custos no caso de reatores construídos. Entretanto, se as temperaturas forem extremamente altas, uma reação competitiva ou reversibilidade surgirá no processo.

Reações reversíveis geralmente exibem uma temperatura ideal em relação ao rendimento de um produto desejado. A energia da reação não é trivial, mesmo que o reator seja aproximadamente isotérmico. É preciso especificar a isoterma na qual operar. Considere a reação reversível e elementar:



Suponha que esta reação esteja ocorrendo em um CSTR de volume e vazão fixos. É desejável encontrar a temperatura da reação que maximize o rendimento do produto B. Suponha $E_f > E_r$, como é normalmente o caso quando a reação direta é endotérmica. Então a reação direta é favorecida pelo aumento da temperatura. O equilíbrio muda na direção desejável e a taxa de reação aumenta. A melhor temperatura é a temperatura mais alta possível e não há um ótimo interior.

Para $E_f < E_r$, o aumento da temperatura altera o equilíbrio na direção de A, mas a taxa de reação direta ainda aumenta com o aumento da temperatura. Existe uma temperatura ideal para este caso. Uma temperatura de reação muito baixa fornece um baixo rendimento de B porque a taxa de avanço é baixa. Uma temperatura de reação muito alta também fornece um baixo rendimento de B porque o equilíbrio é deslocado para a esquerda.

A concentração de saída do RMC de fluxo contínuo (CSTR), assumindo propriedades físicas constantes (T e P) e $b_{in} = 0$, é dada por:

$$b_{out} = \frac{k_f a_{in} \bar{t}}{1 + k_f \bar{t} + k_r \bar{t}} \quad (10)$$

Considerando que as reações direta e reversa têm dependências de temperatura de acordo com a equação de Arrhenius e $E_f < E_r$. Podemos obter a temperatura ótima (máximo de uma função) ao fazer a derivada da Equação 10 em relação à temperatura e igualando a zero, ou seja, $db_{out}/dT = 0$:

Handwritten derivation for finding the optimal temperature in a CSTR for a reversible reaction. The derivation starts with the derivative of the outlet concentration b_{out} with respect to temperature T , setting it to zero:

$$\frac{db}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{k_f a_{in} \bar{t}}{1 + k_f \bar{t} + k_r \bar{t}} \right) = 0$$

The Arrhenius equations for the forward and reverse rate constants are used:

$$k_f = (k_0)_f e^{\left(\frac{-E_f}{R_g T}\right)}$$

$$k_r = (k_0)_r e^{\left(\frac{-E_r}{R_g T}\right)}$$

The derivative of the fraction is calculated using the quotient rule:

$$\left(\frac{f}{g}\right)' = \frac{g f' - f g'}{g^2}$$

Applying this to the concentration equation:

$$(1 + k_f \bar{t} + k_r \bar{t}) a_{in} \bar{t} \frac{dk_f}{dT} - k_f a_{in} \bar{t} \frac{d(1 + k_f \bar{t} + k_r \bar{t})}{dT} = 0$$

The derivation continues with simplifications, including taking logarithms and differentiating them:

$$a_{in} \bar{t} (k_0)_f \left(\frac{-E_f}{R_g}\right) \ln(T) e^{\left(\frac{-E_f}{R_g T}\right)} (1 + k_f \bar{t} + k_r \bar{t}) = (k_0)_f e^{\left(\frac{-E_f}{R_g T}\right)} a_{in} \bar{t} \left[\frac{dk_f}{dT} \bar{t} + \frac{dk_r}{dT} \bar{t} \right]$$

$$\left(\frac{-E_f}{R_g}\right) \ln(T) (1 + k_f \bar{t} + k_r \bar{t}) = (k_0)_f \left(\frac{-E_f}{R_g}\right) \ln(T) e^{\left(\frac{-E_f}{R_g T}\right)} \bar{t} + (k_0)_r \left(\frac{-E_r}{R_g}\right) \ln(T) e^{\left(\frac{-E_r}{R_g T}\right)} \bar{t}$$

$$\left(\frac{-E_f}{R_g}\right) \ln(T) \left[1 + (k_0)_f e^{\left(\frac{-E_f}{R_g T}\right)} \bar{t} + (k_0)_r e^{\left(\frac{-E_r}{R_g T}\right)} \bar{t} \right] = \dots$$

$$\left(\frac{-E_f}{R_g}\right) \ln(T) + \left(\frac{-E_f}{R_g}\right) \ln(T) (k_0)_f e^{\left(\frac{-E_f}{R_g T}\right)} \bar{t} = (k_0)_r \left(\frac{-E_r}{R_g}\right) \ln(T) e^{\left(\frac{-E_r}{R_g T}\right)} \bar{t}$$



$$\frac{-E_p}{\bar{t}} - E_p (k_0)_r e^{\left(\frac{-E_r}{R_g T}\right)} = (k_0)_r (-E_r) e^{\left(\frac{-E_r}{R_g T}\right)}$$

$$\frac{E_p}{\bar{t} (k_0)_r} = (E_r - E_p) e^{\left(\frac{-E_r}{R_g T}\right)}$$

$$\ln \left[\frac{E_p}{\bar{t} (k_0)_r (E_r - E_p)} \right] = -\frac{E_r}{R_g T} \rightarrow \ln \left[\frac{\bar{t} (k_0)_r (E_r - E_p)}{E_p} \right] = \frac{E_r}{R_g T}$$

$$T_{\text{ótima}} = \frac{E_r}{R_g \ln \left[\bar{t} (k_0)_r (E_r - E_p) / E_p \right]}$$

Portanto, a temperatura ótima é:

$$T_{\text{ótima}} = \frac{E_r}{R_g \ln \left[(E_r - E_f) (k_0)_r \bar{t} / E_f \right]} \quad (11)$$

A mesma reação que ocorre em um RFP com $b_{in} = 0$ tem solução:

$$b_{out} = \frac{a_{in} k_f (1 - \exp[-(k_f + k_r) \bar{t}])}{k_f + k_r} \quad (12)$$

Fazendo a derivada $db_{out}/dT = 0$ obtém-se uma equação transcendental para $T_{\text{ótima}}$ que não pode ser resolvida de forma fechada. A temperatura ideal deve ser encontrada numericamente nesse caso, usando o método de Newton ou o método da Bissecção ou através de substituições sucessivas.

Exercício 2: Encontrar a temperatura ótima para o caso da Equação 12.



Leituras adicionais

- Svante Arrhenius - The Nobel Prize in Chemistry 1903
<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1903/arrhenius/facts/>

Bibliografia sobre Reatores

- Nauman, E. Bruce. Chemical reactor design, optimization, and scaleup. John Wiley & Sons, 2008.
- Chapra, Steven C. Surface water-quality modeling. Waveland press, 2008.
- Introdução à Engenharia Ambiental, Tradução da 2ª Ed. norte-americana. P. Aarne Vesilind, Susan M. Morgan; revisão técnica de Carlos Alberto de Moya Figueira Netto e Lineu Belico dos Reis. São Paulo, Cengage Learning, 2011.
- Princípios de Engenharia Ambiental. Mackenzie L. Davis, Susan J. Masten. 3a ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.
- Engenharia Ambiental: Fundamentos, Sustentabilidade e Projeto. Mihelcic, James R., Julie Beth Zimmerman, and Ramira Maria Siqueira da Silva Pires. Grupo Gen-LTC, 2000.
- Mihelcic, James R. Fundamentals of environmental engineering. 1999.
- Scott A. Socolofsky & Gerhard H. Jirka. OCEN 475/677 : Special Topics in Mixing and Transport in the Environment (Environmental Fluid Mechanics)

Bibliografia sobre Equações Diferenciais Ordinárias

- Rice, Richard G., and Duong D. Do. Applied mathematics and modeling for chemical engineers. John Wiley & Sons, 2012.
- Greenberg, Michael D. Advanced engineering mathematics. Prentice-Hall, 1988.
- Butkov, Eugene. Física matemática. Livros Técnicos e Científicos, 1988.