



Aula 16 - Balanço de Energia

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

1 Balanço de energia

Um balanço energético geral para um reator com fluxos é escrito pela 1ª lei da Termodinâmica:

Entalpia de fluxos de entrada - entalpia de fluxos de saída
 + calor gerado pela reação - calor transferido para fora
 = acumulação de energia

Essa lei (usando um balanço integral = para todo o reator) pode ser descrita matematicamente como:

$$Q_{in}\rho_{in}H_{in} - Q_{out}\rho_{out}H_{out} - V\Delta H_R\mathcal{R} - \hat{U}A_{ext}(\hat{T} - T_{ext}) = \frac{d(V\rho\hat{H})}{dt} \quad (1)$$

sendo que as entalpias¹ H são relativas a uma temperatura de referência T_{ref} . Por definição, a entalpia é igual à energia interna somada do produto de pressão e volume do sistema. Tabelas termodinâmicas fornecem o valor da entalpia com base na escolha conveniente da $T_{ref} = 298$ K, mas as opções do $T_{ref} = 0$ K ou do $T_{ref} = 0$ C também são comuns.

Os termos de entalpia serão normalmente substituídos pela temperatura usando

$$H = \int_{T_{ref}}^T C_P dT \quad (2)$$

Para muitos propósitos, a capacidade térmica ou capacidade calorífica² C_P será aproximadamente constante ao longo da faixa de temperaturas no sistema. Então

$$H = C_P(T - T_{ref}) \quad (3)$$

sendo que C_P é o valor médio para toda a mistura de reagentes, incluindo quaisquer inertes. Essa propriedade pode ser uma função da composição, bem como da temperatura.

No caso da entalpia específica h (por unidade de massa ou mol) substitui-se a capacidade calorífica pelo calor específico c_P :

$$h = c_P(T - T_{ref}) \quad (4)$$

Por convenção termodinâmica, a entalpia de reação $\Delta H_R < 0$ para reações exotérmicas, de modo que um sinal negativo seja anexado ao termo de geração de calor (terceiro termo do lado esquerdo da Equação 1). Quando existem múltiplas reações, o termo da entalpia de reação refere-se ao efeito líquido de todas as reações. Assim, o termo $\Delta H_R\mathcal{R}$ é um somatório implícito sobre todas as M reações que podem estar ocorrendo:

$$\Delta H_R\mathcal{R} = \sum_{\text{Reações}} (\Delta H_R)_I \mathcal{R}_I = \sum_{I=1}^M (\Delta H_R)_I \mathcal{R}_I \quad (5)$$

¹Entalpia é uma propriedade termodinâmica definida como $H = \mathcal{I} + PV$, sendo que \mathcal{I} é a energia interna, P é a pressão e V é o volume de um sistema. A entalpia pode ser chamada de específica se for calculada por unidade de massa ou mol.

²Capacidade térmica é a grandeza física que determina a relação entre a quantidade de calor fornecida a um corpo e a variação de temperatura observada neste, é uma propriedade extensiva, ou seja depende da quantidade de matéria em análise. Grandezas derivadas que especificam a capacidade térmica como uma propriedade intensiva existem, essas são: o calor específico, que é a capacidade térmica por unidade de massa da substância, e o calor específico molar, resultante da relação entre a capacidade térmica e o número de mols presentes. Ocasionalmente, pode ser usado o calor específico volumétrico (por unidade de volume).

A taxa de reação I na Equação 5, $(\Delta H_R)_I$, se refere a cada uma das reações da mistura. Ou seja, não são taxas das componentes que reagem, mas da reação como um todo.

O termo transferência de calor prevê convecção para uma superfície externa e U é um coeficiente de transferência de calor. A área de transferência de calor A_{ext} pode ser o revestimento (invólucro) do reator, bobinas dentro do reator, defletores resfriados ou um trocador de calor externo. O reator é adiabático quando $U = 0$.

1.1 Reator de Batelada não isotérmico

O reator de batelada ideal é internamente uniforme em composição e temperatura. Os padrões de fluxo e mistura que permitem a suposição de eliminar os gradientes de concentração também eliminam os gradientes de temperatura. A homogeneidade em uma escala próxima das dimensões moleculares requer que exista a difusão. Tanto o calor quanto a massa se difundem, mas as difusividades térmicas tendem a ser de ordem de magnitude maior que as difusividades moleculares. Assim, se alguém estiver disposto a assumir uniformidade de composição, é razoável assumir também uniformidade térmica.

Para um reator de batelada perfeitamente misturado, o balanço energético é:

$$\frac{d(V\rho H)}{dt} = -V\Delta H_R\mathcal{R} - UA_{ext}(T - T_{ext}) \quad (6)$$

Para volume e propriedades físicas constantes,

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-\Delta H_R\mathcal{R}}{\rho c_P} - \frac{UA_{ext}(T - T_{ext})}{V\rho c_P} \quad (7)$$

Suponha que exista apenas uma reação e que o componente A seja o reagente limitante. Então a quantidade

$$\Delta T_{\text{adiabático}} = \frac{-\Delta H_R a_{in}}{\rho c_P} \quad (8)$$

fornece a *mudança de temperatura adiabática* da reação. Essa é a temperatura que o reator de batelada atingiria se as propriedades físicas realmente fossem constantes, se não houvesse alteração no mecanismo de reação e se não houvesse transferência de calor com o ambiente.

Exemplo 1: Ingredientes são rapidamente carregados a uma temperatura inicial de 25°C em um reator de batelada revestido. A temperatura da camisa (invólucro) é de 80°C. Uma reação de pseudo-primeira ordem ocorre. Determine a temperatura da reação e a fração que não reagiu em função do tempo. Os seguintes dados estão disponíveis:

$$\begin{aligned} V &= 1 \text{ m}^3 & A_{ext} &= 4.68 \text{ m}^2 & U &= 1100 \text{ kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}) & \rho &= 820 \text{ kg}/\text{m}^3 \\ c_p &= 3400 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K}) & k &= 3.7 \times 10^8 \exp(-6000/T) & \Delta H_R &= -108000.0 \text{ J}/\text{mol} \\ a_{in} &= 1900.0 \text{ mol}/\text{m}^3 \end{aligned} \quad (9)$$

As propriedades físicas podem ser consideradas constantes.

Solução: O balanço de massa para a componente A é:

$$\frac{da}{dt} = -ka \quad (10)$$

E o balanço de energia é:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-\Delta H_R \mathcal{R}}{\rho c_P} - \frac{U A_{ext} (T - T_{ext})}{V \rho c_P} = \Delta T_{adiabática} \left(\frac{ka}{a_{in}} \right) - \frac{U A_{ext} (T - T_{ext})}{V \rho c_P} \quad (11)$$

sendo que $\Delta T_{adiabática} = 73.6 \text{ K}$ para a reação. A dependência da temperatura de Arrhenius impede uma solução analítica. Todas as quantidades dimensionadas estão em unidades consistentes para que possam ser substituídas diretamente nos EDOs. Repare que trata-se de um problema acoplado pois a depende de $k(T)$ e a temperatura depende de a . **Solução no Google Colab.**

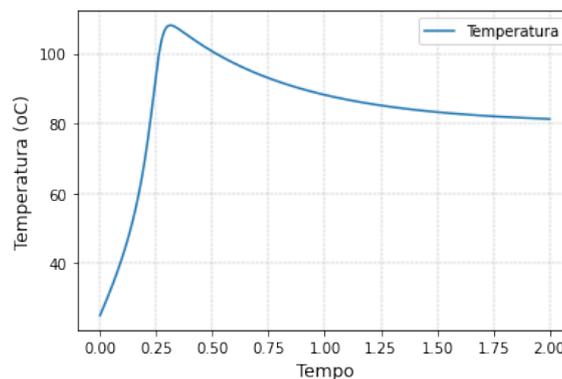


Figura 1: Temperatura da Reação

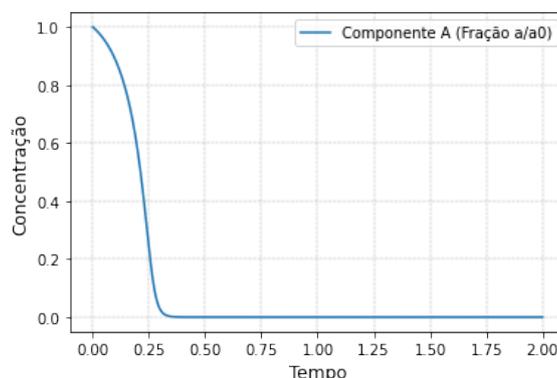


Figura 2: Fração que não reagiu em função do tempo

As curvas são típicas de reações exotérmicas em reatores de batelada ou tubulares. A temperatura ultrapassa a temperatura da parede.



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.