

3.6- Determinação dos parâmetros cinéticos

Os parâmetros cinéticos da taxa de reação são as constantes cinéticas k e as ordens (a', b', n) de reação em relação a cada componente. O efeito da temperatura está na constante cinética e para determiná-las precisam ser determinadas a energia de ativação E e o fator de frequência k_0 .

Há dois métodos: integral e diferencial. No método integral tem-se a vantagem de ter uma solução analítica. No modelo diferencial a solução é aproximada ou numérica. Em todos os casos, são necessários dados experimentais de laboratório, tanto em sistemas bateladas como contínuos.

- **Método integral:**

Ha 4 etapas sucessivas:

1. Escolhe-se o modelo cinético. Admite-se uma reação com ordem definida, inteira ou fracionaria, e escreve-se a taxa de reação apropriada.

$$r = k.C_A^{a'}C_B^{b'} = kf(C_j) = kf(X_A)$$

Geralmente assume-se uma ordem inteira. Portanto,

$$(-r_A) = (-r_B) = kC_A C_B = kC_{A0}^n f(X_A) \quad 3.6.1$$

2. Escolhe-se o sistema: batelada ou contínuo (tubular). Para ambos os casos, substituem-se a expressão da taxa, obtendo-se uma solução do tipo:

Batelada:

$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dx_A}{kC_{A0}^n f(X_A)} \quad 3.6.2$$

Tubular:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dx_A}{kC_{A0}^n f(X_A)} \quad 3.6.3$$

onde t e o tempo de medida e τ o tempo espacial.

3. Solução matemática – Em geral tem-se uma solução integral analítica quando a ordem é inteira. Quando é fracionaria ou é um modelo mais complexo, a solução da integral deve ser feita numericamente. No entanto, o gráfico ilustra a solução da integral:

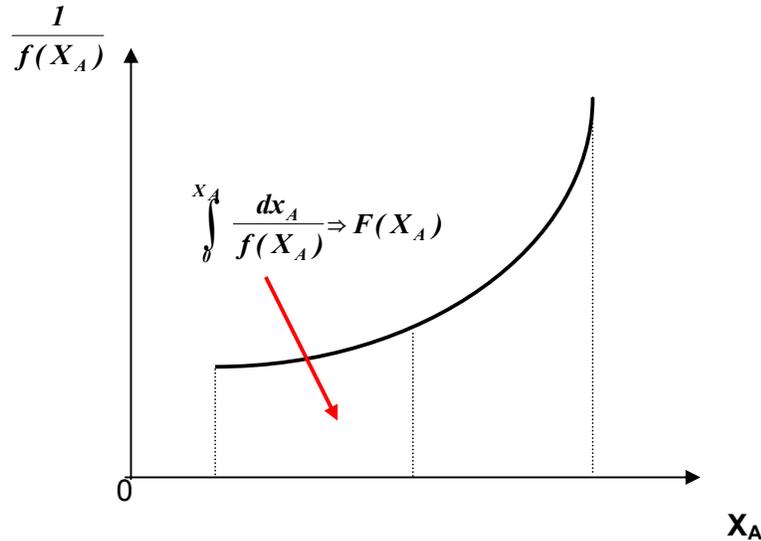


Figura 3.6.1 -

Nota-se que a área debaixo da curva é igual a integral representada na eq.3.6.2 ou 3.6.3, conforme figura 3.6.1. Se representarmos as áreas por $F(X_A)$, para cada valor de X_A , teremos uma simples equação linear do tipo:

$$\tau(t)C_{A0}^{n-1}k = F(X_A) \quad 3.6.4$$

Esta equação é representada graficamente e nos mostra que k é uma constante.

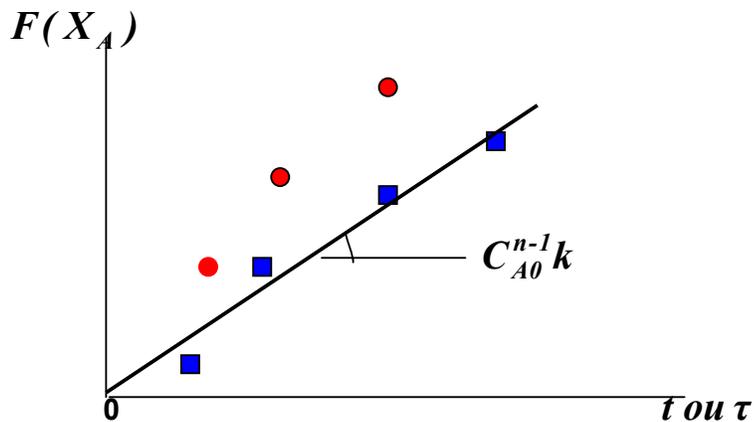


Figura 3.6.2

4. Verificação experimental - Os experimentos em laboratório nos dão as medidas de concentração em função do tempo ou do tempo espacial, para uma temperatura constante. Calculam-se as conversões, em seguida a função $f(X_A)$ e finalmente a constante cinética k . Se os valores experimentais de $F(X_A)$ estiverem sobre a reta, pode-se concluir que o modelo proposto foi correto. Caso contrário, teríamos de escolher outro modelo. Na figura mostram-se os pontos azuis que seguem o modelo. Os pontos em vermelho indicam que o modelo não é apropriado.

Casos específicos:

III-6.1 – Reações irreversíveis a volume constante

Uma reação do tipo $A \rightarrow$ Produtos, representa-se pelo seguinte modelo cinético:

- *Modelo cinético de primeira ordem:*

$$(-r_A) = kC_A = kC_{A0}(1 - X_A)$$

Escolhendo o sistema contínuo tubular e substituindo $(-r_A)$ vem:

$$\tau = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dx_A}{kC_{A0}(1 - X_A)}$$

Se a temperatura é constante, vem:

$$-\ln(1 - X_A) = k\tau \quad 3.6.5$$

Obtém-se a mesma solução para um sistema batelada.

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad 3.6.5a$$

- *Modelo cinético de 2ª ordem:*

Este modelo representa reações do tipo:

Caso a) $2A \rightarrow$ produtos

Caso b) $A + B \rightarrow$ produtos

As taxas correspondentes, conforme eqs. 1.5 são:

- reações irreversíveis de 2ª ordem

- $\Rightarrow \boxed{a'=1, b'=1} \Rightarrow (-r_A) = kC_A C_B = kC_{A0}^2 (1 - X_A)(M - X_A)$
- $\Rightarrow \boxed{a'=2, b'=0} \Rightarrow (-r_A) = k C_A^2 = kC_{A0}^2 (1 - X_A)^2$

Neste caso, a ordem de reação em relação a cada componente é 1. Admitese que os coeficientes estequiométricos sejam também unitários, caracterizando assim uma reação elementar. No entanto, os coeficientes podem ser diferentes, como por exemplo,

Caso c) **A + 2 B → produtos,**

embora a ordem em relação ao componente B seja unitária ($b'=1$). Logo,

$$\Rightarrow -r_A = kC_{A0}^2 (1 - X_A)(M - 3X_A)$$

Substituindo as expressões das taxas na eq. 3.6.3 para um sistema contínuo tubular ou 3.6.2 no sistema batelada, obtém-se a seguinte solução:

$$\frac{1}{(M-1)} \ln \frac{(M-X_A)}{M(1-X_A)} = k C_{A0} \tau(t) \quad 3.6.6$$

onde

$$M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}, \text{ quando A é o reagente limitante.}$$

Observe-se que ao utilizar um sistema diferente, tipo tanque, a solução será diferente, e substituindo a taxa $(-r_A)$ obtém-se:

$$\tau k C_{A0} = \frac{X_A}{(1-X_A)(M-X_A)} \quad 3.6.7$$

Portanto, é muito importante a escolha do reator onde será feita a experiência para determinar os parâmetros cinéticos e utilizar as expressões cinéticas corretas.

Quando a reação for irreversível e de 2ª ordem, mas as concentrações iniciais são iguais $C_{A0} = C_{B0}$, e, portanto, $M = 1$, não podemos simplificar a expressão 3.6.6, pois esta se torna indeterminada. (O mesmo acontece quando só há um reagente, como no caso a). Parte-se do novo modelo, colocando a expressão da taxa correspondente:

$$(-r_A) = k C_A^2 = kC_{A0}^2 (1 - X_A)^2 .$$

As soluções para os reatores batelada ou tubular e tanque, serão, respectivamente:

(tubular ou batelada)

$$\frac{X_A}{(1 - X_A)} = kC_{A0}\tau(t)$$

(Tanque)

$$\frac{X_A}{(1 - X_A)^2} = kC_{A0}\tau$$

3.6.8

Exemplo:

E3.6.1- Uma reação $A \rightarrow 4 R$ é feita num reator batelada. Introduce-se A com 50% (vol) de inerte. Não se sabe se a reação é de 1ª ou 2ª ordem, mas é inteira e irreversível. Teste e mostre a diferença. A reação é feita a temperatura constante a 27°C. Mediu-se a pressão final, 10atm, que ficou constante. Observou-se que após 8 minutos a pressão total foi de 8 atm.

Solução:

Observa-se que a pressão final de 10 atm foi atingida, quando todo o reagente se transformou em produto. No entanto, a pressão total inicial não é conhecida, sendo que 50% corresponde ao inerte. Logo, aplicando a lei das pressões parciais:

$$p_A = p_{A0} - \frac{a}{\Delta v}(P - P_0)$$

Neste caso, $p_A = 0$, e $p_{A0} = 0.5 P_0$, $\frac{a}{\Delta v} = 1/3$. Logo, quando $P = 10$ atm, tem-se: $P_0 = 4$ atm.

Com estes valores, pode-se calcular a conversão após 8 minutos, pois,

$$X_A = \frac{p_{A0} - p_A}{p_{A0}} = \frac{1}{3} \frac{(P - P_0)}{0,5P_0} = 0,67$$

Considerando 1ª ordem: eq. 3.6.5ª

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad 3.6.5^a$$

logo,

$$k = 0.11 \text{ min}^{-1}$$

Considerando 2ª ordem: eq. 3.6.8,

$$\frac{X_A}{(1 - X_A)} = kC_{A0}t$$

Como $C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{0.5 P_0}{0.082.330} = 7.39.10^{-2} \text{ moles/l}$

Obtém-se:

$$k = 2,74 \text{ l/mol.min}$$

Nota-se que os valores de k são diferentes. Por isso, é necessário verificar, experimentalmente e observar se o valor de k é constante. Como no presente caso, somente há um dado experimental, não é possível concluir qual é a verdadeira ordem da reação e sua constante cinética.

III-6.2 – reações irreversíveis a volume variável

As reações típicas a volume variável podem ser representadas assim:

Caso a) $A \rightarrow R + S \Rightarrow$ com expansão de volume

Caso b) $A + B \rightarrow R \Rightarrow$ com contração de volume

Caso c) $2A \rightarrow R \Rightarrow$ com contração de volume

Considerando inicialmente a reação de primeira ordem. Parte-se da expressão da taxa, quando $a'=1$, $b'=0$ e $n=1$. Então, para T constante, vem:

$$(-r_A) = kC_{A0} \frac{(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)}$$

Para um reator tubular, equação 3.6.3, substitui-se a expressão da taxa e após integração, obtém-se a seguinte expressão:

$$-(1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X_A) - \varepsilon_A X_A J = k\tau \quad \mathbf{3.6.9}$$

cuja solução é diferente da eq.3.6.5 para um sistema a volume constante. Torna-se igual quando $\varepsilon_A = 0$.

Quando o reator escolhido é batelada a expressão muda, pois partimos da expressão com volume variável, ou seja:

$$t = n_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{V(-r_A)} \quad 3.5.6.$$

válida para reações em fase gasosa, como por exemplo num reator batelada pistão feito à pressão constante, onde o volume varia conforme,

$$V = V_0 (1 + \varepsilon_A X_A)$$

Substituindo-se a expressão da taxa e o volume, obtém-se simplesmente:

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad 3.6.10$$

Esta expressão é igual a dos sistemas batelada ou tubular a volume constante. Logo, se o volume varia, esta variação será:

$$\Delta V = V - V_0 = V_0 \varepsilon_A X_A$$

Logo,

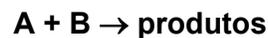
$$X_A = \frac{\Delta V}{V_0 \varepsilon_A}$$

e substituindo-se na equação 3.6.10, obtém-se outra forma:

$$-\ln\left(1 - \frac{\Delta V}{V_0 \varepsilon_A}\right) = kt \quad 3.6.11$$

- reações de 2ª ordem

As reações são representadas pelos modelos b e c, ou seja:



De acordo com a expressão da taxa equação. 1.19 correspondem a:

Caso a)

$$(-r_A) = kC_{A0}^2 \frac{(1 - X_A)(M - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)^2}$$

Pode ser simplificada para o caso b), quando $M=1$.

Nas condições isotérmicas para uma reação elementar ($a=b=1$), procedemos da mesma maneira, substituindo a expressão da taxa na eq.3.6.3 correspondente a um reator tubular

$$\tau = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r} = \int_0^{X_A} \frac{(1 + \varepsilon_A X_A)^2 dX_A}{k C_{A0} (1 - X_A)(M - X_A)} dX_A$$

e obtemos as seguintes soluções:

$$\frac{(1 + \varepsilon_A M)^2}{(M - 1)} \ln \frac{(M - X_A)}{M} - \frac{(1 + \varepsilon_A)^2}{(M - 1)} \ln(1 - X_A) + \varepsilon_A^2 X_A = \tau k C_{A0} \quad 3.6.12$$

e quando $M=1$

$$(1 + \varepsilon_A)^2 \frac{X_A}{(1 - X_A)} + \varepsilon_A^2 X_A + 2\varepsilon_A(1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X_A) = \tau k C_{A0} \quad 3.6.13$$

Exemplo:

E3.6.2- Uma reação $A \rightarrow 2R + S$ é feita num reator tubular, introduzindo-se o reagente A com 30% de inerte. A reação é irreversível e de segunda ordem. O reator de 0.2 litros é isotérmico ocorrendo a reação a 800K e a pressão de 10 atm. Sabe-se que o fluxo de saída do produto R é de 0.034 moles/s e a conversão foi de 10%. Calcule a constante cinética. Se a seguir esta reação fosse feita num reator batelada, calcule o tempo de reação para as condições anteriores.

Solução:

Sendo a reação irreversível de 2ª ordem, tem-se a taxa:

$$(-r_A) = k C_A^2$$

e conseqüentemente em função da conversão:

$$(-r_A) = k C_{A0}^2 \frac{(1 - X_A)^2}{(1 + \varepsilon_A X_A)^2}$$

O reator sendo tubular vem:

$$\tau C_{A0} = \int_0^{X_A} \frac{(1 + \varepsilon_A X_A)^2 dX_A}{k(1 - X_A)^2}$$

cuja solução foi mostrada na eq. 3.6.13, ou seja

$$(1 + \varepsilon_A)^2 \frac{X_A}{(1 - X_A)} + \varepsilon_A^2 X_A + 2\varepsilon_A(1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X_A) = \tau k C_{A0}$$

Podemos calcular a conversão conhecendo o fluxo de saída de R:

$$\frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} = \frac{F_R - F_{R0}}{2F_{A0}} = \frac{F_S - F_{S0}}{F_{A0}}$$

Portanto,

$$F_R = 2 F_{A0} \cdot X_A$$

$$0.034 = 2 F_{A0} \cdot 0.1$$

$$F_{A0} = 0.170 \text{ moles/s}$$

Mas,

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{VC_{A0}}{v_0 C_{A0}} = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{0,2 \times 1,06 \cdot 10^{-1}}{0,170} = 0,124 \text{ s}^{-1}$$

Cálculo de ε_A

	A	2R	S	Inerte	Total
Início	0.7	0	0	0.3	1.0
Final	0	1.4	0.7	0.3	2.4

$$\varepsilon_A = \frac{2.4 - 1}{1} = 1,4$$

Substituindo na equação (a) com $X_A = 0,1$, vem:

$$k = 9,73 \text{ l/mol.s}$$

b) Se for feito num reator batelada a volume constante, então $\varepsilon_A = 0$. Logo, calcula-se o tempo necessário para atingir a mesma conversão anterior, utilizando a equação batelada, ou seja, 3.6.8a:

$$\frac{X_A}{(1 - X_A)} = k C_{A0} t$$

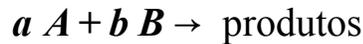
Logo,

$$t = 0,107 \text{ s}$$

Comparando com $\tau = 0,124 \text{ s}^{-1}$, observa-se a diferença devido a expansão no sistema contínuo em fase gasosa.

III-6.3 – reações irreversíveis de ordem n – método da meia vida

Ha processo com reações não bem definidas, compostas de vários componentes, ocorrendo outras reações elementares ou intermediarias, que não podem ser classificadas nos modelos mais simples de ordem inteira. Na pirólise de uma nafta ou de compostos betuminosos, sabe-se que algum componente principal é transformado, com a formação de vários produtos simultaneamente, que não são identificados. Escolhe-se um componente principal como referencia para o estudo cinético e admite-se uma ordem global n. Esquemáticamente:



ou



A taxa também é representada genericamente em relação ao componente principal A, com ordem genérica:

$$(-r_A) = k_a C_A^n$$

onde k_a é a constante aparente e n a ordem aparente global.

Num reator batelada e a volume constante, parte-se da eq. 3.6.2 em função da concentração:

$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{k_a C_A^n}$$

Integrando, obtém-se:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = (n - 1) k t \quad \text{3.6.14}$$

Ou também, em função da conversão de A , obtém-se:

$$C_A^{1-n} [(1 - X_A)^{1-n} - 1] = (n - 1) k t \quad \text{3.6.15}$$

Nota-se que há duas incógnitas, n e k e, portanto, a solução é iterativa. Em geral simplificamos, escolhendo uma concentração e o tempo correspondente. A cinética das reações muito lentas ou muito rápidas é difícil de acompanhar-se; ocorrem em tempos excessivamente longos ou curtos, respectivamente.

Neste método propõe-se fixar um tempo e determinar a sua concentração neste instante. Porém, a experiência também muda, já que é necessário começar cada reação, partindo-se de uma nova concentração inicial. Mede-se assim, para diferentes concentrações iniciais, a variação da concentração em função do tempo, mas pára-se num determinado tempo t . Usualmente, adota-se o critério da meia vida, considerando o tempo de meia vida ($t_{1/2}$), aquele que correspondente a 50% de conversão ou metade da concentração inicial.

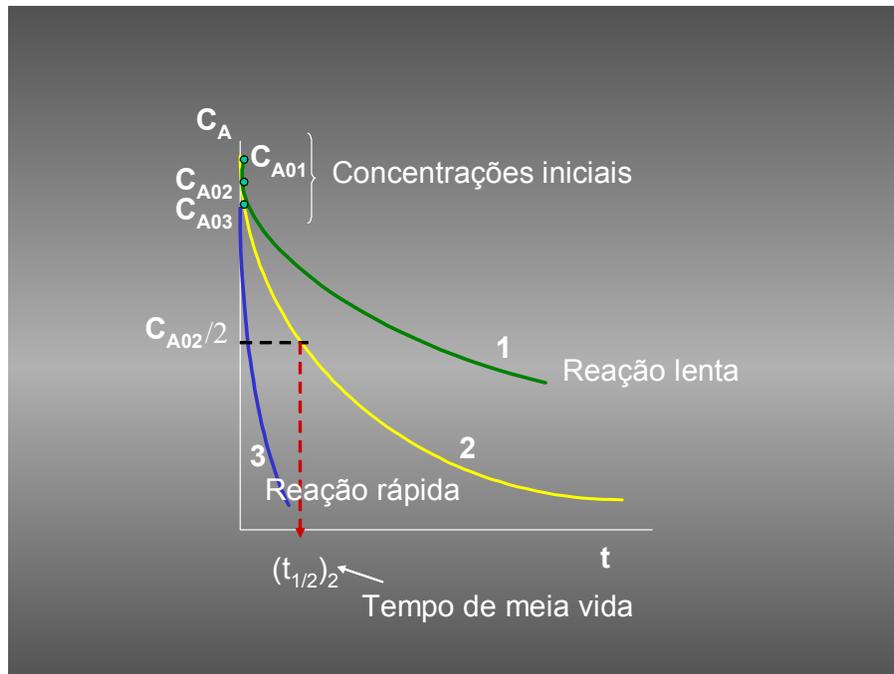


Figura 3.6.3 – Tempo de meia vida

Note que é possível escolher uma conversão qualquer e determinar o tempo correspondente. Por exemplo, $X_A = 0,7$ a um tempo $t_{0,7}$.

No caso da meia vida, a equação 3.6.15, transforma-se:

$$C_{A0}^{1-n} [2^{(n-1)} - 1] = (n-1)k t_{1/2} \quad 3.6.16$$

Existem casos particulares, onde a constante cinética pode ser determinada diretamente através de uma medida, conhecendo-se a concentração inicial e o tempo de meia vida. Obtêm-se soluções exatas, mas observe que, quando a reação é de primeira ordem ($n=1$), a equação 3.6.16

não pode ser usada diretamente, já que é indeterminada. Parte-se da equação 3.6.5, fazendo $X_A = 0,5$. Para uma reação de ordem zero, quando a taxa independe da concentração, simplifica-se a expressão acima. Portanto:

$$n = 0 \quad k = \frac{C_{A0}}{2t_{1/2}} \quad 3.6.17$$

$$n = 1 \quad k = \frac{0,693}{t_{1/2}} \quad 3.6.18$$

Para soluções genéricas, faz-se um rearranjo da eq. 3.6.16 e a seguir passa-se o logaritmo (natural ou decimal). Portanto,

$$t_{1/2} = \frac{[2^{(n-1)} - 1]}{(n-1)k} C_{A0}^{1-n} \quad 3.6.19$$

e logo,

$$\ln t_{1/2} = \ln k^* + (n-1) \ln C_{A0} \quad 3.6.20$$

onde

$$k^* = \frac{[2^{(n-1)} - 1]}{(n-1)k} \quad 3.6.21$$

Graficamente representa-se assim:

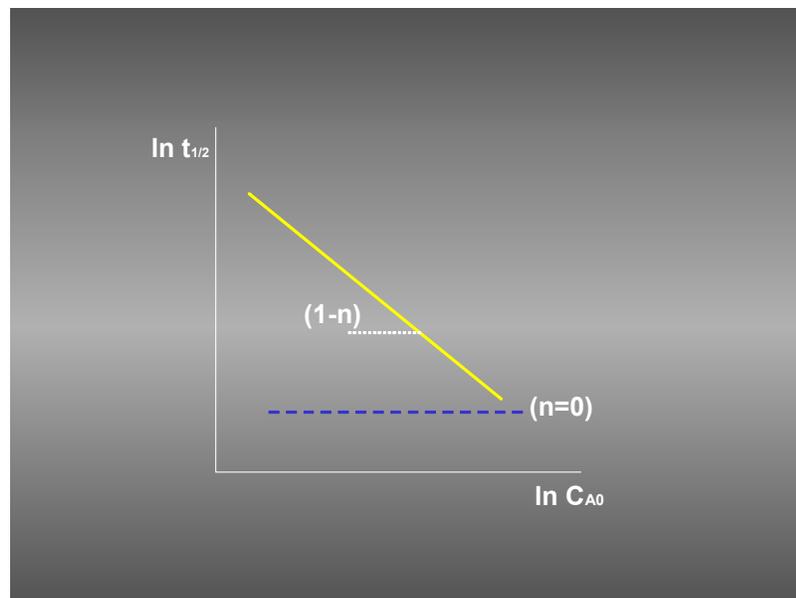


Figura 3.6.4

E3.6.3- Uma reação $A \rightarrow R + S$ é feita num reator batelada ($V=cte$). A experiência foi feita partindo-se de várias concentrações iniciais e quando se atingia a metade dessa concentração, mediu-se o tempo correspondente. A tabela abaixo mostra os valores a duas temperaturas diferentes. Determine a ordem de reação, a constante cinética e a energia de ativação.

$$T = 100^{\circ} \text{C}$$

100°C	C_{A0} (moles/l)	0.0250	0.0133	0.010	0.05	0.075
	$t_{1/2}$ (min)	4.1	7.7	9.8	1.96	1.30
110°C	C_{A0} (moles/l)	0.025				
	$t_{1/2}$ (min)	2.0				

Solução:

Observe a tabela e note que a reação se dá em fase gás e sofre expansão. No entanto, num reator batelada o volume é constante. Pode-se aplicar diretamente as expressões 3.6.19 e 3.6.20. Note-se ainda que só foi dado um valor a temperatura de 110°. A ordem n é constante e foi determinada com o primeiro conjunto de dados. Portanto, com o primeiro conjunto de dados obtém-se a ordem n e a constante k , através da equação 3.6.20, ou seja:

$$\ln t_{1/2} = \ln k^* + (n - 1) \ln C_{A0}$$

C_{A0} (moles/l)	$t_{1/2}$ (min)	$\ln C_{A0}$	$\ln t_{1/2}$
0.0250	4.1	-3.69	1.41
0.0133	7.7	-4.32	2.04
0.0100	9.8	-4.06	2.28
0.0500	1.96	-3.00	0.67
0.0750	1.30	-2.59	0.26

Pode-se resolver graficamente ou achar uma correlação:

$$Y = -2.77 - 1.16 X$$

Portanto,

$$(1-n) = -1.16$$

$$n = 2.16$$

com desvio médio padrão de 0.99

Logo,

$$(-r_A) = k^* C_A^{2.16}$$

A constante k^* pode ser calculada, substituindo-se o valor de n na equação acima e utilizando um valor experimental, por exemplo, o primeiro valor da tabela: $C_{A0} = 0.025$ quando $t_{1/2} = 4.1$.

Obtém-se:

$$k^* = 10.2 \text{ min}^{-1}$$

Simplifica-se a solução para uma solução exata, aproximando-se o valor $n = 2$, e comparando com o caso anterior. Neste caso, parte-se da equação 3.6.8, batelada:

$$\frac{X_A}{(1 - X_A)} = kC_{A0}t$$

com $X_A = 0.5$ e $t = t_{1/2}$, obtém-se:

$$k = \frac{1}{C_{A0} \cdot t_{1/2}} \quad (A)$$

Logo,

$$K_{100} = 9.76 \text{ min}^{-1}$$

O erro é de 4.3%, portanto, desprezível.

Com esta consideração, podemos calcular o valor de k , assumindo uma reação de 2ª ordem, e usando os valores da tabela a 110°C na eq. (A). Obtém-se, para $C_{A0} = 0.025$ e $t_{1/2} = 2.0$:

$$K_{110} = 20.0 \text{ min}^{-1}$$

Observe que o valor de k dobrou e observando a tabela, para a mesma concentração inicial C_{A0} o tempo de meia vida a 110°C foi exatamente a metade do valor a 100°C. Conseqüentemente a constante k deverá dobrar. Nota-se que com uma variação de 10°C, a constante dobrou, indicando acentuado efeito da temperatura sobre a taxa de reação.

Pode-se agora calcular a constante k para qualquer temperatura, determinando-se a energia de ativação E e a constante k_0 da equação de Arrhenius (eq.3.3.1).

$$k = k_0 \cdot \exp(-E/RT)$$

Passando o \ln , tem-se (eq.3.3.8):

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

Fazendo-se a tabela:

k	T (K)	$\ln k$	$1/T$
10	373	2.32	$2.68 \cdot 10^{-3}$
20	383	3.00	$2.61 \cdot 10^{-3}$

Logo,

$$Y = 28.2 - 9657 X$$

Portanto,

$$\frac{E}{R} = 9657$$

Com $R = 1.98 \text{ cal/mol}$

$$E = 19120 \text{ cal/mol.}$$

III-6.4 – Reações reversíveis a volume constante

Nas reações reversíveis a volume constante temos que determinar duas constantes cinéticas, isto é, a constante direta k e reversa k' , que dependem da ordem de reação da taxa de decomposição dos reagentes ou de formação dos produtos e vice versa. A determinação dessas constantes segue o mesmo procedimento. Usaremos aqui os dois casos mais simples, ou seja, ordem inteira e a volume constante.

A. *Reação elementar de primeira ordem direta e reversa*



cuja taxa e representada por

$$r = k[C_A - \frac{1}{K} C_R]$$

Substituindo as concentrações pela conversão do reagente A, de acordo com as equações:

$$C_A = C_{A0} (1 - X_A)$$

$$C_B = C_{A0} (M - X_A)$$

$$C_R = C_{A0} (R + X_A)$$

vem:

$$r = kC_{A0} \left[(1 - X_A) - \frac{1}{K} (R + X_A) \right] \quad 3.2.19$$

onde

$$\frac{k}{k'} = \frac{(R + X_{Ae})}{(1 - X_{Ae})} = K \rightarrow \text{equilíbrio} \quad 3.2.20$$

e X_{Ae} é a conversão de equilíbrio.

Substituindo a constante K da 3.2.20 em 3.2.19, tem-se uma equação em função de X_A, X_{Ae} .

$$r = \frac{kC_{A0}(R+1)}{(R + X_{Ae})} (X_{Ae} - X_A) \quad 3.2.21$$

Escolhemos o sistema batelada ou contínuo, cuja solução é de acordo com a equação 3.6.2:

$$\tau(t) = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dx_A}{r} \quad 3.6.2$$

Substituindo a eq. 3.6.22 na equação 3.6.2 e integrando obtém-se:

$$-\ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}}\right) = \frac{k(1+R)}{(R + X_{Ae})} \tau(t) \quad 3.6.23$$

Ou graficamente:

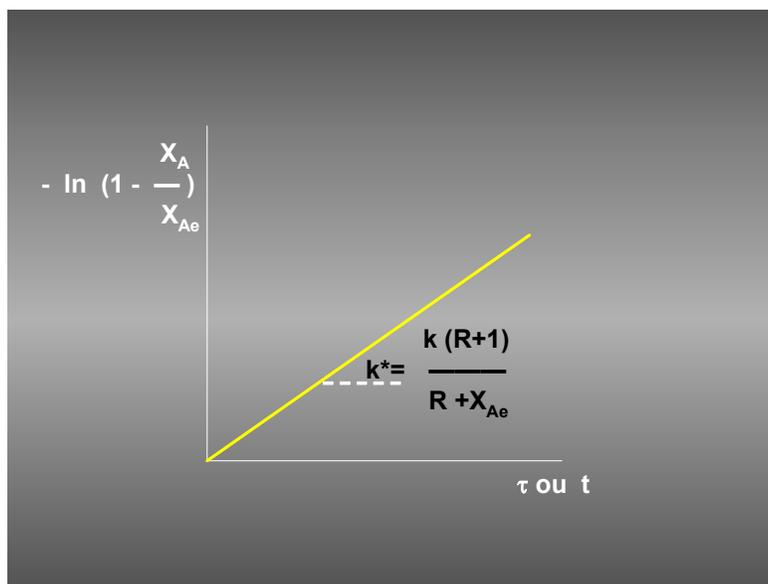


Figura 3.6.5

Note-se que $k^* = k + k'$ que pode ser determinado através de resultados experimentais (gráfico), medindo as conversões em função do tempo t ou tempo espacial τ . Conhecendo a constante de equilíbrio ou a conversão de equilíbrio, esta experimental, pode-se determinar k e k' separadamente.

B. Reação elementar de 2ª ordem direta e 2ª ordem reversa:



cuja taxa será:

$$r = k[C_A C_B - \frac{1}{K} C_R^2]$$

Admite-se que os reagentes A e B entram como componentes puros e, portanto, $C_{R0} = 0$. Além disso, admite-se que os reagentes entram no sistema com concentrações iniciais iguais. Logo, $C_{A0} = C_{B0}$ e $M = 1$. Em função da conversão esta equação transforma-se utilizando as concentrações dos reagentes e produtos em função da conversão:

$$r = kC_{A0}^2 [(1 - X_A)^2 - \frac{4}{K} X_A^2] \quad \text{3.6.24}$$

sabendo que $C_R = 2C_{A0}X_A$.

No equilíbrio a taxa resultante r é nula, portanto:

$$(1 - X_{Ae})^2 \cdot K - 4X_{Ae}^2 = 0$$

sabendo-se que $K = \frac{k}{k'}$. Resolvendo esta equação de 2º grau, ou seja:

$$(K - 4) X_{Ae}^2 - 2K X_{Ae} + K = 0$$

Tem-se duas raízes:

$$X_{Ae} + X'_{Ae} = \frac{2K}{K - 4} = - \frac{b}{a}$$

$$X_{Ae} \cdot X'_{Ae} = \frac{K}{K - 4} = \frac{c}{a}$$

Sendo as raízes X_{Ae} e X'_{Ae} , a primeira real e a segunda fictícia. Há somente um valor real de equilíbrio X_{Ae} que varia de 0 a $X_{Ae} < 1$.

Transformando a equação 3.6.24, obtém-se:

$$r = \frac{kC_{A0}^2 (K - 4)}{K} \left[X_A^2 - \frac{2K}{(K - 4)} X_A + \frac{K}{(K - 4)} \right]$$

$$\begin{array}{ccc} & \Downarrow & \Downarrow \\ & (X_{Ae} + X'_{Ae}) & (X_{Ae} \cdot X'_{Ae}) \end{array}$$

Portanto, a taxa resultante em função das conversões será:

$$r = \frac{kC_{A0}^2 (K - 4)}{K} \left[X_A^2 - \frac{2K}{(K - 4)} X_A + \frac{K}{(K - 4)} \right]$$

$$r = \frac{kC_{A0}^2 (K - 4)}{K} \left[(X_{Ae} - X_A) \cdot (X'_{Ae} - X_A) \right] \quad 3.6.25$$

Escolhendo o sistema batelada ou contínuo e substituindo a expressão 3.6.25 na equação 3.6.2, pode-se integrar analiticamente, obtendo-se a seguinte expressão final:

$$\ln \left[\left(\frac{1}{\kappa} \right) \cdot \frac{\left(\kappa - \frac{X_A}{X_{Ae}} \right)}{\left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}} \right)} \right] = k^* \tau(t) \quad 3.6.26$$

onde,

$$\kappa = \frac{X'_{Ae}}{X_{Ae}}$$

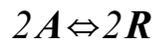
e

$$k^* = k(\kappa - 1) \frac{(K - 4)}{K} C_{A0} X_{Ae} \quad 3.6.27$$

Analogamente, a solução gráfica da equação 3.6.26 é idêntica a a anterior.

Conhecendo k^* a partir dos valores experimentais das conversões X_A em função do tempo t ou τ e os valores da conversão de equilíbrio X_{Ae} ou da constante de equilíbrio K , podemos determinar separadamente as constantes cinéticas: k e k' .

Note-se que a expressão 3.6.26 é extensiva para outras reações reversíveis, podendo ser de ordem diferente na direção direta e reversa. Mudam somente as constantes cinéticas e conseqüentemente o valor de k^* da equação 3.6.27 e a constante termodinâmica K . Assim, por exemplo, se a reação for do tipo:



a taxa resultante conseqüentemente será:

$$r = kC_{A0}^2 \left[(1 - X_A)^2 - \frac{1}{K} X_A^2 \right]$$

Com os seguintes parâmetros:

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{(1 + X_{Ae})^2}{(1 - X_{Ae})^2}$$

e

$$k^* = k \frac{(K - 1)}{K}$$

Exemplo:

E3.6.4- A reação $A \Leftrightarrow R$ será feita num reator tubular (PFR) a 87°C. Introduz-se reagente puro com uma vazão de 1.0 L/min e pressão de 10 atm, operando isotermicamente. No entanto, não são conhecidas as constantes cinéticas. Neste sentido foram feitos experimentos em separado num reator batelada. Introduziu-se o reagente puro a 1 atm e a 27°C. Observou-se que após 100min a conversão foi de 40%. Quando a conversão atingiu 90% não se observou mais nenhuma mudança. Numa outra experiência a 107°C obteve-se a mesma conversão de 40%, porém num tempo menor, 20 min. Após atingir 60% de conversão não se observou mais alteração. Quer-se determinar o volume do reator PFR nas condições especificadas, sabendo que o fluxo de saída do produto R foi de 0.20 moles/min.

Solução:

- a) Determinação das constantes cinéticas direta e reversa k e k' .

Sendo a reação reversível de primeira ordem direta e reversa, tem-se a taxa:

$$r = k C_A - k' C_R$$

cujas constantes cinéticas são k e k' . Escolheu-se o reator batelada para determinar estas constantes. Logo, substituindo-se a taxa na equação do reator batelada e integrando, obtém-se a expressão já deduzida anteriormente, equação 3.6.23.

$$-\ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}}\right) = \frac{k(1+R)}{(R+X_{Ae})}t \quad 3.6.23$$

Neste caso, como só existe reagente no início, o valor de $R = 0$. Logo, tendo a conversão de equilíbrio $X_{Ae} = 0,90$, e a conversão $X_A = 0,40$ após um tempo de 100 min, podemos determinar a constante k .

$$K_{27} = 5.29 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

No equilíbrio a taxa resultante é nula e a constante K pode ser determinada. Portanto, como a conversão de equilíbrio $X_{Ae} = 0,90$, vem:

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{X_{Ae}^2}{(1 - X_{Ae})} = 9$$

Logo, a constante cinética reversa será:

$$k'_{27} = 5.87 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

Estas constantes cinéticas foram calculadas para uma temperatura de 27°C (300 K). Para conhecermos a constante cinética a 87°C, precisamos calcular a energia de ativação E . Para isto utilizamos o dado a 107°C. Utilizando as mesmas equações acima, tem-se:

$$k_{107} = 3.29 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$k'_{107} = 2.19 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Calculamos a energia de ativação, utilizando dois valores de k e de k' .

$$E = R \frac{\ln k^{107} / k_{27}}{(1/T_{27} - 1/T_{107})}$$

e analogamente a energia de ativação reversa E' . Note que as temperaturas são dadas em Kelvin.

Portanto,

$$E = 5135 \text{ cal/mol}$$
$$E' = 10211 \text{ cal/mol}$$

Estes dados mostram que a reação direta é maior que a reversa, pois K é grande. Além disso, como a energia de ativação reversa é maior que a direta, e portanto, a energia de barreira é maior para a reação reversa que para a direta. Pela equação de Arrhenius, teremos que determinar as constantes de frequência k_0 , que independem da temperatura. Assim,

$$k = k_0 \cdot \exp(-E/RT)$$

Para $T = 300\text{K}$ $K_{27} = 5.29 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Logo:

$$k_0 = 30,0 \text{ min}^{-1}$$

Idem para a constante $k_0 = 1.71 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$. $k_0' = 1.71 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$.

Com estes valores tem-se as seguintes equações válidas para qualquer temperatura:

$$k = 30 e^{-5135/RT}$$
$$k' = 1.71 \cdot 10^4 e^{-10211/RT}$$

Podemos finalmente calcular as constantes cinéticas a 87°C . Substituindo os valores obtém-se:

$$k_{87} = 2.25 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$
$$k'_{87} = 1.03 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

A conversão de equilíbrio pode ser determinada:

$$K_{87} = \frac{k_{87}}{k'_{87}} = 2,16 \frac{X_{Ae}}{(1 - X_{Ae})}$$

Logo,

$$X_{Ae} = 0,684$$

- Cálculo da conversão final no reator PFR.

Tendo o fluxo molar na saída do reator, pode-se calcular a conversão.

$$F_R = 20 \text{ moles/min}$$

$$F^R = C_R \cdot v_0 = C_{A0} v_0 X_A.$$

A concentração inicial calcula-se pela lei geral dos gases:

$$C_{A0} = \frac{P}{RT} = \frac{10}{0,082 \cdot 360} = 3,38 \cdot 10^{-1} \text{ moles / l}$$

Logo,

$$F_R = C_{A0} v_0 X_A = 3,38 \cdot 10^{-2} \cdot 1,0 \cdot X_A = 0,20$$

$$X_A = 0,59$$

Substituindo estes valores na equação 3.6.23, obtém-se:

$$\tau = 60 \text{ min}$$

e o volume do reator será:

$$V = 60 \text{ litros}$$

E3.6.5- Uma reação $2 \text{ C}_2\text{H}_5\text{NCO} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2(\text{C}=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ é feita num reator contínuo (PFR) de 5ml e à temperatura de 25°C. A reação é reversível de 2ª ordem direta e reversa, sendo a constante de equilíbrio de 0,125 nestas condições. Introduce-se 0,36 l/h de reagente puro com uma concentração de 0,2 moles/l e a conversão final é igual a 70% da conversão de equilíbrio. Calcule as constantes cinéticas direta e reversa.

Solução:

Sabe-se que a reação é do tipo: $2A \rightleftharpoons 2R$

cuja taxa resultante conseqüentemente é:

$$r = kC_{A0}^2 \left[(1 - X_A)^2 - \frac{1}{4K} X_A^2 \right]$$

No equilíbrio a taxa resultante é nula, portanto:

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{X_{Ae}^2}{4(1 - X_{Ae})^2} = 0,125$$

ou

$$(4K - 1) X_{Ae}^2 - 8K X_{Ae} + 4K = 0$$

$$X_{Ae} = 0,414$$

$$X'_{Ae} = -2,41$$

Logo, a taxa resultante em função das conversões será:

$$r = \frac{kC_{A0}^2 (4K - 1)}{K} \left[\left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}}\right) \cdot \left(1 - \frac{X_A}{X'_{Ae}}\right) \right] \quad 3.6.25$$

Substituindo a expressão da taxa na equação de um PFR e integrando, obtém-se a mesma expressão 3.6.26 deduzida acima, ou seja:

$$\ln \left[\left(\frac{1}{\kappa} \right) \cdot \frac{\left(\kappa - \frac{X_A}{X_{Ae}} \right)}{\left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}} \right)} \right] = k^* \tau(t) \quad 3.6.26$$

onde

$$k^* = k(\kappa - 1) \frac{(4K - 1)}{4K} C_{A0} X_{Ae} = 0,956$$

onde

$$\kappa = \frac{X_A}{X'_{Ae}} = -5,83$$

$$X_A = 0,7 \cdot X_{Ae}$$

Dai tiramos

$$k\tau = 1,432$$

Como $\tau = \frac{V}{v_0} = 0.83 \text{ min.}$

Logo,

$$k = 1,719 \text{ l/mol.min}$$

$$k' = 13,7 \text{ l/mol.min}$$