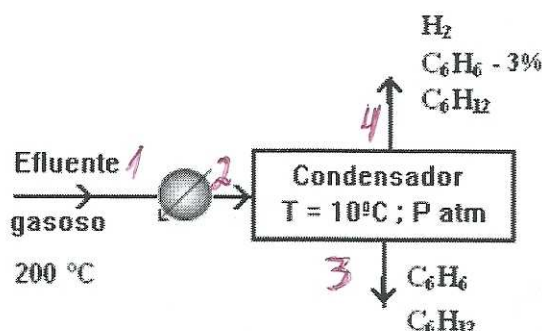


Caso 1.11

No processo de produção de ciclohexano por hidrogenação do benzeno obtém-se a dado passo um efluente reaccional gasoso, a 200 °C, contendo 74,4% de H₂, 12,8% de C₆H₆ e 12,8% de C₆H₁₂. Este efluente é arrefecido num permutador de calor, dando seguidamente entrada num condensador que opera a 10 °C e pressão atmosférica. A corrente gasosa aqui libertada contém 3% de benzeno.

- Determine a razão molar "fase gasosa/fase líquida" obtida no condensador. (R: 3,8)
- Admitindo que não existem perdas caloríficas importantes nas tubagens, calcule o calor retirado no sistema "Permutador de calor + Condensador", por mol de mistura condensada. (R: 82 kJ/mol)



Dados:

- Pressão de vapor a 10 °C, mm Hg: C₆H₆ = 45,425 ; C₆H₁₂ = 47,415
- Massa molar: C₆H₆ = 78 ; C₆H₁₂ = 84

A) Razão molar entre "fase gasosa / fase líquida"

No condensador ocorre equilíbrio líquido-vapor entre a fase líquida (corrente (3)) e a fase gasosa (corrente (4)).

No enunciado vêm os valores dos P_v a 10°C.

Aplicando-se a equação de Raoult-Dalton: $X P_v = Y P$

$$X_{C_6H_6} \times 45,425 = 0,03 \times 760$$

$$\text{Obtem-se } X_{C_6H_6} = 0,50193$$

$$X_{C_6H_{12}} = 1 - X_{C_6H_6} = 1 - 0,50193 = 0,49807$$

Voltando a aplicar a equação de Raoult-Dalton:

$$0,49807 \times 47,415 = Y_{C_6H_{12}} \times 760$$

Obtem-se $Y_{C_6H_{12}} = 0,03107$

Assim a corrente (4) terá: $C_6H_6 - 3 \%$, $C_6H_{12} - 3,107 \%$, $H_2 - 93,893 \%$

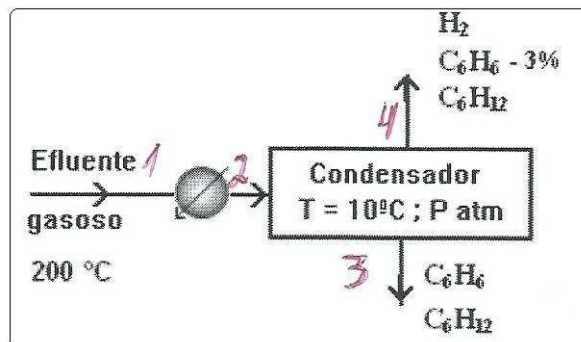
mole	1 - 2	3	4
H ₂	74,4		74,4
C ₆ H ₆	12,8	10,426	2,374
C ₆ H ₁₂	12,8	10,341	2,459
Total	100	20,767	79,233

A razão pretendida virá:

$$R = \frac{(4)}{(3)} = \frac{79,233}{20,767} = 3,81$$

B) Calcular o calor retirado no sistema permutador de calor + condensador

Neste problema iremos ter como zona de controle todo o flow-sheet apresentado no enunciado:



O balanço entálpico virá: $\Delta H_1 = \Delta H_3 + \Delta H_4 + P$

Neste balanço P significa Perdas. Evita-se dizer Q_R (calor retirado) para evitar confusões com calor de reacção.

A selecção do Estado de referência é mais complicado. Temos de consultar as Tabelas, ver quais os dados que temos disponível e seleccionar um Estado de referência que evite a necessidade de dados desconhecidos.

Consultando as tabelas verifica-se que o Cp do C₆H₁₂ (líquido) não se encontra tabelado. Este valor de Cp só interessa para o cálculo de ΔH₃. Assim, escolhendo a corrente (3) para Estado de referência, o ΔH₃ virá igual a zero e resolve-se a situação.

Estado de referência: 10°C, C₆H₆, C₆H₁₂ (l), H₂ (g), P_T

Ocorrendo mudança de fase entre o C₆H₆ e C₆H₁₂ no estado de referência e o estado das correntes (1) e (4) a entalpia destas correntes virá dada pela expressão:

$$\Delta H = \sum m_i \times \bar{C}_{pi} \times (T - T_{ref}) + \sum n_j \times \Delta H_{Vj}$$

Cálculo dos \bar{C}_p entre 10°C e 200°C (C_p da Tabela da Página II.26)

$$\bar{C}_p = \int_{T_{ref}}^T \frac{a + bT + cT^2 + dT^3 dt}{T - T_{ref}} = \frac{a(T - T_{ref}) + \frac{b}{2}(T^2 - T_{ref}^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_{ref}^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_{ref}^4)}{T - T_{ref}}$$

$$C_p \text{ do } C_6H_6 = -8,65 + 11,578 \times 10^{-2} \times T - 7,54 \times 10^{-5} \times T^2 + 18,54 \times 10^{-9} \times T^3$$

$$\bar{C}_p \text{ do } C_6H_6 \text{ entre } 10^\circ C \text{ e } 200^\circ C = 25,189 \text{ cal/mole K}$$

$$C_p \text{ do } C_6H_{12} = -15,935 + 16,454 \times 10^{-2} \times T - 9,203 \times 10^{-5} \times T^2 + 19,27 \times 10^{-9} \times T^3$$

$$\bar{C}_p \text{ do } C_6H_{12} \text{ entre } 10^\circ C \text{ e } 200^\circ C = 33,957 \text{ cal/mole K}$$

$$C_p \text{ do } H_2 = 6,952 - 0,04575 \times 10^{-2} \times T + 0,09563 \times 10^{-5} \times T^2 - 0,2079 \times 10^{-9} \times T^3$$

$$\bar{C}_p \text{ do } H_2 \text{ entre } 10^\circ C \text{ e } 200^\circ C = 6,907 \text{ cal/mole K}$$

Cálculo dos ΔH_v a 10°C

É necessário consultar as Tabelas para obter os ΔH_v e depois convertê-los para 10°C através da equação de Watson

$$\frac{\Delta H_V^{T_1}}{\Delta H_V^{T_2}} = \left(\frac{T_c - T_1}{T_c - T_2} \right)^{0,38}$$

Da Tabela da Página II.9:

$$\Delta H_v \text{ do } C_6H_6 \text{ a } 25^\circ C = 103,57 \text{ cal/g}$$

$$\Delta H_v \text{ do } C_6H_{12} \text{ a } 25^\circ C = 93,81 \text{ cal/g}$$

Da Tabela da Página II.2:

Tc do C₆H₆ = 288,5°C

Tc do C₆H₁₂ = 281°C

$$\text{Para o C}_6\text{H}_6 \quad \Delta H_V^{10^\circ\text{C}} = 103,57 \times \left(\frac{288,5 - 10}{288,5 - 25} \right)^{0,38} \times 78 = 8250,22 \text{ cal/mole}$$

$$\text{Para o C}_6\text{H}_{12} \quad \Delta H_V^{10^\circ\text{C}} = 93,81 \times \left(\frac{281 - 10}{281 - 25} \right)^{0,38} \times 84 = 8052,40 \text{ cal/mole}$$

Nestas equações, 78 e 84, são as massas molares do benzeno e do ciclohexano.

Voltando ao balanço entálpico: $\Delta H_1 = \Delta H_3 + \Delta H_4 + P$

$$\Delta H_1 = (74,4 \times 6,907 + 12,8 \times 25,189 + 12,8 \times 33,952) \times (200 - 10) + \\ + 12,8 \times 8250,22 + 12,8 \times 8052,4 = 4,5015 \times 10^5 \text{ cal}$$

$$\Delta H_4 = 2,374 \times 8250,22 + 2,459 \times 8052,4 = 3,9387 \times 10^4 \text{ cal}$$

$$\Delta H_3 = 0$$

Substituindo-se:

$$4,5015 \times 10^5 = 3,9387 \times 10^4 + 0 + P$$

$$\text{Vem } P = 4,1074 \times 10^5 \text{ cal}$$

Este valor obtido corresponde à saída de 20,767 mole de corrente condensada. Como no enunciado se pede o calor retirado por mole, é necessário dividir pelo número de moles:

$$\text{calor retirado por mole} = \frac{4,1074 \times 10^5}{20,767} = 1,978 \times 10^4 \text{ cal/mole} = 82,7 \text{ kJ/mole}$$