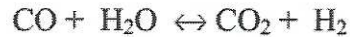
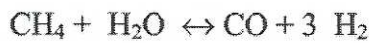
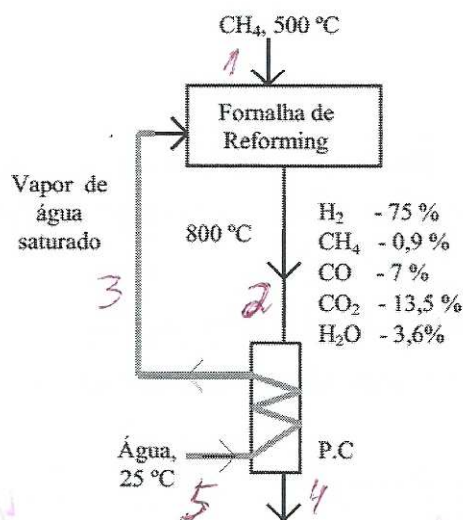


Caso 2.6

Na produção de hidrogénio, por "reforming catalítico", alimenta-se metano a 500 °C a uma fornalha onde têm lugar as reacções:



A água é alimentada sob a forma de vapor saturado. Para manter a temperatura adequada ao processo reaccional, fornecem-se à fornalha 260 kJ/mol de metano fresco. O efluente reaccional gasoso contendo H₂ - 75%; CH₄ - 0,9%, CO - 7%; CO₂ - 13,5% e H₂O - 3,6%, a 800 °C, é arrefecido num permutador de calor, em contra-corrente com água, antes de seguir para tratamento.



Calcular a pressão do vapor de água gerado no permutador de calor. (R: ≅ 6,2 bar)

Balanço mássico

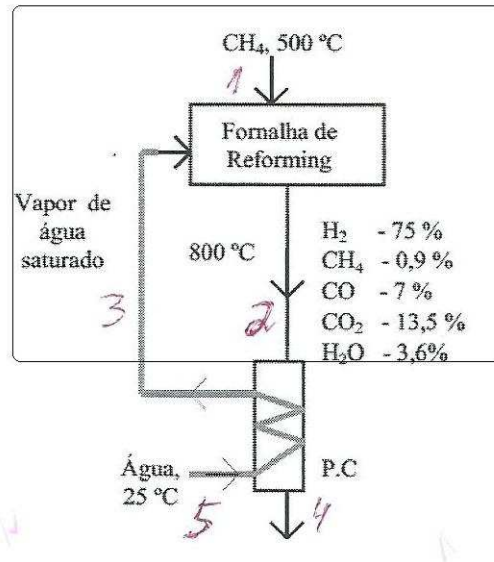
Trata-se dum caso típico de Balanço aos Átomos. Escolhe-se a Base de cálculo à saída. O somatório dos átomos de C à saída dá o CH₄ à entrada e o somatório dos átomos de O à saída dá a H₂O à entrada

| Entrada | | | | Saída | | | | |
|---------|------|-------|-------|------------------|-------|-------|------|------|
| O | C | H | moles | composto | moles | H | C | O |
| | | | | H ₂ | 75,0 | 150,0 | | |
| | 21,4 | 85,6 | 21,4 | CH ₄ | 0,9 | 3,6 | 0,9 | |
| | | | | CO | 7,0 | | 7,0 | 7,0 |
| | | | | CO ₂ | 13,5 | | 13,5 | 27,0 |
| 37,6 | | 75,2 | 37,6 | H ₂ O | 3,6 | 7,2 | | 3,6 |
| 37,6 | 21,4 | 160,8 | 59,0 | Total | 100,0 | 160,8 | 21,4 | 37,6 |

Balanco entálpico

Estado de referência: 25°C , H₂O (l) , restantes (g) , P_T

Escolhemos uma zona de controle à volta da fornalha de reforming:



O balanço entálpico virá: $\Delta H_1 + \Delta H_3 + Q_F = \Delta H_2 + Q_R$

$$C_p^{25,500^\circ\text{C}}_{\text{CH}_4} = 11,65 \text{ cal/mole K} \quad (\text{Tabela da página II.28})$$

$$\Delta H_1 = 21,4 \times 11,65 \times (500 - 25) = 1,1842 \times 10^5 \text{ cal}$$

$$Q_F = 21,4 \times 260 \times 10^3 / 4,18 = 1,3311 \times 10^6 \text{ cal} \quad (\text{do enunciado})$$

$$\bar{C}_p^{25,800^\circ\text{C}}_{\text{H}_2} = 7,060 \text{ cal/mole K} \quad (\text{Tabela da página II.28})$$

$$\bar{C}_p^{25,800^\circ\text{C}}_{\text{CH}_4} = 13,48 \text{ cal/mole K} \quad (\text{Tabela da página II.28})$$

$$\bar{C}_p^{25,800^\circ\text{C}}_{\text{CO}} = 7,443 \text{ cal/mole K} \quad (\text{Tabela da página II.28})$$

$$\bar{C}_p^{25,800^\circ\text{C}}_{\text{CO}_2} = 11,53 \text{ cal/mole K} \quad (\text{Tabela da página II.28})$$

$$\bar{C}_p^{25,800^\circ\text{C}}_{\text{H}_2\text{O}} = 8,963 \text{ cal/mole K} \quad (\text{Tabela da página II.28})$$

$$\Delta H_v^{25^\circ\text{C}}_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta H_f^0(\text{g}) - \Delta H_f^0(\text{l}) = -57,7979 - (-68,3174) = 10,5195 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H_2 = (75 \times 7,060 + 0,9 \times 13,48 + 7 \times 7,443 + 13,5 \times 11,53 + 3,6 \times 8,963) \times (800 - 25) + 3,6 \times 10519,5 = 6,4365 \times 10^5 \text{ cal}$$

Para o cálculo da Q_R^0 temos duas alternativas. Usando entalpias de formação ou entalpias de combustão.

1ª alternativa – Usando entalpias de formação

$$\Delta H_{fCH_4}^0 = -74,8 \text{ kJ/mole} \quad (\text{Tabela da página II.41})$$

$$\Delta H_{fH_2O(l)}^0 = -68,3174 \text{ kcal/mole} \quad (\text{Tabela da página II.44})$$

$$\Delta H_{fCO}^0 = -26,4157 \text{ kJ/mole} \quad (\text{Tabela da página II.44})$$

$$\Delta H_{fCO_2}^0 = -94,0515 \text{ kJ/mole} \quad (\text{Tabela da página II.44})$$

$$Q_R^0 = \sum n_P \times \Delta H_{fP}^0 - \sum n_R \times \Delta H_{fR}^0$$

$$Q_R^0 = 0,9 \times (-74,8 / 4,18) + 7 \times (-26,4157) + 13,5 \times (-94,0515) + 3,6 \times (-68,3274) - \\ - 21,4 \times (-74,8 / 4,18) - 37,6 \times (-68,3174) = 1234,0 \text{ kcal}$$

2ª alternativa – Usando entalpias de combustão

$$\Delta H_{cH_2}^0 = -68,3174 \text{ Kcal/mole} \quad (\text{Tabela da página II.50})$$

$$\Delta H_{cCO}^0 = -67,6361 \text{ Kcal/mole} \quad (\text{Tabela da página II.50})$$

$$\Delta H_{cCH_4}^0 = -212,798 \text{ Kcal/mole} \quad (\text{Tabela da página II.50})$$

$$Q_R^0 = \sum n_R \times \Delta H_{cR}^0 - \sum n_P \times \Delta H_{cP}^0$$

$$Q_R^0 = 21,4 \times (-212,798) - 75 \times (-68,3174) - 7 \times (-67,6361) - 0,9 \times (-212,798) = 1234,9 \text{ kcal}$$

Nota: O valor obtido de Q_R^0 é praticamente igual e assim podemos usar qualquer um. A diferença vem das incertezas dos valores tabelados.

Mas, para reacções entre compostos orgânicos, o cálculo do Q_R^0 com recurso a entalpias de combustão é sempre mais simples (são sempre menos valores a pesquisar e menos parcelas no cálculo).

Substituindo:

$$1,1842 \times 10^5 + \Delta H_3 + 1,3311 \times 10^6 = 6,4365 \times 10^5 + 1234,9 \times 10^3$$

$$\text{Vem: } \Delta H_3 = 4,2903 \times 10^5 \text{ cal} = 1,7933 \times 10^5 \text{ J}$$

$$h_3 = \frac{\Delta H_3}{Q_3} = \frac{1,7933 \times 10^6}{37,6 \times 18} = 2649,67 \text{ J/g}$$

Agora é necessário recorrer-se às Tabelas termodinâmicas de vapor saturado para determinação da temperatura.

Mas estamos perante uma situação pouco usual.

Normalmente usa-se $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$ por causa dos Q°_R mas as Tabelas termodinâmicas têm $T_{ref} = 0^\circ\text{C}$. Para resolver a situação é usual seguir-se duas estratégias alternativas:

1 - Usar-se duas T_{ref} . Usa-se $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$ para as correntes principais do processo e usa-se $T_{ref} = 0^\circ\text{C}$ para as correntes de utilidades que só possuem água líquida ou vapor.

2 - Usar-se sempre $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$ e fazer-se uma correção do estado de referência aos valores lidos nas Tabelas termodinâmicas:

$$h_{\text{corrigido}} = h_{\text{lido}} - h_L^{25^\circ\text{C}}$$

Usando-se h em cal/g vem: $h_{\text{corrigido}} = h_{\text{lido}} - 25$

Usando-se h em J/g vem: $h_{\text{corrigido}} = h_{\text{lido}} - 104,84$

Mas neste problema estamos numa situação inversa. Em vez de corrigirmos os valores das Tabelas termodinâmicas para poderem ser usados com $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$. Temos valores obtidos com $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$ que têm que ser corrigidos para serem usados em Tabelas termodinâmicas com $T_{ref} = 0^\circ\text{C}$.

Assim $h_3 = h_{3\text{calculado}} + 104,84 = 2649,67 + 104,84 = 2754,5 \text{ J/g}$

Como este valor não consta das Tabelas termodinâmicas é necessário fazer-se uma interpolação:

| | | | | | | | | |
|-------------|--------|-----------|---------|--------|--------|--------|--------|-------------|
| 0.45 | 147.91 | 0.0010882 | 0.41390 | 623.22 | 2743.4 | 1.8206 | 6.8560 | 0.45 |
| 0.50 | 151.84 | 0.0010926 | 0.37480 | 640.19 | 2748.1 | 1.8606 | 6.8206 | 0.50 |
| 0.55 | 155.46 | 0.0010967 | 0.34259 | 655.88 | 2752.3 | 1.8972 | 6.7885 | 0.55 |
| 0.60 | 158.83 | 0.0011006 | 0.31558 | 670.50 | 2756.1 | 1.9311 | 6.7592 | 0.60 |
| 0.65 | 161.99 | 0.0011044 | 0.29258 | 684.22 | 2759.6 | 1.9626 | 6.7321 | 0.65 |

| | | |
|---------|--------------------------|----------|
| 5,5 Bar | $h = 2752,3 \text{ J/g}$ | |
| | $h = 2754,5 \text{ J/g}$ | 5,79 Bar |
| 6 Bar | $h = 2756,1 \text{ J/g}$ | |