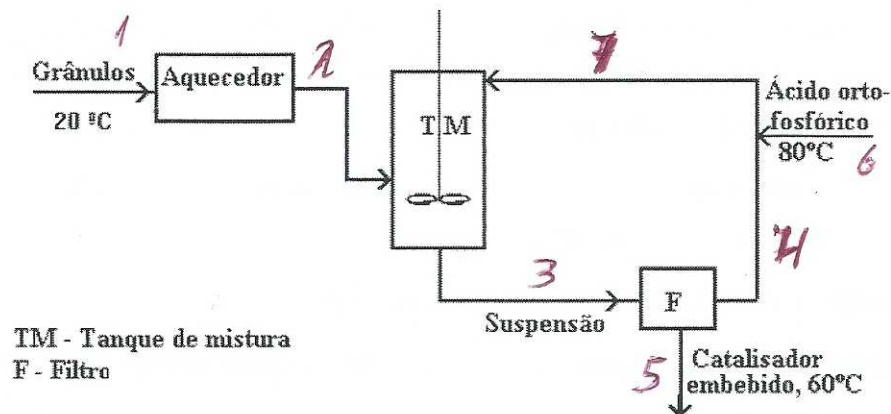


Caso 1.5

O processo Shell de produção de etanol faz reagir etileno e vapor de água sobre um catalisador de grânulos de sílica-alumina embebidos em ácido *o*-fosfórico (H_3PO_4).

Na figura seguinte apresenta-se um esquema simplificado do processo de preparação deste catalisador. Os grânulos, constituídos por 85% de SiO_2 e 15% de Al_2O_3 , são previamente aquecidos num forno eléctrico (potência útil de 600 W) a fim de não provocarem a solidificação do ácido *o*-fosfórico (temperatura de congelação de 45°C).



De seguida, os grânulos são misturados com o ácido de modo a obter, na corrente descarregada do tanque, uma suspensão contendo 50% (em massa) de sólidos e finalmente filtrados. As perdas caloríficas no filtro e no tanque de mistura são sensivelmente idênticas. O factor de espessamento do filtro é de 0,2.

Para uma produção horária de 25 kg de catalisador embebido, calcular:

- A perda calorífica no filtro. (R: 834 kJ/h)
- A temperatura da suspensão à saída do tanque de agitação. (R: $\cong 72 - 75^\circ\text{C}$)

Dados:

- Massa molar: $\text{SiO}_2 = 60$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 101,9$

Neste problema temos que começar pelo Balanço mássico que neste problema apresenta alguma complexidade. Como Base de Cálculo podemos usar a indicada no enunciado: 25 kg/h em (5)

Segundo o enunciado o factor de espessamento em (5) é de 0,2.

$$w = 0,2 = \frac{\text{massa de ácido}}{\text{massa de catalisador}}$$

Então podemos fazer uma regra de três simples:

$$\begin{array}{r} \text{total} \text{-----} \text{catalisador} \text{-----} \text{ácido} \\ 1,2 \text{-----} 1 \text{-----} 0,2 \\ 25 \text{-----} 20,8333 \text{-----} 4,1667 \end{array}$$

Os 20,8333 kg/h de catalisador que saem em (5) entram em (1) e os 4,1667 kg/h de H₃PO₄ que saem em (5) entram em (6). Como a corrente (3) tem 50% de ácido e 50% de catalisador podemos completar o Balanço mássico:

kg/h	1, 2	3	4	5	6	7
Catalisador	20,8333	20,8333		20,8333		
H ₃ PO ₄		20,8333	16,6667	4,1667	4,1667	20,8333
Total	20,8333	41,6666	16,6667	25	4,1667	20,8333

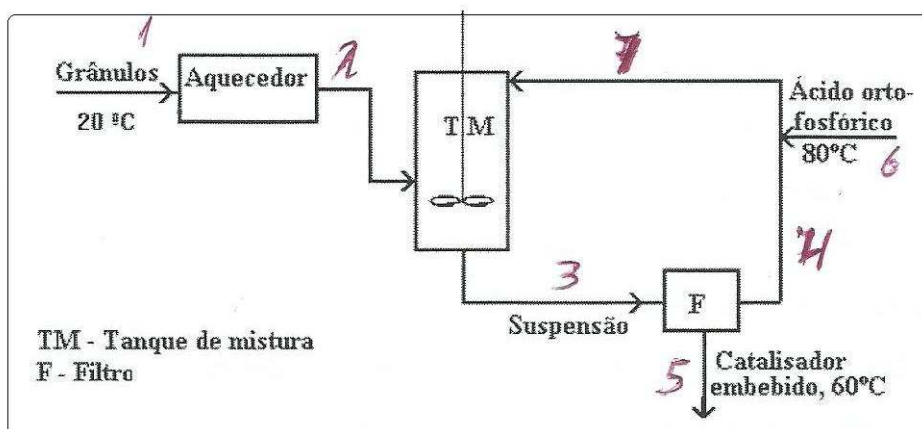
Seguidamente selecciona-se o estado de referência:

Estado de referência: 20°C, SiO₂, Al₂O₃ (c), H₃PO₄ (l), P_T

A) Perda calorífica no filtro

Neste caso não podemos escolher uma zona de controle à volta do filtro pois teríamos duas incógnitas: temperatura em (3) e perdas caloríficas (a temperatura em (4) pode ser assumida como 60°C).

Assim temos que alargar a zona de controle para que as correntes de que não sabemos a temperatura se tornem correntes internas.



O balanço entálpico vem:

$$\Delta H_1 + Q_F + \Delta H_6 = \Delta H_5 + 2 P$$

Neste balanço aparece 2 P pois as perdas no filtro e no misturador são iguais, assim 2 P = P no filtro + P no misturador

Q_F significa o calor fornecido / potência no aquecimento = 600 W = 600 J/s

$$Q_F = \frac{600 \times 3600}{4,18} = 5,1675 \times 10^5 \text{ cal/h}$$

Para calcularmos o ΔH_5 precisamos dos \bar{C}_p da SiO_2 e Al_2O_3 entre 20 e 60°C

Os C_p são dados pela expressão: $C_p = a + bT - c/T^2$ e os \bar{C}_p obtem-se por integração:

$$\bar{C}_p = \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{a + bT - c/T^2}{T - T_{\text{ref}}} dt = \frac{a(T - T_{\text{ref}}) + \frac{b}{2}(T^2 - T_{\text{ref}}^2) - c(1/T_{\text{ref}} - 1/T)}{T - T_{\text{ref}}}$$

Os parâmetros a, b e c obtem-se na Tabela que começa na Página II.11 das Tabela de PEQ. Cuidado que para a SiO_2 deve considerar-se quartzo α .

$$C_{p\text{SiO}_2} = 10,87 + 0,008712 T - 241200 / T^2$$

$$C_{p\text{Al}_2\text{O}_3} = 27,08 + 0,008971 T - 522500 / T^2$$

Obtem-se:

Composto	% m/m	\bar{C}_p em cal/moleK entre 20 e 60°C	PM (g/mole)	\bar{C}_p em g/moleK entre 20 e 60°C
SiO_2	85	11,298	60	0,188
Al_2O_3	15	19,832	101,9	0,195
Média				0,18905

Para o H_3PO_4 não existem valores tabelados para o C_p do líquido puro, assim é necessário recorrer-se à regra de Wenner:

$$C_p = \sum \text{contribuições atômicas}$$

Em J/mole°C as contribuições são as seguintes:

H	18
P	30,9
O	25

$$\text{Vem então: } C_p = 3 \times 18 + 30,9 + 4 \times 25 = 184,9 \text{ J/mole K} = 44,23 \text{ cal/moleK} = 0,4513 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$$

Voltando ao Balanço entálpico:

$$\Delta H_1 + Q_F + \Delta H_6 = \Delta H_5 + 2 P$$

$$\Delta H_1 = 0$$

$$Q_F = 5,1675 \times 10^5 \text{ cal/h}$$

$$\Delta H_6 = 4,1667 \times 10^3 \times 0,4513 \times (80 - 20) = 1,1283 \times 10^5 \text{ cal/h}$$

$$\Delta H_5 = (4,1667 \times 10^3 \times 0,4513 + 20,8333 \times 10^3 \times 0,18905) \times (60 - 20) = 2,32759 \times 10^5 \text{ cal/h}$$

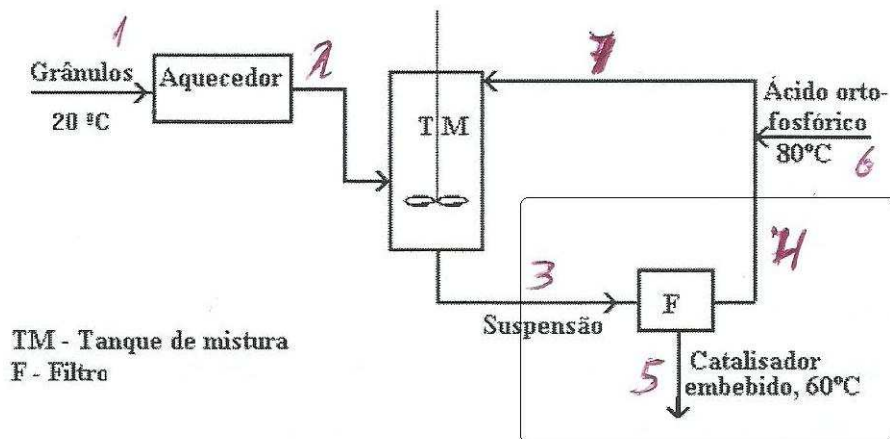
Substituindo-se:

$$0 + 5,1675 \times 10^5 + 1,1283 \times 10^5 = 2,32759 \times 10^5 + 2 P$$

Resolvendo-se obtém-se $P = 1,9841 \times 10^5 \text{ cal/h} = 829 \text{ kJ/h}$

B) Cálculo da temperatura à saída do tanque de agitação (Corrente (3))

Agora podemos considerar a zona de controle abaixo:



Vem:

$$\Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + P$$

$$\Delta H_4 = 16,6667 \times 10^3 \times 0,4513 \times (60 - 20) = 3,0087 \times 10^5 \text{ cal/h}$$

$$\Delta H_5 = 2,32759 \times 10^5 \text{ cal/h}$$

$$P = 1,9841 \times 10^5 \text{ cal/h}$$

Substituindo-se vem:

$$\Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + P = 3,0087 \times 10^5 + 2,32759 \times 10^5 + 1,9841 \times 10^5 = 7,3204 \times 10^5 \text{ cal/h}$$

Neste problema podemos considerar que as temperaturas em (4) e em (5) são iguais pois saem do mesmo equipamento.

Também podemos considerar que o \bar{C}_p do catalisador entre 20°C e T_3 é semelhante ao \bar{C}_p entre 20°C e 60°C. Podemos assumir esta aproximação porque presumivelmente T_3 deve ser superior mas pouco afastada de T_5 e porque se trata de um sólido. O \bar{C}_p dos sólidos varia pouco com a temperatura. Caso se tratasse dum gás seria necessário um cálculo iterativo.

Vem:

$$\Delta H_3 = 7,3204 \times 10^5 = (20,8333 \times 10^3 \times 0,4513 + 20,8333 \times 10^3 \times 0,18905) \times (T_3 - 20)$$

Resolvendo-se vem $T_3 = 74,87 \text{ °C}$