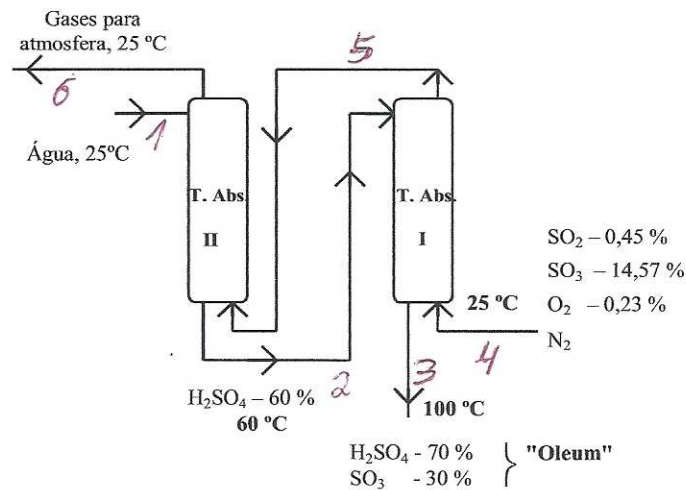


Caso 3.4

Numa unidade de produção de ácido sulfúrico obtém-se a dado passo um efluente gasoso que é tratado numa secção constituída por duas torres de absorção, onde se faz a remoção total do SO_3 existente, por lavagem com água. Obtém-se então uma mistura líquida de composição mássica: 30% SO_3 , 70 % H_2SO_4 , habitualmente designada como "oleum".



A corrente gasosa lavada, isenta de SO_3 e de H_2SO_4 é descarregada para a atmosfera, saturada em vapor de água.

Admitindo que as perdas caloríficas observadas em cada uma das torres de absorção são da mesma ordem de grandeza, determinar:

- O valor destas perdas por tonelada de oleum produzido. (R: ≈ 68 Mcal/ton)
- A temperatura da corrente gasosa à saída da Torre I. (R $\approx 77^\circ\text{C}$)

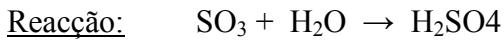
Dados:

- * Pressão no processo: atmosférica.
- * Capacidade calorífica média do "oleum" a 30%: 0,5 cal/g, °C.
- * Entalpia de solução do SO_3 em H_2SO_4 : 28 cal/g de mistura.

Balço de massa

$$PM_{H_2SO_4} = 98 \text{ g/mole}$$

$$PM_{SO_3} = 80 \text{ g/mole}$$



$$1 \text{ ton de oleum} - 300 \text{ Kg de } SO_3 = 3750 \text{ mole} \quad \rightarrow \quad SO_3 \text{ em (4)} = 10892,857 \text{ mole}$$

$$- 700 \text{ Kg de } H_2SO_4 = 7142,857 \text{ mole}$$

Corrente (2) $H_2SO_4 \rightarrow 60 / 98 = 0,612245 \rightarrow 21,6 \% \text{ (% molar)}$

$$H_2O \rightarrow 40 / 18 = 2,222222 \rightarrow 78,4 \% \text{ (% molar)}$$

$$\text{Total} = 2,834467$$

Corrente (4)

$$SO_3 \text{ ----- } 14,57 \text{ ----- } 10892,857$$

$$SO_2 \text{ ----- } 0,45 \text{ ----- } 336,430$$

$$O_2 \text{ ----- } 0,23 \text{ ----- } 171,953$$

$$N_2 \text{ ----- } 100 - 14,57 - 0,45 - 0,23 = 84,75 \text{ ----- } 63360,990$$

Corrente (6)

$$Pv^{25^\circ C}_{H_2O} = 23,756 \text{ mmHg} \quad y_{\text{água}} = \frac{23,756}{760} = 0,031258$$

$$1 - 0,031258 \text{ ----- } SO_2 + O_2 + N_2 = 336,430 + 171,953 + 63360,990 = 63869,373 \text{ moles}$$

$$0,031258 \text{ ----- } H_2O = 2060,847 \text{ moles}$$

Corrente (1)

$$H_2O (1) = H_2SO_4 (3) + H_2O (6) = 7142,857 + 2060,847 = 9203,704 \text{ mole}$$

Corrente (2) - Sistema de equações

$$* \text{H}_2\text{O} (1) = \text{H}_2\text{O} (2) + \text{H}_2\text{SO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (6) \rightarrow 9203,704 = \text{H}_2\text{O} (2) + \text{H}_2\text{SO}_4 (2) + 2060,847$$

$$* \frac{\text{H}_2\text{O} (2)}{\text{H}_2\text{SO}_4 (2)} = \frac{78,4}{21,6}$$

Vem: $\text{H}_2\text{O} (2) = 5600,000$ mole e $\text{H}_2\text{SO}_4 (2) = 1542,857$ mole

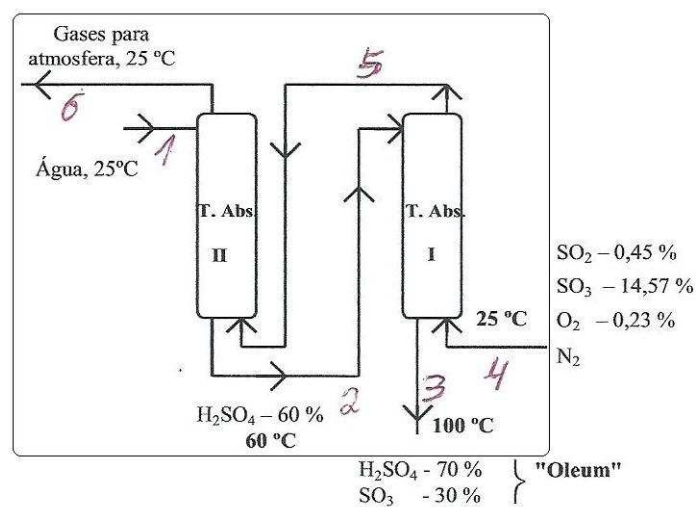
A Tabela de entradas e saídas vem:

mole	1	2	3	4	5	6
SO ₂				336,430	336,430	336,430
SO ₃			3750	10892,857	1542,857	
O ₂				171,953	171,953	171,953
N ₂				63360,990	63360,990	63360,990
H ₂ SO ₄		1542,857	7142,857			
H ₂ O	9203,704	5600,000				2060,847
Total	9203,704	7142,857	10892,857	74762,230	65412,230	65930,220

A) Perdas caloríficas nas duas torres

Estado de Referência: 25°C, H₂O, H₂SO₄ (l), SO₂, SO₃, O₂, N₂ (g), P_T

Nesta alínea podemos considerar como zona de controle o flow-sheet completo:



Assim o balanço entálpico vem: $\Delta H_1 + \Delta H_4 = \Delta H_3 + \Delta H_6 + Q_R^o + P$

$$\Delta H_1 = \Delta H_4 = 0$$

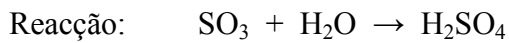
$$\Delta H_{S\ SO_3} = 28 \text{ cal/g de mistura} \quad C_{p_{oleum}} = 0,5 \text{ cal /g K} \quad (\text{valores do enunciado})$$

Nota: Estamos numa situação diferente da habitual. Não temos uma solução em água, mas em ácido sulfúrico.

$$\Delta H_3 = 10^6 \times (0,5 \times (100 - 25) + 28) = 6,55 \times 10^7 \text{ cal}$$

$$\Delta H_{V_{H_2O}}^{25^\circ C} = \Delta H_{f_{H_2O}}(g) - \Delta H_{f_{H_2O}}(l) = -57,7979 - (-68,3174) = 10,5195 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H_6 = 2060,847 \times 10519,5 = 2,1679 \times 10^7 \text{ cal}$$



$$\Delta H_{f_{H_2O}}^\circ = -68,3174 \text{ kcal/mole} \quad (\text{Página II.44})$$

$$\Delta H_{f_{SO_3}}^\circ = -94,45 \text{ kcal/mole} \quad (\text{Página II.44})$$

$$\Delta H_{f_{H_2SO_4}}^\circ = -193,91 \text{ kcal/mole} \quad (\text{Página II.44})$$

$$\Delta H_R^\circ = -193,91 + 68,3174 + 94,45 = -31,1426 \text{ kcal/mole}$$

$$Q_R^\circ = n_R \times \Delta H_R^\circ = 7142,857 \times (-31,1426) \times 10^3 = -2,22447 \times 10^8 \text{ cal}$$

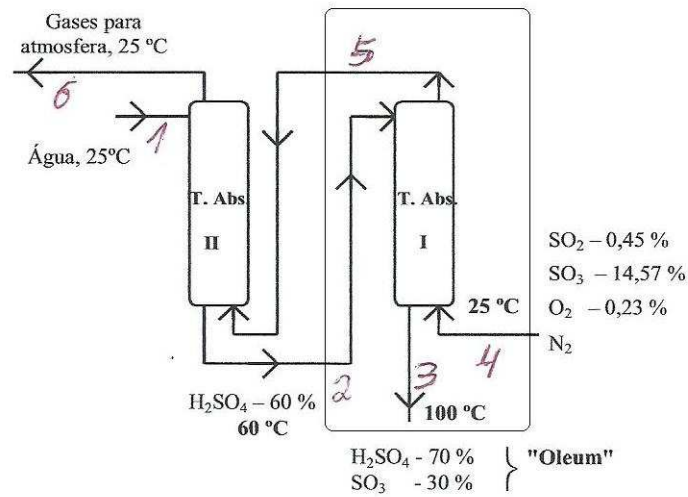
Substituindo-se:

$$0 + 0 = 6,55 \times 10^7 + 2,1679 \times 10^7 - 2,22447 \times 10^8 + P$$

$$\text{Vem} \quad P = 1,3527 \times 10^8 \text{ cal} \rightarrow \mathbf{135 \text{ Mcal/ton}} \rightarrow \mathbf{65 \text{ Mcal/ton e por Torre}}$$

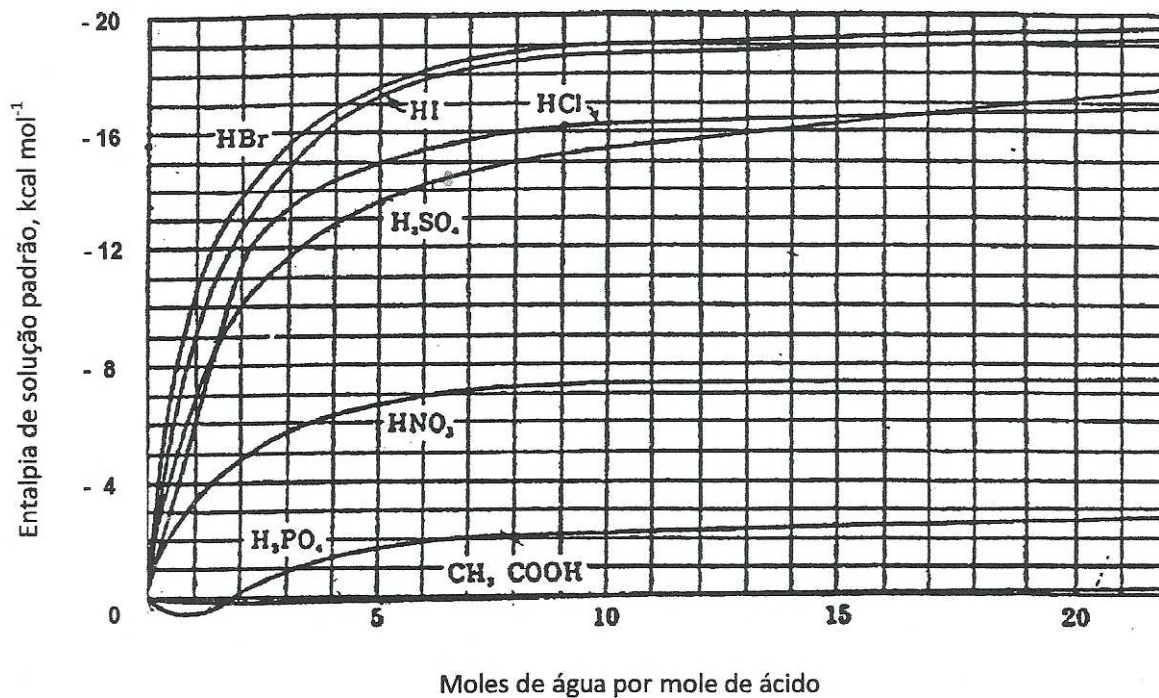
B) Temperatura da corrente gasosa à saída da Torre I

Agora a zona de controle é à volta da Torre I:



O balanço entálpico vem: $\Delta H_2 + \Delta H_4 = \Delta H_3 + \Delta H_5 + Q_R + P$

Corrente (2) $R = \frac{5600}{1542,857} = 3,6$ $\Delta H_{S H_2SO_4}^0 = -12,6 \text{ kcal/mole}$ (página II.57)



Pelo gráfico vem: $\Delta H_{S H_2SO_4}^0 = -12,6 \text{ kcal/mole}$ (página II.57)

Página II.32 $\% H_2SO_4 = 57,65 \% \rightarrow C_{p \text{ solução}} = 0,5420 \text{ cal/g}$

$\% H_2SO_4 = 64,47 \% \rightarrow C_{p \text{ solução}} = 0,5012 \text{ cal/g}$

Por interpolação: $C_{p \text{ solução}} = 0,5269 \text{ cal/g}$

Nota: Em casos desesperados, quando não se encontram valores tabelados, pode-se usar a equação simplificada $C_{p_{\text{solução}}} = X_{\text{solvente}} \times C_{p_{\text{solvente}}}$

$$\Delta H_2 = (5600 \times 18 + 1542,857 \times 98) \times 0,5269 \times (60 - 25) + 1542,857 \times (-12600) = -1,4793 \times 10^7 \text{ cal}$$

$$\Delta H_R^\circ = -31,1426 \text{ kcal/mole}$$

$$Q_R^\circ = n_R \times \Delta H_R^\circ = (7142,857 - 1542,857) \times (-31,1426) \times 10^3 = -1,744 \times 10^8 \text{ cal}$$

Substituindo-se:

$$-1,4793 \times 10^7 + 0 = 6,55 \times 10^7 + \Delta H_5 - 1,744 \times 10^8 + 1,3527 \times 10^8 \times 0,5$$

$$\text{Vem } \Delta H_5 = 2,6472 \times 10^7 \text{ cal}$$

$$\Delta H_5 = (336,43 \times \bar{C}_p_{\text{SO}_2} + 1542,857 \times \bar{C}_p_{\text{SO}_3} + 171,953 \times \bar{C}_p_{\text{O}_2} + 63360,991 \times C_p \bar{C}_p) \times (T - 25)$$

Processo iterativo:

$$1^\circ \text{ iteração} \rightarrow T_1 = 100^\circ\text{C}$$

\bar{C}_p de 25°C a 100°C
(página II-28)

$$\begin{aligned} \text{SO}_2 &\rightarrow 9,85 \text{ cal/mole K} \\ \text{SO}_3 &\rightarrow 12,84 \text{ cal/mole K} \\ \text{O}_2 &\rightarrow 7,083 \text{ cal/mole K} \\ \text{N}_2 &\rightarrow 6,972 \text{ cal/mole K} \end{aligned}$$

Substituindo-se os C_p médios na equação de ΔH_5 obtem-se $T_2 = 81,8^\circ\text{C}$

$$2^\circ \text{ iteração} \rightarrow T_3 = 25^\circ\text{C}$$

C_p a 25°C
(página II-28)

$$\begin{aligned} \text{SO}_2 &\rightarrow 9,54 \text{ cal/mole K} \\ \text{SO}_3 &\rightarrow 12,11 \text{ cal/mole K} \\ \text{O}_2 &\rightarrow 7,017 \text{ cal/mole K} \\ \text{N}_2 &\rightarrow 6,961 \text{ cal/mole K} \end{aligned}$$

Substituindo-se os C_p na equação de ΔH_5 obtem-se $T_4 = 82,0^\circ\text{C}$

Assim a temperatura correcta está na intersecção dos intervalos [81,8 - 100] e [25 - 82] ou seja está no intervalo [81,8 - 82]. Temos um intervalo de 0,2 °C o que é aceitável como resposta.