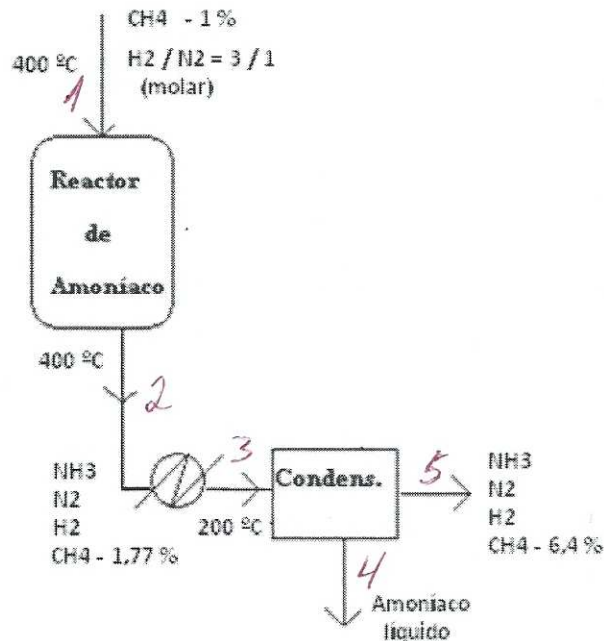


Caso 2.8

No processo de fabrico de amoníaco, a partir do metano, obtém-se um efluente gasoso constituído por CH_4 , N_2 e H_2 , a $400\text{ }^\circ\text{C}$ e pressão elevada, que alimenta o reactor de produção do amoníaco. O efluente reaccional gasoso, contendo NH_3 , N_2 , H_2 e CH_4 – 1,77%, é expandido e arrefecido num permutador de calor. Seguidamente a corrente é parcialmente condensada numa *cold-box* a 30 atm (abs). A corrente não condensada contém 6,4% de CH_4 .



- a) Qual o procedimento a adoptar para manter o reactor de amoníaco em funcionamento isotérmico. Quantificar a resposta, para uma base à escolha.
- b) Calcular o calor removido no condensador de amoníaco/mol de NH_3 liquefeito. ($R: \cong 7,7$ kcal/mol NH_3)

Balanco de massa

Escolhe-se uma Base de Cálculo, neste caso 100 moles na corrente (1), temos então 1 mole de CH_4 e 99 de $\text{H}_2 + \text{N}_2$.

Corrente 1:

$$N_{\text{H}_2} / N_{\text{N}_2} = 3 \rightarrow N_{\text{H}_2} = 99 \times (3 / 4) = 74,25 \quad \text{e} \quad N_{\text{N}_2} = 99 \times (1 / 4) = 24,75$$

Balanco ao CH_4 (correntes (2) e (5) (o CH_4 é um inerte e assim mantem-se constante):

Corrente (2)	1,77 % -----	$N_{\text{CH}_4} = 1$
	100 % -----	$N_{\text{total}} (2) = 56,397$

Corrente (5) 6,4 % ----- $N_{CH_4} = 1$
 100 % ----- $N_{total} (5) = 15,625$

Corrente 2:

Pela reacção: $N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$

Considerando R o que reage de N_2 vem na corrente (2): $H_2 = 74,25 - 3 \times R$

$$N_2 = 24,75 - R$$

$$NH_3 = 2 \times R$$

$$N_{H_2} + N_{N_2} + N_{NH_3} = 74,25 - 3 \times R + 24,75 - R + 2 \times R = (56,497 - R) \rightarrow R = 21,752$$

A Tabela de entradas e saídas vem:

Moles	1	2 / 3	4	5
H ₂	74,25	8,944		8,944
N ₂	24,75	2,998		2,998
NH ₃		43,504	40,821	2,683
CH ₄	1	1		1
Total	100	56,497	40,821	15,625

Quando chegarmos à realização do Balanço entálpico iremos precisar conhecer a temperatura de funcionamento do condensador, para isso temos que analisar o Equilíbrio líquido-vapor e usar a equação de Raoult-Dalton:

Na corrente (5): $y_{NH_3} = \frac{2,683}{15,625} = 0,17172$

Equação de Raoult – Dalton $X P_v = Y P$

$X = 1$ $Y = 0,17172$ $P = 30 \text{ atm abs}$

Vem: $1 \times P_v = 0,17172 \times 30 \rightarrow P_v = 5,15 \text{ atm}$

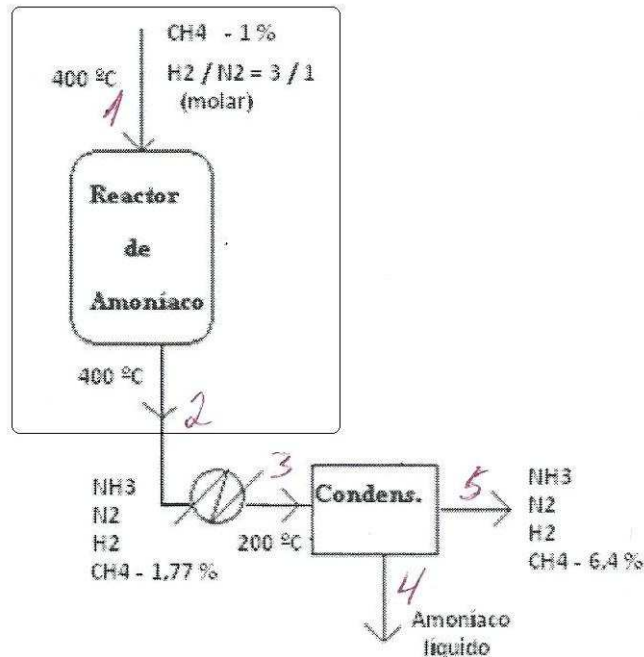
Recorrendo às Tabelas de P_v e fazendo-se uma interpolação:

T (°C)	1/T (K ⁻¹)	P_v (atm)	ln P_v	
4,7	$3,599 \times 10^{-3}$	5	1,6094	$T_4 = T_5 = 5,53^\circ\text{C}$
		5,15	1,6390	
25,7	$3,346 \times 10^{-3}$	10	2,3026	

A) Qual o procedimento a adoptar manter o reactor a trabalhar isotermicamente

Estado de referência: 25°C, todos gasosos, P_T

Para realização do balanço entálpico é conveniente escolher-se uma zona de controle à volta do reactor:



Vem: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + Q^o_R + P$

$\bar{C}_p^{25,400}_{N_2} = 7,108 \text{ cal/mole K}$

$\bar{C}_p^{25,400}_{H_2} = 6,939 \text{ cal/mole K}$

$\bar{C}_p^{25,400}_{NH_3} = 9,896 \text{ cal/mole K}$

$\bar{C}_p^{25,400}_{CH_4} = 10,982 \text{ cal/mole K}$

(valores obtidos por integração dos polinómios da página II.26, mas também podem ser obtidos através da tabela da página II.28)

$\Delta H_1 = (74,25 \times 6,939 + 24,75 \times 7,108 + 1 \times 10,982) \times (400 - 25) = 2,633 \times 10^5 \text{ cal}$

$\Delta H_2 = (8,944 \times 6,939 + 2,998 \times 7,108 + 43,504 \times 9,896 + 1 \times 10,982) \times (400-25) = 1,9683 \times 10^5 \text{ cal}$

$\Delta H_f^o_{NH_3} (g) = -11,04 \text{ kcal/mole}$

(Tabela da página II.44)

$Q^o_R = 43,504 \times (-11,04 \times 10^3) = - 4,8028 \times 10^5 \text{ cal}$

Substituindo-se:

$$2,633 \times 10^5 = 1,9683 \times 10^5 - 4,8028 \times 10^5 + P$$

Vem $P = 5,4672 \times 10^5 \text{ cal} = \text{calor a retirar do reactor para que este funcione de modo isotérmico.}$

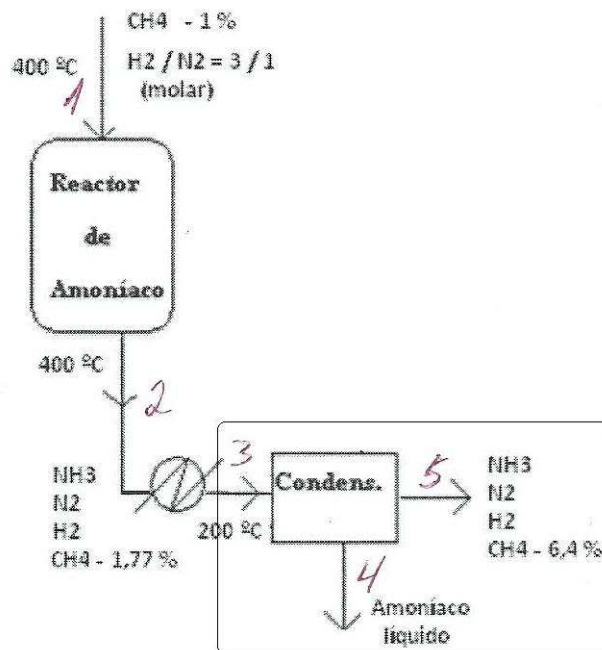
B) Calcular calor removido do condensador

Este Caso apresenta a dificuldade de ser mais fácil usar $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$ por causa da reacção e de não conhecermos o $C_{p\text{NH}_3}(\text{l})$ para o cálculo de ΔH_3 .

Podia-se resolver este problema mantendo o estado de referência, mas optou-se por usar estados de referência diferentes em cada alínea.

Estado de referência: $5,53^\circ\text{C}$, $\text{NH}_3(\text{l})$, outros (g), P_T

Temos uma nova zona de controle:



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

$$\Delta H_V^{25^\circ\text{C}}_{\text{NH}_3} = \Delta H_f^0_{\text{NH}_3}(\text{g}) - \Delta H_f^0_{\text{NH}_3}(\text{l}) = -11,04 - (-16,06) = 5,02 \text{ kcal/mole}$$

$$T_{\text{CNH}_3} = 132,4^\circ\text{C}$$

Usa-se a Equação de Watson para converter o $\Delta H_V^{25^\circ\text{C}}$ para $5,53^\circ\text{C}$

$$\Delta H_V^{5,53^\circ\text{C}} = 5020 \times \left(\frac{132,4 - 5,53}{132,4 - 25} \right)^{0,38} = 5348,09 \text{ cal/mole}$$

Em alternativa podia-se usar o valor de ΔH_v a $-33,4^\circ\text{C}$ (tabela da página II.4) que é igual a 5,581 kcal/mole, nesse caso viria:

$$\Delta H_V^{5,53^\circ\text{C}} = 5581 \times \left(\frac{132,4 - 5,53}{132,4 + 33,4} \right)^{0,38} = 5041,34 \text{ cal/mole}$$

Optei por usar o primeiro valor porque $5,53^\circ\text{C}$ está mais próximo de 25°C do que $-33,4^\circ\text{C}$, e assim minimiza o erro da aplicação da equação de Watson. De qualquer modo é de salientar que a equação de Watson é muito grosseira.

$$\bar{C}_p^{5,53,200}_{\text{N}_2} = 7,002 \text{ cal/mole K}$$

$$\bar{C}_p^{5,53,200}_{\text{H}_2} = 6,906 \text{ cal/mole K}$$

$$\bar{C}_p^{5,53,200}_{\text{NH}_3} = 9,122 \text{ cal/mole K}$$

$$\bar{C}_p^{5,53,200}_{\text{CH}_4} = 9,55 \text{ cal/mole K}$$

$$\Delta H_3 = (8,944 \times 6,906 + 2,998 \times 7,002 + 43,504 \times 9,122 + 1 \times 9,55) \times (200 - 5,53) + 43,504 \times 5348,09 = 3,2779 \times 10^5 \text{ cal}$$

$$\Delta H_4 = 0$$

$$\Delta H_5 = 2,683 \times 5348,09 = 1,4349 \times 10^4 \text{ cal}$$

Substituindo-se:

$$3,2779 \times 10^5 = 0 + 1,4349 \times 10^4 + P$$

$$\text{Vem } P = 3,1344 \times 10^5 \text{ cal} / 40,821 \text{ mole de NH}_3$$

$$P = 7678,43 \text{ cal} / \text{mole de NH}_3$$

$$P = 7,7 \text{ kcal} / \text{mole de NH}_3$$

Nota:

Se optássemos por manter o estado de referência (25°C e NH_3 (g)) usaríamos \bar{C}_p entre 25°C e 200°C (Tabela da página II.28) no cálculo do ΔH_3 , usaríamos \bar{C}_p entre $5,53^\circ\text{C}$ e 25°C (obtidos por integração) no cálculo do ΔH_4 e ΔH_5 e usaríamos o $\Delta H_{\text{condensação}}$ ($= -\Delta H_v$) no cálculo da corrente (4).

Obtinhamos o mesmo resultado, mas era um pouco mais confuso e trabalhoso.