Caso 5.13

Um destilador descontínuo é carregado com 1200 moles de uma mistura líquida a 25 °C contendo n-heptano e 60% molar de benzeno. A mistura é destilada à pressão de 760 mmHg até se atingir uma concentração de 20% molar de benzeno.

a) Calcule a fracção da carga inicial que foi destilada.

b) Estabeleça a equação que permite calcular a quantidade de calor a fornecer à caldeira durante a operação.

Dados:

* Na gama de concentrações de benzeno no líquido (60 a 20% molar), a 760 mm Hg, verificam-se as seguintes relações :

$$y = 0{,}95\,x + 0{,}17 \qquad \text{e} \qquad T = 99 - 21{,}5\,y$$

onde x e y são as fracções molares de benzeno, respectivamente no líquido e no vapor e T é a temperatura de equilíbrio (°C).

* Capacidade calorífica média da mistura líquida: 45 cal/mol °C (considerada constante).

* Capacidade calorífica média no vapor no intervalo da destilação, cal / mol °C: Benzeno – 21,7; n – Heptano – 37,1

* Entalpia de vaporização, a 25 °C, cal/mol: Benzeno – 8100; n – Heptano – 8700

Esquemáticamente temos:

$$\boxed{\begin{array}{c}\text{Destilador}\\ \\ \text{n-heptano}\\ \text{+ benzeno}\end{array}} \longrightarrow \text{Destilado}$$

<u>Dados:</u> $y = 0{,}95\,x + 0{,}17$ $\qquad T = 99 - 21{,}5\,y$

Para $\theta = 0$ — 1200 moles duma mistura n-heptano + benzeno, com 60% de benzeno
$T = 25$ °C

Para $\theta = \theta_{final}$ — mistura n-heptano + benzeno, com 20 % de benzeno

Alínea a) – Calcular a fracção destilada durante o período θ_{final}

Balanço global $\quad 0 = \mathbf{V} + \dfrac{\mathbf{dL}}{\mathbf{d\theta}} \qquad \mathbf{V} = -\dfrac{\mathbf{dL}}{\mathbf{d\theta}} \qquad$ (eq 1)

Balanço ao benzeno $\quad 0 = \mathbf{Vy} + \dfrac{\mathbf{dLx}}{\mathbf{d\theta}} \qquad -\mathbf{Vy} = \dfrac{\mathbf{dLx}}{\mathbf{d\theta}}$

Fazendo a derivada do produto $\quad -\mathbf{Vy} = \mathbf{L}\dfrac{\mathbf{dx}}{\mathbf{d\theta}} + \mathbf{x}\dfrac{\mathbf{dL}}{\mathbf{d\theta}} \qquad$ (eq 2)

Substituindo-se a eq (1) na eq (2), vem: $\quad \mathbf{y}\dfrac{\mathbf{dL}}{\mathbf{d\theta}} = \mathbf{L}\dfrac{\mathbf{dx}}{\mathbf{d\theta}} + \mathbf{x}\dfrac{\mathbf{dL}}{\mathbf{d\theta}}$

Multiplicando-se por dθ vem: $\quad \mathbf{ydL = Ldx + xdL}$

Obtem-se a equação de Rayleigh $\quad \mathbf{L\,dx = (y - x)\,dL}$

$$\int \frac{\mathbf{dL}}{\mathbf{L}} = \int \frac{\mathbf{dx}}{\mathbf{y - x}}$$

$$\int_{1200}^{\mathbf{L}} \frac{\mathbf{dL}}{\mathbf{L}} = \int_{0,6}^{\mathbf{x}} \frac{\mathbf{dx}}{0,95\,\mathbf{x} + 0,17 - \mathbf{x}} = \int_{0,6}^{\mathbf{x}} \frac{\mathbf{dx}}{0,17 - 0,05\,\mathbf{x}}$$

$$\ln\frac{\mathbf{L}}{1200} = \frac{-1}{0,05} \times \ln\frac{0,17 - 0,05\mathbf{x}}{0,17 - 0,05 \times 0,6} = -20 \times \ln\frac{0,17 - 0,05\mathbf{x}}{0,14}$$

$$\frac{\mathbf{L}}{1200} = \left(\frac{0,17 - 0,05\mathbf{x}}{0,14}\right)^{-20}$$

$$\mathbf{L} = 1200 \times \left(\frac{0,17 - 0,05\mathbf{x}}{0,14}\right)^{-20} \qquad \text{(eq 3)}$$

Para $x_{final} = 0,2 \rightarrow L = 83,05$ moles

$$\textbf{Fracção destilada} = \frac{1200-83{,}05}{1200}\times 100 = 93{,}08\,\%$$

Alínea b) – Estalecer a equação que permite calcular a quantidade de calor fornecido durante a destilação.

Estado de referência: 25ºC, benzeno e heptano (l), P_T

$$\mathbf{Q_F = \Delta H_{vapor} + \frac{d\Delta H}{d\theta}}$$

$$\mathbf{Q_F} = \mathbf{V}(\mathbf{y_b}(\mathbf{Cp_b}(\mathbf{T}-25)+\mathbf{\Delta Hv_b})) + \mathbf{V}((1-\mathbf{y_b})(\mathbf{Cp_h}(\mathbf{T}-25)+\mathbf{\Delta Hv_h})) + \frac{\mathbf{d\Delta H}}{\mathbf{d\theta}}$$

Sendo benzeno = b e heptano = h

Substituindo os valores do enunciado:

$\overline{\mathbf{Cp}}_{\text{liquido}}$ = 45 cal/mole ºC $\overline{\mathbf{Cp}}_{\text{benzeno}}$ = 21,7 cal/mole ºC $\overline{\mathbf{Cp}}_{\text{heptano}}$ = 37,1 cal/mole ºC

$\Delta Hv^{25ºC}_{benzeno}$ = 8100 cal/mole $\Delta Hv^{25ºC}_{heptano}$ = 8700 cal/mole

Substituindo:

$$\mathbf{V = -\frac{dL}{d\theta}}$$

$$\mathbf{\Delta H = L \times Cp \times (T - 25) = L \times 45 \times (T - 25)}$$

Vem:

$$\mathbf{Q_F} = -\frac{\mathbf{dL}}{\mathbf{d\theta}}(\mathbf{y}(21{,}7(\mathbf{T}-25)+8100)+(1-\mathbf{y})(37{,}1(\mathbf{T}-25)+8700)) + \frac{\mathbf{dL}45(\mathbf{T}-25)}{\mathbf{d\theta}}$$

Sendo $y = y_b$

Fazendo: $$\mathbf{F(y,T)} = \mathbf{y}(21{,}7(\mathbf{T}-25)+8100)+(1-\mathbf{y})(37{,}1(\mathbf{T}-25)+8700)$$

Vem: $$\mathbf{Q_F} = -\mathbf{F(y,T)}\times\frac{\mathbf{dL}}{\mathbf{d\theta}} + 45\mathbf{L}\frac{\mathbf{dT}}{\mathbf{d\theta}} + 45(\mathbf{T}-25)\frac{\mathbf{dL}}{\mathbf{d\theta}}$$

$$\mathbf{Q_F d\theta = -F(y,T)dL + 45 \times L \times dT + 45(T-25)dL}$$

Agora é necessário substituirmos as diversas variáveis em ordem a θ e a y

Do enunciado, T = 99 – 21,5 y → dT = -21,5 dy

$$\mathbf{\frac{dT}{d\theta} = \frac{dT}{dy} \times \frac{dy}{d\theta} = -21{,}5\frac{dy}{d\theta}}$$

$$\mathbf{Q_F d\theta = -F(y,T)dL - 45 \times 21{,}5 \times L \times dy + 45(T-25)dL} \qquad \text{(eq 4)}$$

Da Alínea a) sabemos a equação 3:

$$\mathbf{L} = 1200\left(\frac{0{,}17 - 0{,}05\mathbf{x}}{0{,}14}\right)^{-20} \qquad \text{(eq 3)}$$

$$\frac{\mathbf{dL}}{\mathbf{dx}} = 1200 \times (-20) \times (-0{,}05) \times \left(\frac{0{,}17 - 0{,}05\,\mathbf{x}}{0{,}14}\right)^{-21} = 1200 \times \left(\frac{0{,}17 - 0{,}05\,\mathbf{x}}{0{,}14}\right)^{-21}$$

$$\mathbf{\frac{dL}{dx} = \frac{dy}{dx} \times \frac{dL}{dy}}$$

De enunciado y = 0,95 x + 0,17 → $\frac{\mathbf{dy}}{\mathbf{dx}} = 0{,}95$

$$\frac{\mathbf{dL}}{\mathbf{dx}} = 0{,}95 \times \frac{\mathbf{dL}}{\mathbf{dy}}$$

$$\mathbf{dL} = \frac{1}{0{,}95} \times \frac{\mathbf{dL}}{\mathbf{dx}} \times \mathbf{dy}$$

$$\mathbf{dL} = \frac{1200}{0{,}95} \times \left(\frac{0{,}17 - 0{,}05\,\mathbf{x}}{0{,}14}\right)^{-21} \mathbf{dy} \qquad \text{(eq 5)}$$

De enunciado y = 0,95 x + 0,17 → $\mathbf{x} = \frac{\mathbf{y} - 0{,}17}{0{,}95}$ (eq 6)

Substituindo-se na equação (4) a T (do enunciado), o L (eq. 3), o dL (eq. 5) e o X (eq. 6) fica-se com uma equação em termos de θ e de y (duas variáveis) , já integrável que era o pretendido.