

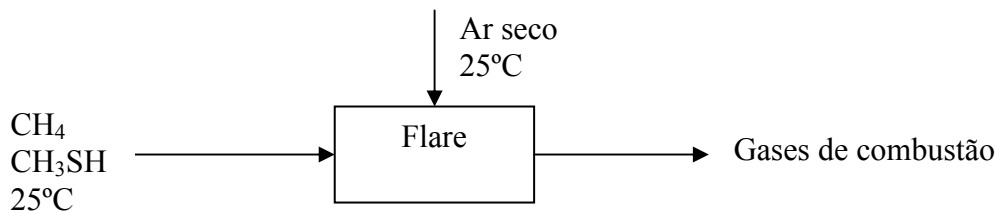
Caso 2.9

Na chaminé de uma refinaria ("flare") queima-se um efluente gasoso, constituído por CH_4 e CH_3SH , na presença de ar seco. A análise de Orsat dos gases de combustão revelou: CO_2 - 5,28%; CO - 1,43%; SO_2 - 4,78% ; O_2 - 4,774% e N_2 - 83,736%. As perdas caloríficas por radiação e convecção são estimadas em cerca de 78 kcal/mol de efluente gasoso incinerado.

Admitindo que o efluente gasoso e o ar são admitidos ao queimador a 25°C , calcular:

- a) A composição do efluente gasoso alimentado à flare.
- b) O excesso de ar utilizado. ($R \approx 22\%$)
- c) A temperatura real de chama. ($R \approx 1500^\circ\text{C}$).
- d) A temperatura teórica de chama, para a mesma razão Ar/ Efluente gasoso. ($R \approx 2100^\circ\text{C}$)

Este problema pode ser descrito pelo esquema seguinte:



Balanço mássico

Trata-se dum caso típico de balanço aos átomos. Considera-se como Base de cálculo 100 moles à saída em base seca.

Entrada						Saída						
C	H	O	N	S	Mole	Comp	mole	S	N	O	H	C
1,93	7,72				1,93	CH_4						
4,78	19,12			4,78	4,78	CH_3SH						
						CO_2	5,28			10,56		5,28
						CO	1,43			1,43		1,43
						SO_2	4,78	4,78		9,56		
		44,515			22,259	O_2	4,774			9,548		
			167,472		83,736	N_2	83,736		167,472			
						H_2O	13,42			13,42	26,84	
6,71	26,84	44,515	167,472	4,78	112,705		113,42	4,78	167,472	44,515	26,85	6,71

O somatório dos átomos de S à saída permite calcular o mercaptano à entrada.

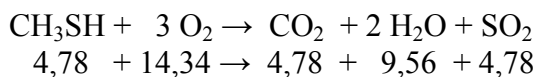
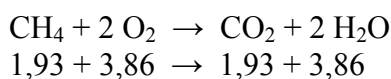
O somatório dos átomos de C à saída permite calcular o metano + mercaptano à entrada. Como se calculou antes o mercaptano, por diferença tira-se o metano.

A) Composição do efluente gasoso admitido à flare

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{1,93}{1,93 + 4,78} = 28,763\% \quad x_{\text{CH}_3\text{SH}} = \frac{4,78}{1,93 + 4,78} = 71,237\%$$

B) %E utilizada

É necessário escreverem-se as equações completas (não as equações reais):



$$\text{O}_2 \text{ est} = 3,86 + 14,34 = 18,20 \text{ mole}$$

$$\%E = \frac{E - \text{Est}}{\text{Est}} = \frac{22,259 - 18,20}{18,20} = 22,302\%$$

C) A temperatura real de chama

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

$$\Delta H_E = \Delta H_S + Q_R + P$$

$$\Delta H_{\text{c}}^{\circ}_{\text{CH}_4} = -212,798 \text{ kcal/mole} \quad (\text{Tabela da página II.50})$$

$$\Delta H_{\text{c}}^{\circ}_{\text{CO}} = -67,6361 \text{ kcal/mole} \quad (\text{Tabela da página II.50})$$

$$\Delta H_{\text{c}}^{\circ}_{\text{CH}_3\text{SH}} = -1545 \text{ kJ/mole} = -369,617 \text{ kcal/mole} \quad (\text{Tabela da página II.47})$$

$$Q_R^{\circ} = \sum n_{iR} \times \Delta H_{\text{CR}}^{\circ} - \sum n_{iP} \times \Delta H_{\text{CP}}^{\circ}$$

$$Q_R^{\circ} = 1,93 \times (-212,798) + 4,78 \times (-369,617) - 1,43 \times (-67,6361) = -2080,75 \text{ kcal}$$

$$P = 78 \text{ kcal/mole de gás incinerado} = 78 \times 10^3 \times (1,93 + 4,78) = 5,2338 \times 10^5 \text{ cal}$$

Substituindo-se:

$$0 = \Delta H_S + (-2080,75 \times 10^3) + 5,2338 \times 10^5$$

$$\text{Vem: } \Delta H_S = 1,55737 \times 10^6 \text{ cal}$$

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

$$\Delta H_S = (5,28 \times \bar{C}_p_{\text{CO}_2} + 1,43 \times \bar{C}_p_{\text{CO}} + 4,78 \times \bar{C}_p_{\text{SO}_2} + 4,774 \times \bar{C}_p_{\text{O}_2} + 83,736 \times \bar{C}_p_{\text{N}_2} + 13,42 \times \bar{C}_p_{\text{H}_2\text{O}}) \times \\ \times (T-25) + 13,42 \times 10519,5 = 1,55737 \times 10^6$$

Processo iterativo:

$$1^\circ \text{ iteração} \rightarrow T_1 = 1500^\circ\text{C}$$

\bar{C}_p de 25°C a 1500°C	$\text{CO}_2 \rightarrow 12,69 \text{ cal/mole K}$
(página II-28)	$\text{O}_2 \rightarrow 8,203 \text{ cal/mole K}$
(para o SO_2 – pág II.26)	$\text{N}_2 \rightarrow 7,786 \text{ cal/mole K}$
	$\text{CO} \rightarrow 7,866 \text{ cal/mole K}$
	$\text{SO}_2 \rightarrow 12,52 \text{ cal/mole K}$
	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 9,89 \text{ cal/mole K}$

Substituindo-se os C_p médios na equação de ΔH_S obtem-se $T_2 = 1497,2^\circ\text{C}$

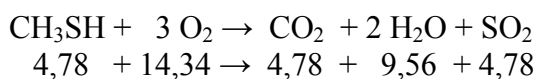
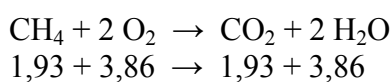
Assim podemos que a temperatura correcta está no intervalo [1497,2 - 1500]. Como o intervalo é pequeno não precisamos de fazer 2ª iteração.

$$\text{Resposta: } 1497,2^\circ\text{C} < \text{TRC} < 1500^\circ\text{C}$$

C) A temperatura teórica de chama

Agora pede-se a TTC o que significa sem perdas para o exterior e combustões completas.

Balanco mássico



Entram

CH₄ – 1,93 moles
CH₃SH – 4,78 moles
O₂ – 22,259 moles
N₂ – 83,736 moles

Saem

CO₂ - 1,93 + 4,78 = 6,71 moles
SO₂ - 4,78 moles
O₂ - 22,259 - 3,86 - 14,34 = 4,059 moles
N₂ - 83,736 moles
H₂O - 3,86 + 9,56 = 13,42 moles

Balanço entálpico

Estado de referência: mantêm-se (25°C, H₂O (l), outros(g), Pt)

$$\Delta H_E = \Delta H_S + Q^{\circ}_R$$

$$Q^{\circ}_R = 1,93 \times (-212,798) + 4,78 \times (-369,617) = -2177,469 \text{ kcal}$$

$$\Delta H_E = 0$$

$$\text{Vem: } \Delta H_S = 2,177469 \times 10^6 \text{ cal}$$

$$\Delta H_S = (6,71 \times \bar{C}_p_{\text{CO}_2} + 4,78 \times \bar{C}_p_{\text{SO}_2} + 4,059 \times \bar{C}_p_{\text{O}_2} + 83,736 \times \bar{C}_p_{\text{N}_2} + 13,42 \times \bar{C}_p_{\text{H}_2\text{O}}) \times (T - 25) + \\ + 13,42 \times 10519,5 = 2,177469 \times 10^6$$

Processo iterativo:

1º iteração → T₁ = 2100°C

\bar{C}_p de 25°C a 2100°C

(página II-28)
(para o SO₂ – pág II.26)

CO₂ → 13,17 cal/mole K
O₂ → 8,46 cal/mole K
N₂ → 8,028 cal/mole K
SO₂ → 12,995 cal/mole K
H₂O → 10,52 cal/mole K

Substituindo-se os Cp médios na equação de ΔH_S obtem-se T₂ = 2064,9 °C

2º iteração → T₁ = 2000°C

\bar{C}_p de 25°C a 2000°C

(página II-28)
(para o SO₂ – pág II.26)

CO₂ → 13,10 cal/mole K
O₂ → 8,423 cal/mole K
N₂ → 7,994 cal/mole K
SO₂ → 12,895 cal/mole K
H₂O → 10,43 cal/mole K

Substituindo-se os Cp médios na equação de ΔH_S obtem-se T₂ = 2075,4 °C

Assim a temperatura correcta está na intersecção dos intervalos [2064,9 - 2100] e [2000 – 2075,4] ou seja está no intervalo [2064,9 – 2075,4]. Temos um intervalo de 10,5°C o que é aceitável como resposta (incerteza < 0,5%).

Nota: se fizéssemos mais iterações teríamos que recorrer aos polinómios da página II-26 e obtinha-se $T = 2085,25$ °C. Dá um valor diferente porque os C_p obtidos a partir dos polinómios são ligeiramente diferentes dos C_p da Tabela da página II.28.