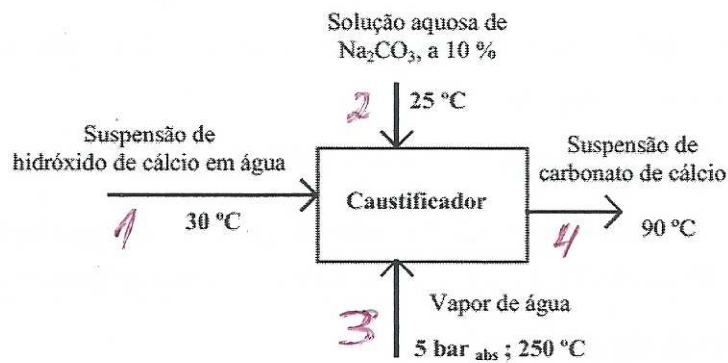


Caso 3.2

Na produção de soda cáustica pelo processo Dorr faz-se reagir o hidróxido de cálcio, alimentado ao caustificador sob a forma de uma suspensão em água contendo 40% de sólidos, com uma solução aquosa de carbonato de sódio a 10%. O hidróxido de cálcio é totalmente convertido, dado que o carbonato de sódio se encontra presente num ligeiro excesso (2%).



A mistura reaccional é aquecida no caustificador até 90 °C, por injeção directa de vapor de água a 5 bar (abs) psia e 250 °C, o que origina a precipitação total do carbonato de cálcio.

Na base de 1 kg de suspensão de hidróxido de cálcio alimentado ao caustificador, determinar a massa de vapor de água a injectar no caustificador. (R: \cong 0,62 kg)

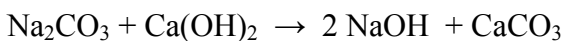
Dados:

* Desprezar a solubilidade do hidróxido de cálcio em água.

* Massas molares (g mol^{-1}):

$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Na_2CO_3	CaCO_3	NaOH
74	106	100	40

Balço de massa



$$\%E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2\%$$

	1	1	2	2	3	3	4	4
	kg	mole	kg	mole	kg	mole	kg	mole
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,400	5,405						
Na_2CO_3			0,584	5,513			0,011	0,108
NaOH							0,432	10,810
CaCO_3							0,541	5,405
H_2O	0,600	33,333	5,256	292,000	?	?	?	?
Total	1,000	38,738	5,840	297,513	?	?	?	?

Balanco Entálpico

Estado de Referência: 25°C, H₂O (l), outros (c), P_T

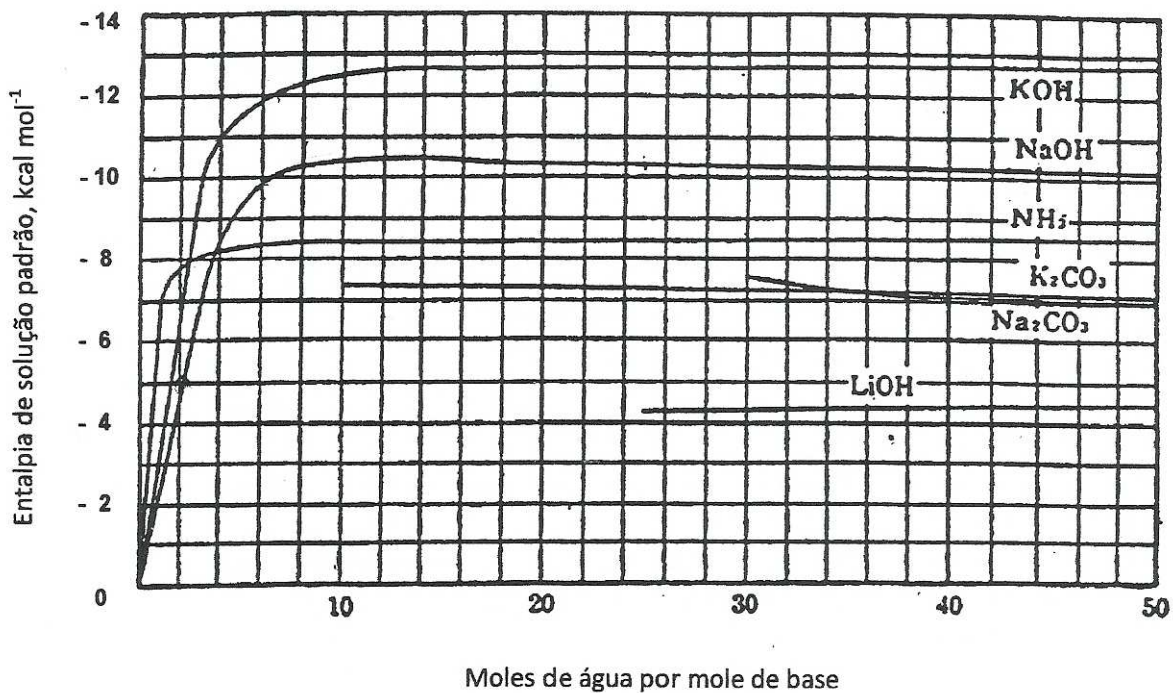
$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + Q_R^0$$

$$\bar{C}_p^{25,30^\circ\text{C}}_{\text{Ca(OH)}_2} = 21,4 \text{ cal/mole K} = 0,289 \text{ cal/g K}$$

$$\Delta H_1 = (400 \times 0,289 + 600 \times 1) \times (30 - 25) = 3578 \text{ cal}$$

Corrente (2):

$$R = \frac{\text{solvente}}{\text{soluto}} = \frac{292}{5,513} = 53$$



Consultando-se este gráfico (página II-57) obtem-se: $\Delta H^0_{S \text{ Na}_2\text{CO}_3} \approx -6,9 \text{ kcal/mole}$

$$\Delta H_2 = 5,513 \times (-6,9 \times 10^3) = -38039,7 \text{ cal}$$

Corrente (3)

$$h_3 (0,5 \text{ MPa}, 250^\circ\text{C}) = 2961,1 \text{ kJ/kg}$$

(Tabela da página II.63)

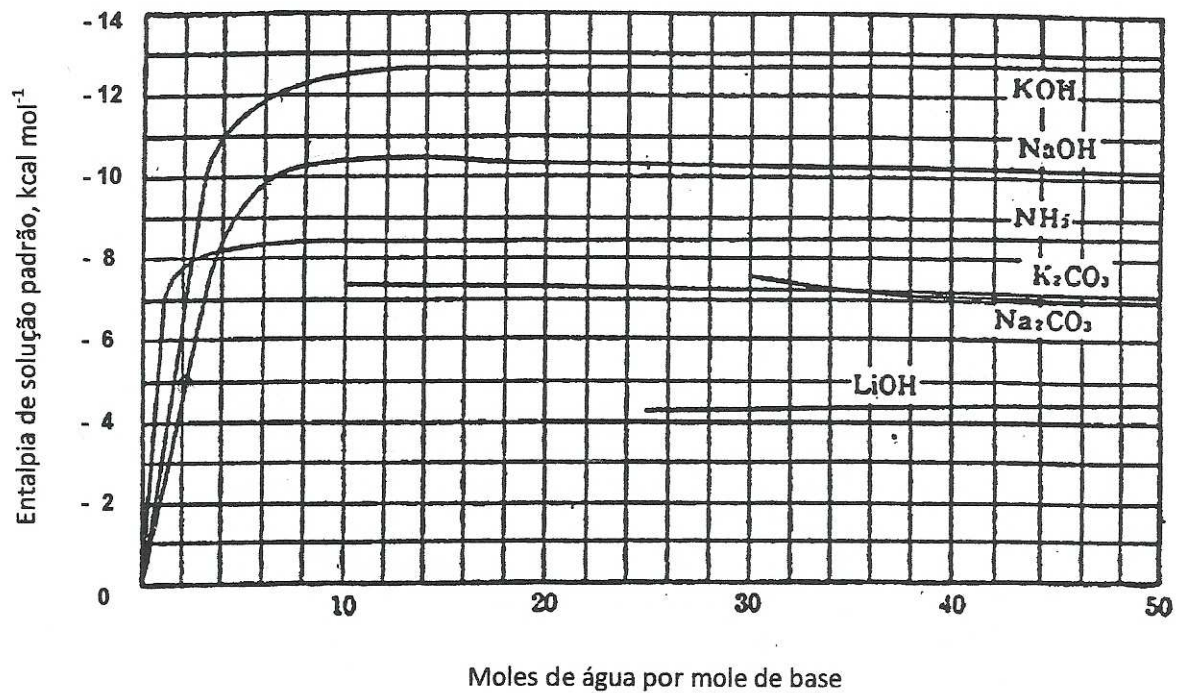
$$\Delta H_3 = M_{H_2O} \times \left(\frac{2961,1}{4,18} - 25 \right) = 683,4 \times M_{H_2O} \text{ cal}$$

Neste cálculo substraiu-se 25 ao h_3 devido à correção do Estado de referência (Tref das Tabelas termodinâmicas = 0°C).

Corrente (4):

Para o NaOH:
$$R > \frac{\text{solvente}}{\text{soluto}} > \frac{33,333 + 292}{10,81} \approx 30$$

Na corrente (4) não sabemos o valor de R (falta-nos conhecer a água que vem de (3)) mas sabemos que é superior a 30. Olhando para o gráfico abaixo (página II.57) vemos que estamos num patamar logo não é muito importante o valor de R



Vou considerar $\Delta H_{S,NaOH}^0 \approx -10,2 \text{ kcal/mole}$

Para o Cp:

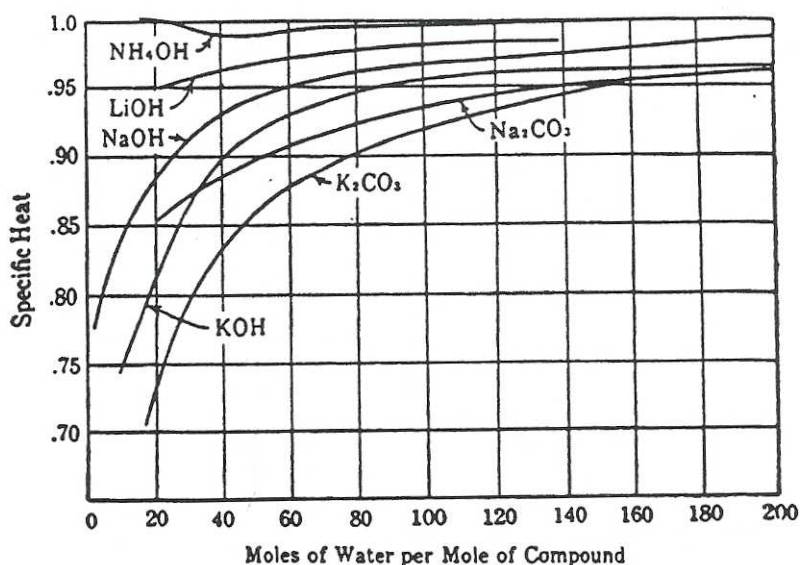


FIG. 68. Specific heats of aqueous solutions of bases at 20° C

$R > 30 \rightarrow C_{psol} \approx 0,92 \text{ cal/g K}$

Para o Na_2CO_3 :
$$R > \frac{\text{solvente}}{\text{soluto}} > \frac{33,333 + 292}{0,108} \approx 3012$$

Como R é muito grande podemos considerar diluição infinita: $\Delta H_{S_{\infty} \text{Na}_2\text{CO}_3}^0 \approx -5,6 \text{ kcal/mole}$

$$\bar{C}_p^{25,90^\circ\text{C}}_{\text{CaCO}_3} = 20,77 \text{ cal/mole K} = 0,208 \text{ cal/g K}$$

A corrente (4) é uma suspensão contendo um sólido (CaCO_3) e uma solução de NaOH e Na_2CO_3 em água:

$$\Delta H_4 = \Delta H_{\text{sólido}} + \Delta H_{\text{solução}}$$

$$\Delta H_4 = M_{\text{sólido}} \times \bar{C}_p_{\text{sólido}} \times (T - 25) + M_{\text{solução}} \times \bar{C}_p_{\text{solução}} \times (T - 25) + \sum ni \times \Delta H_{Si}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_4 = & 541 \times 0,208 \times (90 - 25) + (M_{\text{H}_2\text{O}} + 600 + 5256 + 11 + 432) \times 0,92 \times (90 - 25) + \\ & + 0,108 \times (-5600) + 10,81 \times (-10200) = 59,8 \times M_{\text{H}_2\text{O}} + 272987,32 \end{aligned}$$

Entalpia da reacção:

$$\Delta H_{f \text{Na}_2\text{CO}_3}^0 = -270,3 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta H_{f \text{Ca}_2(\text{OH})_2}^0 = -235,80 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta H_{f \text{NaOH}}^0 = -101,99 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta H_{f \text{Na}_2\text{CO}_3}^0 = -288,45 \text{ kcal/mole}$$

Nota: Valores de ΔH_f^0 tirados da Tabela da página II.44

$$\Delta H^{\circ}_R = 2 \times (101,99) + (-288,45) - (-270,3) - (-235,8) = 13,67 \text{ kcal/mole}$$

$$Q^{\circ}_R = 5,405 \times 13,67 \times 10^3 = 73886 \text{ cal}$$

Substituindo-se:

$$3578 - 38039,7 + 683,4 \times M_{H_2O} = 59,8 \times M_{H_2O} + 272987,32 + 73886$$

Vem: $M_{H_2O} = \mathbf{612 \text{ g}}$

Esta é a resposta ao problema. Não é pedido, mas agora podemos concluir o balanço mássico

	1	1	2	2	3	3	4	4
	kg	mole	kg	mole	kg	mole	kg	Mole
Ca(OH) ₂	0,400	5,405						
Na ₂ CO ₃			0,584	5,513			0,011	0,108
NaOH							0,432	10,810
CaCO ₃							0,541	5,405
H ₂ O	0,600	33,333	5,256	292,000	0,612	34,000	6,468	359,33
Total	1,000	38,738	5,840	297,513	0,612	34,000	7,452	375,653

Nota:

Na corrente (4) temos dois solutos assim põe-se a questão de, quando se consulta a tabela de Cpsolução (páginas II.29 e II.30), qual o soluto que se considera ?

Nestes casos deve-se considerar o soluto em maior concentração que é o soluto que origina um Cpsolução mais baixo.