

PQI3402 / OP-III

Equilíbrio termodinâmico em sistemas multifásicos

Marcelo Seckler

Texto de apoio: Seader&Henley Capítulo 2.

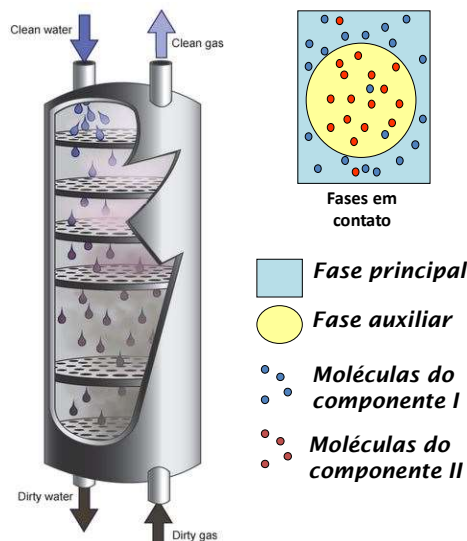
1

1

Sistemas multifásicos nas separações homogêneas

- Na maior parte das separações, o coração da operação consiste de duas fases em contato
- Transporte de componentes ocorre
 - entre fases
 - no sentido do equilíbrio termodinâmico (no equilíbrio o transporte cessa):
- Termodinâmica permite escolher condições que favorecem o transporte preferencial de certos componentes, promovendo a separação

Daí a importância do tema: "Equilíbrio em sistemas multifásicos"



2

2

Definição de fugacidade

- Definição: **fugacidade parcial** do componente i numa mistura:

$$\bar{f}_i^V \equiv C \exp\left(\frac{\mu_i}{RT}\right)$$

Notação

componente na mistura $\left[\bar{f}_i^V \right]$ Fase V
 $\left[f_i \right]$ Componente i

- Para sistemas ideais

SISTEMA	FLUIDO REAL	GÁS IDEAL	LÍQUIDO IDEAL
Subst. pura	f_i	P	P_i^S
Mistura	\bar{f}_i	$y_i P$	$x_i P_i^S$

- Fugacidade é uma pseudo-pressão

- Para expressar o afastamento da idealidade, foram definidos os **coeficientes de fugacidade**.

$$\phi_i \equiv \frac{f_i}{P}$$

$$\bar{\phi}_i \equiv \frac{\bar{f}_i}{y_i P}$$

3

3

Como reconhecer o equilíbrio em sistemas multifásicos

- Para um sistema fechado
 - com π fases (V,L,...) e
 - n componentes ($i=1..n$),
 - com troca livre de energia e de massa entre as fases para os n componentes
- A condição de equilíbrio estável impõe:

$$\begin{aligned} T^V &= T^L = \dots = T^{(\pi)} \\ P^V &= P^L = \dots = P^{(\pi)} \\ \mu_i^V &= \mu_i^L = \dots = \mu_i^{(\pi)} \quad i=1..n \end{aligned}$$

→

$$\begin{aligned} T^V &= T^L = \dots = T^{(\pi)} \\ P^V &= P^L = \dots = P^{(\pi)} \\ \bar{f}_i^V &= \bar{f}_i^L = \dots = \bar{f}_i^{(\pi)} \end{aligned}$$

4

4

Definição de atividade

- Para líquidos, usa-se o conceito de atividade a :

$$a_i \equiv \frac{\bar{f}_i}{f_i^0}$$

- f_i^0 é a fugacidade no estado de referência. Se escolhermos a fugacidade do componente puro na pressão e fase da mistura:

$$a_i \equiv \frac{\bar{f}_i}{f_i}$$

Notação

a_i } Componente i
Componente **na mistura**.
(não se usa a barra)

- Atividade é uma pseudo-fração molar
- Para expressar o afastamento da idealidade, define-se o coeficiente de atividade γ

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$$

5

Significado físico do coeficiente de atividade

- Para sistemas ideais:

- Líquido: $a_i^L = x_i$ $\gamma_i^L = 1$

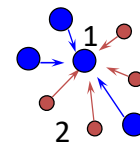
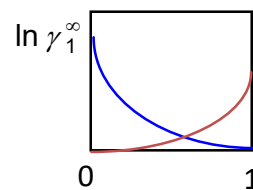
- Vapor: $a_i^V = y_i$ $\gamma_i^V = 1$

y_i e x_i são frações molares

- Para soluções reais, γ representa o desvio da idealidade

$\gamma_i^L > 1$ *Desvio positivo*
Espécie i tende a escapar da mistura
(pequena afinidade)

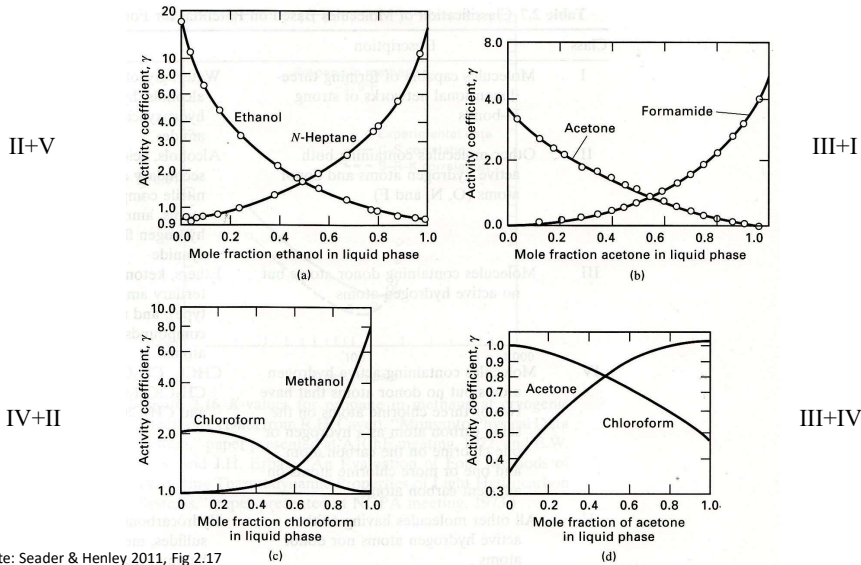
$\gamma_i^L < 1$ *Desvio negativo*
Espécie i sente-se confortável na mistura
(grande afinidade)



Certas classes de compostos em misturas apresentam desvios típicos (positivo ou negativo). Veja tabelas 2.7 e 2.8, p.54 e 55 Seader & Henley

6

Exemplos de coeficientes de atividade



7

Fugacidade e atividade de fluidos ideais

Número de compon.	FLUIDO REAL	GÁS IDEAL	LÍQUIDO IDEAL
1	f_i	P	P_i^s
2 ou +	\bar{f}_i	$y_i P$	$x_i P_i^s$
1	$\phi_i \equiv \frac{f_i}{P}$	1	$\frac{P_i^s}{P}$
2 ou +	$\bar{\phi}_i \equiv \frac{\bar{f}_i}{y_i P}$	1	$\frac{P_i^s}{P}$
2 ou +	a_i	y_i	x_i
2 ou +	$\gamma_i \equiv a_i / y_i$	1	1

◦ P_i^s é a pressão de vapor do composto i puro. É uma propriedade física facilmente disponível, p.ex. correl. Antoine:

$$\log P_i^s = A + \frac{B}{T + C}$$

◦ A, B e C det. experimentalmente para cada substância pura.

Em resumo

◦ \bar{f}_i ou $a_i \rightarrow \mu_i \rightarrow$ equilíbrio em sistema multifásico.

◦ Sistemas ideais \rightarrow propriedade de substância pura

◦ Sistemas reais \rightarrow modelo termodinâmico

8

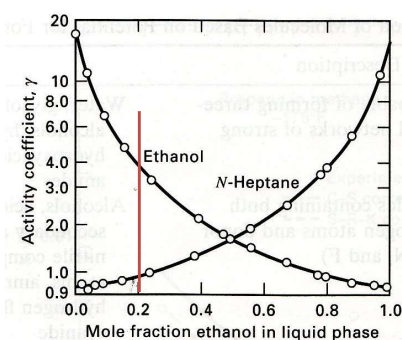
8

Exercício fugacidade e atividade

• Pede-se responder indicando as hipóteses usadas:

1. qual a fugacidade do oxigênio no ar atmosférico?
 2. quais as fugacidades do 1-butanol e do 2-butanol numa mistura 50% molar a 20 °C e pressão atmosférica? E quais as atividades?
- São dadas as pressões de vapor do 1 e 2 butanol, respectivamente, 0,8 e 1,67 kPa.

3. Seja uma mistura 20% molar etanol em n-heptano. Como você descreveria o desvio da idealidade de cada componente? Qual a atividade do etanol? E a do n-heptano?



9

Relação entre ϕ e γ

- Alguns modelos termodinâmicos fornecem o coeficiente de fugacidade ϕ , outros o coeficiente de atividade γ , logo desejamos converter expressões em ϕ para expressões em γ
- Usando as definições de ϕ e γ :

$$\bar{\phi}_i \equiv \frac{\bar{f}_i}{x_i P} = \frac{a_i f_i}{x_i P} = \frac{\gamma_i f_i}{P} = \gamma_i \phi_i$$

Componente na mistura
Componente puro

10

10

Como determinar as composições de 2 fases em equilíbrio

- Seja um sistema com fases V e L em equilíbrio.
- Definimos K_i como “valor K” ou coeficiente de distribuição

- As definições de coeficiente de fugacidade são

$$\bar{\varphi}_{iL} \equiv \bar{f}_{iL}/x_i P$$

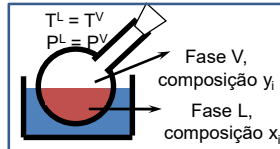
$$\bar{\varphi}_{iV} \equiv \bar{f}_{iV}/y_i P$$

- Dividindo a 1ª expressão pela 2ª:

$$\frac{\bar{\varphi}_{iL}}{\bar{\varphi}_{iV}} = \frac{\bar{f}_{iL} y_i P}{\bar{f}_{iV} x_i P}$$

- Mas no equilíbrio as fugacidades são iguais, logo

$$\frac{\bar{\varphi}_{iL}}{\bar{\varphi}_{iV}} = \frac{\bar{f}_{iL} y_i P}{\bar{f}_{iV} x_i P}$$



$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} = \frac{\bar{\varphi}_{iL}}{\bar{\varphi}_{iV}}$$

- Modelos termodinâmicos nos fornecem os coeficientes de fugacidade \rightarrow obtemos K_i
- Definimos a seletividade relativa α

$$\alpha_{ij} \equiv \frac{K_i}{K_j}$$

- para sistemas G-L, α é chamada “volatilidade relativa”.

11

11

Formas ϕ , γ e mista do coeficiente de distribuição K

- Forma de fugacidade:

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} = \frac{\bar{\phi}_i^L}{\bar{\phi}_i^V}$$

- Notar que y_i (numerador) corresponde a V (denominador), e x_i corresponde a L

Alguns modelos termodinâmicos fornecem coeficientes de fugacidade, outros dão coeficientes de atividade.

- Forma mista:

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L \phi_i^L}{\bar{\phi}_i^V}$$

Úteis para sistemas líquido-vapor

- Forma de atividade para dois líquidos:

$$K_i \equiv \frac{x_i^{L2}}{x_i^{L1}} = \frac{\gamma_i^{L1}}{\gamma_i^{L2}}$$

Para sistemas líquido-líquido

12

12

Aproximações para o valor-K em sistemas líquido-vapor

Vapor	Líquido	Nome	Equação
Real	Real	Expressões rigorosas baseadas em fugacidade, atividade e mista	$K_i = \frac{\bar{\phi}_i^L}{\bar{\phi}_i^V} = \frac{\gamma_i^L \phi_i^L}{\bar{\phi}_i^V}$
Ideal	Ideal	Lei de Raoult	$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P}$
Ideal	Real	Lei de Raoult modificada	$K_i = \frac{\gamma_{iL} P_i^{sat}}{P}$
Ideal	Real	Lei de Henry (gás supercrítico)	$K_i = H_i/P$

13

13

Exemplo de cálculo de K

- Seja um sistema com as seguintes características
 - Líquido-vapor
 - Dois componentes A e B, ambos com comportamento ideal em ambas as fases
 - Deseja-se saber as composições de A e B na fase vapor, sabendo-se a composição na fase líquida.

14

14

Exemplo de cálculo de K

- Seja um sistema com as seguintes características
 - Líquido-vapor
 - Dois componentes A e B, ambos com comportamento ideal em ambas as fases
 - Deseja-se saber as composições de A e B na fase vapor, sabendo-se a composição na fase líquida.

$$x_A \quad x_B$$

$$y_A \quad y_B = ?$$

$$\frac{y_A}{x_A} = K_A \quad \frac{y_B}{x_B} = K_B$$

$$K_A = \frac{p_A^L}{p_A^V} = \frac{p_A^L/P}{1}$$

$$K_B = \frac{p_B^L/P}{1}$$

15

15

Exercício K

1. Qual o coeficiente de distribuição para o oxigênio puro em contato com água a 25°C e 1 atm? E o coeficiente para a água?
2. Qual a seletividade relativa α para o par $O_2 - H_2O$? Lembrando que

$$\alpha_{ij} \equiv \frac{K_i}{K_j}$$

i, j tais que $\alpha_{ij} > 1$

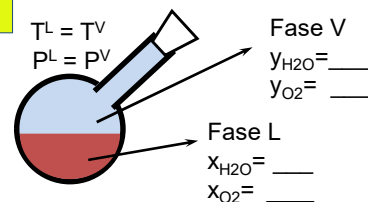
3. Qual a fração molar de oxigênio dissolvido na água?

Descrever as hipóteses.

Sabe-se que:

A constante de Henry é 4.38×10^4 atm * mol/mol

A pressão de vapor da água a 25°C é 0,032 atm



16

16

Exemplo volatilidade relativa

- Deseja-se separar isopentano de n-pentano por flash ou destilação.
 - Calcule a volatilidade relativa considerando L e V ideais, sendo dada a pressão de vapor do componente puro pela equação de Antoine modificada, com T em K e P^s em kPa
- Um dos estágios está a 352 K e contém 10 mol% de isopentano na fase líquida. Qual a composição da fase vapor?
- A separação calculada é maior ou menor que no caso real mostrado abaixo?

$$\ln P_{sat} = k_1 + \frac{k_2}{k_3 + T}$$

constante	isopentano	N-pentano
k_1	13.6106	13.9778
k_2	-2345.09	-2554.60
k_3	-40.2128	-36.2529

T (K)	α
325	1.26
339	1.23
352	1.21
366	1.18
380	1.16
394	1.14

17

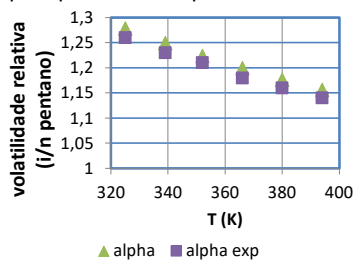
17

Solução

- Cálculo da volatilidade relativa para sistema ideal

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{\frac{P_{sat,i}}{P}}{\frac{P_{sat,j}}{P}} = \frac{P_{sat,i}}{P_{sat,j}}$$

- Como $\alpha > 1$, i é o componente com maior pressão de vapor, no caso o isopentano. Usando as correlações para pressão de vapor dadas:



- Pela correlação, a 352 K $\alpha = 1,224$

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{\frac{y_i}{x_i}}{\frac{y_j}{x_j}}$$

- Aplicando a eq. acima para $x_i = 0.1$:

$$1.22 = \frac{\frac{y_i}{0.1}}{\frac{y_j}{0.9}} \quad y_i = 0.120$$

- O vapor é ligeiramente mais rico em isopentano que o líquido. Por isso, usam-se muitos estágios (> 100 !).
- Se considerarmos o valor experimental de 1.21 α : $y_i = 0.119$
- Logo o comportamento ideal é próximo da realidade, mas é perigosamente distante para muitos estágios

18

18

Modelos termodinâmicos para fugacidade: equações de estado

- van der Waals para substâncias misturas

$$P = \frac{RT}{V - b_m} - \frac{a_m}{V^2}$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n x_i b_i$$

$$a_m = \left[\sum_{i=1}^n x_i (a_i)^{1/2} \right]^2$$

Onde m se refere à mistura e a_i , b_i são os parâmetros da equação para o componente i puro.

- Outros modelos de equação de estado

- Redlich Kwong
- Peng-Robinson,
- etc.
- Fator de compressibilidade

$$\frac{PV}{RT} = Z$$

Ver Seader & Henley, Tabela 2.5, p.55

19

19

Modelos termodinâmicos para fugacidade

- O coeficiente de fugacidade é obtido a partir de equações de estado por

$$RT \ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP$$

\bar{V}_i é obtido por uma equação de estado explícita em V

- Caso a equação de estado seja explícita em P

$$\begin{aligned} RT \ln \hat{\phi}_i &= \\ &= - \int_{\infty}^V \left(\left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, V, \{i\}} - \frac{RT}{V} \right) dV - \\ &\quad - RT \ln Z \end{aligned}$$

- Equação de estado do fator de compressibilidade:

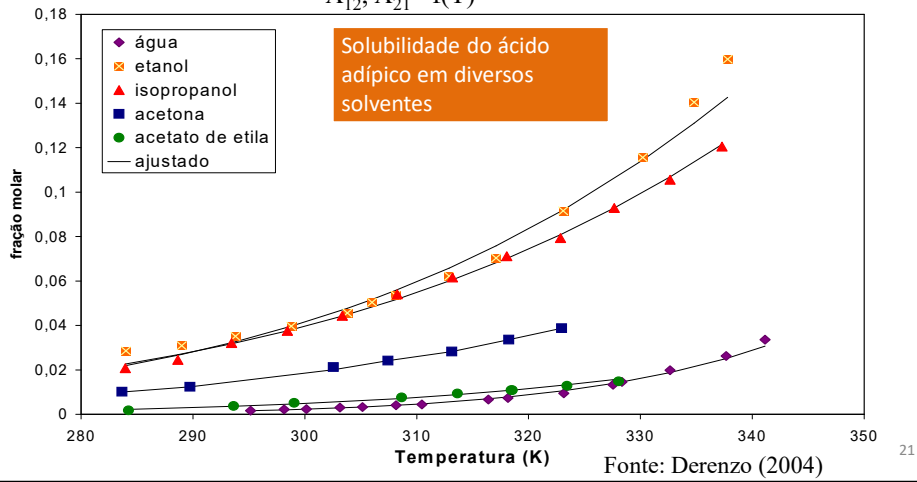
$$\bar{\phi}_i^V \propto \exp \left[(Z - 1) \frac{B_i}{B} - \dots \right]$$

20

20

Modelos termodinâmicos para atividade - Wilson

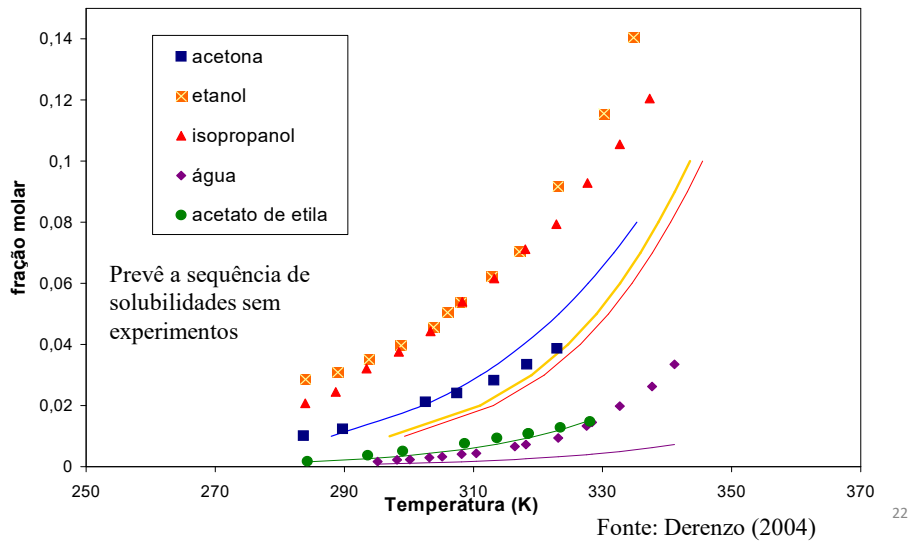
Equação de Wilson: $\ln(\gamma_1) = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right]$
 $\Lambda_{12}, \Lambda_{21} = f(T)$



21

Modelos termodinâmicos para atividade - UNIFAC

Método UNIFAC



22

Modelos termodinâmicos para atividade - Pitzer

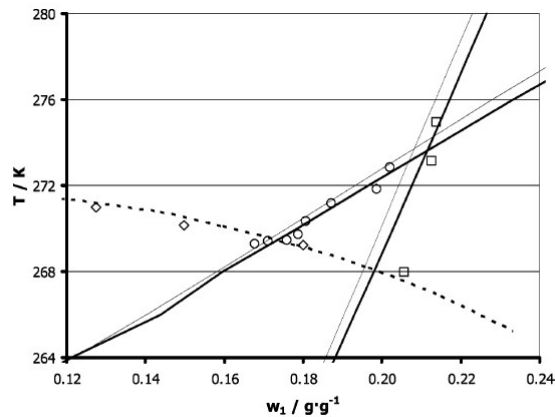


Figure 4. Solubility lines of the system around the eutectic and the peritectic points; the bold lines represent the solubility lines of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ and $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ derived from the model

$\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ System at Eutectic Conditions and Thermodynamic Solubility Products of $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ and $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$
V Pillay, RS Gaertner, C Himawan, MM Seckler, AE Lewis and GJ Witkamp. *J. Chem. Eng. Data* 2005, 50, 551-555

23

23

Exemplo – uso de modelo termodinâmico para extrapolar dados experimentais

- Deseja-se determinar os coeficientes de atividade em misturas etanol/n-hexano a 1 atm e 58°C em várias composições.
- São conhecidas pressões de vapor dos compostos puros a 58°C $P_{\text{S}_E}=0.426$, $P_{\text{S}_H}=0.700$ atm
- Sabe-se ainda que esta mistura forma um azeótropo a 1 atm e 58°C com composição $x_E=y_E=0.332$ ($x_H=y_H=0.668$)
- Solução
 - Para saber se mistura líquida é solução ideal, consultamos tabelas 2.7 e 2.8, p.54 e 55 Seader & Henley:
 - Etanol é classe II
 - n-hexano é classe V
 - II + V forma desvio positivo ($\gamma_{iL}>1$)
 - Líquido é real
 - Gás é ideal? $P < 5$ atm → sim

24

Exemplo

- Logo, usamos expressão para K com líquido real e gás ideal:

$$K_i = \frac{\gamma_i \cdot P_i^S}{P}$$

$$K_E = \frac{\gamma_E \cdot P_E^S}{P} = \frac{\gamma_E \cdot 0.426}{1}$$

$$K_H = \frac{\gamma_H \cdot P_H^S}{P} = \frac{\gamma_H \cdot 0.700}{1}$$

- No azeótropo $K_E = 1$ $K_H = 1$ logo

$$\gamma_E = 1/0.426 = 2.35$$

$$\gamma_H = 1/0.7 = 1.43$$

- Substituímos os valores conhecidos de γ_E e γ_L num modelo termodinâmico adequado, p.ex. Wilson, que tem 2 parâmetros:

$$\ln \gamma_E = f(\Lambda_{HE}, \Lambda_{EH}, x_E, x_H)$$

$$\ln \gamma_H = f(\Lambda_{HE}, \Lambda_{EH}, x_E, x_H)$$

- Os parâmetros do modelo resultam:

$$\Lambda_{EH} = 0.041$$

$$\Lambda_{HE} = 0.281$$

25

25

- O modelo nos fornece os coeficientes de atividade em função da composição
 - A Figura ao lado mostra que o modelo de Wilson representa bem os dados experimentais.
- Com o modelo, pode-se calcular α para qualquer composição
 - Tomemos por exemplo uma fase líquida com 10% em etanol:

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_E}{K_H} = \frac{\gamma_E \cdot P_{SE}}{\gamma_H \cdot P_{SH}}$$

$$\alpha_{i,j} = \frac{6,8 \cdot 0,426}{1,1 \cdot 0,700} = 3,8$$

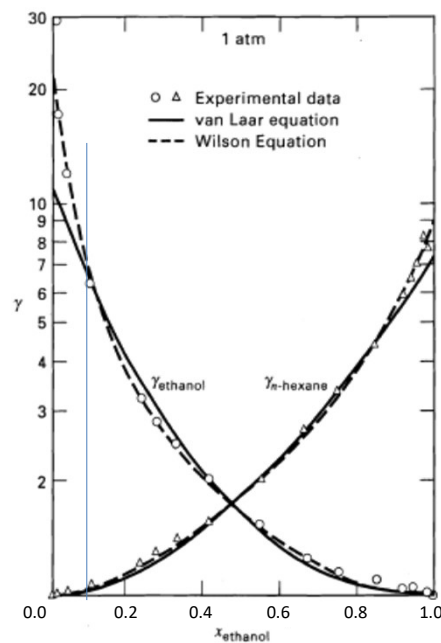


Figure 2.16 Liquid-phase activity coefficients for ethanol/
n-hexane system.

26

Resumo

- Processos de separação envolvem o contato entre duas fases. Se o tempo de contato for longo, o sistema bifásico encontra-se em equilíbrio, logo as composições das fases respeitam o coeficiente de distribuição $K_i \equiv y_i/x_i$, sendo

$$K_i = \frac{\bar{\phi}_i^L}{\bar{\phi}_i^V} = \frac{\gamma_i^L \phi_i^L}{\bar{\phi}_i^V} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^V}$$

onde os coeficientes de fugacidade ϕ_i e de atividade γ_i são obtidos de modelos termodinâmicos e em cada fase

- *Equações de estado fornecem coeficientes de fugacidade*
- *Modelos para coeficiente de atividade*
- Para gás ideal e solução ideal, os modelos termodinâmicos dependem apenas de propriedades físicas dos componentes puros, que são em geral conhecidas.

27