

Métodos e Modelos Termodinâmicos

Prof. Galo A.C. Le Roux

Outline

- Introdução
- Métodos Termodinâmicos
- Modelos Termodinâmicos
- Recomendações de Seleção
- Prática

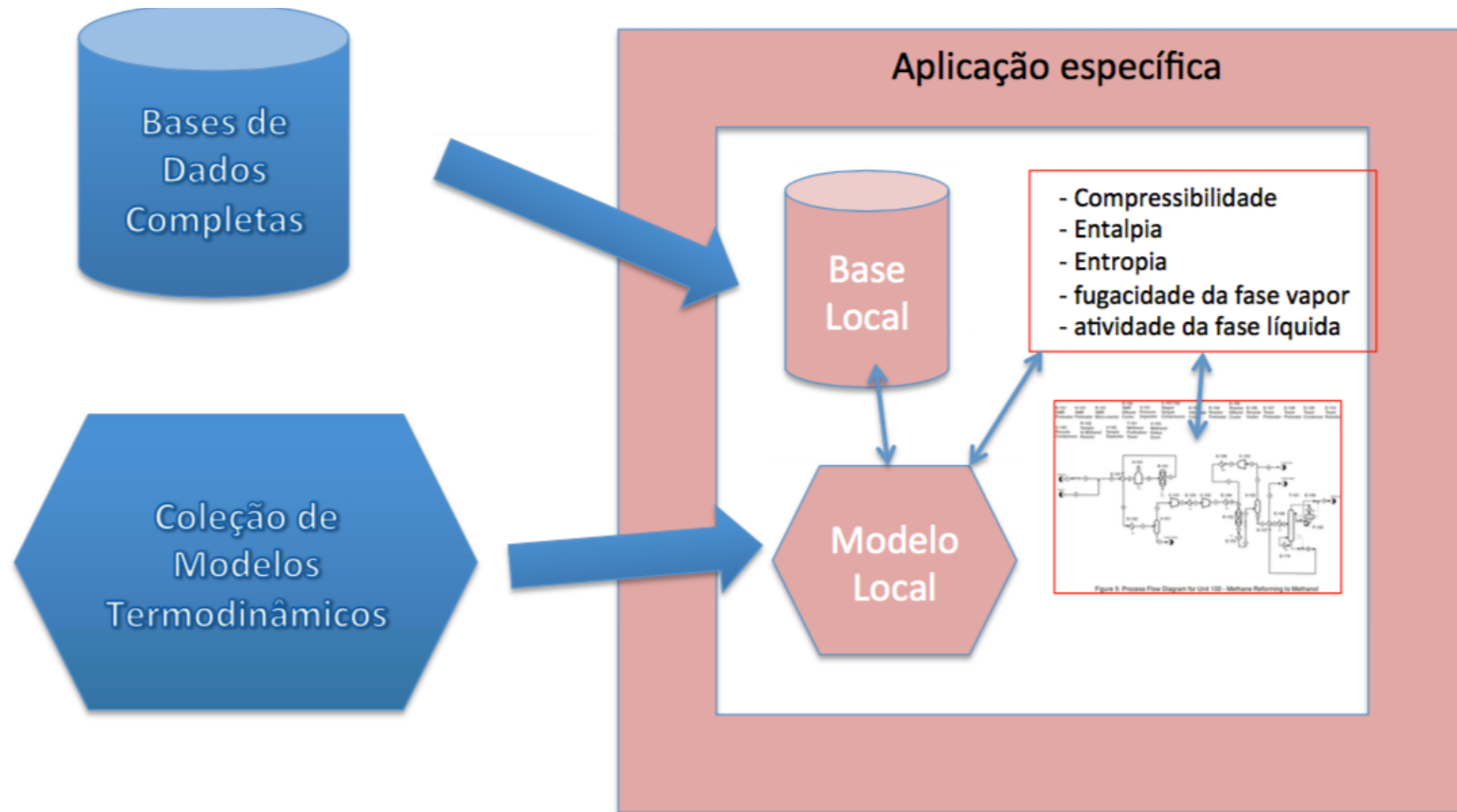
Introdução

Os métodos/modelos definem um conjunto de equações que serão usados para avaliar:

- compressibilidade
- entalpia
- entropia
- fugacidade da fase vapor
- atividade da fase líquida
- ...

A escolha adequada deles é fundamental

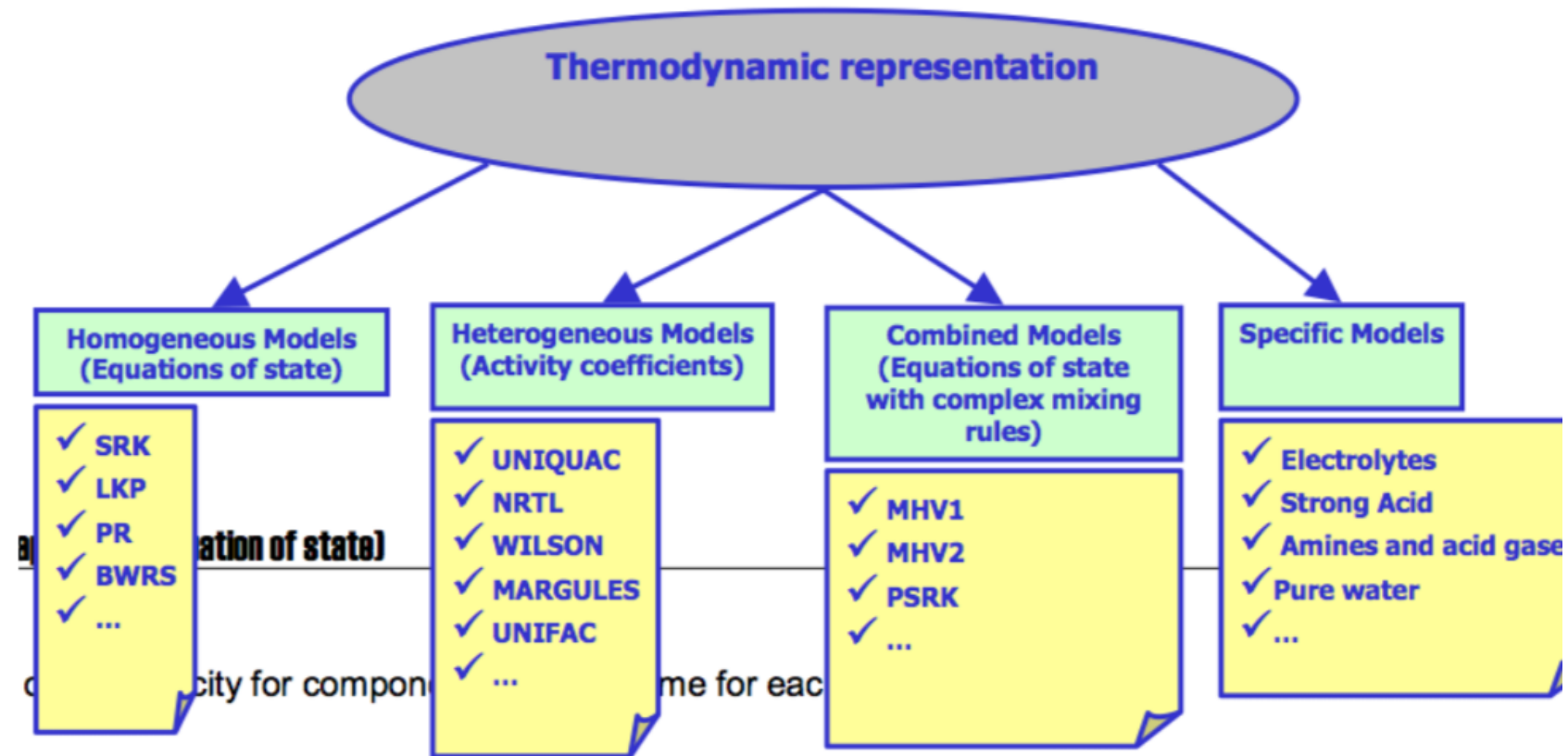
Arquitetura Fundamental



Métodos

- São designações genéricas. Por exemplo “equações de estado” incluem VDW, PR. SRK, PRSV, etc ... no rótulo “equações de estado”.
- “Coeficientes de atividade de líquido” por exemplo

Tipos de Modelos



Modelos Homogêneos – Equações de Estado

Fugacidades: $f_i = z_i \phi_i(T, P, z)P$

Constantes de equilíbrio: $K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L(T, P, x)}{\phi_i^V(T, P, y)}$

Entalpia: $H(T, P, z) = \sum_{i=1}^N z_i h_i^*(T, P=0) + \int_0^P \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{T, z} dP$

Modelos Homogêneos – Equações de Estado

- Equações de estado são restritas a fluidos normais, gases raros, nitrogênio, oxigênio, monóxido de carbono, hidrocarbonetos e derivados. O dióxido de carbono, o hidrogênio e algumas substâncias levemente polares podem ser incluídas também.

Modelos Heterogêneos- Abordagem $\gamma - \Phi$

FASE VAPOR

Fugacidades: $f_i^V = y_i \phi_i^V(T, P, y)P$

Entalpia: $H^V(T, P, y) = \sum_{i=1}^N y_i h_i^*(T, P=0) + \int_0^P \left(\frac{\partial h^V}{\partial P} \right)_{T, y} dP$

so: $H^V(T, P, y) = \sum_{i=1}^N y_i h_i^*(T, P=0) + (H - H^*)_{T, P}$

FASE LÍQUIDA

Fugacidades: $f_i^L = x_i \gamma_i(T, P, x) f_i^{0L}(T, P)$

Entalpia $H^L(T, P, x) = \sum_{i=1}^N x_i h_i^{0L}(T, P) + h^E(T, P, x)$

$$h_i^{0L}(T, P) = h_i^*(T, P=0) - RT^2 \left(\frac{\partial \ln f_i^{0L}(T, P)}{\partial T} \right)_P$$

$$h^E = -RT^2 \sum_{i=1}^N x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}$$

Modelos Heterogêneos- Abordagem $\gamma - \Phi$

CONSTANTE DE EQUILÍBRIO:

$$K_i = \frac{\gamma_i(T, P, x) f_i^{0L}(T, P)}{\phi_i^V(T, P, y)}$$

- Válidos para misturas de componentes com interações químicas e/ou associação polar em uma faixa de 0 a 200 °C e até 15 bar

Modelos de Coeficientes de Atividade - Preditivos

- UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r.$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + L_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j L_j,$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^n x_j q_j}, \quad \phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^n x_j r_j}, \quad L_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1), \quad z = 10,$$

$$r_i = \sum_{k=1}^n \nu_k R_k, \quad q_i = \sum_{k=1}^n \nu_k Q_k.$$

Modelos de Coeficientes de Atividade - Preditivos

- Iteração entre os grupos

$$\ln \gamma_i^r = \sum_k^n \nu_k^{(i)} \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right]; \dots$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right].$$

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n},$$

$$\Psi_{mn} = \exp \left[-\frac{U_{mn} - U_{nm}}{RT} \right], \quad X_m = \frac{\sum_j \nu_m^j x_j}{\sum_j \sum_n \nu_n^j x_j},$$

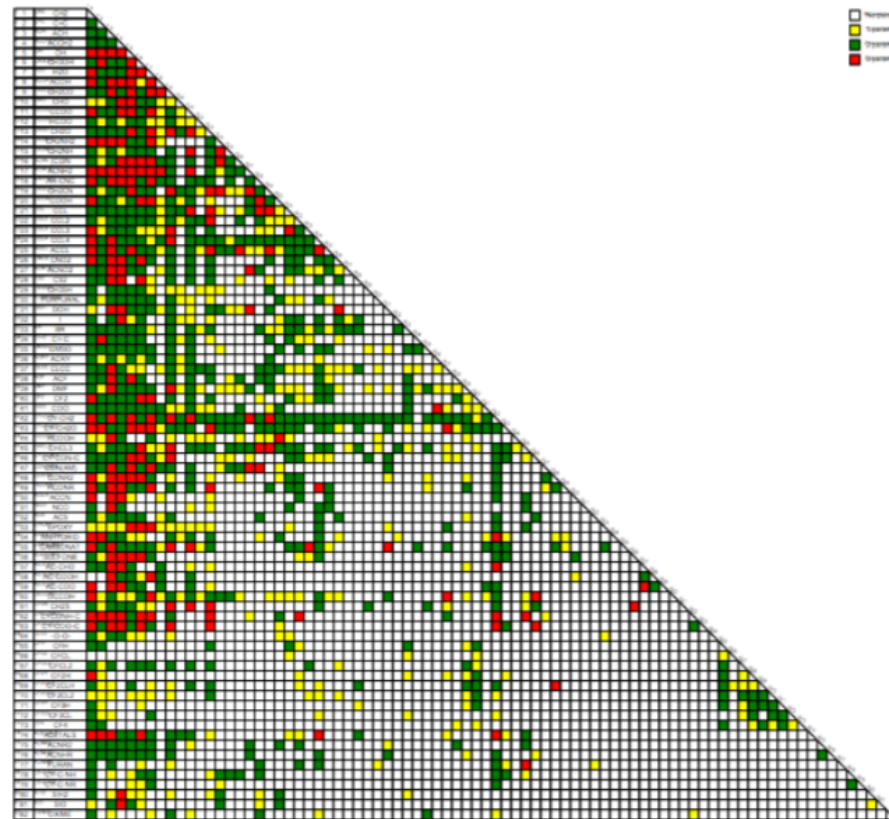
$$\Psi_{mn} = \exp \frac{-a_{mn}}{T}$$

Modelos de Coeficientes de Atividade - Preditivos

- UNIFAC original
- UNIFAC Dortmund

Modelos de Coeficientes de Atividade - Preditivos

UNIFAC modified Dortmund: Available parameters



Modelos de Coeficientes de Atividade - Preditivos

- Unifac modificado em Lyngby (UNIFAC Larsen)
- UNIFAC PRSK
- UNIFAC VTPR
- UNIFAC FV

Modelos Combinados – Equações de Estado com regras de mistura complexas

FASE LÍQUIDA OU VAPOR:

$$f_i(T, P, z) = z_i \phi_i(T, P, z) P$$

$$H(T, P, z) = \sum_i z_i H_i^*(T, P_o) + (H - H^*)_{T,P}$$

Equações cúbicas, por exemplo:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + ubv + wb^2}$$

	u	w
Van der Waals	0	0
Soave – Redlich – Kwong	1	0
Peng – Robinson	2	-1

Modelos de Coeficientes de Atividade - Preditivos

- NRTL – SAC (segment activity coefficient)
- NRTL-PR (preditivo)

Modelos Combinados – Equações de Estado com regras de mistura complexas

Parâmetro b:
$$b = \sum_{i=1}^{Nc} x_i b_i$$

Parâmetro a:
$$G^{ex} = RT \left(\ln \Phi - \sum x_i \ln \Phi_i \right)$$

$$P \rightarrow 0$$

$$G_0^{ex} \rightarrow \text{mod } G_\gamma^e$$

Estado de referência (Michelsen)

MHV1, PSRK, NRTLPR

$$\alpha = \sum x_i \alpha_i + \frac{1}{q_i} \left[\frac{G_\gamma^e(T, P=0, x_i)}{RT} + \sum x_i \ln \frac{b}{b_i} \right]$$

MHV2

$$q_1 (\alpha - \sum x_i \alpha_i) + q_2 (\alpha^2 - \sum x_i \alpha_i^2) = \frac{G_\gamma^e(T, P=0, x_i)}{RT} + \sum x_i \ln \frac{b}{b_i}$$

$$\alpha = \frac{a}{bRT} \quad \text{and} \quad \alpha_i = \frac{a_i}{b_i RT}$$

Modelos Combinados – Equações de Estado com regras de mistura complexas

Parâmetro b:
$$b = \sum_{i=1}^{Nc} x_i b_i$$

Parâmetro a:
$$G^{ex} = RT \left(\ln \Phi - \sum x_i \ln \Phi_i \right)$$

$P \rightarrow 0$

$G_0^{ex} \rightarrow \text{mod } G_\gamma^e$

Estado de referência (Michelsen)

MHV1, PSRK, NRTLPR

$$\alpha = \sum x_i \alpha_i + \frac{1}{q_i} \left[\frac{G_\gamma^e(T, P=0, x_i)}{RT} + \sum x_i \ln \frac{b}{b_i} \right]$$

MHV2

$$q_1 (\alpha - \sum x_i \alpha_i) + q_2 (\alpha^2 - \sum x_i \alpha_i^2) = \frac{G_\gamma^e(T, P=0, x_i)}{RT} + \sum x_i \ln \frac{b}{b_i}$$

$$\alpha = \frac{a}{bRT} \quad \text{and} \quad \alpha_i = \frac{a_i}{b_i RT}$$

Modelos Combinados – Equações de Estado com regras de mistura complexas

- Uma equação de estado cúbica que possa usar qualquer modelo de entalpia de excesso pode ser combinada com um modelo preditivo (como o UNIFAC, por exemplo). Ela passa a ser totalmente preditiva e não é mais limitada pela natureza dos componentes nem faixas de pressão e temperatura.

Modelos Específicos

- Alguns fluidos apresentam desvios importantes da idealidade. Modelos específicos foram desenvolvidos especificamente para esses fluidos, que podem ser como homogêneos (equações de estado específicas para a água por exemplo) ou heterogêneos (modelos eletrolíticos)

Modelos Específicos

- Formaldeídos-Metanol-água (dimerização em fase vapor)
- Engels (soluções com ácidos fortes)
- Para HF
- Eletrólitos
- Água ácida
- Aminas e gases ácidos

Modelos Específicos de algumas propriedades

- Volume molar e densidade de líquido
- Propriedades de transporte:
 - Viscosidade de líquido
 - Viscosidade de vapor
 - Condutividade térmica de líquido
 - Condutividade térmica de vapor
 - Tensão superficial

Modelos do Aspen

Modelos

Equation-of-State Models	
ASME Steam Tables.....	
BWR-Lee-Starling.....	
Benedict-Webb-Rubin-Starling	
Hayden-O'Connell.....	
HF Equation-of-State	
Ideal Gas	
Lee-Kesler.....	
Lee-Kesler-Plöcker.....	
NBS/NRC Steam Tables.....	
Nothnagel	
Peng-Robinson.....	
Standard Peng-Robinson	
Peng-Robinson-MHV2	
Predictive SRK (PSRK)	
Peng-Robinson-Wong-Sandler	
Redlich-Kwong	
Redlich-Kwong-Aspen	
Redlich-Kwong-Soave	
Redlich-Kwong-Soave-Boston-Mathias.....	
Redlich-Kwong-Soave-Wong-Sandler	
Redlich-Kwong-Soave-MHV2	
Schwartzentruber-Renon	
Soave-Redlich-Kwong	
SRK-Kabadi-Danner.....	
SRK-ML	
VPA/IK-CAPE Equation-of-State.....	
Peng-Robinson Alpha Functions.....	
Huron-Vidal Mixing Rules.....	
MHV2 Mixing Rules	
Predictive Soave-Redlich-Kwong-Gmehling Mixing Rules	
Wong-Sandler Mixing Rules	

Modelos

Activity Coefficient Models	
Chien-Null	
Constant Activity Coefficient	
COSMO-SAC	
ENRTL-SAC	
Hansen	
Ideal Liquid	
NRTL (Non-Random Two-Liquid)	
Using NRTL-SAC	
Polynomial Activity Coefficient	
Redlich-Kister	
Scatchard-Hildebrand	
Three-Suffix Margules	
UNIFAC Activity Coefficient Model	
UNIFAC (Dortmund Modified)	
UNIFAC (Lyngby Modified)	
UNIQUAC Activity Coefficient Model	
Van Laar Activity Coefficient Model	
Wagner Interaction Parameter	
Wilson Activity Coefficient Model	
Wilson Model with Liquid Molar Volume	

Modelos

Vapor Pressure and Liquid Fugacity Models	
Extended Antoine/Wagner/PPDS/IK-CAPE Liquid Vapor Pressure Model ...	
API Sour Model	
Braun K-10 Model	
Chao-Seader Pure Component Liquid Fugacity Model	
Grayson-Streed Pure Component Liquid Fugacity Model	
Kent-Eisenberg Liquid Fugacity Model.....	
Maxwell-Bonnell Vapor Pressure Model	
Solid Antoine Vapor Pressure Model	
DIPPR/Watson/PPDS/IK-CAPE Heat of Vaporization Model	
DIPPR Heat of Vaporization Equation	
Watson Heat of Vaporization Equation	
PPDS Heat of Vaporization Equation	
IK-CAPE Heat of Vaporization Equation	
NIST TDE Watson Heat of Vaporization Equation	
Clausius-Clapeyron Equation	
Molar Volume and Density Models	
API Liquid Volume	
Brelvi-O'Connell	
Clarke Aqueous Electrolyte Volume	
COSTALD Liquid Volume.....	
Debye-Hückel Volume.....	
Liquid Constant Molar Volume Model	
Rackett/DIPPR/PPDS/IK-CAPE Liquid Molar Volume	
Rackett/Campbell-Thodos Mixture Liquid Volume	
Modified Rackett Liquid Molar Volume.....	
Aspen/DIPPR/IK-CAPE Solid Molar Volume	
Liquid Volume Quadratic Mixing Rule.....	

Modelos

Heat Capacity Models	
Aqueous Infinite Dilution Heat Capacity	
Criss-Cobble Aqueous Infinite Dilution Ionic Heat Capacity	
DIPPR/PPDS/IK-CAPE Liquid Heat Capacity	
Aspen/DIPPR/Barin/PPDS/IK-CAPE Ideal Gas Heat Capacity	
Aspen/DIPPR/Barin/IK-CAPE Solid Heat Capacity	
Solubility Correlations	
Henry's Constant.....	
Water Solubility	
Hydrocarbon Solubility	
Other Thermodynamic Property Models	
Cavett	
Barin Equations for Gibbs Energy, Enthalpy, Entropy, and Heat Capacity ..	
Electrolyte NRTL Enthalpy.....	
Electrolyte NRTL Gibbs Energy	
Liquid Enthalpy from Liquid Heat Capacity Correlation	
Enthalpies Based on Different Reference States	
Helgeson Equations of State	
Quadratic Mixing Rule	

Modelos – Propriedades de transporte

Viscosity Models.....	
Andrade Liquid Mixture Viscosity	
Andrade/DIPPR/PPDS/IK-CAPE Pure Component Liquid Viscosity	
API Liquid Viscosity	
API 1997 Liquid Viscosity.....	
Aspen Liquid Mixture Viscosity.....	
ASTM Liquid Mixture Viscosity	
Chapman-Enskog-Brokaw/DIPPR/PPDS/IK-CAPE Vapor Viscosity	
Chapman-Enskog-Brokaw-Wilke Mixing Rule	
Chung-Lee-Starling Low-Pressure Vapor Viscosity	
Chung-Lee-Starling Viscosity	
Dean-Stiel Pressure Correction	
IAPS Viscosity for Water.....	
Jones-Dole Electrolyte Correction.....	
Letsou-Stiel.....	
Lucas Vapor Viscosity	
TRAPP Viscosity Model	
Twu Liquid Viscosity	
Viscosity Quadratic Mixing Rule	

Modelos – Propriedades de transporte

Thermal Conductivity Models	
Chung-Lee-Starling Thermal Conductivity	
IAPS Thermal Conductivity for Water.....	
Li Mixing Rule	
Riedel Electrolyte Correction	
Sato-Riedel/DIPPR/IK-CAPE Liquid Thermal Conductivity.....	
Solid Thermal Conductivity Polynomial	
Vredeveld Mixing Rule.....	
Stiel-Thodos/DIPPR/PPDS/IK-CAPE Vapor Thermal Conductivity	
Stiel-Thodos Pressure Correction Model	
TRAPP Thermal Conductivity Model	
Wassiljewa-Mason-Saxena Mixing Rule.....	

Modelos – Propriedades de transporte

Diffusivity Models.....	
Chapman-Enskog-Wilke-Lee (Binary)	
Chapman-Enskog-Wilke-Lee (Mixture).....	
Dawson-Khoury-Kobayashi (Binary)	
Dawson-Khoury-Kobayashi (Mixture)	
Nernst-Hartley	
Wilke-Chang (Binary).....	
Wilke-Chang (Mixture)	
Surface Tension Models.....	
Liquid Mixture Surface Tension	
API Surface Tension.....	
IAPS Surface Tension for Water.....	
Hakim-Steinberg-Stiel/DIPPR/PPDS/IK-CAPE Liquid Surface Tension.....	
Onsager-Samaras	
Modified MacLeod-Sugden	

Recomendações de Terceiros

Eric Carlson's Recommendations

Figure 1

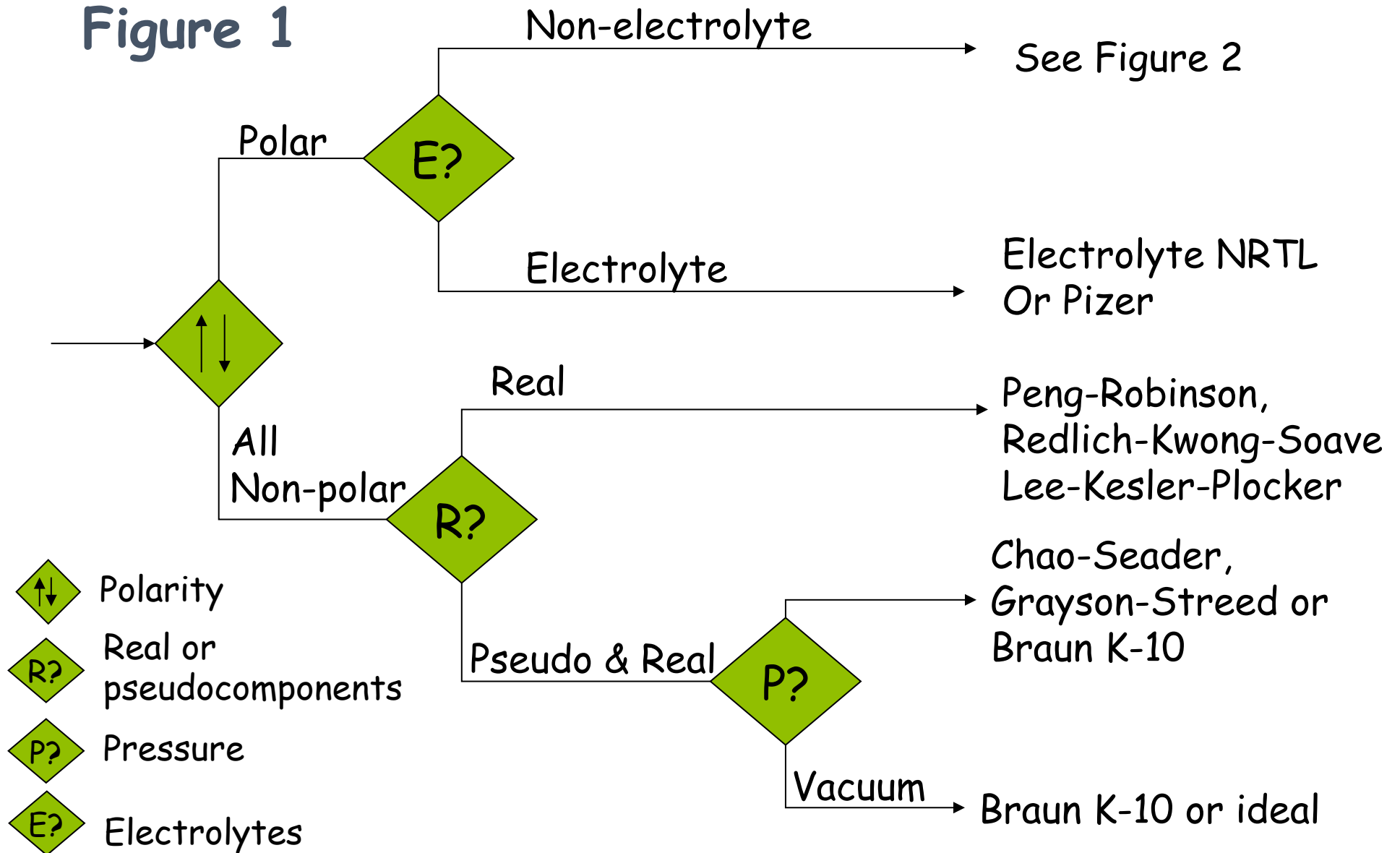


Figure 2

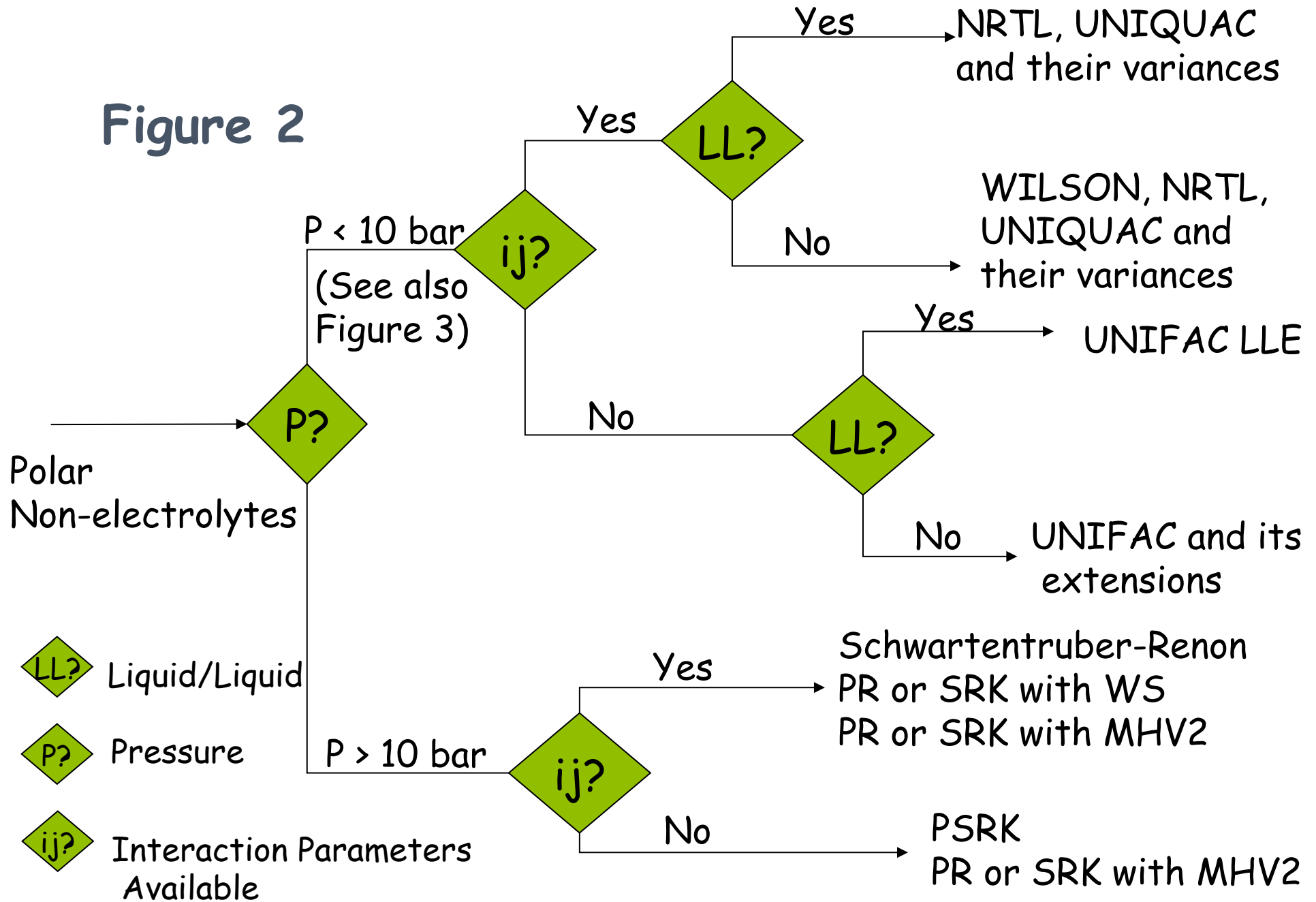
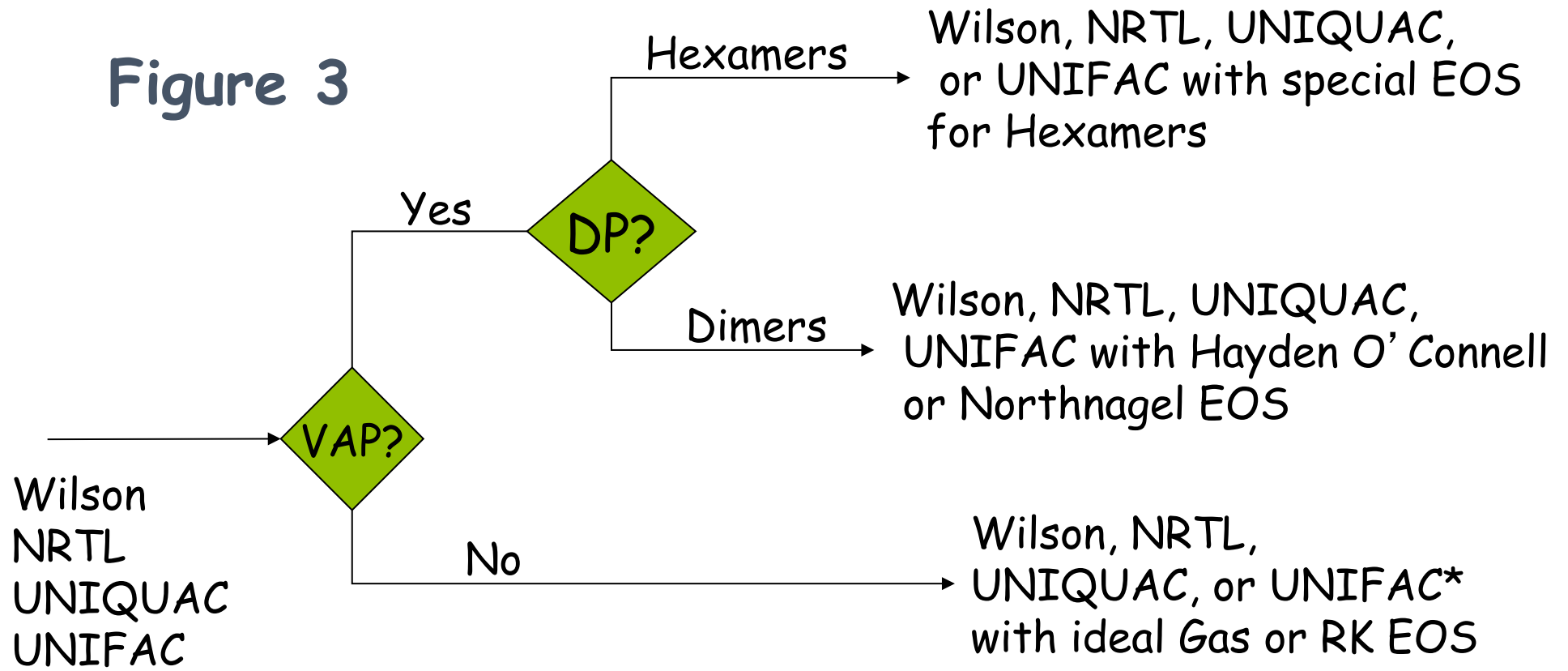


Figure 3



Vapor Phase Association

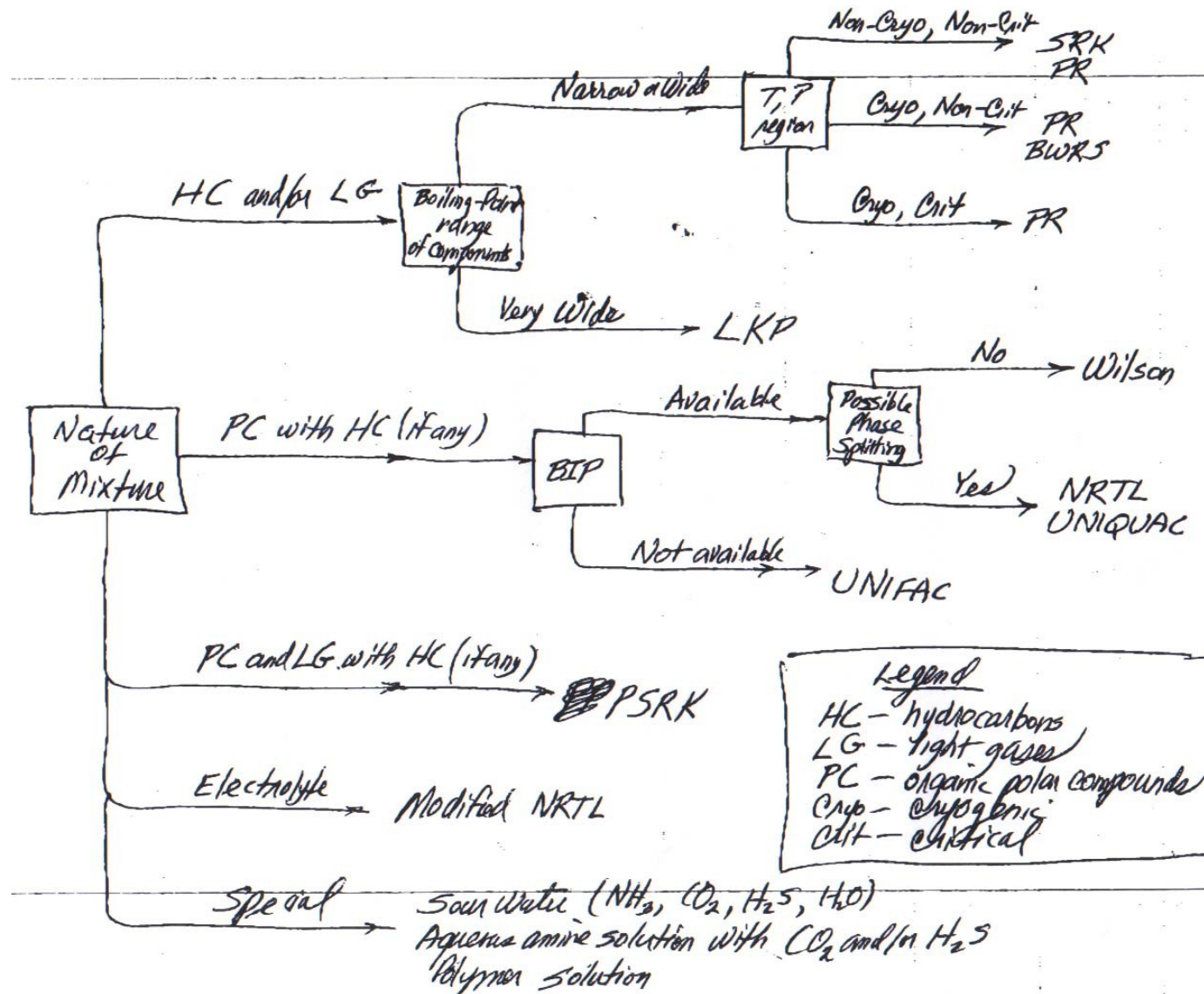


Degrees of Polymerization

UNIFAC* and its Extensions



Bob Seader's Recommendations



Bob Seader's Recommendations

Figure 4

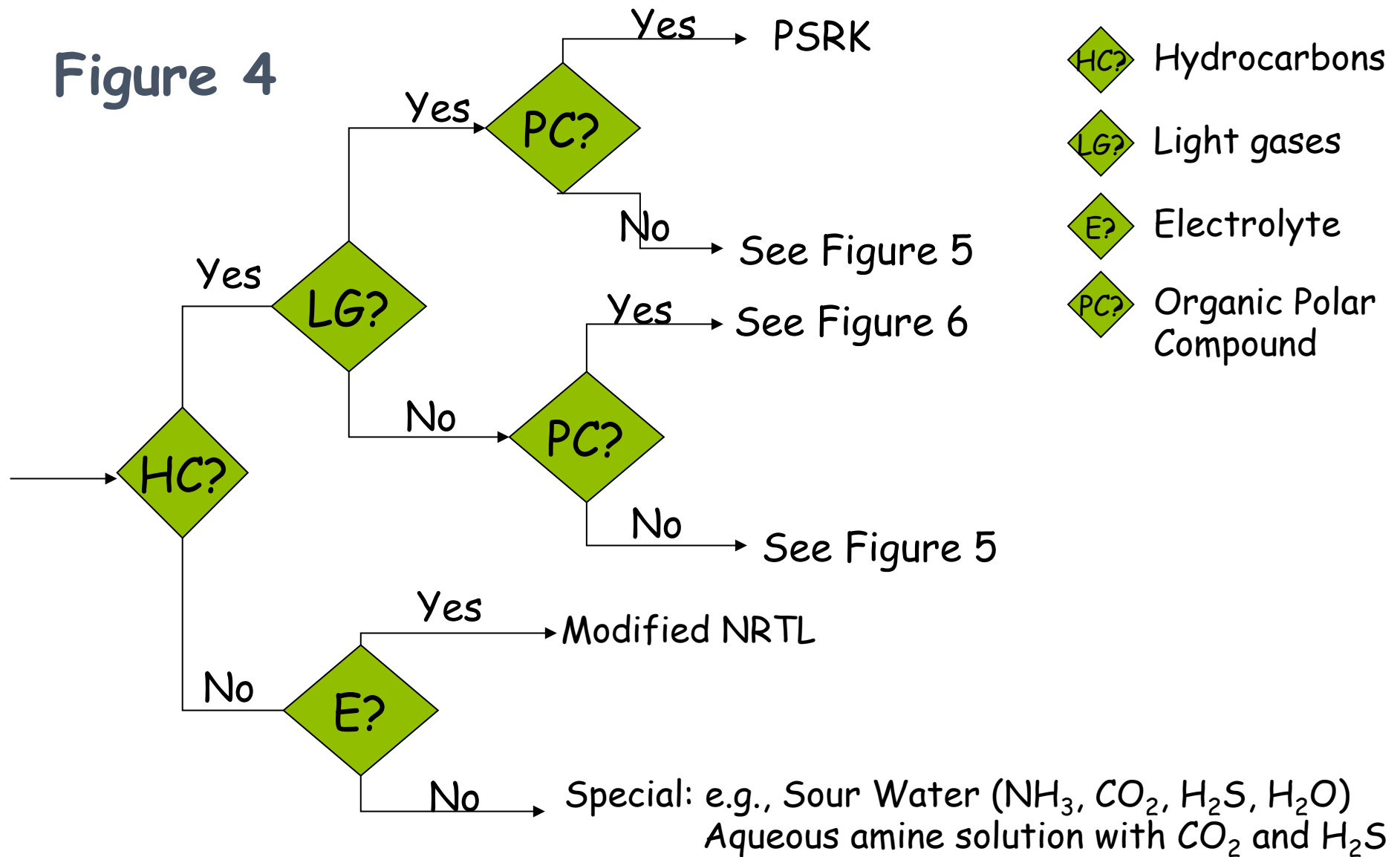


Figure 5

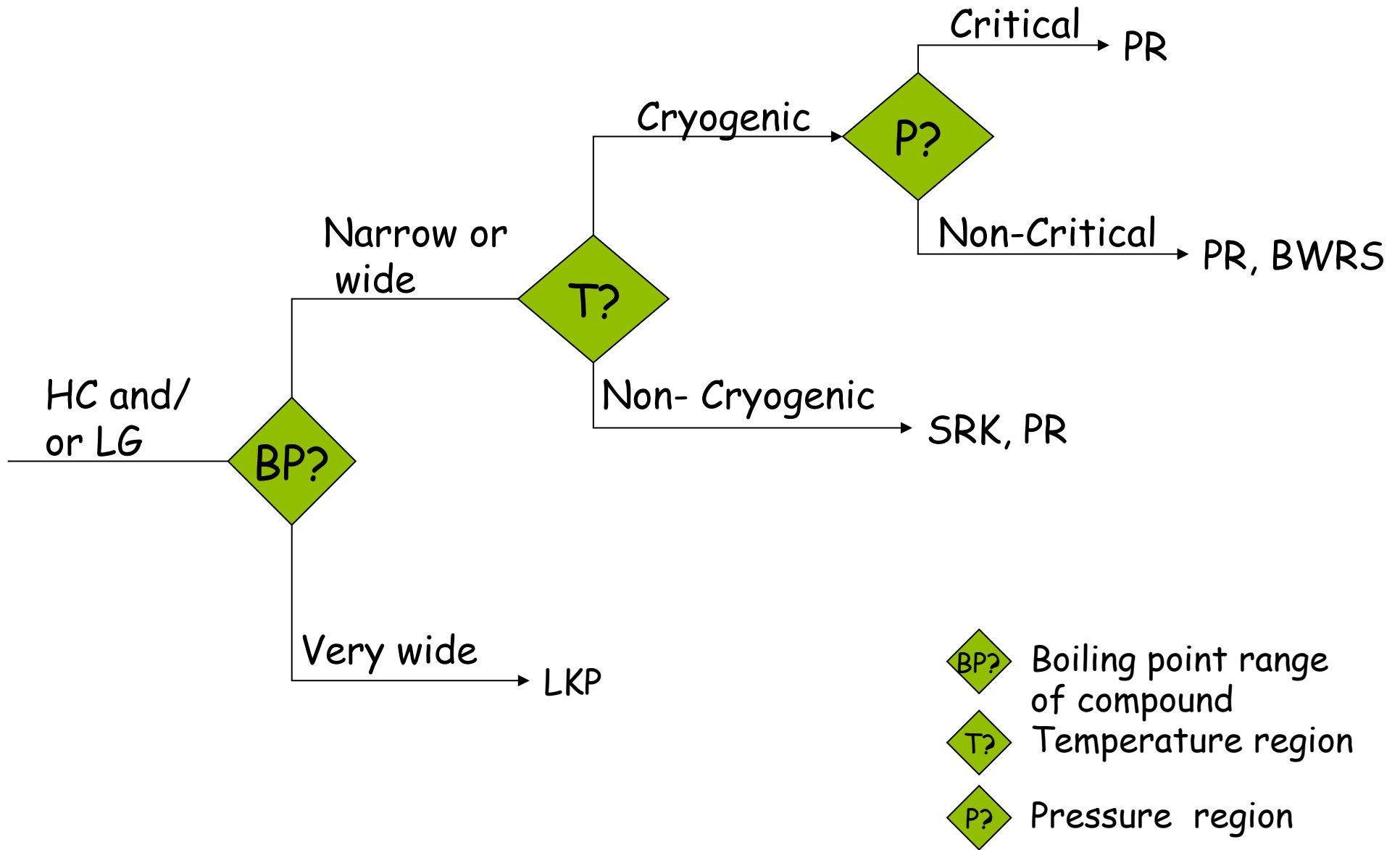
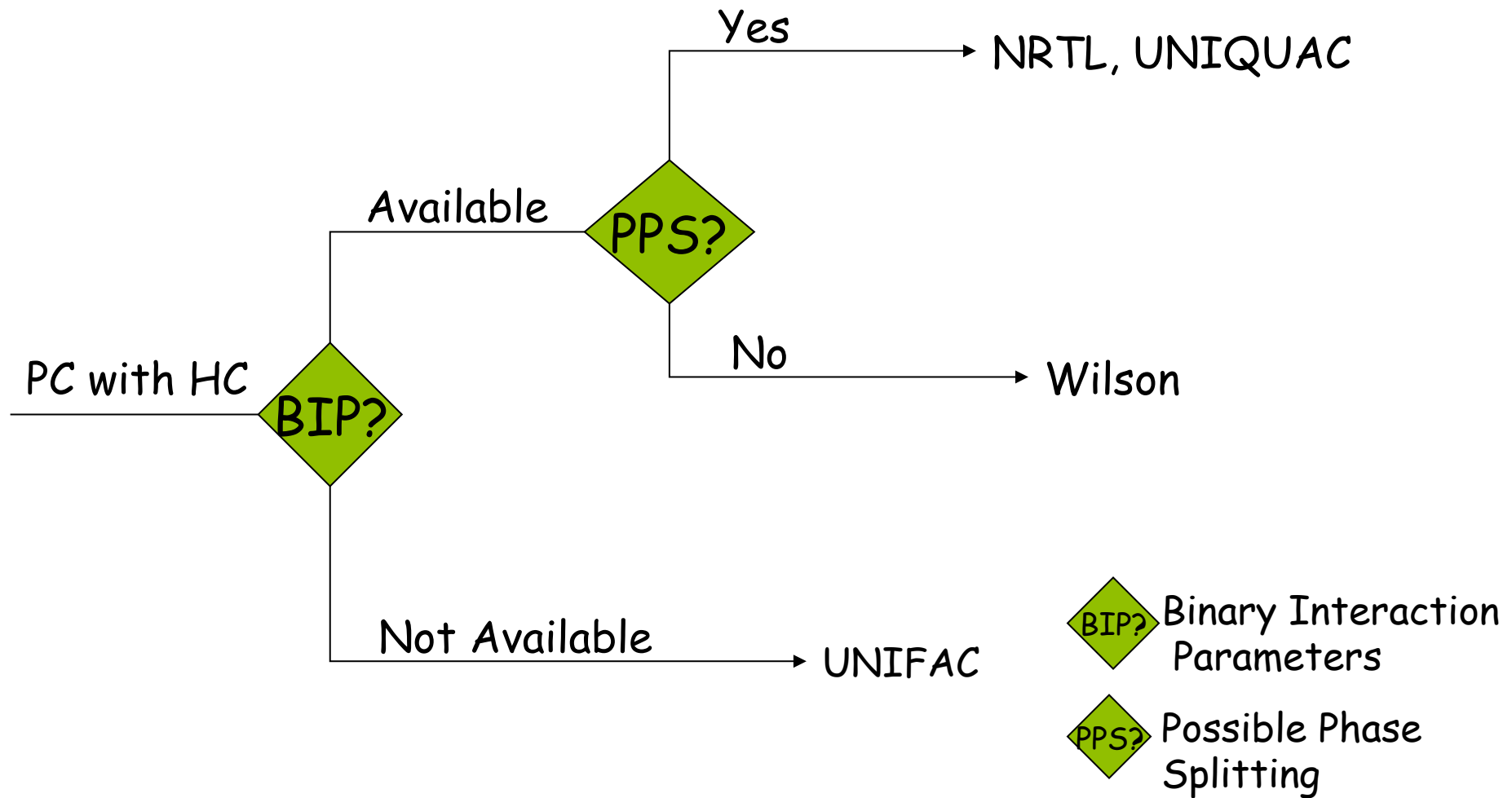


Figure 6



Recomendações

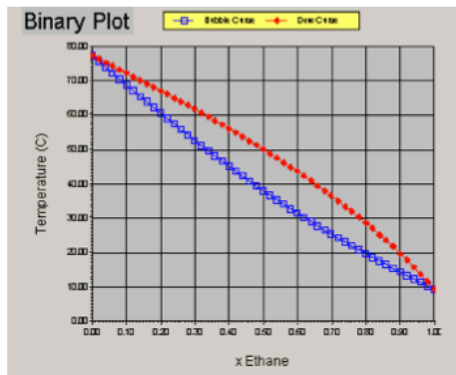
- Help do Aspen
- Não se pode responsabilizar alguém por uma conselho errado

Em suma

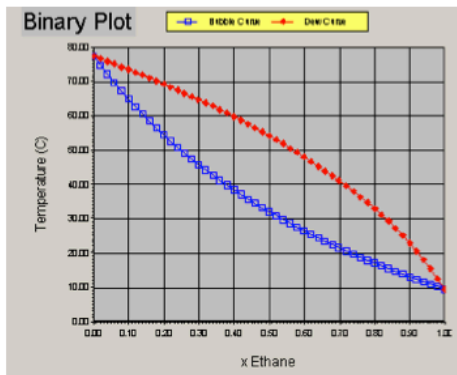
- Não existe modelo certo
 - Existe modelo certo com parâmetros certos
- Existe modelo errado
- Existe modelo certo com parâmetros errados

Muito cuidado na escolha

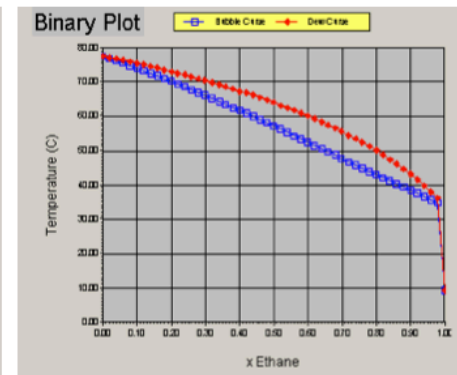
- Predições aberrantes podem gerar projetos aberrantes
- Predições aberrantes podem gerar condições de operação aberrantes



- Peng Robinson EOS
- Dew point 50.1 C



- Vapor Pressure model
- Dew point 54.3 C
- Good predictions at low pressures



- NRTL Ideal

Validar é preciso

- Comparar previsões com dados experimentais é necessário!
- Fontes de dados:
 - Literatura
 - Dechema Chemistry Data Series
 - Livros
 - Online (Detherm)
 - NIST (online)
 - DIPPR (AIChE)

Conclusão

- Quem assina o projeto são vocês!
- Consulte sempre um termodinâmico (mas com precaução)
- Começar sempre pelo mais simples