

Propriedades do equilíbrio líquido-vapor de misturas de não-eletrólitos

Capítulo 9

Once you eliminate the impossible, whatever remains, no matter how improbable, must be the truth. (Uma vez que você elimina o impossível, o que resta, não importa o quanto seja inverossímil, deve ser a verdade.) Sherlock Holmes, personagem criada por Sir Arthur Conan Doyle, 1859-1930.

Aborda-se o equilíbrio de misturas de não-eletrólitos. Comenta-se a literatura sobre o assunto (livros-textos especializados, fontes de dados de equilíbrio líquido-vapor – ELV – etc.). Estudam-se os diversos diagramas, os aspectos fenomenológicos, a modelagem do ELV e, entre outros aspectos, os modelos de coeficiente de atividade e equações de estado adequadas para a modelagem. Está incluído um item sobre Diagrama de Fases Global, método de modelagem fenomenológica. Nomenclatura e referências bibliográficas. Exercícios propostos e resolvidos referentes a este capítulo estão no Capítulo 11.

Sumário

9. Propriedades do equilíbrio líquido-vapor de misturas de não-eletrólitos.	521
9.1. Fontes de informações sobre equilíbrio líquido-vapor de misturas de não-eletrólitos.	527
9.2. Diagramas usados no estudo do equilíbrio líquido-vapor (ELV) de misturas binárias.	532
9.2.1. Diagrama pressão-temperatura ou diagrama de fases.	533
9.2.2. Diagrama pressão-volume.	536
9.2.3. Diagramas de composição.	537
9.2.3.1. Diagramas pressão-composição.	537
9.2.3.2. Diagramas temperatura-composição.	538
9.2.3.3. Diagramas composição-composição ou diagrama de equilíbrio.	540
9.2.4. Diagramas para misturas ternárias.	541
9.2.5. Diagramas para misturas multicomponentes.	545
9.3. Aspectos fenomenológicos do equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias.	545
9.3.1. Comentários sobre miscibilidade de líquidos partindo da análise de suas curvas de equilíbrio.	545
9.3.2. Aspectos do equilíbrio líquido-vapor partindo de vários diagramas e da volatilidade relativa.	549
9.4. Modelagem do equilíbrio líquido-vapor.	554
9.4.1. A constante de equilíbrio líquido-vapor (K), sua formulação e métodos de cálculo.	554
9.4.2. Cálculos de equilíbrio líquido-vapor (ELV) com equações de estado – abordagem simétrica.	560
9.4.3. Cálculos de equilíbrio líquido-vapor (ELV) com a abordagem assimétrica.	564
9.4.4. Método de obtenção de coeficientes de interação binários.	565
9.4.5. Equações de estado com regras de mistura baseadas nos modelos para estimativa de energia livre de excesso.	570
9.4.6. Modelagem fenomenológica do equilíbrio líquido-vapor de misturas: a classificação de van Konynenburg e Scott para diagramas de fases e diagrama de fases global.	571
9.4.6.1. Classificação dos diagramas de fases de misturas binárias de van Konynenburg e Scott.	574
9.4.6.2. Diagrama de fases global.	575
9.5. Nomenclatura.	588
9.6. Referências bibliográficas.	591
9.7. Exercícios.	598

Lista de figuras

Figura 9.1. Diagrama de fases (gráfico ou projeção PT) típico de uma mistura binária com expansão isotérmica 1-2.	533
--	-----

Figura 9.2.	Diagrama de fases (gráfico ou projeção PT) típico de uma mistura binária com as linhas de pressão de vapor dos componentes puros – diagrama de Kuenen.....	534
Figura 9.3.	Diagrama de Kuenen para o sistema dióxido de carbono (A) – cloreto de metila (B) (adaptado de Kuenen, 1894) – as linhas AC ₂ e BC ₁ são, respectivamente, linhas da pressão de vapor do dióxido de carbono e do cloreto de metila.....	534
Figura 9.4.	Diagrama de Kuenen de misturas de metano e etano (adaptado de Bloomer et al., 1953) – as linhas 1 e 10 são, respectivamente, linhas da pressão de vapor do metano e do etano.....	535
Figura 9.5.	Diagrama de fases típico de uma mistura binária mostrando temperatura e pressão chamadas, respectivamente, cricondenterm e cricondenbar.	536
Figura 9.6.	Diagrama de fases típico de uma mistura binária mostrando a região de condensação retrógrada.	536
Figura 9.7.	Diagrama de fases típico de uma mistura binária mostrando as regiões de condensação retrógrada entre temperatura crítica, cricondenterm, pressão crítica e cricondenbar (adaptado de Katz e Kurata, 1940).	536
Figura 9.8.	Diagrama PV típico de uma mistura binária.	537
Figura 9.9.	Diagrama PV para mistura de n-pentano (47,6 em peso%) e n-heptano (52,4 em peso%), exibindo várias isotermas e envelope de saturação (Sage e Lacey, 1949).	538
Figura 9.10.	Diagrama típico de pressão (P)-composição (x), isotérmico, para uma mistura de dois componentes.	539
Figura 9.11.	Diagrama pressão-composição para misturas de metano e etano (Bloomer et al., 1953).....	539
Figura 9.12.	Diagrama temperatura-composição para a mistura benzeno-tolueno a 760 mmHg (adaptado de Hougen et al., 1964).....	540
Figura 9.13.	Diagrama temperatura-composição para misturas de metano e etano (Bloomer et al., 1953)	541
Figura 9.14.	Diagramas de equilíbrio para alguns tipos de mistura: (a) mistura ideal; (b) mistura não ideal com alta imiscibilidade; (c) mistura ideal com azeotropia (ver outros diagramas de equilíbrio nas Figuras 9.21 e 9.24 e mais detalhes nos itens 9.3.1 e 9.3.2)	541
Figura 9.15.	Diagramas ternários (adaptado de citações de McCain Jr, 1990).....	541
Figura 9.16.	Diagrama ternário da mistura metano+propano +n-pentano para T = 160°F e P variando desde 14,7 até 2.350 psia, mostrando variação do envelope de saturação com a pressão (adaptado de McCain Jr, 1990).	543
Figura 9.17.	Gráfico da pressão de vapor do metano, propano e n-pentano com as linhas de pontos críticos das misturas binárias (adaptado de McCain Jr, 1990)	543
Figura 9.18.	Diagrama de fases pseudo-ternário. a. Mistura de uma fração de petróleo sintética e CO ₂ . b. Mistura de uma fração de petróleo e CO ₂ (adaptado de McCain Jr, 1990)	544
Figura 9.19.	Diagrama de fases de uma mistura de gás natural e gasolina (adaptado de citações de McCain Jr, 1990)	545
Figura 9.20.	Diagrama de fases de um fluido de reservatório (McCain Jr, 1990).....	545
Figura 9.21.	Curvas de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias – ver Tabela 9.6 para mais informações (adaptado de Krell, 1963).....	547

Figura 9.22.	Esquema do arranjo de moléculas em soluções. a. Solução ideal. b. Solução não ideal com formação de agrupamentos (<i>clustering</i>) com desvios positivos da lei de Raoult. c. Mistura insolúvel (adaptado de Krell, 1963).	548
Figura 9.23.	Fórmulas de metanol e etanol.	548
Figura 9.24.	Propriedades de misturas binárias como uma função da concentração do componente mais leve. Linha 1: pressão parcial (linha contínua) a temperatura constante para componentes leves e pesados – linha tracejada: pressão de vapor do componente puro. Linha 2: pressão total a temperatura constante. Linha III: curva de equilíbrio. Linha 4: curva do ponto de ebulição a pressão constante – linha contínua = ponto de bolha; linha tracejada = ponto de orvalho (adaptado de Krell, 1963).. . . .	550
Figura 9.25.	Curvas de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias para volatilidades relativas variando de 0 até 50 (adaptado de Krell, 1963).	553
Figura 9.26.	Vários diagramas para alguns casos da Figura 9.24 (misturas ideais, coluna 5, misturas totalmente solúveis com azeotropia em mínimo, coluna 3, e desvios negativos com azeotropia em máximo, coluna 7).	553
Figura 9.27.	Líquidos miscíveis (A e B) em equilíbrio líquido-vapor.	554
Figura 9.28.	Valores de K ($K = y/x$) para sistemas contendo hidrocarbonetos leves (a) intervalo de temperaturas baixas (adaptado de DePriester, 1953).	558
Figura 9.29.	Valores de K ($K = y/x$) para sistemas contendo hidrocarbonetos leves (b) intervalo de temperaturas altas (adaptado de DePriester, 1953).	548
Figura 9.30.	Valores de K ($K = y/x$) para sistemas contendo hidrocarbonetos para $-160 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 40$ (adaptado de Technical Data Book-Petroleum Refining, 1992).	559
Figura 9.31.	Valores de K ($K = y/x$) para sistemas contendo hidrocarbonetos para $-4 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 450$ (adaptado de Technical Data Book-Petroleum Refining, 1992).	559
Figura 9.32.	Fluxograma para cálculo da pressão do ponto de bolha com a abordagem simétrica	562
Figura 9.33.	Fluxograma para cálculo da temperatura do ponto de bolha com a abordagem simétrica	562
Figura 9.34.	Fluxograma para cálculo da pressão do ponto de orvalho com a abordagem simétrica	563
Figura 9.35.	Fluxograma para cálculo da temperatura do ponto de orvalho com a abordagem simétrica	563
Figura 9.36.	Esquemas de separação <i>flash</i> : (a) o tambor de <i>flash</i> está a uma temperatura (T) e pressão (P) especificadas; (b) estrangulamento a valores especificados de entalpia e pressão; (c) expansão ou compressão a valores especificados de entropia e pressão (adaptado de Walas, 1985).	563
Figura 9.37.	Fluxograma para cálculo de <i>flash</i> isotérmico com a abordagem simétrica (ver Figura 9.36a).	564
Figura 9.38.	Fluxograma para cálculo da pressão do ponto de bolha com a abordagem assimétrica.	565
Figura 9.39.	Fluxograma para cálculo da temperatura do ponto de bolha com a abordagem assimétrica.	566
Figura 9.40.	Fluxograma para cálculo de <i>flash</i> isotérmico com a abordagem assimétrica, segundo a Figura 9.36a (adaptado de Walas, 1985).	566

Figura 9.41.	Gráfico da função objetiva Q em função de C_{ij} (adaptado de Diniz, 1999).....	570
Figura 9.42.	Esquemas de classificação do comportamento de fases para misturas binárias (adaptado de Wang, 2003).	574
Figura 9.43.	Esquema do Diagrama de Fases Global (DFG) para uma mistura de moléculas de mesmo tamanho ($\xi = 0$) calculado com duas equações de estado diferentes.....	580
Figura 9.44.	Ponto tricrítico (TCP) como estado de transição entre as classes I e V.	581
Figura 9.45.	Duplo ponto final crítico como estado de transição entre os tipos III _m e IV.	581
Figura 9.46.	Ponto dCPM como estado de transição entre os tipos II e VI.....	582
Figura 9.47.	Ponto CPSP como estado de transição entre os subtipos III e III _m	582
Figura 9.48.	Ponto CPLP como estado de transição entre os subtipos V e V _m	583
Figura 9.49.	Esquemas de curvas críticas dos tipos I, II, III e V que formam azeotropias críticas (a) positivas e (b) negativas.	584
Figura 9.50.	Esquema do diagrama de fases global (DFG) mostrando (a) em evidência a região do escudo (<i>shield region</i>) e (b) em detalhe a mesma região (Yelash e Kraska, 1998; Mejía e Segura, 2003).....	585
Figura 9.51.	Esquema do diagrama de fases global (DFG) para misturas de moléculas de mesmo tamanho ($\xi = 0$) e de diferentes tamanhos (ξ variando de 0,1 a 0,3) – baseado em Deiters e Pegg (1989).	586
Figura 9.52.	Diagrama de fases global (DFG) calculado com a EDE CSvdW. Comparação com dados experimentais de misturas binárias (adaptado de Wang et al., 2003).	587

Lista de tabelas

Tabela 9.1.	Dados de ELV do binário benzeno(1)-tolueno(2) – exemplo de conjunto de dados isobáricos (Knapp et al., 1981).....	527
Tabela 9.2.	Dados de ELV do binário n-hexano(1)-1-pentanol(2) – exemplo de conjunto de dados isotérmicos (Knapp et al., 1981).....	527
Tabela 9.3.	Dados de ELV do binário gás carbônico(1)-metanol(2) – exemplo de conjunto de dados com pressão e temperatura variando (Knapp et al., 1981).....	527
Tabela 9.4.	Livros úteis para estudo do equilíbrio de fases.....	528
Tabela 9.5.	Livros úteis para serem obtidos dados de equilíbrio de fases.....	530
Tabela 9.6.	Informações sobre as misturas binárias da Figura 9.21.....	549
Tabela 9.7.	Comentários sobre azeotropia positiva e negativa.....	551
Tabela 9.8.	Fator de Poynting para um líquido $\tilde{v}_i = 100 \text{ cm}^3/\text{gmol}$ a $T = 300 \text{ K}$ (Walas, 1985).	556
Tabela 9.9.	Vantagens e desvantagens das abordagens simétrica e assimétrica para estimativas de equilíbrio líquido-vapor de misturas (com informações de Benedek e Olti, 1985; Fredeslund, 1989).....	557
Tabela 9.10.	Funções objetivas (Diniz, 1999).....	567

Tabela 9.11. Comentários sobre métodos numéricos para obter o valor mínimo de uma função objetiva (adaptado de Diniz, 1999).	568
Tabela 9.12. Regras de mistura que incorporam modelos de energia livre de Gibbs de excesso (modelos de G^E)	572
Tabela 9.13. Simbologia usada na Figura 9.42.	575
Tabela 9.14. Classificação de Van Konynenburg e Scott para diagramas de fases de misturas binárias: tipos, descrição, esquemas e exemplos típicos.	577
Tabela 9.15. Subtipos, linhas limítrofes e pontos do diagrama de fases global e relações de equilíbrio que os definem (Deiters e Pegg, 1989; Wang, 2003)	581
Tabela 9.16. As coordenadas reduzidas e os tipos de comportamento de fases para as várias misturas binárias localizadas no diagrama de fases global da Figura 9.52 (adaptado de Wang et al., 2003).	587

9.1. Fontes de informações sobre equilíbrio líquido-vapor de misturas de não-eletrólitos

No Capítulo 8, foi estudado o equilíbrio líquido-vapor (ELV) para substâncias puras. Neste, o objetivo é estudar o ELV de misturas. As mesmas condições para ocorrência do ELV, no caso de substâncias puras, devem ocorrer para misturas. Para substâncias puras, dados de ELV de misturas são informações muito importantes não só para compreensão do fenômeno, mas também em aplicações práticas. Esses dados são conjuntos de pontos experimentais envolvendo a composição do vapor de um componente i da mistura (y_i) e do líquido (x_i) em equilíbrio um com o outro para uma determinada pressão (P) e temperatura (T). Podemos ter, então, conjuntos de dados (a) x_i, y_i, P e $T = \text{constante}$; (b) x_i, y_i, T e $P = \text{constante}$ e (c) x_i, y_i, P e T (P e T variando). Nas Tabelas 9.1 a 9.3 estão exemplos desses casos.

Tabela 9.1. Dados de ELV do binário Benzeno (1)-Tolueno (2) – exemplo de conjunto de dados isobáricos (Knapp et al., 1981).

P (Pa) = 101325		
T (K)	x_i	y_i
381,51	0,05	0,1084
379,37	0,10	0,2057
375,39	0,20	0,3723
371,76	0,30	0,5084
368,45	0,40	0,6206
365,40	0,50	0,7137
362,59	0,60	0,7916
359,99	0,70	0,8571
357,58	0,80	0,9125
355,34	0,90	0,9597
354,27	0,95	0,9806

Tabela 9.2. Dados de ELV do binário n-Hexano (1)-1-Pentanol (2) – exemplo de conjunto de dados isotérmicos (Knapp et al., 1981).

T (K) = 298,15		
P (Pa)	x_i	y_i
19700	0,9	0,9917
19300	0,8	0,9903
18800	0,7	0,9891
18100	0,6	0,9879
17300	0,5	0,9867
16100	0,4	0,9848
14200	0,3	0,9816
11300	0,2	0,9751
6900	0,1	0,9563

Tabela 9.3. Dados de ELV do binário gás carbônico (1)-Metanol (2) – exemplo de conjunto de dados com pressão e temperatura variando (Knapp et al., 1981).

P (Pa)	T(K)	x_i	y_i	P (Pa)	T(K)	x_i	y_i	P (Pa)	T(K)	x_i	y_i
101300	213,15	0,0891	0,999	101300	237,15	0,0350	0,999	101300	247,15	0,0246	0,999
202600		0,1860	0,999	202600		0,0700	0,999	202600		0,0498	0,999
304000		0,3120	0,999	304000		0,1000	0,999	304000		0,0730	0,999
425500		0,5800	0,999	405300		0,1400	0,999	405300		0,0995	0,999
101300	228,15	0,0480	0,999	506600	247,15	0,1780	0,999	506600	247,15	0,1260	0,999
202600		0,0945	0,999	709300		0,2740	0,999	709300		0,1820	0,999
304000		0,1440	0,999	830900		0,3380	0,999	830900		0,2160	0,999
405300		0,2000	0,999	1013200		0,4670	0,999	1013200		0,2780	0,999
506600		0,2640	0,999					1165200		0,3300	0,999
709300		0,4500	0,999					1519900		0,6220	0,999

O ELV de misturas vem sendo estudado extensa e intensamente: várias teorias têm sido desenvolvidas desde o século XIX ao lado de muitos dados experimentais, obtidos por diversas técnicas (ver, por exemplo, métodos citados por Raal e Mühlbauer, 1998). Periodicamente são publicadas obras e manuais contendo compilações, coletâneas e revisões dos dados surgidos na literatura especializada (revistas em Química, Físico-Química, Termodinâmica e Engenharia Química, por exemplo). Em tais obras, além dos valores numéricos em si (x_i, y_i, P ,