

Integração de Processos I

Cálculo da Entalpia Residual empregando a EDE-PR

Luciana Igarashi Mafra, M. Lorena M. N. Cerutti

Maria Lucia Masson, Marcos R. Mafra

Tirzhá L. P. Dantas e Vitor Renan da Silva

*Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal do Paraná*



Entalpia Residual via EDE-PR

Definição de \underline{H}^{res}

Definindo

$$\underline{H}^{res}(T, P) \equiv \underline{H}(T, P) - \underline{H}^{ig}(T, P)$$

e tendo que a entalpia do gás ideal (\underline{H}^{ig}) avaliada nas condições desejadas de T e P é facilmente determinada, a definição de \underline{H}^{res} nos permite calcular o que precisamos, ou seja, $\underline{H}(T, P)$

$$\underline{H}(T, P) = \underline{H}^{ig}(T, P) + \underline{H}^{res}(T, P)$$

Entalpia Residual via EDE-PR

\underline{H}^{res} e EDE's

A \underline{H}^{res} pode ser calculada por meio da aplicação da **Teoria dos Estados Correspondentes**, a qual gera o já conhecido método de *Lee-Kesler*, com também a partir da utilização de uma **Equação de Estado (EDE)** capaz de representar o comportamento volumétrico (relação entre P , V e T).

Tendo que

$$d\underline{H} = \underline{C}_P dT + \left[\underline{V} - T \left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Entalpia Residual via EDE-PR

\underline{H}^{res} e $EDE's$

Para um processo a T constante

$$d\underline{H} = \left[\underline{V} - T \left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

É nessa equação que a EDE deve ser substituída.

Entalpia Residual via EDE-PR

\underline{H}^{res} e EDE's

Caso a **Equação de Estado de Peng-Robinson (EDE-PR)** seja empregada teremos

$$\frac{\underline{H}^{res}}{RT} = (Z - 1) - \frac{(a - T \frac{da}{dT})}{2\sqrt{2}bRT} \ln \left(\frac{1 + h(1 + \sqrt{2})}{1 + h(1 - \sqrt{2})} \right)$$

Entalpia Residual via EDE-PR

\underline{H}^{res} e EDE's

Caso a **Equação de Estado de Peng-Robinson (EDE-PR)** seja empregada teremos

$$\frac{\underline{H}^{res}}{RT} = (Z - 1) - \frac{(a - T \frac{da}{dT})}{2\sqrt{2}bRT} \ln \left(\frac{1 + h(1 + \sqrt{2})}{1 + h(1 - \sqrt{2})} \right)$$

Lembrando que

$$Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma = 0$$

Entalpia Residual via EDE-PR

\underline{H}^{res} e EDE's

Caso a **Equação de Estado de Peng-Robinson (EDE-PR)** seja empregada teremos

$$\frac{\underline{H}^{res}}{RT} = (Z - 1) - \frac{(a - T \frac{da}{dT})}{2\sqrt{2}bRT} \ln \left(\frac{1 + h(1 + \sqrt{2})}{1 + h(1 - \sqrt{2})} \right)$$

Lembrando que

$$Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma = 0$$

$$\alpha = -1 + B$$

$$\beta = A - 3B^2 - 2B$$

$$\gamma = -AB + B^2 + B^3$$

Entalpia Residual via EDE-PR

\underline{H}^{res} e EDE's

Caso a **Equação de Estado de Peng-Robinson (EDE-PR)** seja empregada teremos

$$\frac{\underline{H}^{res}}{RT} = (Z - 1) - \frac{(a - T \frac{da}{dT})}{2\sqrt{2}bRT} \ln \left(\frac{1 + h(1 + \sqrt{2})}{1 + h(1 - \sqrt{2})} \right)$$

Lembrando que

$$Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma = 0$$

$$Z = \frac{PV}{RT}; \quad B = \frac{bP}{RT} \quad \text{e} \quad A = \frac{aP}{R^2 T^{2,5}}$$

Entalpia Residual via EDE-PR

\underline{H}^{res} e EDE's

Caso a **Equação de Estado de Peng-Robinson (EDE-PR)** seja empregada teremos

$$\frac{\underline{H}^{res}}{RT} = (Z - 1) - \frac{(a - T \frac{da}{dT})}{2\sqrt{2}bRT} \ln \left(\frac{1 + h(1 + \sqrt{2})}{1 + h(1 - \sqrt{2})} \right)$$

Lembrando que

$$Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma = 0$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$a = a_c \alpha(T) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T)$$

$$\rightarrow a_c = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

Entalpia Residual via EDE-PR

\underline{H}^{res} e EDE's

Caso a **Equação de Estado de Peng-Robinson (EDE-PR)** seja empregada teremos

$$\frac{\underline{H}^{res}}{RT} = (Z - 1) - \frac{(a - T \frac{da}{dT})}{2\sqrt{2}bRT} \ln \left(\frac{1 + h(1 + \sqrt{2})}{1 + h(1 - \sqrt{2})} \right)$$

Lembrando que

$$Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma = 0$$

$$\begin{aligned}\alpha(T) &= \left[1 + k \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \\ k &= 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2\end{aligned}$$

Entalpia Residual via EDE-PR

\underline{H}^{res} e EDE's

Caso a **Equação de Estado de Peng-Robinson (EDE-PR)** seja empregada teremos

$$\frac{\underline{H}^{res}}{RT} = (Z - 1) - \frac{(a - T \frac{da}{dT})}{2\sqrt{2}bRT} \ln \left(\frac{1 + h(1 + \sqrt{2})}{1 + h(1 - \sqrt{2})} \right)$$

Lembrando que

$$Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma = 0$$

$$T \frac{da}{dT} = -a_c k \alpha(T) \frac{T}{T_c}$$

Substituindo a definição de $T_r = \frac{T}{T_c}$

$$T \frac{da}{dT} = -a_c k \alpha(T) T_r$$

Entalpia Residual via EDE-PR

\underline{H}^{res} e EDE's

Caso a **Equação de Estado de Peng-Robinson (EDE-PR)** seja empregada teremos

$$\frac{\underline{H}^{res}}{RT} = (Z - 1) - \frac{(a - T \frac{da}{dT})}{2\sqrt{2}bRT} \ln \left(\frac{1 + h(1 + \sqrt{2})}{1 + h(1 - \sqrt{2})} \right)$$

Lembrando que

$$Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma = 0$$

E finalmente

$$h = \frac{bP}{ZRT}$$

Desta forma é possível determinar \underline{H}^{res}

Entalpia Residual via EDE-PR

\underline{H}^{res} e EDE's

Balanço de Energia



$$\dot{Q} = \dot{N}_1 \underline{H}_1 - \dot{N}_2 \underline{H}_2$$

Lembrando que ...

$$\underline{H}_{corrente} = \underline{H}_{sol} = \sum_i x_i \underline{H}_i$$

Exemplo: Corrente 1 com 2 componentes

$$\underline{H}_1 = x_{1,1} \underline{H}_{1,1} + x_{2,1} \underline{H}_{2,1}$$

Portanto, o problema passa a ser determinar a **Entalpia do Componente Puro** nas condições da corrente!

Entalpia Residual via EDE-PR

\underline{H}^{res} e EDE's

■ Cálculo das entalpias dos componentes

$$\Delta \underline{H} = \underline{H}(T_2, P_2) - \underline{H}(T_1, P_1)$$

Isolando $\underline{H}(T_2, P_2)$

$$\underline{H}(T_2, P_2) = \underline{H}(T_1, P_1) + \Delta \underline{H}$$

Partindo de um estado de referência (T_0, P_0)

$$\underline{H}(T_2, P_2) = \underline{H}(T_0, P_0) + \Delta \underline{H}$$

Nesse caso $\Delta \underline{H}$ deve representar a variação da entalpia do estado de referência (T_0, P_0) até o estado desejado (T_2, P_2) ou simplesmente (T, P)

Entalpia Residual via EDE-PR

\underline{H}^{res} e EDE's

■ Cálculo das entalpias dos componentes

Obs.: Estado Padrão de Referência

$$T_0 = 25^\circ\text{C} (298,15\text{K})$$

$$P_0 = 1\text{ bar}$$

Não esquecer de observar
o estado físico para
empregar o C_p correto!



Entalpia Residual via EDE-PR

\underline{H}^{res} e EDE's

■ Entalpia de mudança de temperatura

$$\Delta \underline{H} = \underline{H}(T, P_0) - \underline{H}(T_0, P_0) = \int_{T_0}^T \underline{C}_p dT$$

■ Entalpia de mudança de fase

$$\begin{aligned} \Delta \underline{H} &= \Delta \underline{H}^{vap}(T_b, P_0) \\ &= 1,093RT_c \left[\left(\frac{T_b}{T_c} \right) \frac{\ln P_c - 1,013}{0,930 - \left(\frac{T_b}{T_c} \right)} \right] \end{aligned}$$

Equação de Riedel para vaporização em (T_b, P_0)

$$\text{Lembrando } T_{b,r} = \frac{T_b}{T_c}$$

Entalpia Residual via EDE-PR

\underline{H}^{res} e EDE's

- E se em algum momento quisermos corrigir a hipótese de gás ideal?

$$\Delta \underline{H} = \underline{H}(T, P) - \underline{H}(T, P)^{ig}$$

É aqui que entra a Entalpia Residual

$$\Delta \underline{H} = \underline{H}(T, P) - \underline{H}(T, P)^{ig} = \underline{H}^{res}(T, P)$$