

Análise estatística da influência do parâmetro de interação binária K_{ij} nas equações de Soave-Redlich-Kwong e Peng Robison aplicadas a mistura de CO_2 e C_5H_{12}

Sérgio Silva de Sousa¹

IPRJ/UERJ, Nova Friburgo, RJ

Breno T. S. Mota²

IPRJ/UERJ, Nova Friburgo, RJ

Luiz Nélio H. G. Oliveira³

IPRJ/UERJ, Nova Friburgo, RJ

Resumo. As equações de estado foram desenvolvidas para prever a pressão de vapor, temperatura e comportamento volumétrico de sistemas de componentes simples e misturas, comportamento (P; V; T), tornando-se assim importantes ferramentas para modelagem de sistemas termodinâmicos em setores da indústria química, engenharia de petróleo e acadêmicos. Este trabalho tem como objetivo analisar a influência do parâmetro de interação binária K_{ij} no cálculo do ponto de bolha e orvalho de uma mistura líquida de Dióxido de Carbono (CO_2) e n-Pentano (C_5H_{12}) através das equações de estado de Soave-Redlich-Kwong (*SRK*) e Peng-Robinson (*PR*).

Palavras-chave. Equações de Estado, Misturas, Modelagem, Ponto de Bolha.

1 Introdução

As equações de estados cúbicas, apesar de sua simplicidade, têm se mostrado como simulação de modelos termodinâmicos muito versáteis. Elas são capazes de representar a continuidade entre as fases fluidas e, conseqüentemente, podem ser usadas para representar equilíbrio líquido-vapor (*ELV*) de misturas, sendo que estes cálculos podem ser usados para determinar limites de fase por meio de cálculos de ponto de orvalho e ponto de bolha [3]. No componente puro, as moléculas estão sempre rodeadas por espécies semelhantes; em uma mistura, elas estão cercadas por espécies semelhantes e diferentes. Isso dá origem a auto-interações entre moléculas semelhantes e interações cruzadas entre moléculas diferentes. Essas interações são muito mais pronunciadas na fase líquida, onde as moléculas estão compactadas juntas.

A variedade adicional de comportamentos de fase vem do número de fases que podem coexistir simultaneamente. Com as misturas encontram-se problemas de equilíbrio líquido-vapor (*ELV*), mas também equilíbrio líquido-líquido (*ELL*) e equilíbrio líquido-líquido-vapor (*ELLV*). Se um componente sólido for adicionado, outras combinações de equilíbrio são observadas, por exemplo, sólido-líquido, sólido-líquido-vapor, etc. Esta variedade de interações é possibilitada pela presença de componentes adicionais [7].

O comportamento de fase das misturas constitui a base das separações industriais. O que torna essa separação possível é o fato de uma mistura ser trazida para uma região de múltiplas

¹pfsergiosousa@yahoo.com.br

²brenotsm1@gmail.com

³nelio@iprj.uerj.br

fases coexistentes, onde cada fase possui sua própria composição. Compreender o comportamento da fase de sistemas multicomponentes é muito importante no cálculo dos processos de separação. Nesse trabalho, aplicar-se-ão as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong(*SRK*) e Peng Robinson(*PR*) no cálculo do ponto de bolha de uma mistura líquida de Dióxido de Carbono(*CO₂*) e n-Pentano(*C₅H₁₂*).

2 Fundamentação Teórica

Quando um fluido é trazido para a região de vapor-líquido, ele forma duas fases coexistentes, cada uma com suas próprias propriedades molares (volume, entalpia, entropia, etc.). Se o fluido é uma mistura de componentes, então cada fase também tem sua própria composição. Esta propriedade fundamental das misturas é a base da separação de processos. Um dos principais objetivos da termodinâmica de engenharia química é fornecer metodologias de cálculo de diagramas de fases em sistemas com vários componentes. Isso requer a determinação das condições precisas que levam à separação de fases, o número de fases que se formam e sua composição. As equações cúbicas de estado com a regra clássica de mistura de Van Der Waals podem ser usadas em amplas faixas de temperatura e pressão [6].

2.1 Equação de Soave-Redlich-Kwong (*SRK*) e Peng-Robinson (*PR*) aplicada a misturas

As equações de estados cúbicas são amplamente usadas na engenharia para calcular o equilíbrio de fase e as propriedades termodinâmicas de misturas simples. Dentre as inúmeras equações de estado disponíveis na literatura, serão abordadas nesse trabalho as equações de Soave-Redlich-Kwong(*SRK*) encontrada em [8] e a equação de Peng-Robinson(*PR*) obtida em [4], possuindo as seguintes características: Equação de *SRK* para componente puro

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} \quad (1)$$

e a equação de *PR* para componente puro dada por

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V^2 + 2bv - b^2} \quad (2)$$

sendo que para ambas as equações

$$a(T) = \Psi \frac{\alpha(T_r; \omega) (RT_c)^2}{P_c} \quad (3)$$

e

$$b = \Omega \frac{RT_c}{P_c} \quad (4)$$

Tabela 1: Parâmetros das Equações de Estado(*EDE*).

<i>EDE</i>	Ψ	Ω
<i>SRK</i>	0,42748	0,08664
<i>PR</i>	0,45724	0,07780

As equações (1) e (2) podem ser escritas, também, em função do fator de compressibilidade

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (5)$$

substituindo $V = \frac{ZRT}{P}$ nessas equações obtém-se para *SRK*

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) Z - AB = 0 \quad (6)$$

e para *PR*

$$Z^3 - (1 - B) Z^2 + (A - 2B - 3B^2) Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (7)$$

sendo que para ambas as equações

$$A = \frac{a \cdot \alpha(T_r; \omega) P}{(RT)^2} \quad (8)$$

e

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (9)$$

onde para *SRK* e *PR*

$$\alpha(T_r; \omega) = \left[1 + f(\omega) \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 \quad (10)$$

variando apenas o valor de $f(\omega)$

$$f(\omega)_{SRK} = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (11)$$

$$f(\omega)_{PR} = \begin{cases} 0,37564 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 & \text{se } \omega \leq 0,49 \\ 0,379642 + 1,48503\omega - 0,164423\omega^2 + 0,016666\omega^3 & \text{se } \omega > 0,49 \end{cases} \quad (12)$$

onde:

T = Temperatura do sistema em Kelvin (K);

P = Pressão do sistema (J/m^3);

$R = 8,314 J/molK$ (Constante Universal dos Gases);

$T_r = \frac{T}{T_c}$ (Temperatura Reduzida);

T_c = Temperatura crítica;

P_c = Pressão crítica;

ω = Fator acêntrico (adimensional).

As equações de *SRK* e *PR* são empregadas, também, nos problemas de misturas com as seguintes modificações $a(T) = a_m$ e $b = b_m$ segundo [9]

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - K_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (13)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (14)$$

com as somas passando por todos os componentes da mistura. Sendo a_i e b_i , os parâmetros dos componentes puro i , e x_i , com $i = 1, \dots, N$ são as frações molares dos componentes da fase líquida (se houver interesse no cálculo da fase vapor troca-se x_i por y_i) e K_{ij} é um coeficiente de interação binária, determinado por ajuste de dados do *ELV*, característicos da mistura formada pelos componentes i e j que possui as seguintes propriedades:

- i) $K_{ij} = K_{ji}$;
- ii) $K_{ii} = K_{jj} = 0$.

Este parâmetro reflete as interações entre os componentes e deve ser tratado como um parâmetro ajustável, cujo objetivo é melhorar a precisão do cálculo e é ajustado a dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor [5]. Em particular para uma mistura binária as Equações (13) e (14) assumem a forma:

$$a_m = a_1x_1^2 + 2x_1x_2\sqrt{a_1a_2}(1 - K_{12}) + a_2x_2^2 \quad (15)$$

$$b_m = x_1 \cdot b_1 + x_2 \cdot b_2 \quad (16)$$

Para o cálculo do coeficiente de fugacidade ϕ usa-se as seguintes equações:

SRK

$$\text{Ln}\phi_i = \frac{b_i}{b_m}(Z - 1) - \text{Ln}(Z - B') - C'_i \text{Ln}\left(\frac{Z + B'}{Z}\right) \quad (17)$$

PR

$$\text{Ln}\phi_i = \frac{b_i}{b_m}(Z - 1) - \text{Ln}(Z - B') - \frac{C'_i}{2\sqrt{2}} \text{Ln}\left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B'}{Z - (\sqrt{2} - 1)B'}\right) \quad (18)$$

onde

$$\phi_i = \frac{f_i}{x_i P} \quad (19)$$

$$A' = \frac{a_m P}{(RT)^2} \quad (20)$$

$$B' = \frac{b_m P}{RT} \quad (21)$$

sendo que para ambas as equações o parâmetro C'_i é dado por

$$C'_i = \frac{A'}{B'} \left(-\frac{b_i}{b_m} + \frac{2}{a_m} \sum_{j=1}^N x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - K_{ij}) \right) \quad (22)$$

Ao escrever essas equações, segue-se a convenção de que os parâmetros da equação cúbica com um único subscrito (a_i, b_i) referem-se aos componentes puros e A', B' referem-se a mistura. Segundo [5] o parâmetro C'_i é introduzido por conveniência e combina os parâmetros do componente puro e da mistura.

3 Metodologia

A pressão do ponto de bolha, $BolP$, de um sistema de hidrocarboneto é definida como a pressão mais alta na qual uma bolha de gás é primeiro liberada do óleo. Esta importante propriedade, pode ser medida experimentalmente para um sistema de petróleo bruto. Porém, na ausência da pressão do ponto de bolha experimental, devido ao alto custo dos equipamentos, é necessário que se faça uma estimativa desta propriedade ou de outros componentes, a partir de dados empíricos disponíveis na literatura.

Este trabalho utiliza um procedimento computacional iterativo para o cálculo do $BolP$ de uma mistura binária contendo Dióxido de Carbono (CO_2) e n-Pentano (C_5H_{12}), a uma temperatura de

Tabela 2: Propriedades Termodinâmicas do CO_2 e C_5H_{12} .

Componente	T_c	P_c	ω
CO_2	304,2	73,74	0,225
C_5H_{12}	469,7	33,70	0,252

277,65K usando as equações de estado de SR e PR . Sua implementação baseia-se no algoritmo de [5], o programa escrito na linguagem C++. As propriedades termodinâmicas das substâncias analisadas são fornecidas na Tabela 2.

Os dados experimentais de equilíbrio-líquido-vapor (ELV), obtidos de [1], são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Dados experimentais de ELV para CO_2 e C_5H_{12} .

i	x_i^{exp}	P_i^{exp}	y_i^{exp}
1	0,0290	2,27535	0,8528
2	0,0856	5,65390	0,9449
3	0,1834	11,03200	0,9709
4	0,3179	17,03065	0,9803
5	0,4858	22,40875	0,9846
6	0,6255	27,37315	0,9872
7	0,8229	32,47545	0,9894
8	0,8998	34,54395	0,9862
9	0,9623	37,09510	0,9870

Para comparação entre as equações de SRK e PR para o cálculo da pressão do ponto de bolha ($BolP$) e da composição molar da fase vapor (y_i) realizou-se uma análise de erros, através das seguintes métricas: $RMSE$ (*Root Mean Square Error*) ou raiz do erro quadrático médio, AAD (*Average Absolute Difference*) ou desvio médio absoluto e MAE (*Mean Absolute Error*) ou erro médio absoluto, obtidos em [2], sendo definidos pelas seguintes fórmulas:

$$\%RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (V_{Cal,i} - V_{Exp,i})^2}{n}} \times 100 \quad (23)$$

$$\%AAD = \frac{100}{n} \times \sum_{i=1}^n \left| \frac{V_{Cal,i} - V_{Exp,i}}{V_{Exp,i}} \right| \quad (24)$$

$$\%MAE = \frac{100}{n} \times \sum_{i=1}^n |V_{Cal,i} - V_{Exp,i}| \quad (25)$$

onde: V_{Cal} = Valor Calculado pelo programa (Estimado), V_{Exp} = Valor experimental (Real) e n é o número de pontos. Para encontrar um valor de K_{ij} que proporcionasse o melhor ajuste das equações aos dados, adotou-se a seguinte metodologia: variou-se k_{ij} dentro do intervalo de [0, 1] com um incremento $\Delta k = 0.001$.

4 Resultados

A Tabela 4 mostra os resultados estatísticos das métricas de erros em relação a pressão e composição da fase vapor, da mistura. Percebe-se que para $k_{ij} = 0$, ou seja, sem influência

de fator de correção, as equações tiveram desempenho insatisfatório em ambas as propriedades, demonstrado pelos valores elevados das medidas de $RMSE\%$, $AAD\%$ e $MAE\%$.

Na faixa de variação do parâmetro, descrita na seção anterior, encontrou-se o $K_{ij} = 0,121$ como o melhor parâmetro. Esse valor de K_{ij} proporciona um melhor ajuste para os modelos, atestado pela análise das medidas estatística e pela análise do diagrama P_{xy} Figura 1.

Tabela 4: Análise de erro na P e y , com as equações de SRK e PR .

K_{ij}		P			y		
		$RMSE\%$	$AAD\%$	$MAE\%$	$RMSE\%$	$AAD\%$	$MAE\%$
0	SRK	45,59	28,88	374,96	0,44	2,85	2,57
	PR	45,78	29,02	384,26	0,46	2,94	2,66
0.121	SRK	7,78	6,75	74,12	0,07	0,54	0,50
	PR	7,89	5,73	65,93	0,07	0,53	0,49

Na Figura 1 tem-se os gráficos P_{xy} , com o $K_{ij} = 0$ e $K_{ij} = 0,121$. Graficamente observa-se a influência que o parâmetro exerce no ajuste dos pontos entre os dados experimentais e calculados.

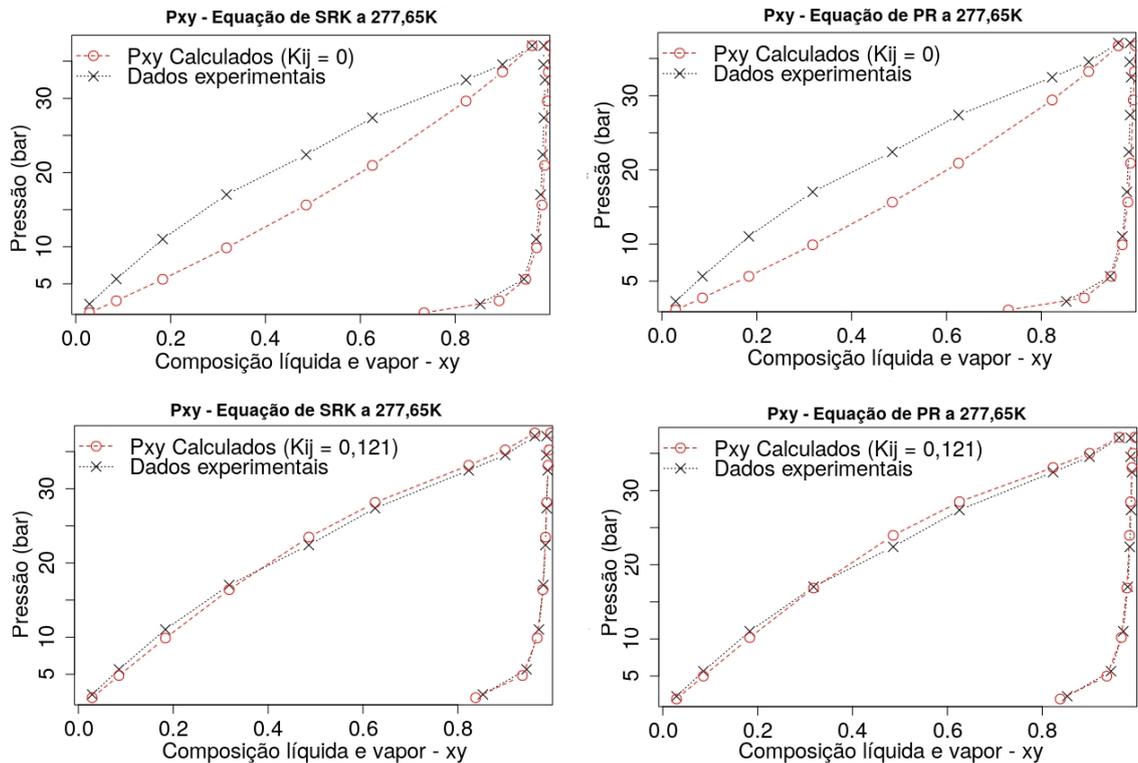


Figura 1: Influência de K_{ij} no cálculo do ponto de bolha usando as equações de SRK e PR .

5 Conclusão

Com os resultados estatísticos obtidos, constatou-se de forma prática que o parâmetro de interação binária K_{ij} tem uma contribuição significativa para as equações de *SRK* e *PR*. Para $K_{ij} = 0$, o erro na pressão (P_i) e da composição (y_i) é elevado e usando-se $K_{ij} = 0,121$, os erros diminuem de maneira significativa. Observa-se que a equação de *PR* apresenta um comportamento mais acurado do que a de *SRK*, principalmente no cálculo da composição e por se tratar de duas propriedades, uma melhora na composição da fase vapor (y_i) acarreta uma piora na pressão e vice versa. Para trabalhos futuros deseja-se usar outras misturas e melhorar o erro na pressão e na composição usando-se otimização multiobjetivo.

6 Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Os autores também agradecem o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro - FAPERJ.

Referências

- [1] Besserer, George J., and Donald B. Robinson. "Equilibrium-phase properties of n-pentane-carbon dioxide system." *Journal of Chemical and Engineering Data* 18.4 (1973): 416-419. DOI: 10.1021/je60059a020.
- [2] Imamverdiyev, Yadigar N., and Makrufa Sh Hajirahimova. "Estimation of Viscosity of Azerbaijan Crude Oil" *Review of Information Engineering and Applications* 6.1 (2019): 8-16. DOI: 10.18488/journal.79.2019.61.8.16.
- [3] Joseph, Amiebibama et al. Convex hull method for the determination of vapour-liquid equilibria (VLE) phase diagrams for binary and ternary systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 431, p. 34-47, 2017. DOI: 10.1016/j.fluid.2016.09.024.
- [4] Lopez-Echeverry, Juan Sebastian; Reif-Acherman, Simon; Araujo-Lopez, Eduard. Peng-Robinson equation of state: 40 years through cubics. *Fluid Phase Equilibria*, v. 447, p. 39-71, 2017. DOI:10.1016/j.fluid.2017.05.007.
- [5] Matsoukas, Themis. *Fundamentals of chemical engineering thermodynamics*. Pearson Education, 2013.
- [6] Orbey, Hasan e Stanley I. Sandler. *Modelando equilíbrios vapor-líquido: equações cúbicas de estado e suas regras de mistura*. Cambridge University Press, 1998.
- [7] Poling, Bruce E., John M. Prausnitz, and John P. O'connell. *Properties of gases and liquids*. McGraw-Hill Education, 2001.
- [8] Soave, G. Improvement of the van der Waals equation of state. *Chemical engineering science*, v. 39, n. 2, p. 357-369, 1984. DOI: 10.1016/0009-2509(84)80034-2.
- [9] Solórzano-Zavala, M., F. Barragán-Aroche, and E. R. Bazúa. "Comparative study of mixing rules for cubic equations of state in the prediction of multicomponent vapor-liquid equilibria." *Fluid Phase Equilibria* 122.1-2 (1996): 99-116. DOI: 10.1016/0378-3812(96)03028-2.