

Implementação da Equação de Estado PC-SAFT Simplificada

Aluno: Bruno Éttori Bueno

Orientador: Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares

INTRODUÇÃO

A vasta gama de sistemas existentes na indústria química demanda equações de estado complexas para a predição de seu comportamento termodinâmico. A PC-SAFT, desenvolvida com base na mecânica estatística, revela grande potencial de predição para muitos compostos orgânicos e suas misturas. A versão simplificada desta equação torna a contribuição da cadeia rígida menos complexa matematicamente, aprimorando a velocidade computacional de cálculo de propriedades de estado, sem

prejudicar o potencial de predição. O termo de dispersão não é alterado com a simplificação, e incorpora uma regra de mistura. As versões simplificada e completa desta equação de estado foram implementadas em linguagem Java utilizando-se o ambiente de desenvolvimento Eclipse, visando analisar o desempenho do modelo simplificado em prever o comportamento de misturas simples.

DESCRIÇÃO DO MODELO E DIFERENÇAS ENTRE AS VERSÕES

Modelo em Termos de Energia Livre de Helmholtz

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n} dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n} dT + \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} dn_i$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\tilde{a} \equiv \frac{A}{NkT} = \tilde{a}^{id} + \tilde{a}^{res} \quad \tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} + \tilde{a}^{assoc}$$

O caráter linear desta equação permite adicionar termos correspondentes a diferentes tipos de interações, como as de associação (não consideradas neste trabalho).

Parâmetros para Componentes Puros

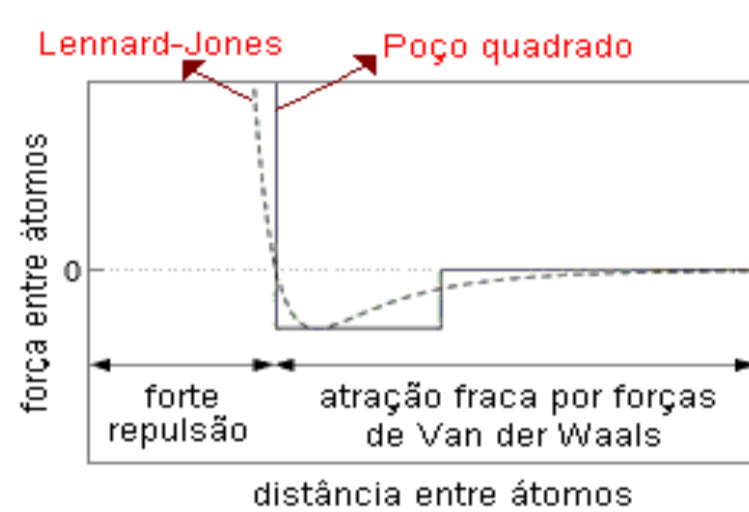


São obtidos a partir de dados de pressão de vapor ou de volume molar para cada substância.

Diâmetro de Colisão Efetivo

$$d(T) = \int_0^\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right)\right] dr \rightarrow d_i = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp\left(-3\frac{\epsilon_i}{kT}\right)\right]$$

Diâmetro da substância sob uma determinada condição de temperatura, igualando-se ao parâmetro de diâmetro do segmento para um determinado composto caso este se encontre no zero absoluto. Considera-se o potencial de poço quadrado, uma aproximação do potencial de Lennard-Jones que facilita o tratamento matemático.



Fração de Empacotamento Molecular

Razão entre o volume ocupado pelas moléculas e o ocupado pelo sistema. Utilizada para analisar o comportamento líquido-vapor do composto em diagramas de equilíbrio de fases, de forma semelhante ao volume.

$$\zeta_n = \frac{\pi \rho}{6} \sum_i x_i m_i d_i^n \rightarrow \zeta_3 = \eta \rightarrow \eta = \frac{\pi m \rho d^3}{6}$$

Cadeia Rígida

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m} \tilde{a}^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln g_{ij}^{hs}(d_{ij}^*)$$

completa

Esfera Rígida

simplificada

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[3\zeta_1 \zeta_2 + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_0(1-\zeta_3)} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_0^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \rightarrow \tilde{a}^{hs} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2}$$

completa

Função de Distribuição Radial

simplificada

$$g_{ij}^{hs}(d_{ij}^*) = \frac{1}{1-\zeta_3} + \left(\frac{d_{ij}}{d_j} \right)^2 \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_{ij}}{d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \rightarrow g^{hs}(d^*) = \frac{1-\eta/2}{(1-\eta)^3}$$

Esta contribuição, devido às interações repulsivas, é o alvo da simplificação do modelo. Isto melhora a velocidade computacional de cálculo das propriedades de estado, pois estas são obtidas a partir de derivadas de primeira ou segunda ordem dos termos de energia livre de Helmholtz. A simplificação considera como iguais os diâmetros efetivos dos componentes que formam a mistura.

Perturbação por Dispersão

$$\tilde{a}^{disp} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 - \pi\rho \bar{m} C_1 I_2(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3$$

$$C_1 = \left(1 + \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-\bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right)^{-1} \quad \sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)$$

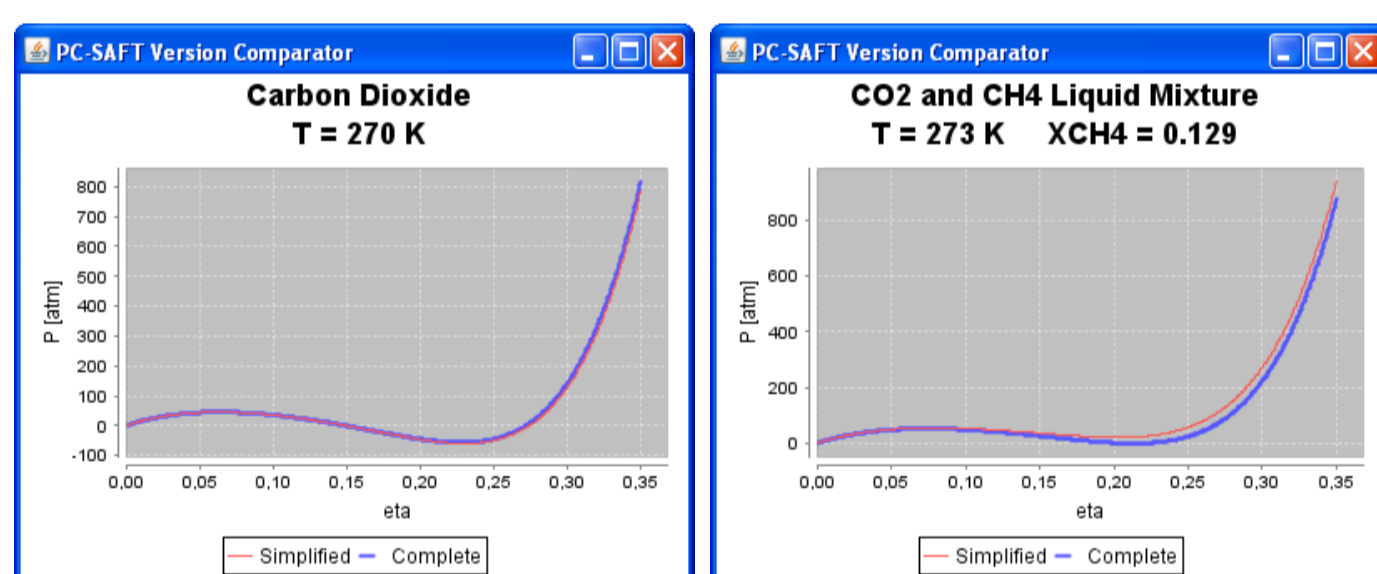
$$I_1(\eta, m) = \sum_{j=0}^6 a_j(m) \eta^j \quad a_j(m) = a_{0j} + \frac{m-1}{m} a_{1j} + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} a_{2j}$$

$$I_2(\eta, m) = \sum_{j=0}^6 b_j(m) \eta^j \quad b_j(m) = b_{0j} + \frac{m-1}{m} b_{1j} + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} b_{2j}$$

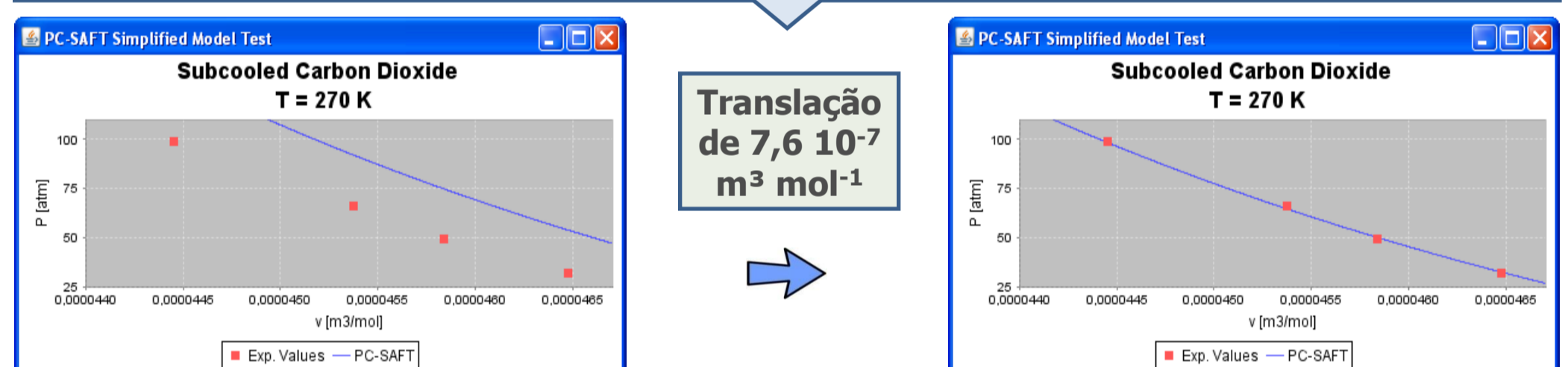
O termo das forças dispersivas de atração não sofre alterações. A regra de mistura presente incorpora o parâmetro de interação binária k_{ij} . As séries I_1 e I_2 são aproximações de integrais e funções de constantes universais do modelo.

RESULTADOS E COMPARAÇÃO DE DESEMPENHO

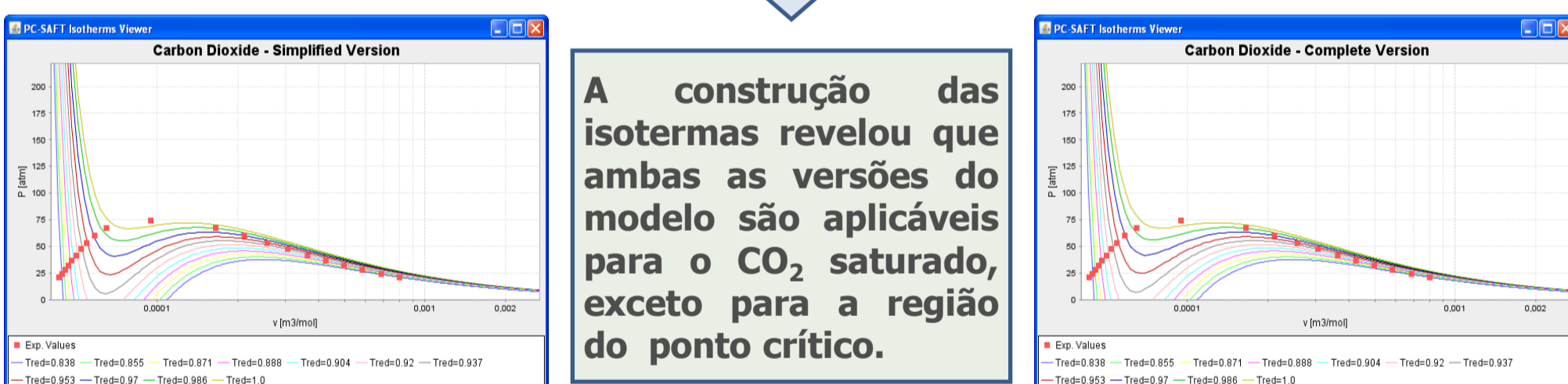
Comparação entre as Versões Simplificada e Completa



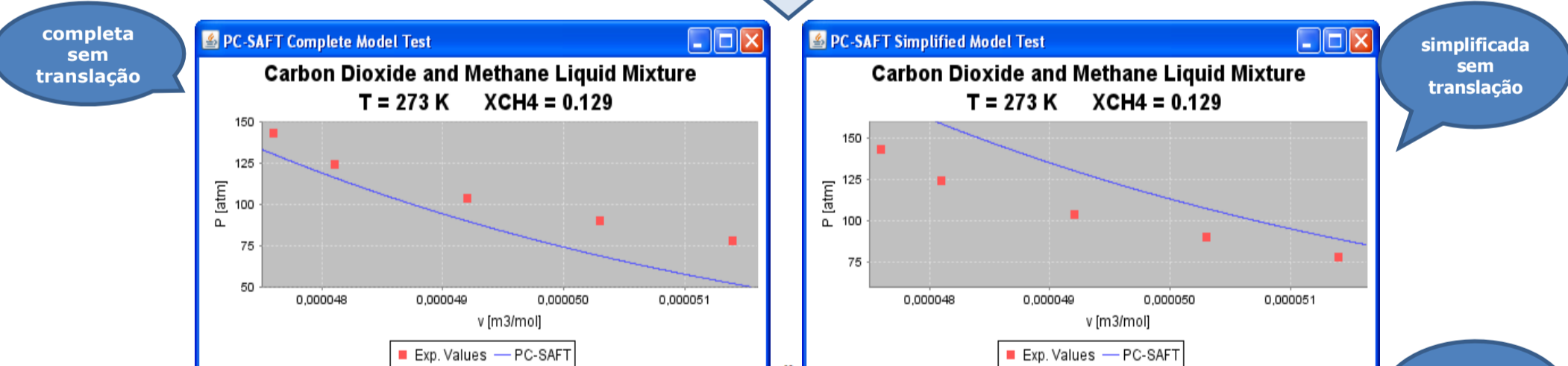
CO₂ Sub-resfriado (Simplificada)



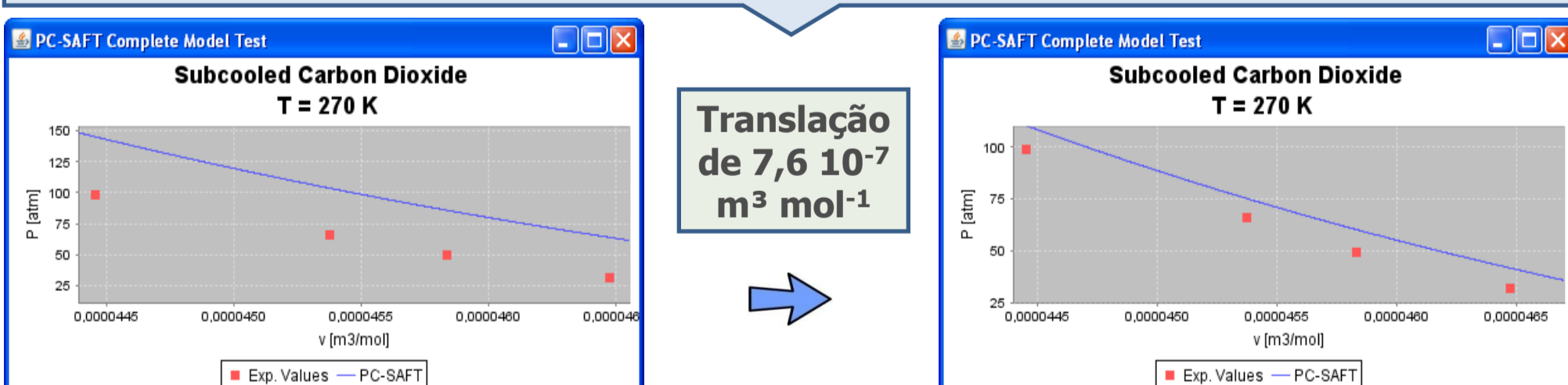
Isotermas do CO₂



Mistura Líquida de CO₂ e CH₄



CO₂ Sub-resfriado (Completa)



Foi necessário transladar o volume molar para o CO₂ sub-resfriado. Esta técnica foi utilizada visto que o erro na pressão pode ser corrigido a um valor aceitável mediante a inserção de uma pequena correção no volume molar.

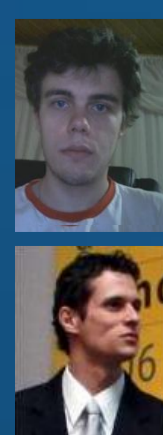
A translação de volume molar realizada para o CO₂ sub-resfriado no teste a 270 K foi utilizada para a contribuição deste composto à mistura a 273 K. Não foi transladada a contribuição do CH₄, pois este se encontra superaquecido nesta condição. O valor de 7,6 10⁻⁷ m³ mol⁻¹ é o que se adequou melhor para todos os casos. Porém, para a versão completa aplicada à mistura este deslocamento teve que ser um decréscimo.

CONCLUSÕES

- A versão simplificada da equação de estado PC-SAFT fornece resultados tão satisfatórios quanto a completa e com velocidade computacional aprimorada graças à redução na complexidade de sua implementação. Contudo, ambas as versões apresentam um grande erro na condição de ponto crítico.
- Apesar do potencial de predição do modelo, foi necessário realizar a técnica de translação de volume para o dióxido de carbono sub-resfriado puro, introduzindo-se um desvio desprezível no volume molar para corrigir um

erro relativamente grande na pressão. Foi determinado um valor de translação de volume molar para o dióxido de carbono, a 270 K, igual a 7,6 10⁻⁷ m³ mol⁻¹.

- A regra de mistura presente no termo de dispersão apresenta o parâmetro de interação binária k_{ij} impondo um caráter inadequadamente empírico ao modelo para sua aplicação a misturas. O desenvolvimento de uma regra de mistura baseada na energia livre de Gibbs em excesso poderia permitir sua aplicação para misturas polares e assimétricas em amplas faixas de temperatura e pressão.



Bruno Éttori Bueno



Rafael de Pelegrini Soares