



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



## V-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

17, 18 E 19 DE OUTUBRO DE 2006

### ESTUDO TEÓRICO DO MODELO PC-SAFT E SUAS APLICAÇÕES

**Nauro da Silveira Junior, Nilo Sérgio Medeiros Cardozo, Keiko Wada**

Laboratório de Tecnologia e Processamento de Polímeros (LATEP)  
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)  
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,  
E-MAIL: { nauroeq, nilo, keiko }@enq.ufrgs.br

**Palavras Chaves:** PC-SAFT, Termodinâmica, equação de estado.

**Resumo:** A utilização de equações de estado para cálculo de propriedades termodinâmicas e também para o cálculo de equilíbrio de fases é uma prática corrente na engenharia química. As equações de estado existem em grande número, porém em muitos casos sua aplicação é limitada quando se trabalha com substâncias complexas, como os polímeros, que apresentam sua estrutura molecular formada pela repetição de um grande número de unidades básicas (unidades repetitivas). O presente trabalho foi desenvolvido tendo como objetivo o estudo e implementação computacional do modelo PC-SAFT (“Perturbed Chain – Statistical Associating Fluid Theory”). Este modelo tem apresentado bons resultados na estimação de propriedades de substâncias complexas (autor). Sendo este modelo dependente de três parâmetros para cada componente puro e mais um parâmetro de interação binária para cálculo de misturas, primeiramente foram desenvolvidas rotinas para estimação dos parâmetros do modelo e em seguida foi feita a avaliação da sensibilidade do modelo frente a estes parâmetros. Foi implementado também um algoritmo para resolver problemas de pressão do ponto de bolha para sistemas multicomponentes. Atualmente, o trabalho está centrado na finalização da implementação das rotinas para o cálculo do equilíbrio de fases para sistemas líquido – líquido e líquido – vapor. Na fase final, busca-se a consolidação do modelo, utilizando dados disponíveis na literatura para sistemas poliméricos.

## 1 INTRODUÇÃO

A predição de propriedades termodinâmicas, bem como o cálculo do equilíbrio de fases utilizando equações de estado é de extrema importância em problemas de engenharia química. Em vista disso, existe um esforço de pesquisa intenso no sentido de obter modelos que possam representar fielmente o comportamento de substâncias reais.

O modelo “Perturbed Chain – Statistical Associating Fluid Theory” (PC-SAFT) foi desenvolvido por Gross e Sadowski em 2001. Os

resultados apresentados obtidos na literatura mostram que o modelo PC-SAFT é promissor para modelagem termodinâmica de sistemas envolvendo substâncias complexas, como compostos altamente polares e também para macromoléculas. Porém, para sua utilização em cálculo de propriedades termodinâmicas, é necessário o conhecimento de três parâmetros de substância pura que são o número de segmentos por cadeia, o diâmetro de cada segmento na cadeia e a energia de interação entre os segmentos. Em vista disso, torna-se necessário estimar, com boa precisão, estes parâmetros.



Nesta etapa do trabalho, procurou-se avaliar a sensibilidade do modelo PC-SAFT frente aos parâmetros de componente puro e com isso determinar as melhores condições experimentais para utilização de dados na determinação dos parâmetros de componente puro.

## 2. O modelo PC-SAFT

O modelo é baseado na teoria de perturbações termodinâmicas, pela qual, as interações moleculares podem ser divididas em contribuições repulsivas e atrativas. A equação de estado é apresentada na forma da energia residual de Helmholtz conforme a equação (1).

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} \quad (1)$$

Onde  $\tilde{a}^{hc}$  representa a contribuição da cadeia molecular da substância e  $\tilde{a}^{disp}$  representa o termo de dispersão, o qual, quando não se consideram interações moleculares por sítios de associação orientadas, representa todas as forças atrativas entre as moléculas.

Como os demais modelos termodinâmicos, outras propriedades podem ser calculadas pelas relações termodinâmicas clássicas, como por exemplo, o fator de compressibilidade  $Z$  ( $Pv/(RT)$ ), que tem a forma da equação (2):

$$Z = 1 + \eta \left( \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} \quad (2)$$

Nesta equação,  $\eta$  representa a fração do volume ocupado pelas moléculas no sistema em relação ao volume total. Esta variável é de extrema importância, pois quando se deseja calcular as propriedades de um sistema,  $\eta$  será iterada de forma a encontrar uma pressão calculada idêntica a pressão inicial fornecida.

A pressão, calculada em Pa, é dada por :

$$P = ZkT\rho(10^{10})^3 \quad (3)$$

Onde  $k$  é a constante de Boltzman,  $T$  é a temperatura em K e  $\rho$  representa a densidade molecular do sistema em número de moléculas por volume em Angstrom<sup>3</sup>.

O modelo apresentado tem a seguinte forma para fator de compressibilidade.

$$Z = 1 + Z^{hc} + Z^{disp} \quad (4)$$

Onde 1 representa a contribuição do gás ideal,  $Z^{hc}$  representa a contribuição da cadeia para o fator de compressibilidade e  $Z^{disp}$  representa a contribuição do termo de dispersão.

A equação de estado PC-SAFT, da forma apresentada, é uma função de volume, temperatura e composição, quando mais de um componente está presente no sistema.

Para cálculo de propriedades envolvendo misturas, regras de misturas devem ser utilizadas para corrigir comportamentos assimétricos entre pares de substâncias. Neste trabalho as seguintes regras de mistura foram utilizadas:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (5)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (6)$$

Onde  $k_{ij}$  é o parâmetro de interação binária, que é característico para cada par de substâncias.

## 2 METODOLOGIA PARA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Neste item serão apresentados os métodos utilizados na determinação dos parâmetros do modelo e na análise de sensibilidade do mesmo.

### 2.1 Determinação dos Parâmetros de Componente Puro do Modelo PC-SAFT

A estimação de parâmetros para o modelo PC-SAFT foi feita em Matlab versão 5.3. Para isso, foram implementadas rotinas para cálculo de propriedades termodinâmicas e com estas, foram determinados os parâmetros do modelo pela minimização da soma dos quadrados das diferenças entre a propriedade termodinâmica calculada pelo modelo e a respectiva propriedade determinada experimentalmente. Os dados experimentais foram obtidos da literatura (NIST CHEMISTRY WEBBOOK, 2005).



## V-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

17, 18 E 19 DE OUTUBRO DE 2006

A função objetivo a ser minimizada está representada pela equação 7.

$$F = \sum \left[ \frac{(x^{\text{exp}} - x^{\text{cal}})}{x^{\text{exp}}} \right]^2 \quad (7)$$

Para a estimação foram utilizados dados experimentais de mais de um tipo de variável simultaneamente, como dados de massa específica líquido juntamente com dados de pressão de vapor para substâncias voláteis. Porém, quando se deseja estimar os parâmetros de substâncias como polímeros, que não apresentam dados de pressão de vapor disponíveis, uma alternativa encontrada na literatura é utilizar dados de mistura binária do polímero com um solvente volátil. Desta forma, estima-se primeiramente os parâmetros do solvente puro e com estes, estimam-se os parâmetros do outro componente da mistura. Como dados de mistura são necessários, este procedimento impõe que também seja estimado parâmetro de interação binária, “ $k_{ij}$ ”.

### 2.2 Análise de Sensibilidade do Modelo

A análise de sensibilidade visa determinar como se comportam as variáveis de saída de um modelo frente a uma variação em seus parâmetros para diferentes condições válidas para o modelo.

A análise de sensibilidade do modelo PC-SAFT foi feita utilizando Matlab versão 5.3. As propriedades para as quais foi estudada a sensibilidade neste trabalho foram pressão para temperatura e volume específico conhecidos, pressão de vapor para temperatura escolhida e ponto crítico.

Para o cálculo da sensibilidade em relação à pressão nas relações PVT forma feitas as derivadas analíticas do modelo frente aos parâmetros, ficando a matriz de sensibilidade apresentada na seguinte forma:

$$S(i, j) = \left( \frac{\partial Y_i}{\partial p_j} \right) * \frac{p_j^{\text{ref}}}{Y_i^{\text{ref}}} \quad (8)$$

Onde “S” representa a matriz de sensibilidade do modelo perante os parâmetros, “Y” representa as variáveis de saída e “p” representa os parâmetros do modelo.

Como o ponto crítico, massa específica de líquidos pressão de vapor não são variáveis

explícitas do modelo, sendo necessário calculá-las usando um método numérico. Para o cálculo da matriz de sensibilidade destas variáveis utilizou-se a derivada numérica de forma que a matriz de sensibilidade aproxima-se a:

$$S(i, j) \cong \left( \frac{\Delta Y_i}{\Delta p_j} \right) * \frac{p_j^{\text{ref}}}{Y_i^{\text{ref}}} \quad (9)$$

Nas equações 8 e 9 as variáveis  $p^{\text{ref}}$  e  $Y^{\text{ref}}$  representam o parâmetro e a variável de saída de referência do modelo.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico estão apresentados os resultados obtidos até o momento.

### 3.1 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

A Tabela 1 apresenta exemplos de parâmetros estimados para o butano com diferente conjunto de dados experimentais.

Tabela 1: Parâmetros do Butano

	Originais*	Conj 1	Conj 2	Conj 3
m	2.3316	2.33609	2.3485	2.32062
$\Sigma(A)$	3.7086	3.70161	3.7082	3.5955
E/k(K)	222.88	221.7754	222.59	225.809

\* Valores apresentados pelos autores Gross e Sadowski ,2001;  
Conj 1 → 40 dados de volume de líquido e ponto crítico;  
Conj 2 → 80 dados de volume de líquido e ponto crítico;  
Conj 3 → 30 dados de volume de líquido, 15 dados de pressão de vapor e ponto crítico.

Usando os parâmetros da Tabela 1 foram calculados os valores de pressão de vapor e erro médio percentual em relação aos valores experimentais que estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Erro médio relativo e desvio padrão de pressão de vapor calculada com cada conjunto de parâmetros.

	Erro médio (%)	Desvio Padrão
Original	-0,62886	1,822313
Conj 1	3,967458	0,982933
Conj 2	-4,62379	3,719418
Conj 3	-1,89158	6,407138

Pode-se observar que o uso de parâmetros apresentados por Gross e Sadowski ,2001, produz melhores resultados do que os ajustados usando os conjuntos 1, 2 e 3. Além disso percebe-se que mesmo entre os ajustados com estes conjuntos



## V-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

17,18 E 19 DE OUTUBRO DE 2006

apresentam valores bastante diferentes de erros relativos.

A Figura 1 apresenta a curva de pressão de vapor calculada com cada conjunto de parâmetros apresentados na Tabela 1. Os parâmetros originais mostraram um desempenho superior na obtenção da pressão de vapor.

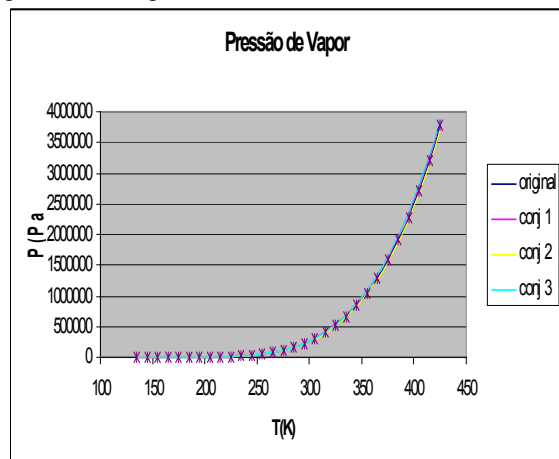


Figura 1: Curva de pressão de vapor do butano.

Para o cálculo do ponto crítico foi utilizado também um outro conjunto de parâmetros ajustados com um conjunto de dados experimentais, o qual era constituído apenas por dados PVT, porém sem incluir o ponto crítico. Na Tabela 3 estão apresentados os resultados dos cálculos usando estes e os dados dos autores Gross e Sadowski, 2001.

Tabela 3: Valores estimados para o ponto crítico

Ponto Crítico	Original	Erro (%)	Conj4	Erro (%)
Press(Pa)	4.21e6	11,1357	4.06e6	7,09398
Temp (K)	432,50	1,73565	433,02	1,8587
Massa espec.(mol/L)	3,7733	-3,8078	3,63071	-7,4450

O erro representa o desvio percentual entre o valor calculado e o valor real da propriedade.

Estes conjuntos de parâmetros também foram utilizados para cálculo de massa específica de líquido saturado. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 2.

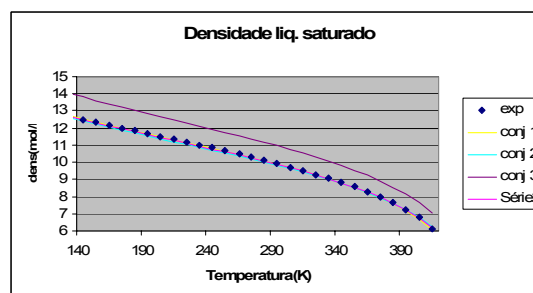


Figura 2: Massa específica de líquido saturado.

A Tabela 4 apresenta o desvio padrão entre a massa específica calculada pelo modelo e a respectiva massa específica experimental.

Tabela 4: Erro médio e desvio padrão para os valores de massa específica calculados.

	Erro médio	Desvio Padrão
Original	-0,28616	0,31705
Conj 1	-0,34449	0,460719
Conj 2	-0,77863	0,554109
Conj 3	10,91061	1,164248

Na Tabela 4 pode ser observado novamente uma superioridade de predição do modelo utilizando os parâmetros do conjunto original, porém, nesta análise nem o erro médio ou desvio padrão do erro médio foram muito superiores para os conjuntos 1 e 2. O conjunto 3 apresentou resultados com precisão bastante inferior aos demais conjuntos.

### 3.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

A Figura 3 apresenta a sensibilidade da pressão em função dos parâmetros à temperatura constante de 200 K sobre toda região de massa específica fisicamente viável para os parâmetros do butano.

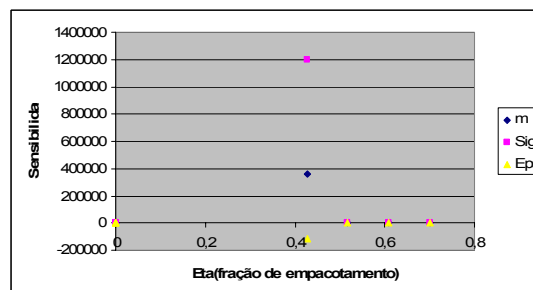


Figura 3: Sensibilidade da pressão calculada pelo modelo frente aos parâmetros.

Como pode ser notado na Figura 3, o modelo apresenta uma sensibilidade muito diferenciada em



## V-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

17, 18 E 19 DE OUTUBRO DE 2006

uma região de massa específica. Esta região é a região de líquido saturado. Ainda assim, o parâmetro  $\varepsilon$ , embora apresente uma sensibilidade superior na região de líquido saturado em relação a outras regiões, este parâmetro ainda apresenta uma sensibilidade mais baixa que os demais parâmetros. O parâmetro  $\sigma$  apresentou uma sensibilidade bastante superior aos demais parâmetros na região de líquido saturado.

A Figura 4 apresenta a sensibilidade da pressão de vapor frente aos parâmetros.

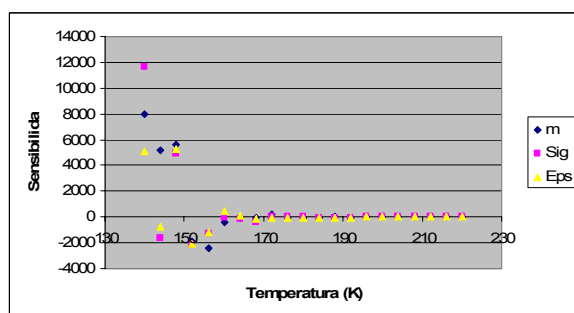


Figura 4: Sensibilidade da pressão de vapor frente aos parâmetros.

A pressão de vapor apresentou uma sensibilidade consideravelmente mais elevada na região de baixa temperatura, sendo esta reduzida à medida que a temperatura se aproxima da temperatura crítica. O parâmetro  $\sigma$  é de maior efeito, novamente.

O ponto crítico, como pode ser visto na Tabela 5, não apresentou grande sensibilidade em relação aos parâmetros.

Tabela 5: Sensibilidade do Ponto Crítico

	m	$\sigma$	$\varepsilon/k$
Pc	-0,61769	0,481876	-0,99408
Tc	-3,0615	0,080843	-2,98169
pc	0,942202	1,175475	0,017147

Este resultado está de acordo com queda da sensibilidade da pressão de vapor quando esta se aproximava do ponto crítico.

Para o polietileno foi feita apenas a análise de sensibilidade do volume de líquido frente aos parâmetros.

## 4 CONCLUSÕES

Com o presente trabalho foi concluído que os parâmetros do modelo apresentam efeitos bastante diferentes para cada variável analisada. Foi notado também que o modelo apresentou uma sensibilidade bastante superior para propriedade pressão de vapor a baixas temperaturas e na região de líquido saturado.

Tendo como base os resultados obtidos, os próximos passos serão dados no sentido de avaliar exaustivamente o modelo, pois o mesmo apresenta dificuldades de cálculos de propriedades em determinadas condições.

## 5 AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq, DEQUI e PPGEQ por possibilitarem o desenvolvimento do presente trabalho.

## REFERÊNCIAS

- J. Gross, G. Sadowski. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 1244-1260
- J. Gross, G. Sadowski Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains *Fluid Phase Equilibria* **168** 2000 183-199
- M. Cismondi et al. Rescaling of three-parameter equations of state: PC-SAFT and SPHCT *Fluid Phase Equilibria* **234** (2005) 108-121
- Walter G. Chapman et. al. New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 1709-1721
- J. Gross, G. Sadowski. Modeling Polymer Systems Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 1084-1093.
- NIST. National Institute of Standard and Technology, Base de dados de Referência padrão do NIST número 69. <http://webbook.nist.gov/chemistry>.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



## V-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

17,18 E 19 DE OUTUBRO DE 2006