

CÁLCULO DA PRESSÃO DE VAPOR DE SUBSTÂNCIAS PURAS UTILIZANDO PENG-ROBINSON

Daniel Andrade de Lira; Fernando Luiz Pellegrini Pessoa²

¹ Doutorando em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial; PRH 27.1 – ANP); Daniel.lira1991@gmail.com

² SENAI CIMATEC; Salvador-BA; Fernando.pessoa@fiieb.org.br

Nome do orientando¹; Nome do coautor²; Nome do coautor²; Nome do orientador²

¹ Vínculo institucional (Ex.: Graduando em XXX ou Mestrando em XXX ou Doutorando em XXX ou Bolsista); Tipo de projeto (Ex.: Iniciação científica – Agência de fomento); e-mail do orientando

² Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; e-mail do orientador

RESUMO

O sistema contendo n-parafina, CO₂ e n-alcano leve, está presente na elevação e escoamento do óleo do pré-sal. A modelagem termodinâmica deste sistema depende da determinação das propriedades físico-químicas dos componentes puros e neste trabalho foram determinadas a partir da equação de estado (EoS) de Peng-Robinson (PR) utilizando a modificação da função alfa proposta por Almeida-Aznar-Telles. A função alfa é uma parte importante do termo atrativo da equação cúbica de estado, que afeta a capacidade preditiva de propriedades termodinâmicas, como a pressão de vapor. Neste trabalho são apresentados a estimativa dos parâmetros da função alfa de Almeida-Aznar-Telles para quatro substâncias que não estão disponíveis na literatura.

PALAVRAS-CHAVE: Equação de estado; Função Alfa; Pressão de Vapor.

1. INTRODUÇÃO

As equações de estado cúbica são uma das abordagens mais comuns para calcular o equilíbrio líquido-vapor (ELV) em sistemas de misturas de hidrocarbonetos. Essas equações são baseadas na teoria do estado cúbico, que assume que as moléculas são esferas rígidas que interagem umas com as outras através de um potencial médio. As equações de estado cúbica mais conhecidas incluem a Equação de Estado de Peng-Robinson (PR) e a Equação de Estado Soave-Redlich-Kwong (SRK). Essas equações são úteis porque requerem apenas uma pequena quantidade de dados termodinâmicos experimentais para ajustar os parâmetros e, portanto, são amplamente utilizadas em cálculos de processos industriais¹.

A (EoS) de (PR), descrita na equação 1, é uma das equações cúbicas mais utilizadas na modelagem de equilíbrio líquido-vapor de misturas de hidrocarbonetos. A equação é composta por dois termos: o primeiro termo é baseado na teoria do volume real e descreve a repulsão intermolecular das moléculas, enquanto o segundo termo é baseado na teoria da interação molecular de van der Waals e descreve a atração intermolecular.

$$P = \frac{RT}{\vartheta - b} - \frac{a_c \alpha(T)}{\vartheta(\vartheta + b) + b(\vartheta - b)} \quad (1)$$

O termo atrativo da (EoS) de (PR) está diretamente relacionado à pressão de saturação, que é uma das propriedades mais importantes para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor (ELV) em sistemas de misturas de hidrocarbonetos. A pressão de saturação é definida como a pressão na qual as fases líquidas e vapor coexistem em equilíbrio, e é influenciada pelas interações intermoleculares da mistura. O termo atrativo da (PR) incorpora a atração intermolecular na equação cúbica, corrigindo a superestimação da pressão que ocorre na ausência desses termos. Isso permite que a equação de (PR) descreva com mais precisão a pressão de saturação e, portanto, melhore a precisão das previsões do (ELV)².

Porém, equações de estado cúbicas apresentam certas limitações. Elas não conseguem representar todas as propriedades termodinâmicas de um fluido simultaneamente em diferentes faixas de temperatura e pressão. Essas equações possuem uma grande quantidade de conteúdo empírico, em comparação com modelos mais recentes, especialmente em termos de regras de mistura e combinação. Além disso, os termos de atração e repulsão não são muito precisos, embora essa imprecisão seja normalmente corrigida ao utilizar a equação no cálculo do equilíbrio líquido-vapor (VALDERRAMA, 2003). Devido às limitações das equações cúbicas simples, os pesquisadores têm desenvolvido diversas maneiras de adaptar e aprimorar os modelos. Existem várias propostas apresentadas na literatura, cada uma delas restrita às condições limites dos dados experimentais utilizados. Normalmente, essas propostas envolvem modificações na função alfa da equação

de estado cúbica, correções do volume molar ou novas regras de mistura. É neste contexto que este trabalho se enquadra.

A estimativa dos três parâmetros da modificação da função alfa proposta por Aznar e Silva Telles³, descrita na equação 2, para as n-parafinas n-dotriacontano, n-docosano, n-tricosano, n-tetracosano, são apresentados neste trabalho.

2. METODOLOGIA

Para estimar os três parâmetros da modificação da função alfa proposta por Aznar e Silva Telles para os componentes n-dotriacontano, n-docosano, n-tricosano e n-tetracosano, foi seguido a metodologia descrita na figura 1.

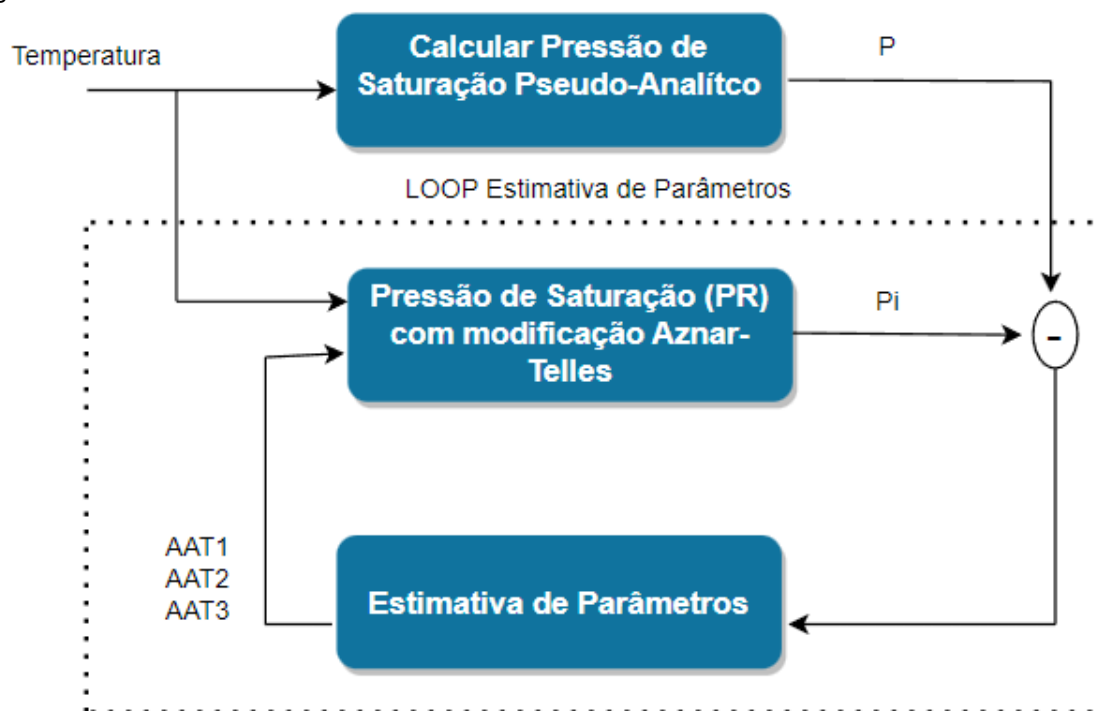


Figura 1 - Fluxograma metodológico

Primeiramente, é necessário obter dados experimentais de pressão de vapor e temperatura de ebulição para cada um dos quatro componentes. Estes dados foram obtidos através da equação proposta pelo DIPPR 115.

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = a + \frac{b}{T} + c \ln(T) + dT^2 + \frac{e}{T^2} \quad (2)$$

Em seguida, a Equação de Estado de Peng-Robinson (PR) é utilizada para calcular as pressões de saturação para cada componente, utilizando os parâmetros da função alfa proposta por Aznar e Silva Telles² e os parâmetros da PR disponíveis na literatura. Nessa etapa, é fundamental comparar os valores calculados pela PR com os valores experimentais, de modo a ajustar iterativamente os parâmetros da função alfa até que haja uma boa concordância entre ambos.

Para realizar esse ajuste, foi utilizado o método de otimização, simplexes, para minimizar a diferença entre os valores calculados e experimentais. Com isso, é possível determinar os valores dos três parâmetros da função alfa para cada componente. Esses parâmetros podem ser utilizados para prever propriedades termodinâmicas desses compostos em diferentes condições de temperatura e pressão.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A equação de estado cúbica de Peng-Robinson é amplamente utilizada para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor de componentes puros em diferentes condições de temperatura e pressão. Porém, em algumas situações, a sua capacidade de descrever adequadamente as propriedades termodinâmicas pode ser limitada, especialmente em regiões próximas ao ponto crítico³.

Nesse sentido, diversas modificações têm sido propostas para a função alfa da equação de Peng-Robinson, visando melhorar a precisão dos cálculos termodinâmicos. Uma dessas modificações é a função alfa proposta por Almeida, Aznar e Silva Telles (AAT), que inclui um termo adicional relacionado ao tamanho molecular do componente, expressa na equação 3.

$$\alpha(T) = \exp[AAT1(1 - T_r)]|1 - T_r|^{AAT2} + AAT3 \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \quad (3)$$

Ao aplicar essa modificação da função alfa em conjunto com a equação de estado cúbica de Peng-Robinson, é possível obter uma melhor descrição das propriedades termodinâmicas de componentes puros, especialmente em condições de alta pressão².

A validação dessa metodologia envolve a comparação dos resultados obtidos através da equação cúbica de Peng-Robinson com dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para diferentes componentes puros. Essa comparação pode ser realizada através de diferentes métricas, como o desvio absoluto médio (MAD) e o desvio quadrático médio (RMSE), por exemplo³.

Assim, a utilização da equação de estado cúbica de Peng-Robinson em conjunto com a modificação da função alfa proposta por Almeida-Aznar-Telles pode ser uma ferramenta poderosa para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor de componentes puros em diferentes condições termodinâmicas.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho será estimado os parâmetros do coeficiente atrativo da equação de estado de Peng-Robinson para modificação proposta por Almeida-Aznar-Telles para quatro n-parafinas. É importante salientar que este trabalho representa parte do corpo da tese doutorado do autor que visa modelar o equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido, líquido-sólido-vapor em sistemas contendo n-parafinas com alto teor de CO₂. Estes sistemas são comumente encontrados na elevação e escoamento dos poços do pré-sal.

Agradecimentos

Agradeço a ANP pelo financiamento através de bolsa de doutorado para realização deste trabalho.

5. REFERÊNCIAS

¹ AZNAR, M.; TELLES, A. S. A Data Bank of Parameters for the Attractive Coefficient of the Peng-Robinson Equation of State. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 1, 1997.

² ALMEIDA, G. S.; AZNAR, M.; TELLES, A. S. Uma Nova Forma de Dependência com a Temperatura do Termo Atrativo de Equações de Estado Cúbicas. **RBE, Cad. Eng. Quim.**, v. 8, p. 95–123, 1991.

³ Young, A. Contribuições para a Melhor Escolha de Modificações para a Equação de Estado de Peng-Robinson em Aplicações Diversas.