

DESENVOLVIMENTO DE UM SIMULADOR DE PROCESSOS A PARTIR DA ABORDAGEM DE RESOLUÇÃO SEQUENCIAL MODULAR – PACOTE TERMODINÂMICO.

Sávio José Pontes da Rocha Barros¹; Lucas León Silva Luna²; Isabella Targino Borges de Carvalho³; Bruna Kattielly Costa Xavier⁴; Antonio Tavernard Pereira Neto⁵

¹ Universidade Federal de Campina Grande, saviojose155@hotmail.com

² Universidade Federal de Campina Grande, leon.lunna@gmail.com

³ Universidade Federal de Campina Grande, isabella-targino@hotmail.com

⁴ Universidade Federal de Campina Grande, tavernard@eq.ufcg.edu.br

Resumo: A busca por simuladores é cada vez mais recorrente no mercado atual, tendo como objetivo principal diminuir o tempo das tarefas repetitivas e demoradas, e de forma específica, por exemplo, otimizar o desempenho econômico da planta, aumentar a segurança e controle dos processos, analisar formas de reduzir o impacto ambiental. O presente trabalho tem como objetivo iniciar o desenvolvimento de um pacote termodinâmico para uso dentro do simulador de processos do DEQ UFCG para fins didáticos. Os modelos presentes nesse pacote irão comprometer completamente o resultado da simulação caso não sejam realísticos, inviabilizando assim seu uso. Portanto, são de extrema importância num simulador de processos. Como ganho intangível, ele visa ainda ampliar a capacidade do aluno em compreender e solucionar problemas complexos sem a utilização de simuladores comerciais, dado que os mesmos são caixas pretas, e nem sempre, os graduandos em formação compreendem o que está sendo feito pelo simulador. Através do software MATLAB, implementou-se as equações de estado de Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK), o modelo de atividade UNIFAC e o equilíbrio termodinâmico pela formulação Gamma-Phi e Phi-Phi. Os resultados obtidos são em grande parte compatíveis com o simulador Aspen Plus.

Palavras-chave: Termodinâmica; Simulador de Processos; Equações de Estado; Equilíbrio líquido-vapor.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Simulador de Processos

Uma planta de processos químicos compreende várias unidades de processamento interligadas por correntes de processo. O design, simulação e otimização da mesma é a principal função do engenheiro de processos. Para isso, faz-se necessário a execução de balanços de massa e energia, dimensionamento de equipamentos e estimativa de custos. Um software capaz de realizar essa função é denominado como simulador de processos.

As funções de um simulador de processos incluem uma descrição exata das propriedades físicas dos componentes puros e misturas complexas, modelos rigorosos e operações unitárias, bem como métodos numéricos para solução de grandes sistemas de equações algébricas e diferenciais.

Para realização dos cálculos para a solução do processo, é necessário conhecer todos os fluxos de entrada das unidades presentes. Uma técnica utilizada para resolver fluxogramas é a abordagem sequencial modular, que executa os cálculos de forma sequencial na direção do fluxo de matéria.

1.2. Equações de Estado

As equações de estados (EOS) são formulações analíticas que representam a relação entre pressão, volume e temperatura. Neste trabalho serão abordadas as equações de estados cúbicas. Essas equações são fundamentais para o cálculo de propriedades como energia interna, entalpia e entropia (MORAN E SHAPIRO, 2008).

Peng Robinson (PR): Foi desenvolvida na década de 1970 com o objetivo de ser utilizada para modelar sistemas de gás natural. O desempenho da PR é muito similar a SRK embora a PR apresente um comportamento melhor perto do ponto crítico (ADEWUMI, 2012).

Em termos do fator de compressibilidade (Z), tem-se que:

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

Onde,

$$\alpha = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.2699\omega^2)(1 - T_r^{\frac{1}{2}})]^2 \quad (2)$$

$$a_i = 0.45724 \frac{T_c^2 R^2}{P_c \alpha} \quad (3)$$

$$b_i = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4)$$

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_j x_i \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (5)$$

$$k_{ij} = 1 - \left[\frac{2(V_{c_i}V_{c_j})^{\frac{1}{6}}}{V_{c_i}^{\frac{1}{3}} + V_{c_j}^{\frac{1}{3}}} \right]^3 \quad (6)$$

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (7)$$

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (8)$$

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

Soave Redlich Kwong (SRK): Em 1972, Soave propôs uma modificação na EOS proposta por Redlich Kwong, onde levava em conta a influência da acentricidade da molécula no cálculo do fator de atratividade, α (ADEWUMI, 2012).

Para SRK, o equacionamento em termos do fator de compressibilidade (Z), é dado da seguinte forma:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (10)$$

Onde,

$$\alpha = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.2699\omega^2)(1 - T_r^{-\frac{1}{2}})]^2 \quad (11)$$

$$a_i = 0.45724 \frac{T_c^2 R^2}{P_c \alpha} \quad (12)$$

$$b_i = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (13)$$

As equações para a, b, A, B e k_{ij} são iguais as apresentadas para PR.

1.3. Equilíbrio de Fases

Equilíbrio líquido-vapor: Um sistema constituído de fase líquida e vapor em contato direto, de forma isolada, atinge após determinado intervalo de tempo um estado sem tendência de mudança. As variáveis de manipulação em um

sistema são temperatura, pressão e composição, as mesmas assumem valores finais que a partir daí permanecem fixos (VAN NESS *et al.*, 2007).

Diagramas termodinâmicos: O equilíbrio líquido-vapor é representado por meio de diagramas e são principalmente do tipo xy, P-xy, T-xy. O diagrama xy contém a fração molar na fase vapor versus a fração molar na fase líquida. No T-xy representa-se o comportamento de equilíbrio em uma determinada pressão constante, encontrando os valores de composição e temperatura a partir de uma composição inicial da mistura. De forma similar, o P-xy mantém uma temperatura constante, e a análise de equilíbrio com base na temperatura e pressão.

Potencial químico: Segundo Van Ness *et al.* (2007) para que duas fases ou mais estejam em equilíbrio, algumas condições devem ser satisfeitas: as pressões das fases devem ser iguais (equilíbrio mecânico), assim como as temperaturas (equilíbrio térmico) e os potenciais químicos (equilíbrio composicional). O potencial químico de uma espécie *i* em uma mistura é definido pela seguinte relação:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_i} \quad (14)$$

Onde *G* é energia de Gibbs e *n* é o número de moles.

Múltiplas fases nas mesmas condições de T e P estão em equilíbrio de forma que o potencial químico de cada espécie é o mesmo em todas as fases (VAN NESS *et al.*, 2007).

Fugacidade: O potencial químico é função da energia de Gibbs, onde a mesma é definida em relação à energia interna e à entropia, duas grandezas que seus valores experimentais são desconhecidos. Além disso, o potencial químico é de difícil manipulação matemática. Então, Lewis definiu uma função denominada de fugacidade, com o objetivo de expressar o potencial químico de forma generalizada, uma pseudo-pressão (Prausnitz *et al.*, 1999). Pode ser interpretado como a tendência de uma substância de “escapar” de uma fase para outra. Para um fluido real, a fugacidade da espécie pura *i* é dada da seguinte forma:

$$G_i - G_i^{gi} = RT \ln \frac{f_i}{P} \quad (15)$$

Na qual a razão adimensional da fugacidade da espécie pura *i* pela pressão foi denominada como coeficiente de fugacidade:

$$\varphi_i = \frac{f_i}{P} \quad (16)$$

Para misturas, o coeficiente de fugacidade pode ser calculado através de equações de estado.

As fugacidades podem ser expressas através de coeficientes de fugacidade (φ), de preferência para a fase vapor, ou de coeficientes de atividade (γ), somente usado para fase líquida. Então, a equação de fugacidade para o equilíbrio líquido-vapor, pode ser escrita como:

$$f_i = P_i^{sat} \varphi_i^{sat} \exp \left[\frac{v_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (17)$$

Onde P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente puro i na temperatura do sistema e φ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade do componente puro i calculado em P_i^{sat} .

1.4. Formulação Gamma-Phi

A lei de Raoult modificada é limitada por considerar a fase vapor ideal. Para contornar esse problema, inclui-se o coeficiente de fugacidade da fase vapor, chegando-se assim na formulação Gamma-Phi (VAN NESS *et al.*, 2007):

$$\gamma_i x_i P_i^{sat} = \varphi_i y_i P \quad (18)$$

1.5. Cálculo de BOL P

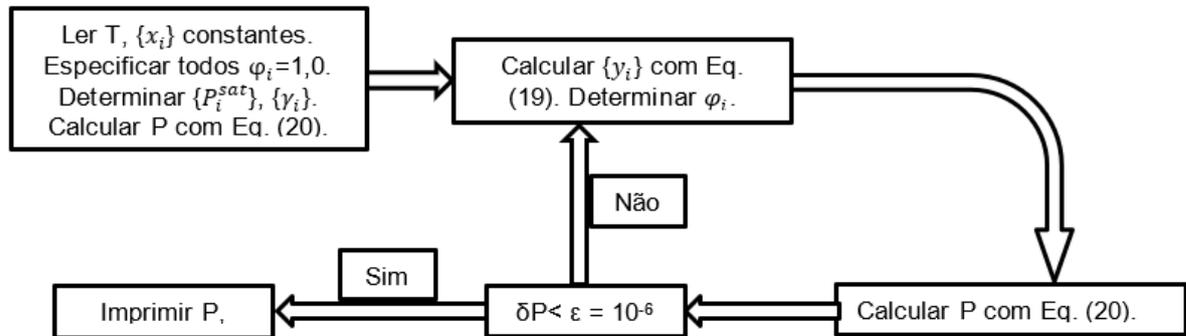
O Cálculo de BOL P consiste em calcular os valores de pressão e composição da fase vapor através de informações de temperatura e composição da fase líquida. Esse procedimento é feito de forma iterativa e com base na formulação Gamma-Phi.

Segundo Van Ness *et al.* (2007) as equações para composição da fase vapor e pressão são:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\varphi_i P} \quad (19)$$

$$P = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\phi_i} \quad (20)$$

Figura 1 – Algoritmo para o cálculo de BOL P.



Fonte: Van Ness *et al.*, 2007.

1.6. Formulação Phi-Phi

A partir da consideração que o sistema está em equilíbrio, a fugacidade da fase vapor é igual à fugacidade da fase líquida, obtendo-se assim uma relação denominada como formulação Phi-Phi:

$$x_i \phi_i^l P = \phi_i^v y_i P$$

Logo, tem-se que:

$$x_i \phi_i^l = \phi_i^v y_i \quad (21)$$

Essa relação é utilizada com pressões elevadas, pois o coeficiente de fugacidade da fase líquida não representa os desvios da fase líquida de forma aceitável.

1.7. Coeficiente de Atividade

Em misturas líquidas, a lei de Raoult fornece resultados satisfatórios apenas quando os componentes são semelhantes, como n-butano e isobutano. Então, o coeficiente de atividade atua para correção dos desvios da fase líquida, tendo um papel fundamental no cálculo do equilíbrio líquido-vapor (REID *et al.*, 2001).

Pode-se calcular através da equação de Gibbs-Duhem, que relaciona os coeficientes de atividade individuais de forma diferencial pela seguinte equação:

$$x_1 \left(\frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = x_2 \left(\frac{\partial \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (22)$$

Também podem ser calculados utilizando o conceito de energia de Gibbs em excesso:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial g^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i} \quad (23)$$

Modelo UNIFAQ: é um método em que os coeficientes de atividade nas misturas estão relacionados às interações entre os grupos estruturais, onde uma molécula pode ser representada pelo somatório de todos os grupos que compõe a mesma. Esse método é muito útil, pois contorna o problema relacionado com a necessidade de se fazer estimativas de propriedades termodinâmicas quando não é possível obter dados experimentais (REID *et al*, 2001).

O equacionamento desse modelo é constituído pelos termos combinatorial e residual.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r \quad (24)$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + L_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j L_j \quad (25)$$

Onde γ_i^c representa a componente combinatorial do coeficiente de atividade e γ_i^r a residual. O volume molecular, ϕ_i , e a fração de superfície, θ_i , são dados por:

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j^{nc} x_j r_j} \quad (26)$$

$$\theta_i = \frac{x_i \frac{z}{2} q_i}{\sum_j^{nc} x_j \frac{z}{2} q_j} \quad (27)$$

Em que nc é o número de componentes da mistura. Cada subgrupo tem um valor característico para os parâmetros de volume (R_k) e área (Q_k), dos quais se calculam os valores correspondentes para a molécula i de acordo com:

$$r_i = \sum_k^{ng} v_{ki} R_k \quad (28)$$

$$q_i = \sum_k^{ng} v_{ki} Q_k \quad (29)$$

Sendo ainda v_{ki} o número de subgrupos do tipo k na molécula i , e ng o número de grupos na mistura. O termo residual é:

$$\ln \gamma_i^r = \sum_k^{ng} v_{ki} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i] \quad (30)$$

Onde Γ_k é o coeficiente de atividade residual do grupo k , e Γ_k^i é o coeficiente de atividade residual do grupo k numa solução referência contendo só moléculas do tipo i . Os parâmetros Γ_k e Γ_k^i vêm definidos por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \sum_m^{ng} \theta_m \tau_{mk} - \sum_m^{ng} \left(\frac{\theta_m \tau_{km}}{\sum_n^{ng} \theta_n \tau_{nm}} \right) \right) \quad (31)$$

A fração de área do grupo k , θ_k , vem definida por:

$$\theta_k = \frac{X_k \frac{z}{2} Q_k}{\sum_m^{ng} X_m \frac{z}{2} Q_m} \quad (32)$$

Sendo:

$$\tau_{mn} = e^{\left[\frac{-b_{mn}}{T} \right]} \quad (33)$$

Onde b_{mn} é o parâmetro de interação energética entre grupos. O parâmetro X_k é a fração molar do grupo k na mistura:

$$X_k = \frac{\sum_j^{nc} v_{kj} x_j}{\sum_j^{nc} \sum_m^{ng} v_{mj} x_j} \quad (34)$$

2. METODOLOGIA

2.1. Banco de Dados

Uma base de dados foi elaborada a partir do Aspen Plus, contendo os parâmetros necessários para calcular as propriedades físicas necessárias e os parâmetros para o modelo de atividade.

2.2. Modelo UNIFAQ

Para obter os coeficientes de atividade, aplicou-se o método UNIFAC, através do MATLAB, com a mistura etanol e ciclohexano na temperatura de 293.138 K, variando a composição da fase líquida entre 0 a 1.

2.3. Modelo das Equações de Estado

Calculou-se o fator de compressibilidade (Z) através das equações de estado de PR e SRK no MATLAB. A mistura utilizada foi etanol e ciclohexano na temperatura de 293.138 K.

Após isso o cálculo do coeficiente de fugacidade foi feito utilizando as equações de Peng Robinson e Soave Redlich Kwong que, respectivamente, são (Adewumi, 2012):

$$\ln \varphi_i = (Z - 1) \frac{b}{b_i} - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \frac{Z + (\sqrt{2} + 1)B}{Z - (\sqrt{2} + 1)B} (AA)_i \quad (35)$$

$$\ln \varphi_i = (Z - 1) * \frac{b}{b_i} - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(1 + \frac{Z}{B} \right) (AA)_i \quad (36)$$

Onde:

$$(AA)_i = 2x_i \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) - a \quad (37)$$

2.4. Cálculo de BOL P

Para obter os valores de pressão e composição da fase vapor da mistura etanol e ciclohexano com temperatura de 293.15 K, utilizou-se o cálculo de BOL P conforme o algoritmo presente na Figura (1).

2.5. Regressão do k_{ij}

Deseja-se encontrar o k_{ij} tal que os valores obtidos pela formulação Phi-Phi se aproximem dos valores obtidos pela formulação Gamma-Phi. Para isso criou-se uma função erro da seguinte forma:

$$erro = \frac{\sum (y_i^{exp} - y_i^{cal})^2}{n} \quad (38)$$

Onde os dados experimentais são os obtidos pela formulação Gamma-Phi, e os dados calculados são os da relação Phi-Phi.

Então, utilizou-se a função *fmincon* do MATLAB® para realizar a regressão tomando como base a função erro, e tendo como variável manipulada o k_{ij} , onde o mesmo foi definido como uma matriz 2x2 assimétrica, com os valores na diagonal principal nulos, pois é a interação da substância com ela própria.

2.6. Formulação Phi-Phi com k_{ij} corrigido

Após a correção do k_{ij} pelo procedimento explicado anteriormente, calculou-se os novos valores da composição na fase vapor.

2.7. Diagramas P-xy

Plotou-se o diagrama P-xy com os resultados obtidos, e comparou-se com os resultados do Aspen Plus e com dados experimentais. Validando assim, o procedimento realizado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

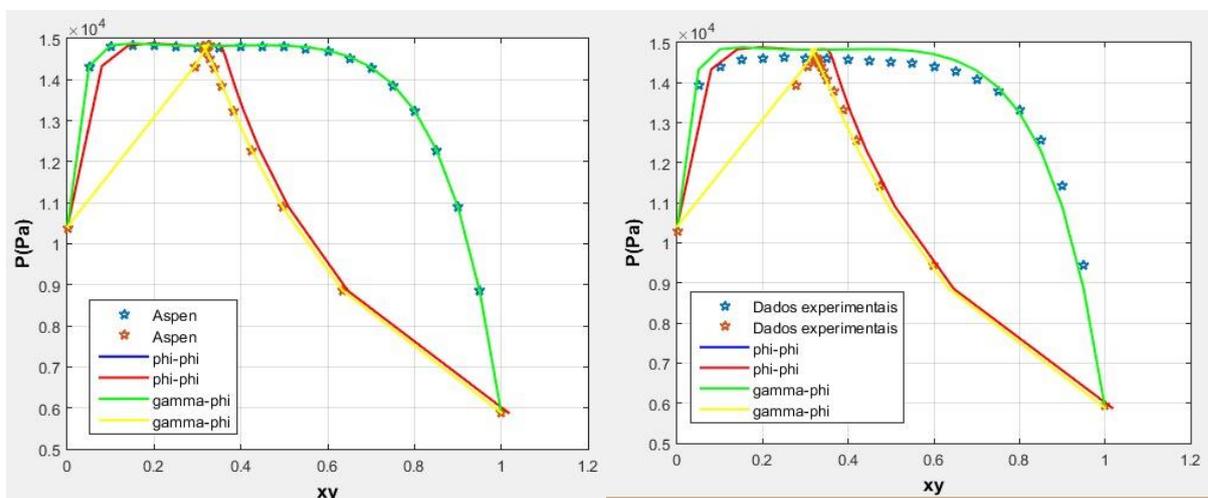


Figura 1 – Comparação entre os diagramas P-xy formados pela formulação Gamma-Phi por PR com resultados do Aspen (esquerda) e dados experimentais (direita).

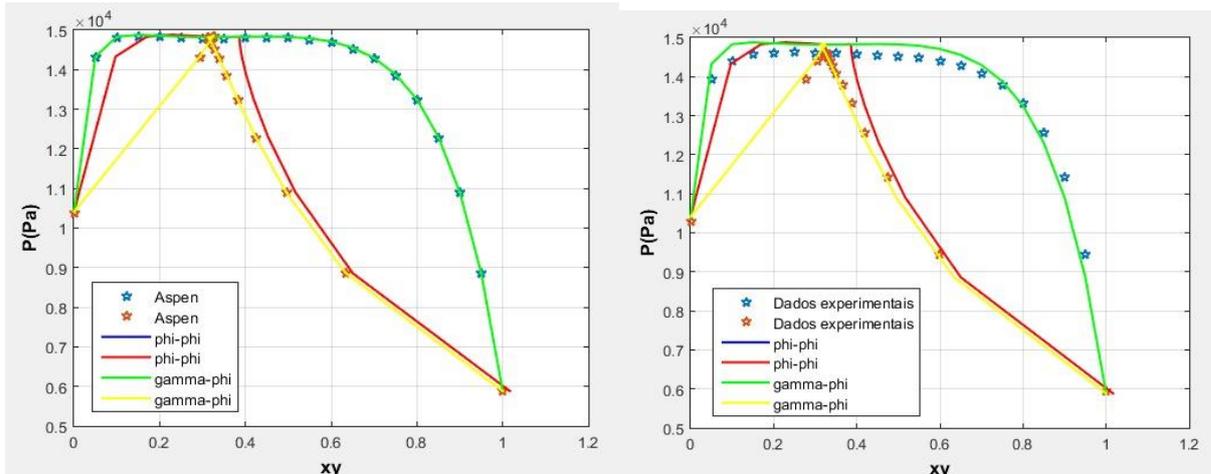


Figura 2 – Comparação dos diagramas P-xy formados pela formulação Gamma-Phi por SRK com resultados do Aspen (esquerda) e dados experimentais (direita).

Comparou-se o diagrama P-xy construído com os dados da relação Gamma-Phi com dados experimentais obtidos por Nagai e Isii (1935) e com os resultados do Aspen Plus. Como pode-se verificar, os resultados são satisfatórios. Portanto, comprova-se a eficiência dos modelos para os coeficientes de atividade e fugacidade, como também do procedimento de regressão do k_{ij} .

4. CONCLUSÃO

Os modelos implementados para equações de estado e atividades de fases tiveram grande compatibilidade com os resultados obtidos por Nagai e Isii (1935), o que comprova que os modelos utilizados são válidos. Portanto eles podem ser utilizados no simulador que está sendo desenvolvido.

Os modelos termodinâmicos são parte fundamental de um simulador de processos, portanto o sucesso na implementação dos modelos presentes nesse trabalho irá contribuir com o desenvolvimento do simulador de processos do DEQ para alunos de engenharia química, e com isso favorecerá o entendimento da resolução de fluxogramas de processo tanto para os graduandos, como para formação complementar de engenheiros químicos.

5. LISTA DE SÍMBOLOS

γ – Coef. de atividade	v_{ki} – Número de subgrupos do tipo k na molécula i	b_i – Função de parâmetros críticos
φ – Coef. de fugacidade	θ – Fração de superfície	Γ – Coeficiente de atividade residual
x – Fração molar	α_i – Função de parâmetros críticos	k_{ij} – Parâmetro de interação binária
q – Parâmetro de área de superfície molecular		
α – Função da temperatura e do fator acêntrico	ω – Fator acêntrico	

6. REFERÊNCIAS

ASPEN TECH. Aspen Plus Reference. Aspen Plus V8.8. Aspen Technology, Inc. Burlington, 2013.

ADEWUMI, M. *Phase Relations in Reservoir engineering*. Página: <https://www.e-education.psu.edu/png520/> - Acesso em novembro de 2017.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. *Princípios de termodinâmica para engenharia*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

NAGAI, Y., ISII, N. Studies on volatility of fuels containing ethyl alcohol: III. Total & Partial Vapour Pressures of Mixtures of Ethyl Alcohol & Cyclohexane. *Proceed. of the Impe. Acad.*, v. 11, p. 23-25, 1935.

PRAUSNITZ, J., LICHTENTHALER, R., AZEVEDO, E. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 3ª edição. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

REID R., PRAUSNITZ J., POLING B. *The Properties of Gases & Liquids*, 5th Edition, McGraw-Hill, 2001.

VAN NESS, H., ABBOTT, M., SMITH, J. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC editora, 2017.

7. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao CNPq e a UFCG pelo financiamento da bolsa PIBIT e ao do Laboratório de Experimentação Numérica de Processos (LENP), pelo apoio e contribuição.