

PLANILHA ELETRÔNICA PARA ESTIMATIVAS DE FUGACIDADES USANDO EQUAÇÃO DE LEE-KESLER

J. S. da SILVA NETO¹, F. P. FELINTO¹, W. D. N. A. dos REIS¹, J. A. CAVALCANTE¹ e N. A. COSTA¹

¹ Universidade Federal da Paraíba
E-mail: nagelalves@hotmail.com

RESUMO – O presente trabalho tem por objetivo apresentar uma planilha eletrônica para as estimativas de fugacidades e coeficientes de fugacidades de espécies puras, de misturas e de espécies i na mistura através da equação não analítica de Lee-Kesler. O trabalho é dividido em cinco partes: a) criação do banco de dados contendo propriedades críticas e constantes características do fluido simples e do fluido de referência; b) criação de caixas de diálogos para interação do usuário com o programa, c) codificação de subprograma VBA para estimativas das propriedades volumétricas, d) codificações VBA para estimativas das fugacidades e e) validação dos resultados fornecidos pelo programa. O resultado final é um aplicativo, para fins educacionais e/ou comerciais, capaz de fornecer estimativas das propriedades volumétricas e fugacidades com rapidez e confiabilidade.

1. INTRODUÇÃO

As propriedades volumétricas de substância pura e de misturas são estimadas através de procedimentos análogos (para misturas, os parâmetros são expressos como funções das frações molares). As expressões são resumidas no Quadro 1.

Quadro 1 – Resumo das expressões fornecidas pela equação de Lee-Kesler

– Fluido simples ($k = 0$) e fluido de referência ($k = R$):

$$Z^{(k)} = 1 + \frac{B^{(k)}}{V_r^{(k)}} + \frac{C^{(k)}}{V_r^{(k)^2}} + \frac{D^{(k)}}{V_r^{(k)^5}} + \frac{c_4^{(k)}}{T_r^3 V_r^{(k)^2}} \left(\beta^{(k)} + \frac{\gamma^{(k)}}{V_r^{(k)^2}} \right) e^{-\gamma^{(k)}/V_r^{(k)^2}}, \quad (V_r)^{(k)} = \frac{Z^{(k)} T_r}{P_r} \quad \text{e} \quad (\rho_r)^{(k)} = \frac{1}{(V_r)^{(k)}}$$

$$(\ln \phi)^{(k)} = \frac{B^{(k)}}{V_r^{(k)}} + \frac{C^{(k)}}{2(V_r^{(k)})^2} + \frac{D^{(k)}}{5(V_r^{(k)})^5} + E^{(k)} + (Z^{(k)} - 1) - \ln Z^{(k)}$$

$$\circ \text{ Parâmetro auxiliar: } E^{(k)} = \left(\frac{c_4^{(k)}}{2\gamma^{(k)} T_r^3} \right) \left[\left(\beta^{(k)} + 1 \right) - \left(\beta^{(k)} + 1 + \frac{\gamma^{(k)}}{(V_r^2)^{(k)}} \right) e^{-\gamma^{(k)}/(V_r^2)^{(k)}} \right]$$

$$\circ \text{ Entalpia residual da mistura: } \frac{H^R}{RT} = \Gamma = \Gamma^{(0)} + w_m \Gamma^{(1)} \quad \text{e} \quad \Gamma^{(1)} = \frac{\Gamma^{(R)} - \Gamma^{(0)}}{w^{(R)}}$$

$$\Gamma^{(k)} = -\frac{b_2^{(k)} + 2b_3^{(k)}/T_r + 3b_4^{(k)}/T_r^2}{T_r(V_r)^{(k)}} - \frac{c_2^{(k)} - 3c_3^{(k)}/T_r^2}{2T_r(V_r^2)^{(k)}} + \frac{d_2^{(k)}}{5T_r(V_r^5)^{(k)}} + 3E^{(k)} + (Z^R)^{(k)}$$

– Correção: $Z^{(1)} = \frac{Z^{(R)} - Z^{(0)}}{w^{(R)}}$, $(V_r)^{(1)} = \frac{(V_r)^{(R)} - (V_r)^{(0)}}{w^{(R)}}$ e $(\ln \phi)^{(1)} = \frac{(\ln \phi)^{(R)} - (\ln \phi)^{(0)}}{w^{(R)}}$

– Fluido de interesse: $Z = Z^{(0)} + wZ^{(1)}$, $V_r = (V_r)^{(0)} + w(V_r)^{(1)}$ e $\ln \phi = (\ln \phi)^{(0)} + w(\ln \phi)^{(1)}$

Os parâmetros B , C e D são descritos no Quadro 2.

Quadro 2 – Parâmetros da equação BWR modificada

$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3}$	$C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r^3}$	$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r}$
---	---	-----------------------------

Lee e Kesler (1975) determinaram as constantes características da equação BWR modificada através da regressão de um conjunto de dados experimentais. Os pesquisadores utilizaram as seguintes restrições: a) critério de equilíbrio entre fases, $f_i^V = f_i^L$, onde f_i^V e f_i^L são, respectivamente, as fugacidades das fases vapor e líquida e b) condição de estabilidade do ponto crítico, $(\partial P_r / \partial V_r)_{T_r} = (\partial^2 P_r / \partial V_r^2)_{T_r} = 0$. Os resultados reportados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Constantes ajustadas para os fluidos simples e de referência

Constantes	Fluido Simples	Fluido Referência	Constantes	Fluido Simples	Fluido Referência
b_1	0,1181193	0,2026579	c_3	0,000000	0,0169010
b_2	0,2657280	0,3315110	c_4	0,042724	0,0415770
b_3	0,1547900	0,0276550	$d_1 \times 10^4$	0,155488	0,4873600
b_4	0,0303230	0,2034880	$d_2 \times 10^4$	0,623689	0,0740336
c_1	0,0236744	0,0313385	β	0,653920	1,2260000
c_2	0,0186984	0,0503618	γ	0,060167	0,0375400

Lee e Kesler (1975) recomendam que o fator acêntrico da espécie pura seja estimado através da seguinte expressão:

$$w_i = \frac{\ln P_{bri}^{sat} - f^{(0)} \Big|_{T_{bri}}}{f^{(1)} \Big|_{T_{bri}}} \quad (1)$$

onde P_{bri}^{sat} é a pressão de vapor reduzida no ponto normal de ebulição da espécie i ,

$$f^{(0)} \Big|_{T_{br}} = A^{(0)} - \frac{B^{(0)}}{T_{br}} + C^{(0)} \ln T_{br} + D^{(0)} T_{br}^6 \text{ e } f^{(1)} \Big|_{T_{br}} = A^{(1)} - \frac{B^{(1)}}{T_{br}} + C^{(1)} \ln T_{br} + D^{(1)} T_{br}^6.$$

O conjunto de regra de mistura recomendado por Reid et al. (1988) para a equação de estado de Lee-Kesler é apresentado no Quadro 3. Plocker et al. (1978) fornecem os valores dos parâmetros de interação binária para 150 sistemas binários.

Quadro 3 – Regras de mistura de Lee-Kesler

$$V_{cls} = \frac{(V_{cl}^{1/3} + V_{cs}^{1/3})^3}{8} \quad Z_{cm} = 0,2905 - 0,085w_m \quad w_m = \sum_{l=1}^N y_l w_l \quad V_{cm} = \sum_{l=1}^N \sum_{s=1}^N y_l y_s V_{cls}$$

$$T_{cm} = \frac{1}{V_{cm}^\eta} \sum_{l=1}^N \sum_{s=1}^N y_l y_s V_{cls}^\eta T_{cls} \quad P_{cm} = \frac{Z_{cm} R T_{cm}}{V_{cm}} \quad T_{cls} = k_{ls} \sqrt{T_{cl} T_{cs}}$$

Formulação original Lee e Kesler (1975): $\eta = 1$ e $k_{ls} = 1$ para $l, s = 1, 2, \dots, N$.

Formulação de Plocker et al. (1978): $\eta = 0,25$ e k_{ls} são obtidos a partir da regressão de dados experimentais

O resumo das expressões para as estimativas das propriedades e suas derivadas é apresentado no Quadro 4. Os detalhes da modelagem matemática são reportados por Costa (2014).

Quadro 4 – Propriedades e suas derivadas

- o Coeficiente de fugacidade da espécie i na mistura:

$$\ln \hat{\phi}_i = \ln \phi - \sum_{j \neq i} y_j \left[\left(\frac{\Gamma}{T_{cm}} \right) \left(\frac{\partial T_{cm}}{\partial y_j} \right)_\alpha - \left(\frac{Z^R}{P_{cm}} \right) \left(\frac{\partial P_{cm}}{\partial y_j} \right)_\alpha + (\ln \phi)^{(1)} \left(\frac{\partial w_m}{\partial y_j} \right)_\alpha \right]$$

- o Derivadas parciais:

$$\left(\frac{\partial w_m}{\partial y_j} \right)_{T,P,y_{k \neq i,j}} = w_j - w_i, \quad \left(\frac{\partial V_{cm}}{\partial y_j} \right)_{T,P,y_{k \neq i,j}} = 2 \sum_{l=1}^N y_l (V_{clj} - V_{cli})$$

$$\left(\frac{\partial T_{cm}}{\partial y_j} \right)_{T,P,y_{k \neq i,j}} = \frac{2 \sum_{l=1}^N y_l (V_{clj}^\eta T_{clj} - V_{cli}^\eta T_{cli})}{V_{cm}^\eta} - \frac{2 \eta T_{cm} \sum_{l=1}^N y_l (V_{clj} - V_{cli})}{V_{cm}}$$

$$\left(\frac{\partial P_{cm}}{\partial y_j} \right)_{T,P,y_{k \neq i,j}} = P_{cm} \left[\left(\frac{1}{Z_{cm}} \right) \left(\frac{\partial Z_{cm}}{\partial y_j} \right)_\alpha + \left(\frac{1}{T_{cm}} \right) \left(\frac{\partial T_{cm}}{\partial y_j} \right)_\alpha - \left(\frac{1}{V_{cm}} \right) \left(\frac{\partial V_{cm}}{\partial y_j} \right)_\alpha \right]$$

$$\left(\frac{\partial Z_{cm}}{\partial y_j} \right)_{T,P,y_{k \neq i,j}} = -0,085 (w_j - w_i)$$

2. METODOLOGIA

A metodologia empregada para o desenvolvimento do aplicativo EXCEL/VBA é apresentada na Figura 1.

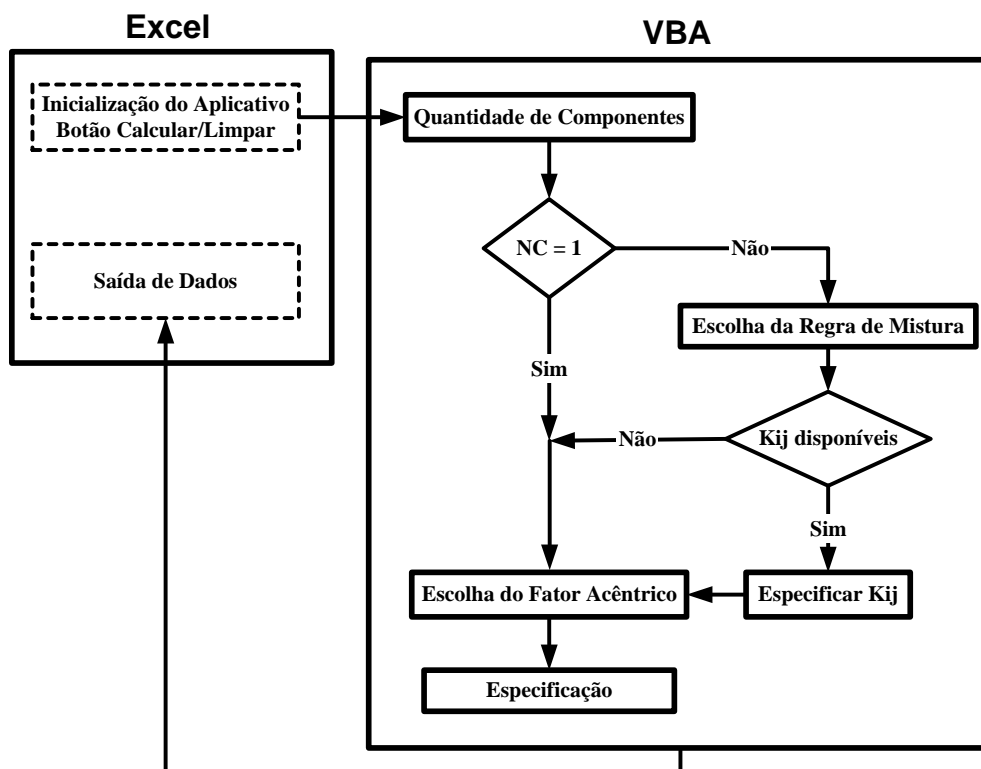


Figura 1 – Esquema do desenvolvimento do aplicativo

2.1. Etapas do Desenvolvimento do Aplicativo

As etapas do desenvolvimento do aplicativo EXCEL/VBA são descritas nos tópicos seguintes. Para demonstrar o aplicativo criado, considere uma mistura equimolar constituído de metiletilcetona (1) – tolueno (2) a 25 kPa e 420 K reportada por Assael et al. (1998).

Banco de dados: O banco de dados contém as propriedades físicas de 41 espécies químicas (massa molar, temperatura normal de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica, volume molar crítico, fator de compressibilidade crítico, fator acêntrico e momento dipolo). Três conjuntos de propriedades físicas (PF) foram colocados no banco de dados: PF1 – reportadas por Reid et al. (1988); PF2 – reportadas por Poling et al. (2000) e PF3 – reportadas por Smith et al. (2007).

Quantidade de espécies químicas: A caixa de diálogo para a escolha da quantidade de espécies presentes no sistema é mostrada na Figura 2. O usuário pode escolher na faixa de 1 a 12 espécies.

Escolha de espécies químicas: A caixa de diálogo para a escolha das espécies presentes é mostrada na Figura 3.

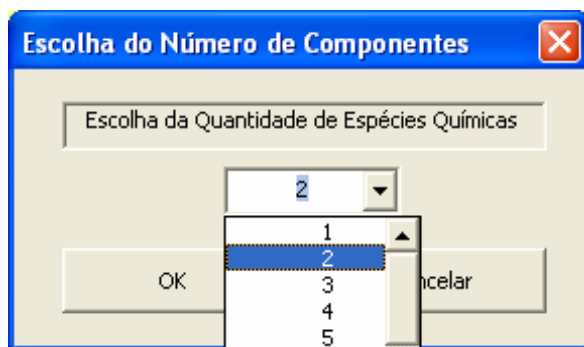


Figura 2 – Escolha da quantidade de espécies

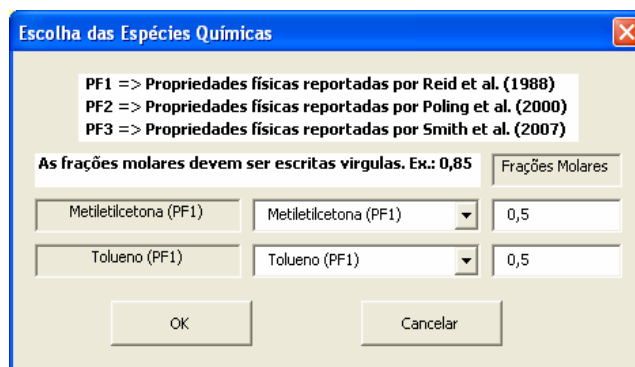


Figura 3 – Escolha das espécies Químicas

Escolha do fator acêntrico: As opções do usuário são duas: a) fator acêntrico recomendado por Lee e Kesler e b) Fornecidos na literatura PF1, PF2 e PF3.

Escolha da regra de mistura: Se a quantidade de espécie for diferente de um, o aplicativo abre a caixa de diálogo para a escolha da regra de mistura: a) Lee e Kesler (1975) e b) Plocker et al. (1978).

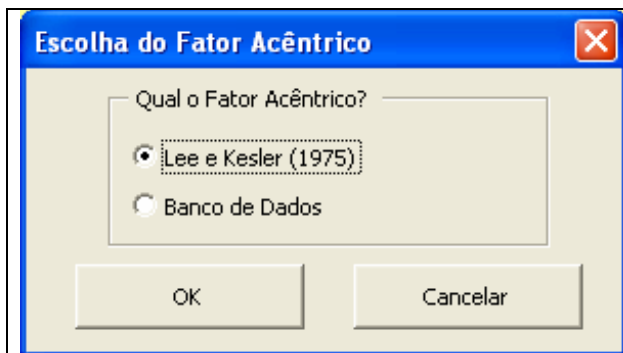


Figura 4 – Escolha do fator acêntrico



Figura 5 – Escolha da regra de mistura

Na opção Lee e Kesler (1975), todos os parâmetros binários são tomados como sendo unitários. Se a escolha for a regra de mistura de Plocker et al. (1978), o aplicativo abre a caixa de diálogo para uma tomada de decisão do usuário. Esta tomada de decisão é descrita no tópico seguinte.

Parâmetros binários: Para a regra de mistura de Plocker et al. (1978), o aplicativo abre a caixa de diálogo apresentada na Figura 6. A opção Não, o aplicativo assume que todos os $k_{ij} = 1$. A opção Sim abre a caixa de diálogo apresentada na Figura 7 para as especificações dos parâmetros binários.

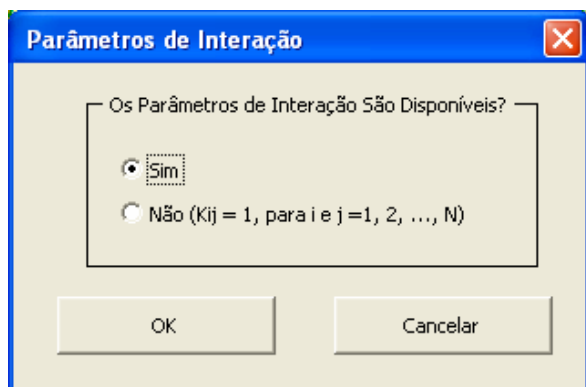


Figura 6– Disponibilidade dos parâmetros

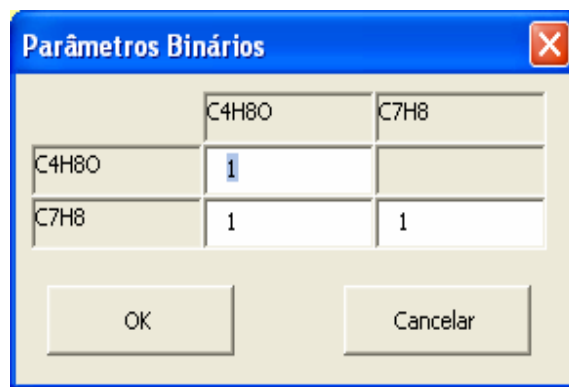


Figura 7 – Especificações dos parâmetros

Especificações da temperatura e pressão: A caixa de diálogo para as especificações da temperatura e da pressão é apresentada na Figura 8.

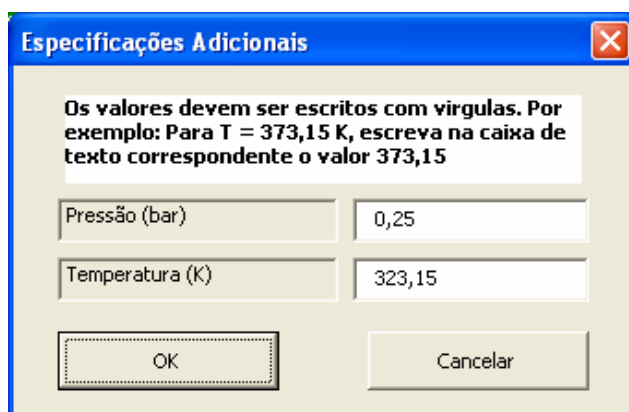


Figura 8 – Especificações temperatura e pressão

3. RESULTADOS – VALIDAÇÃO DO APLICATIVO

Vários sistemas foram utilizados para a validação do aplicativo proposto, ou seja, para a verificação e análise dos valores numéricos das fugacidades fornecidos pelos subprogramas codificados. Este trabalho mostra apenas alguns resultados obtidos.

Coeficiente de fugacidade da água: A Figura 9 mostra a comparação entre os valores do coeficiente de fugacidade da água em função da pressão, em várias temperaturas, reportados por Holser (1954) com os estimados através do aplicativo. As propriedades físicas utilizadas são: $T_c = 647,3$ K e $P_c = 221,2$ bar com o fator acêntrico estimado através da correlação reportada por Lee e Kesler (1975). Os resultados indicam que a equação de estado proposta por Lee e Kesler (1975) fornecem excelentes resultados nas estimativas do coeficiente de fugacidade da água na faixa de pressão de 1 a 800 bar, em todas as faixas de temperatura, perdendo eficiência a medida que a pressão aumenta.

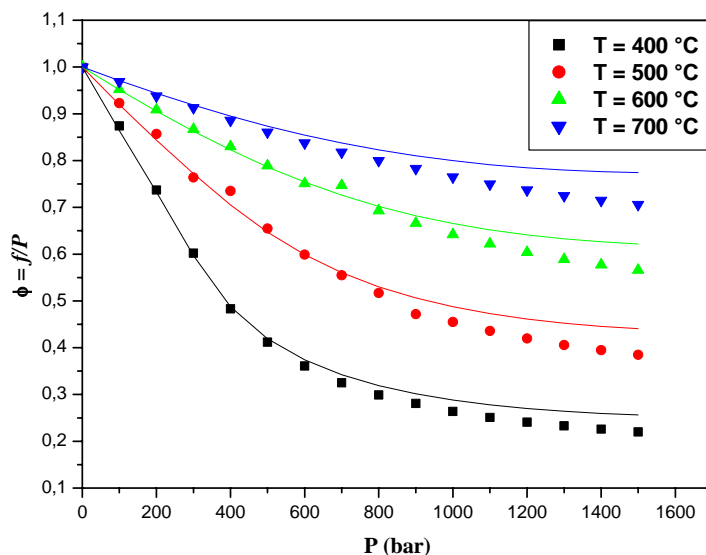


Figura 9 – Valores do coeficiente de fugacidade da água em função da pressão

Sistema amônia (1) – propano (2): A comparação entre os resultados reportados por Antezana e Cheh (1976) com os obtidos através do aplicativo para o sistema amônia (1) – propano (2) é apresentado na Tabela 2. Os fatores acêntricos das espécies são: a) banco de dados: $w_1 = 0,25$ e $w_2 = 0,153$ e b) Lee-Kesler: $w_1 = 0,2442$ e $w_2 = 0,1501$. A simbologia empregada é: y_1 é a fração molar da espécie 1; AC são dados reportados por Antezana e Cheh (1976); Aplic1 são dados obtidos com o fator acêntrico estimado através da correlação de Lee e Kesler (1975) e Aplic2 são dados obtidos com o fator acêntrico experimental (banco de dados).

Tabela 2 – Resultados finais para o sistema amônia (1) – propano (2)

T (K)	P (atm)	y_1	Fugacidade (atm)			Coeficiente de fugacidade		
			AC	Aplic1	Aplic2	AC	Aplic1	Aplic2
327,15	19,35	0,605	10,26	10,415	10,408	0,876	0,890	0,889
327,45	17,64	0,648	10,23	10,276	10,270	0,895	0,899	0,898
326,95	16,02	0,699	10,22	10,160	10,154	0,913	0,907	0,907
327,15	11,06	1,000	10,18	10,345	10,341	0,920	0,935	0,935
344,45	28,74	0,814	19,82	20,130	20,115	0,847	0,860	0,860
344,45	27,44	0,851	19,78	20,233	20,219	0,847	0,866	0,866
344,45	22,84	1,000	19,71	20,290	20,278	0,863	0,888	0,888

Sistema hidrogênio (1) – propano (2): A comparação entre os resultados reportados por Antezana e Cheh (1975) com os obtidos através do aplicativo para o sistema hidrogênio (1) – propano (2) é apresentada na Tabela 3. As propriedades físicas são: $T_{c1} = 33,2$ K, $T_{c2} = 369,8$ K, $P_{c1} = 13$ bar e $P_{c2} = 42,5$ bar. Os fatores acêntricos das espécies são estimados através da correlação reportada por Lee e Kesler (1975). Na Tabela 3, Aplic1 são resultados obtidos com a regra de mistura de Lee-Kesler e Aplic2 com a regra de mistura de Plocker et al. (1978) com $k_{12} = 1,826$.

Tabela 3 – Resultados finais para o sistema hidrogênio (1) – propano (2) a 391,75 K

P (atm)	y_1	Fugacidade (atm)			Coeficiente de fugacidade		
		AC	Aplic1	Aplic2	AC	Aplic1	Aplic2
32,281	0,310	11,407	11,5917	11,4961	1,14	1,1583	1,1488
32,568	0,412	14,727	14,7651	14,6680	1,098	1,1004	1,0931
53,593	0,275	18,767	19,8943	19,6070	1,273	1,3499	1,3304
53,468	0,430	26,438	26,6757	26,4077	1,150	1,1603	1,1486
53,568	0,547	32,495	31,9769	31,7701	1,109	1,0913	1,0842
61,913	0,300	24,824	25,4487	25,0428	1,336	1,3701	1,3483
67,837	0,439	35,857	35,7701	35,8022	1,204	1,2011	1,1865

3. CONCLUSÃO

Este trabalho apresenta uma planilha capaz de fornecer com confiabilidade e rapidez as estimativas de fugacidades de espécies puras, mistura e de componentes de uma mistura. Deve ser observado que a confiabilidade dessas estimativas está associada à eficiência da equação de estado de Lee-Kesler e não por erros numéricos ou erros de codificações dos subprogramas VBA.

3. REFERÊNCIA

- ANTEZANA F. J., CHEH, H. Y. Component Fugacities in Hydrogen-Ammonia-Propane Mixtures. I. The Fugacity of Hydrogen. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 14, No. 3, 1975.
- ANTEZANA F. J., CHEH, H. Y. Component Fugacities in Hydrogen-Ammonia-Propane Mixtures. II. The Fugacity of Ammonia. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 15, No. 2, 1976.
- ASSAEL, M. J., TRUSLER, J. P. M; TSOLAKIS, T. F. *Thermophysical Properties of Fluids - An Introduction to their Prediction*. Imperial College Press, 1998.
- COSTA, N. A. *Modelagem Matemática da Termodinâmica Química – Fugacidade/Coeficiente de Fugacidade*. Volume IV. Documento pessoal, 2014.
- LEE, B. I., KESLER, M. G. A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States. *AIChE Journal*. Vol. 21, 510, 1975.
- REID, R. C; PRAUSNITZ, J. M; POLING, B. E. *The Properties of Gases & Liquids*. Fourth Edition. McGraw-Hill Book Company, 1988.
- PLOCKER, U; KNAPP, H; PRAUSNITZ, J. M; Calculation of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria from a Corresponding-States Correlation with Emphasis on Asymmetric Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 17, N^o 3, 324-332, 1978.
- POLING, B. E; PRAUSNITZ, J. M; O'CONNEL, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*. Fifth Edition. McGraw-Hill, 2000.
- SMITH, J. M; Van Ness, H. C; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Quinta Edição. LTC; 2007.