

EXTENSÃO DO MODELO F-SAC PARA GASES LEVES VIA UMA REGRA DE MISTURA E EQUAÇÃO CÚBICA DE ESTADO

G. B. FLÔRES, P. B. STAUDT e R. de P. SOARES

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: {gbflores, rafael}@enq.ufrgs.br

RESUMO – O modelo preditivo de coeficiente de atividade F-SAC, recentemente proposto, une características do conceito de grupos funcionais com a teoria COSMO-RS. A principal vantagem deste modelo é o reduzido número de parâmetros de interação quando comparado ao modelo UNIFAC e variantes. Para a utilização do F-SAC em sistemas contendo gases leves uma alternativa é a sua associação com uma equação de estado cúbica através de uma regra de mistura. No presente trabalho a regra de mistura SCMR foi utilizada em conjunto com o modelo F-SAC e a equação SRK para o cálculo de equilíbrio de fases de sistemas envolvendo gases leves. Novos grupos funcionais foram adicionados ao modelo e seus parâmetros estimados. Bons resultados com o modelo combinado foram encontrados em comparação com dados experimentais em amplas faixas de pressão e temperatura. Os resultados do modelo proposto também foram comparados com outros modelos disponíveis na literatura.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, pelo menos para fins de engenharia, os modelos preditivos de maior sucesso para o cálculo de coeficientes de atividade são os baseados em grupos funcionais, tais como UNIFAC (*UNiversal quasichemical Functional group Activity Coefficients model*) e suas variantes (GRENSEMANN e GMEHLING, 2005). Entretanto, por utilizarem parâmetros binários entre os grupos funcionais, estes modelos requerem uma grande quantidade de dados experimentais para o ajuste das suas matrizes de parâmetros, fazendo com que estas cresçam com o quadrado do número de grupos. Já os modelos do tipo COSMO-RS (*COnductor-like Screening MOdel for Real Solvents*) (KLAMT *et. al.* 2010) requerem a calibração de um pequeno grupo de parâmetros universais, porém ainda não contam com a precisão necessária para cálculos de otimização de sistemas de separação, por exemplo.

Explorando estas oportunidades, recentemente um novo modelo foi proposto pelo presente grupo de pesquisa, chamado de F-SAC (*Functional-Segment Activity Coefficient*) (SOARES e GERBER, 2013). Este modelo também é baseado no conceito de grupos funcionais, mas a energia de interação entre os grupos vem da teoria COSMO-RS (KLAMT, 1995). A princípio, uma vez ajustados os parâmetros de cada grupo, estes funcionariam para descrever a interação para qualquer par de grupos. Esta é a principal vantagem do modelo F-SAC, o número de parâmetros do modelo cresce proporcionalmente ao número de grupos (pelo menos quando não há formação de ligação de

hidrogênio).

Porém, como o modelo F-SAC é na verdade um modelo de energia livre de Gibbs em excesso, originalmente desenvolvido para líquidos, este não pode representar adequadamente gases leves e fluidos supercríticos. Sendo assim, o presente trabalho tratou da combinação do modelo F-SAC com a equação cúbica de estado SRK. Para tal, foi utilizada a regra de mistura também desenvolvida previamente pelo presente grupo de pesquisa, conhecida como SCMR (*Self-Consistent Mixing Rule*) (STAUDT e SOARES, 2012).

2. MODELOS UTILIZADOS E METODOLOGIA

2.1 O Modelo F-SAC

No modelo F-SAC, bem como em todas as variantes dos modelos UNIFAC e COSMO-RS, o coeficiente de atividade da fase líquida é calculado como função da temperatura e composição pela soma de componentes residual e combinatorial. A contribuição combinatorial, que considera diferenças de forma e tamanho da molécula dos componentes, é similar a que está presente no UNIFAC (Do), e foi originalmente desenvolvida por Soares, (2011) para ser utilizada em modelos COSMO-SAC (LIN e SANDLER, 2002). A contribuição residual, que representa as interações moleculares observadas na mistura, é idêntica à que está presente no modelo COSMO-SAC, uma variação do modelo COSMO-RS. Nestes modelos é utilizada uma teoria de superfícies de contato, onde cada trecho ou contato da superfície da molécula apresenta uma carga aparente e a energia entre dois contatos é calculada com base nestas cargas, da seguinte forma:

$$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = \theta(T, m, n) \frac{\alpha'(\sigma_m + \sigma_n)^2}{2} + \frac{E^{HB}(\sigma_m, \sigma_n)}{2} \quad (1)$$

onde a primeira contribuição é calculada em termos dos contatos m e n e a segunda contribuição E^{HB} é a energia da ligação de hidrogênio entre os segmentos.

A grande vantagem do F-SAC é que o primeiro termo da Equação 1 depende apenas de parâmetros dos grupos funcionais e apenas o E^{HB} depende do par de grupos envolvidos. Como o número de grupos funcionais é bem maior que o número de grupos que podem formar ligações de hidrogênio tem-se um número reduzido de parâmetros. Mais detalhes podem ser encontrados em trabalhos anteriores (POSSANI *et al.*, 2014; e SOARES e GERBER, 2013).

2.2 Regra de Mistura (SCMR)

A combinação de equações de estado (EoS – *Equations of State*) cúbicas com modelos de energia livre de Gibbs em excesso (G^E) é bem conhecida. Desde a ideia básica de Huron e Vidal, (1979) várias regras de misturas foram desenvolvidas para estender a aplicação de EoS cúbicas. Quando EoS cúbicas são combinadas com modelos de G^E preditivos (por exemplo, UNIFAC e variantes, modelos do tipo COSMO-RS e F-SAC) os modelos resultantes podem se tornar poderosas

ferramentas preditivas para uma grande gama de aplicações.

A regra de mistura SCMR (*Self-Consistent Mixing Rule*) foi desenvolvida pelo presente grupo de pesquisa (STAUDT e SOARES, 2012) e testada no trabalho original com uma grande variedade de modelos de coeficiente de atividade (Wilson, UNIQUAC, UNIFAC (Do) e COSMO-SAC). Para esta regra de mistura, a combinação da equação de estado e modelo de G^E se dá em termos do parâmetro $q = a/bRT$ da equação cúbica, da seguinte forma:

$$q = \frac{1}{A_0} \left(\frac{G_\gamma^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i} \right) + \sum_i x_i q_i \quad (2)$$

onde A_0 é uma constante, característica da equação cúbica de estado escolhida. Mais detalhes podem ser encontrados no trabalho original (STAUDT e SOARES, 2012).

2.3 Estimação de parâmetros

A principal vantagem da SCMR com relação às demais regras de mistura é que esta reproduz muito bem o modelo de atividade original em baixas pressões. Assim, no presente trabalho todos os parâmetros originais do modelo F-SAC, conforme apresentados por (POSSANI *et al.*, 2014), puderam ser utilizados sem alterações. Isto não seria possível com outras regras de mistura, como é o caso da regra de mistura PSRK, onde o modelo UNIFAC (Do) é utilizado, porém com tabelas de parâmetros diferentes. Novos grupos funcionais foram introduzidos no presente trabalho seguindo o procedimento de seleção de grupos recomendado em (GERBER, 2012). Neste trabalho foram introduzidos 2 novos grupos funcionais para as moléculas de CO_2 e NH_3 e um novo subgrupo para o CH_4 , derivado do grupo de hidrocarbonetos lineares. Ao total, neste trabalho foram calibrados 17 novos parâmetros.

A calibração seguiu a função objetivo de desvio absoluto médio relativo (AARD - *absolute average relative deviation*) para dados de VLE, da seguinte forma:

$$\text{AARD}_{VLE} = \frac{1}{\text{NP}} \sum_i^{\text{NP}} \frac{|P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{calc}}|}{P_i^{\text{exp}}} \quad (3)$$

onde NP é o número de pontos experimentais, P_i^{exp} e P_i^{calc} são respectivamente a pressão experimental e a calculada pelo modelo.

Para os valores calculados foi utilizada uma rotina de ponto de bolha implementada previamente pelo grupo e que opera com diversas equações cúbicas e regras de mistura, incluindo a SCMR. Foi necessário apenas combinar a SCMR com o modelo F-SAC. O método de otimização utilizado foi do tipo poliedros flexíveis, similar ao descrito nos trabalhos anteriores do modelo F-SAC (GERBER, 2012; POSSANI *et al.*, 2013).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Parâmetros F-SAC para gases leves

Na Tabela 1 estão apresentados os parâmetros do modelo F-SAC estimados neste trabalho para os grupos funcionais e subgrupos adicionados. Na Tabela 2 são mostrados os parâmetros referentes a ligações de hidrogênio para a amônia e alguns dos outros grupos já existentes no modelo.

Tabela 1: Novos parâmetros do modelo F-SAC estimados neste trabalho.

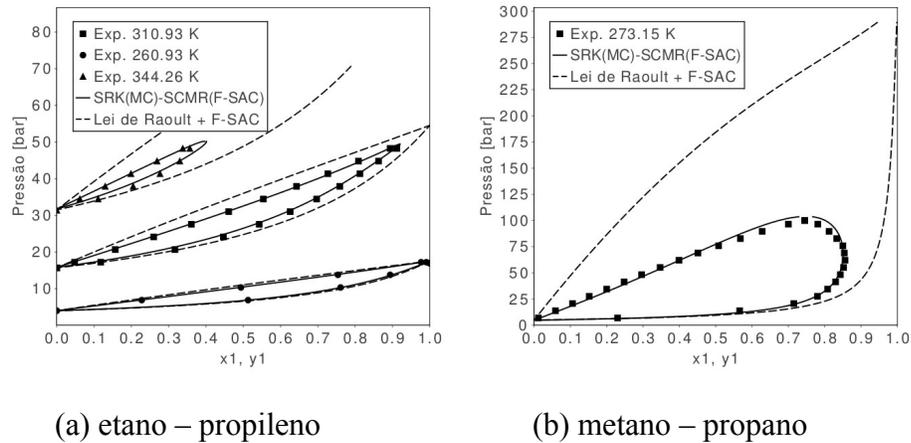
Grupo	$Q_k^+ / \text{Å}^2$	$Q_k^- / \text{Å}^2$	$\sigma_k^+ / \text{em} \cdot \text{nm}^{-2}$	$\beta_k \times 10^6 K$	Subgrupo	$R_k / \text{Å}^3$	$Q_k / \text{Å}^2$
CH2	0	0	0	209.26	CH4	40.47	109.22
NH3	9.438	12.18	$1.032 \cdot 10^{-2}$	200.00	NH3	50.86	122.786
CO2	47.637	10.874	$2.425 \cdot 10^{-3}$	200.00	CO2	33.84	56.825

Tabela 2: Parâmetros de ligação de hidrogênio para NH3 e alguns outros grupos.

Doador	Receptor	$\Delta W^{HB}(\sigma_m, \sigma_n) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	ψ_{HB}
NH3	NH3	4.929	0.215
NH3	H2O	7.266	0.66
H2O	NH3	5.222	-0.076
ACH	NH3	0.665	-0.226

3.2 Resultados dos VLE

Para ilustrar a importância do uso de uma equação de estado em conjunto com uma regra de mistura baseada em modelos de G^E , são apresentados na Figura 1 os diagramas de fase de misturas de (a) etano – propileno e (b) metano – propano. O equilíbrio líquido-vapor foi calculado com o modelo F-SAC puro (em que a fase vapor é considerada como ideal utilizando a lei de Raoult modificada) e com a combinação do F-SAC com a equação cúbica de estado de Soave-Redlich-Kwong com a extensão de Mathias-Copeman (MATHIAS e COPEMAN, 1983) através da regra de mistura SCMR, chamado aqui de SRK(MC)-SCMR(F-SAC). Vale ressaltar que os parâmetros do modelo F-SAC foram os mesmos para as duas representações. Como pode ser visto na Figura 1(a), em baixas condições de temperatura e pressão, ambos os modelos apresentam resultados semelhantes e coerentes com os dados experimentais. Porém, na medida em que a pressão e temperatura do sistema aumentam, a fase vapor passa a não se comportar mais como um gás ideal e as correlações de pressão de saturação param de fazer sentido. O resultado é que a representação pela lei de Raoult modificada passa a diferir bastante dos dados experimentais.

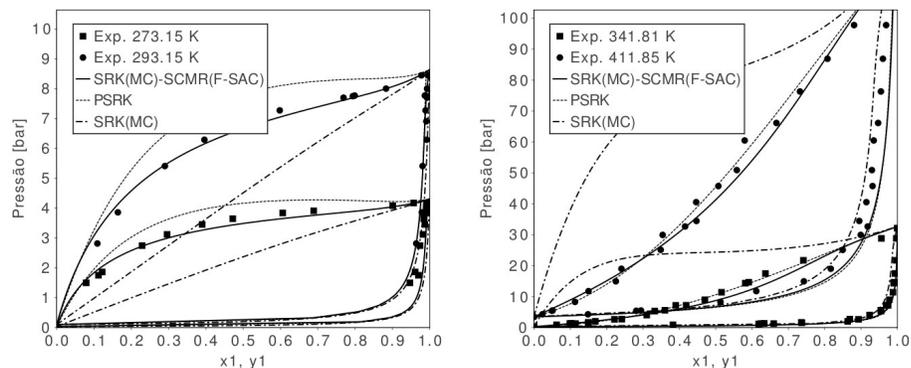


(a) etano – propileno

(b) metano – propano

Figura 1 – Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para os sistemas (a) etano – propileno e (b) metano – propano em alta pressão.

Na Figura 2 é mostrado o diagrama de fases de misturas contendo amônia, com benzeno e água respectivamente, calculados com os modelos SRK(MC)-SCMR(F-SAC), PSRK (CHEN *et al.*, 2002) e SRK(MC). Pode-se perceber que a EoS sozinha (com a regra de mistura clássica) não é capaz de representar com precisão adequada o VLE da mistura, possivelmente devido à grande diferença de comportamento entre as substâncias envolvidas: a amônia é uma molécula muito polar, inclusive com formação de ligação de hidrogênio.



(a) amônia – benzeno

(b) amônia – água

Figura 2 – Diagrama de VLE para os sistemas (a) amônia – benzeno e (b) amônia – água em diferentes escalas de pressões.

Combinando a análise das Figuras 1 e 2, é possível imaginar que para a mistura amônia-benzeno, se o experimento ocorrer em uma temperatura e pressão mais altas, o modelo F-SAC puro (que trata a fase vapor como um gás ideal) não poderá representar a mistura com a mesma precisão, necessitando da combinação com a EoS através de uma regra de mistura. Ao mesmo tempo, a EoS sozinha não retém informações suficientes para representar adequadamente a mistura devido à grande diferença de comportamento das substâncias envolvidas mesmo em baixas pressões. Desta forma, pode-se perceber a vantagem do uso de EoS combinadas com modelos de atividade para misturas

assimétricas e polares e condições de temperatura e pressão elevadas.

A Figura 3 mostra o diagrama de fases de misturas contendo CO₂ e hidrocarbonetos em diferentes condições de temperatura e pressão com os mesmos modelos apresentados na Figura 2. Pode-se perceber novamente que a equação de estado sozinha não apresenta bons resultados enquanto as regras de mistura são mais coerentes com os dados experimentais.

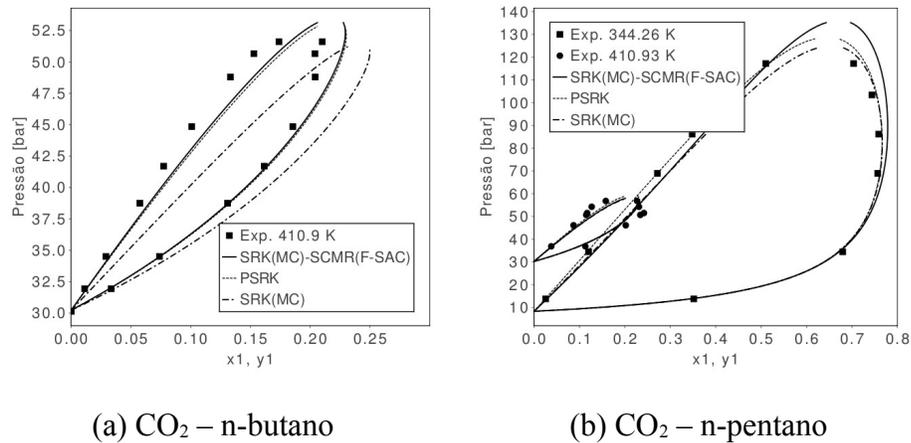


Figura 3 – Diagrama de fases de misturas contendo dióxido de carbono e hidrocarbonetos.

Na Figura 4 estão representados mais resultados para misturas de hidrocarbonetos. Devido à similaridade das substâncias envolvidas, tanto de polaridade quanto de tamanho, todos os modelos comparados foram capazes de representar as misturas. O conjunto SRK(MC)-SCMR(F-SAC) se mostrou preciso e sutilmente superior aos demais.

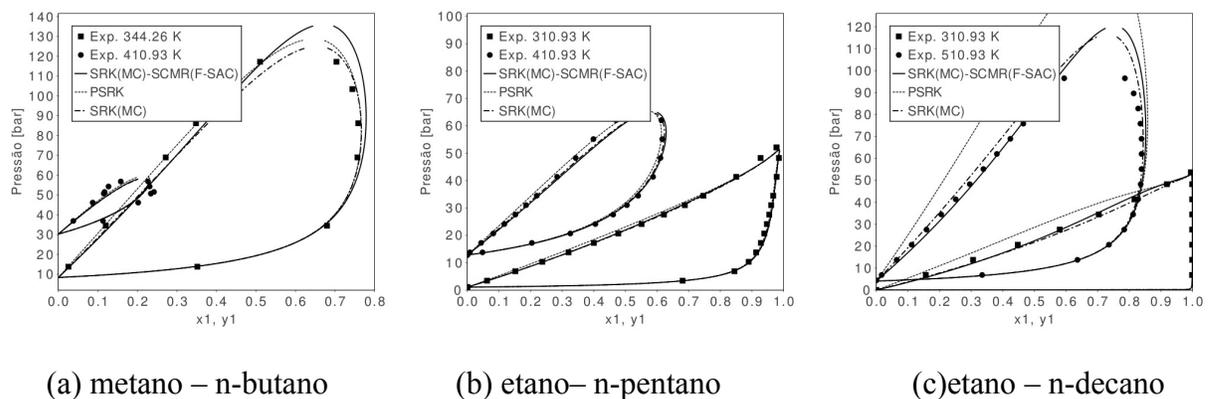


Figura 4 – VLE das misturas (a) metano – n-butano, (b) etano– n-pentano e (c) etano – n-decano.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, o modelo F-SAC teve sua tabela de parâmetros estendida para representar equilíbrio líquido-vapor de gases leves em altas pressões e/ou temperaturas com o auxílio da equação de estado SRK com parâmetros de Mathias-Copeman (MC) através da regra de mistura SCMR (*Self Consistent Mixing Rule*). Os parâmetros originais do F-SAC foram mantidos constantes e apenas foram calibrados os parâmetros inseridos para a representação das novas substâncias (CH₄, NH₃ e CO₂). Após a inserção dos novos grupos, resultados de predição de VLE de misturas contendo gases dissolvidos foram comparados com dados experimentais e com modelos da literatura (SRK(MC) e PSRK). Excelentes resultados foram obtidos até o momento mostrando o grande potencial do modelo combinado SRK(MC)-SCMR(F-SAC).

5. BIBLIOGRAFIA

CHEN, J.; FISCHER, K.; GMEHLING, J. Modification of PSRK mixing rules and results for vapor-liquid equilibria, enthalpy of mixing and activity coefficients at infinite dilution. *Fluid Phase Equilibria*, v. 200, n. 2, p. 411–429, ago. 2002.

GERBER, R. P. NOVO MODELO DE COEFICIENTE DE ATIVIDADE: F-SAC. [s.l.] UFRGS, 2012.

GRENSEMANN, H.; GMEHLING, J. Performance of a Conductor-Like Screening Model for Real Solvents Model in Comparison to Classical Group Contribution Methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 5, p. 1610–1624, mar. 2005.

HURON, M.-J.; VIDAL, J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 3, n. 4, p. 255–271, 1979.

KLAMT, A. Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 7, p. 2224–2235, fev. 1995.

KLAMT, A.; ECKERT, F.; ARLT, W. COSMO-RS: an alternative to simulation for calculating thermodynamic properties of liquid mixtures. *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, v. 1, p. 101–22, jan. 2010.

LIN, S.-T.; SANDLER, S. I. A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 5, p. 899–913, mar. 2002.

POSSANI, L. F. K. et al. Simultaneous Correlation of Infinite Dilution Activity Coefficient, Vapor-Liquid, and Liquid-Liquid equilibrium data with F-SAC. *Fluid Phase Equilibria*, v. 364, p. 31–41, dez. 2014.

SOARES, R. DE P. The Combinatorial Term for COSMO-Based Activity Coefficient Models. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 5, p. 3060–3063, 2 mar. 2011.

SOARES, R. DE P.; GERBER, R. P. Functional-Segment Activity Coefficient Model. 1. Model Formulation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 32, p. 11159–11171, 14 ago. 2013.

STAUDT, P. B.; SOARES, R. D. P. A self-consistent Gibbs excess mixing rule for cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 334, p. 76–88, nov. 2012.

STAUDT, P. B.; SOARES, R. D. P. A self-consistent Gibbs excess mixing rule for cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 334, p. 76–88, nov. 2012.