

CÁLCULO DE VISCOSIDADE DE LÍQUIDOS COM A EDE CUBIC-PLUS-ASSOCIATION INCORPORADA AO MODELO EYRING

I. Q. MATOS¹, J. P. L. SANTOS¹ e G. F. SILVA¹

¹ Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: josepaixaosantos@yahoo.com.br

RESUMO – A viscosidade é uma propriedade de transporte fundamental para o desenvolvimento de processos nas indústrias petroquímica, petrolífera, química e de outras indústrias que envolvem o transporte de fluidos. Cálculos de viscosidade são baseados no princípio dos estados correspondentes ou na teoria de Eyring. Assim, o objetivo do presente trabalho é incorporar a equação de estado Cubic-Plus-association (EdE CPA) na teoria de Eyring para correlacionar e prever a viscosidade dos componentes puros que formam ligações de hidrogênio metanol, etanol e 2-propanol e das misturas metanol+etanol, metanol+2-propanol e etanol+ 2-propanol. A EdE CPA forneceu resultados satisfatórios tanto para componentes puros quanto para misturas binários.

1. INTRODUÇÃO

A viscosidade é uma propriedade de transporte fundamental para projetar equipamentos nas indústrias química, petroquímica e petróleo nas quais estão relacionadas ao transporte, agitação, filtração e troca de calor de fluidos. Apesar disso, não há uma teoria satisfatória para propriedades de transporte de gases densos e líquidos reais. As dificuldades inerentes ao estudo dessas propriedades são atribuídas a medidas experimentais pouco confiáveis e a complexidade no tratamento teórico. Por exemplo, correlações para viscosidade são empíricas ou têm uma sólida base teórica. Os modelos mais usados estão baseados na teoria desenvolvida por Eyring que representa uma alternativa aos modelos baseados na mecânica estatística e às correlações empíricas. A teoria de Eyring é baseada na energia livre de ativação em excesso de escoamento e esta é relacionada com modelos de energia livre em excesso e, consequentemente, com coeficientes de fugacidade obtidos através de uma equação de estado (Hildwein e Stephan, 1992). Para correlacionar a viscosidade e a densidade, é necessário associar uma equação de estado para calcular a energia livre de Gibbs em excesso e, no caso desse trabalho, será usada a equação de estado *Cubic Plus Association* (EdE CPA) (Kontogeorgis *et al.*, 1996). Esta é uma equação híbrida que possui termos provenientes de diferentes teorias, ou seja, um termo provém da equação SRK (*Soave-Redlich-Kwong*), para contabilizar as interações físicas, e o outro provém da equação SAFT (*Statistical-Associating-Fluid-Theory*), para contabilizar a formação de ligações de hidrogênio. A EdE CPA vem fornecendo resultados bastante exitosos para a modelagem de sistemas que possuem ligações de hidrogênio, como os que envolvem alcoóis. Além disso, seu custo computacional é mais alto do que as das uma EdE's cúbicas, mas é mais

baixo do que o custo de EdE's baseadas puramente na mecânica estatística como, por exemplo, a EdE SAFT e suas variantes. Sendo assim, esse trabalho tem como objetivo calcular a viscosidade dos componentes puros metanol, etanol e 2-propanol e calcular a viscosidade e densidade molar das misturas binárias metanol + etanol, metanol + 2-propanol e etanol + 2-propanol.

2. MODELAGEM TERMODINÂMICA

Para os componentes puros, o modelo para viscosidade usado (Xuan *et al.*, 2006) está relacionado com o volume molar e a pressão pela seguinte equação:

$$\mu = k_1 \exp\left(\frac{PV^\#}{RT}\right) \quad (1)$$

onde, k_1 é um parâmetro pré-fator e k_2 é um coeficiente de escala que relaciona o volume de ativação, $V^\#$, com o volume molar ($V^\# = k_2 V_m$). A viscosidade de misturas é estimada a partir da seguinte relação (Lin, 2007):

$$(\mu V)_m = (\mu V)_{ID} \exp\left(\frac{\sigma G^{ex}}{RT}\right). \quad (2)$$

Onde $(\mu V)_{ID}$ refere-se a solução ideal e pode ser relacionada as propriedades e composição dos componentes puros pela equação abaixo.

$$\ln(\mu V)_{ID} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \ln(\mu_i V_i) \quad (3)$$

O modelo de energia de Gibbs em excesso, G^{ex} , é calculado através da relação entre os coeficientes de fugacidade do componente na mistura ϕ_i e o coeficiente de fugacidade do componente puro ϕ_i^0 .

$$G^{ex} = RT \sum_{i=1}^{n_c} x_i (\ln \phi_i - \ln \phi_i^0) \quad (4)$$

O parâmetro σ da Equação (1) é considerado como dependente da composição do componente 1 da mistura para aumentar a precisão da estimativa e esta relação é definida como:

$$\sigma = \sigma_0 + x_1 \sigma_1 \quad (5)$$

Como já foi dito anteriormente, é necessário uma equação para os cálculos das propriedades termodinâmicas necessárias para obter a viscosidade. A equação de estado usada é

a EdE CPA cuja forma funcional está descrita a seguir (Michelsen, 2006):

$$P^{CPA} = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)} + \frac{1}{2} \left(\frac{RT}{\bar{V}} \right) \left(1 + \frac{1}{\bar{V}} \frac{\partial \ln g}{\partial (1/\bar{V})} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (6)$$

A descrição dos termos e parâmetros desta EdE pode ser vista em outros trabalhos (Michelsen, 2006). Os parâmetros k_1 e k_2 são estimados a partir da minimização da função objetivo (Equação 7) empregando dados de viscosidade de componentes puros. Já os parâmetros de mistura σ_0 , σ_1 e k_{ij} são estimados a partir da minimização da função objetivo (Equação 8) empregando dados de viscosidade e densidade de mistura. O método de otimização utilizado foi método estocástico de enxame de partículas (Schwaab *et al.*, 2008).

$$FO = \sum_{i=1}^N \left[\frac{|\mu_i^{cal} - \mu_i^{exp}|}{\mu_i^{exp}} \right]^2 \quad (7)$$

$$FO = \sum_{i=1}^N \left[\frac{|\mu_i^{cal} - \mu_i^{exp}|}{\mu_i^{exp}} \right]^2 + \sum_{i=1}^N \left[\frac{|\rho_i^{cal} - \rho_i^{exp}|}{\rho_i^{exp}} \right]^2 \quad (8)$$

Neste trabalho, os parâmetros característicos do componente puro da EdE CPA foram estimados a partir de dados de pressão de vapor e densidade molar com o esquema de associação de 2B (Huang e Radosz, 1990).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os parâmetros da EdE CPA estimados a partir de dados de pressão de vapor e densidade de componente puro (DIADEM, 2000) fornecem baixos desvios* em relação aos dados experimentais, como pode ser visto na Tabela 1, o que os qualifica para uma boa predição da viscosidade experimental. Os parâmetros k_1 e k_2 estimados a partir de dados experimentais de viscosidade (Tanaka *et al.*, 1987) estão expostos na Tabela 2. Tais parâmetros resultaram em baixos desvios, comprovando a acurácia da EdE CPA em correlacionar viscosidade de compostos altamente polares.

Tabela 1 – Parâmetros da EdE CPA

compostos	a_0 (bar.L ² .mol ⁻²)	b (L/mol)	c_1	ϵ^{AB} (bar.L.mol ⁻¹)	$\beta^{AB} \cdot 10^3$	Δp^*	ΔP
Etanol	7,49	0,049	0,72	231,2	9,4	0,3	0,7
Metanol	3,77	0,031	0,83	213,4	42,2	1,0	0,7
2-propanol	11,26	0,065	0,99	197,8	9,2	0,6	0,4

* Todos os desvios relativos das propriedades foram calculados pela seguinte equação $\Delta Z = 100/N \sum_{i=1}^N \left[\frac{|Z_i^{cal} - Z_i^{exp}|}{Z_i^{exp}} \right]$

Tabela 2 – Parâmetros de viscosidade componente puro

compostos	k_1	k_2	$\Delta\mu$
Etanol	1,11	0,248	0,8
Metanol	0,56	0,292	0,9
2-propanol	2,07	0,279	0,8

Para efeito de comparação, o estudo das misturas binárias foi feito empregando duas estratégias: a primeira utiliza somente o parâmetro de interação k_{ij} , assumindo σ igual a 1,0 e a segunda leva em consideração três parâmetros k_{ij} , σ_0 e σ_1 para representar as propriedades em estudo. Os respectivos parâmetros para ambas as estratégias podem ser vistos na Tabela 3. Os valores elevados dos parâmetros σ_1 para as misturas indicam uma alta dependência do coeficiente de correção da energia livre de Gibbs em excesso em relação ao componente 1 da mistura binária.

Tabela 3 – Resultados para misturas binárias com três e um parâmetro

Mistura	k_{ij}	σ_0	σ_1	$\Delta\rho$	$\Delta\mu$	k_{ij}	$\Delta\rho$	$\Delta\mu$
Metanol+Etanol	-0,0026	1,594	-9,19	0,5	0,1	0,022	0,3	0,8
Metanol+2-propanol	-0,0102	0,004	-25,11	0,4	0,3	0,104	1,0	4,4
Etanol+2-propanol	-0,0003	2,887	-18,18	0,2	0,1	0,014	0,3	1,6

As correlações de densidade molar das misturas metanol + etanol, metanol + 2-propanol e etanol+2-propanol podem ser vistas nas Figuras 1 a 3. Os resultados encontrados para ambas as estratégias foram satisfatórios e similares. A única mistura em que houve grande discrepância entre as estratégias foi a mistura metanol+2-propanol. Este comportamento pode ser atribuído a forte dependência da predição da densidade molar da mistura com a composição.

O uso de três parâmetros melhoram consideravelmente as correlações da viscosidade para as misturas estudadas, como mostra as Figuras 4 a 6. Pode-se observar que para a mistura metanol + 2- propanol, a estratégia com apenas o parâmetro k_{ij} não consegue correlacionar com os dados experimentais, enquanto que a estratégia com o parâmetro dependente da composição apresenta resultado bastante satisfatório. Para as misturas metanol + etanol e etanol + 2-propanol o modelo com apenas um parâmetro apresentou grandes desvios nas composições extremas do componente um. Os resultados mostram que o uso de um parâmetro dependente da composição aumenta significativamente a acurácia dos resultados para a predição da viscosidade.

4. CONCLUSÕES

Desenvolver modelos capazes de prever propriedades de transporte como a viscosidade é essencial para a indústria e o modelo de Eyring com a EdE CPA acoplada forneceu bons resultados para as misturas estudadas. Diferentemente de outros trabalhos que empregaram equações de estados que não contabilizavam implicitamente ligações de hidrogênio, aqui a EdE utilizada contém um termo que descreve fisicamente a formação de ligações de hidrogênio.

Logo, poucos parâmetros foram necessários para representar o comportamento de viscosidade de mistura. Além disso, o emprego do parâmetro σ dependente da composição aumentou a acurácia do modelo.

6. REFERÊNCIAS

American Institute of Chemical Engineers, Design Institute for Physical Properties, DIADDEM, 2000.

HILDWEIN, H.; STEPHAN, K. Equation of state and equations for viscosity and thermal conductivity of non-polar and polar pure fluids based on the significant-liquid-structure theory. *Chemical Engineering Science*, v. 48, p. 2005-2023, 1993.

HUANG, S. H.; RADOSZ, M. equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, p. 2284-2294, 1990.

KONTOGEORGIS, G. M.; VOUTSAS, E. C.; YAKOUMIS, I. V.; TASSIOS, D. P. An equation of state for associating fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, p. 4310-4318, 1996.

LIN, C. F.; HSIEH, H. M.; LIANG-SUN, L. Estimations of the viscosities of binary mixtures with different equations of state and mixing rules. *J. Chin. Inst. Chem. Engrs.*, v. 38, p. 1-19, 2007.

MICHELSEN, M. L. Robust and efficient solution procedures for association models, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, p. 8449-8453, 2006.

SCHWAAB, M.; BISCAIA E.C.; MONTEIRO, J.L.; PINTO, J.C. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. *Chem. Eng. Sc.*, v.63, n. 6, p. 1542-1552, 2008.

TANAKA, Y.; MATSUDA, Y.; FUJIWARA, H.; KUBOTA, H.; MAKITA, T. Viscosity of (water + alcohol) mixtures under high pressure. *Int. J. Thermophys*, v. 8, p. 147-163, 1987.

WEI, I. C.; ROWLEY, R. L. Binary liquid mixture viscosities and densities. *J. Chem. Eng. Data*, v. 29, p. 332-335, 1984.

XUAN, A.; WU, Y.; PENG, C.; MA, P. Correlation of the viscosity of pure liquids at high pressures based on an equation of state. *Fluid Phase Equilib.*, v. 240, p. 15-21, 2006.

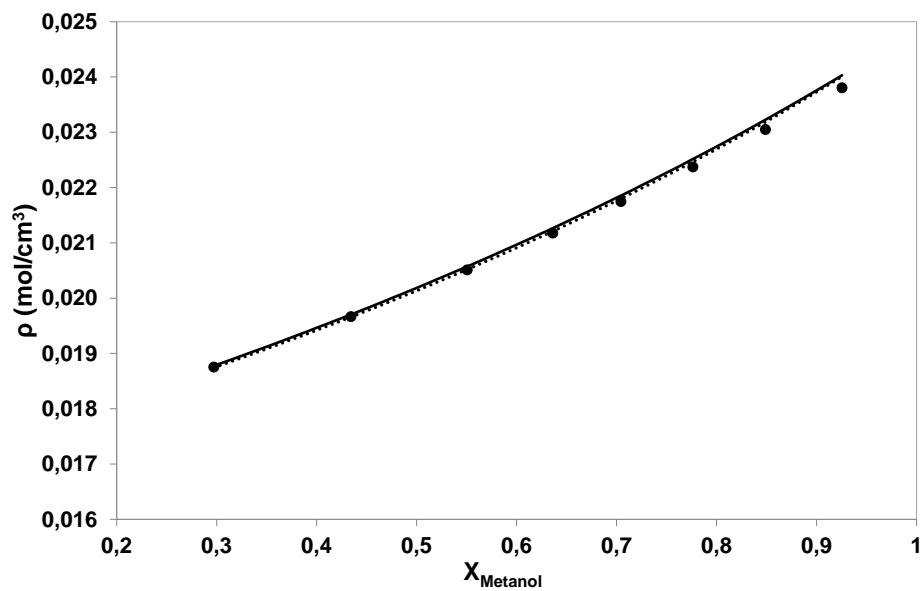


Figura 1 – Densidade da mistura metanol + etanol. k_{ij} , σ_0 , σ_1 (—) e k_{ij} (···). (●) (Wei e Rowley, 1984).

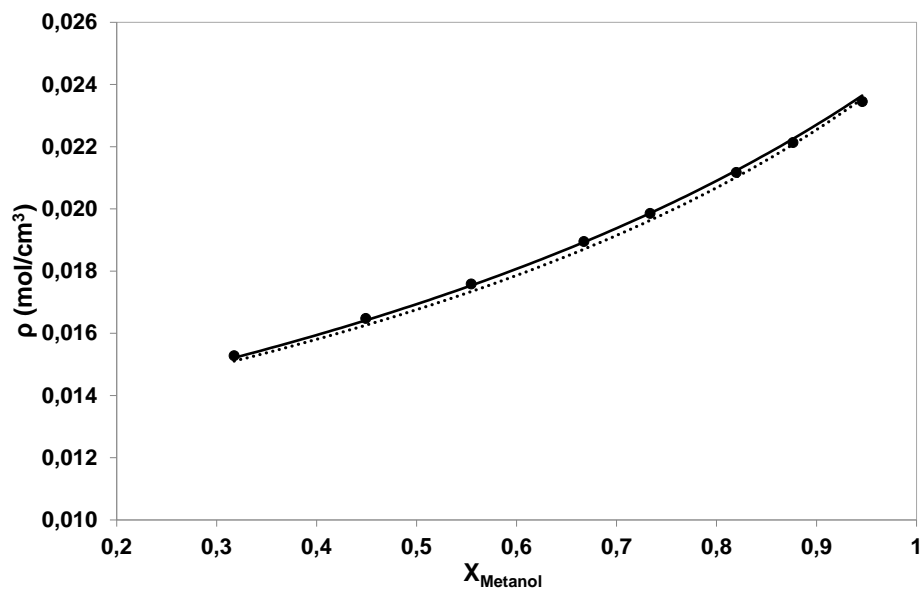


Figura 2 – Densidade da mistura metanol + 2- propanol. k_{ij} , σ_0 , σ_1 (—) e k_{ij} (···). (●) (Wei e Rowley, 1984).

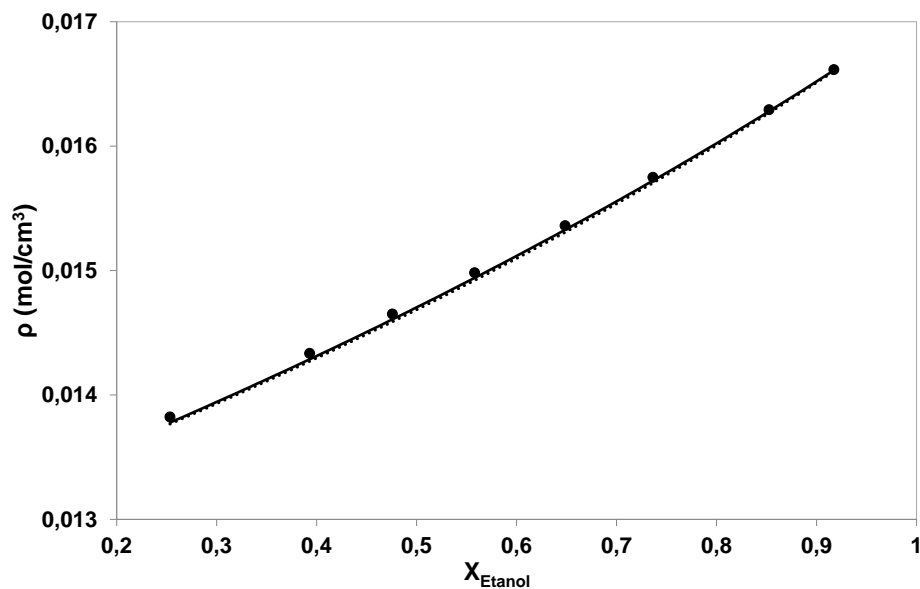


Figura 3 – Densidade da mistura etanol +2- propanol. k_{ij} , σ_0 , σ_1 (-) e k_{ij} (---). (●) (Wei e Rowley, 1984)

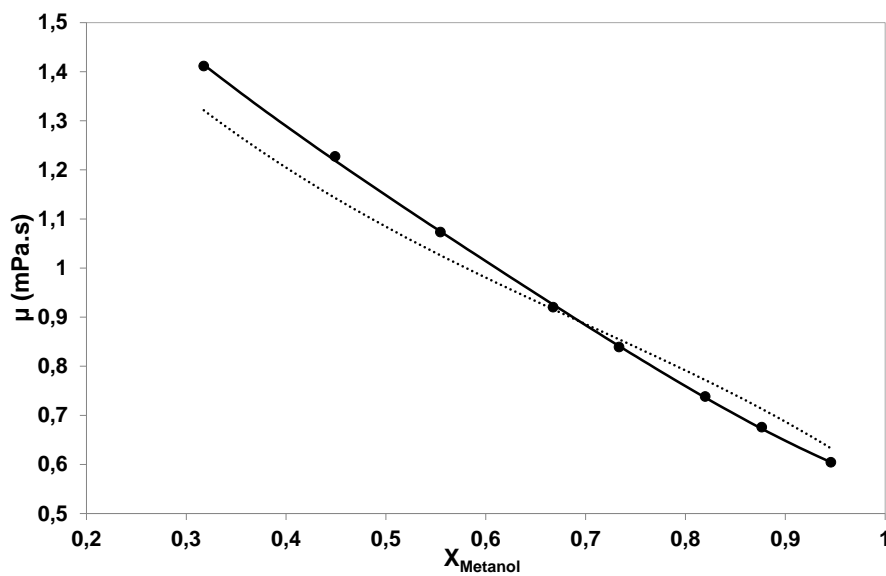


Figura 4 – viscosidade da mistura metanol +2- propanol. k_{ij} , σ_0 , σ_1 (-) e k_{ij} (---). (●) (Wei e Rowley, 1984).

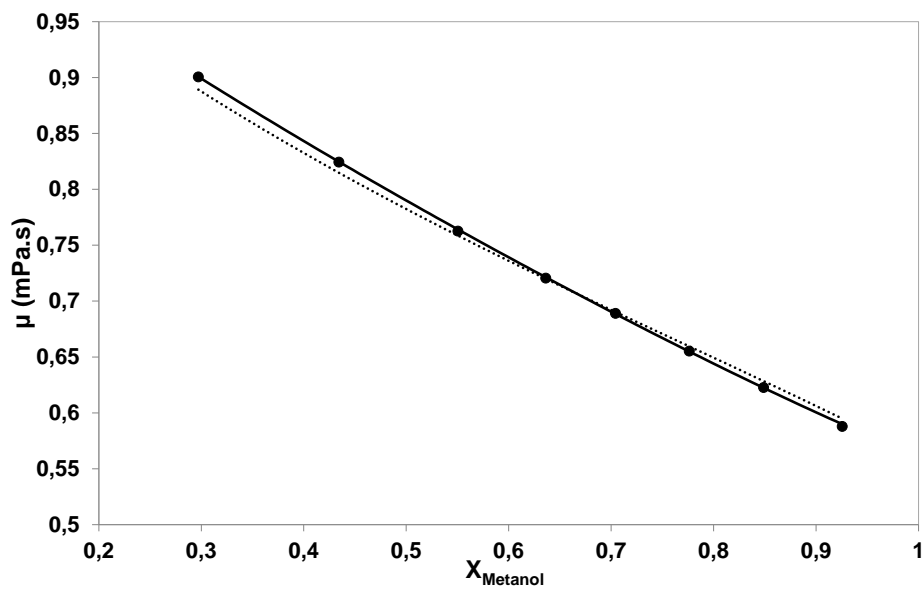


Figura 5 – viscosidade da mistura metanol + etanol. k_{ij} , σ_0 , σ_1 (-) e k_{ij} (---). (●) (Wei e Rowley, 1984).

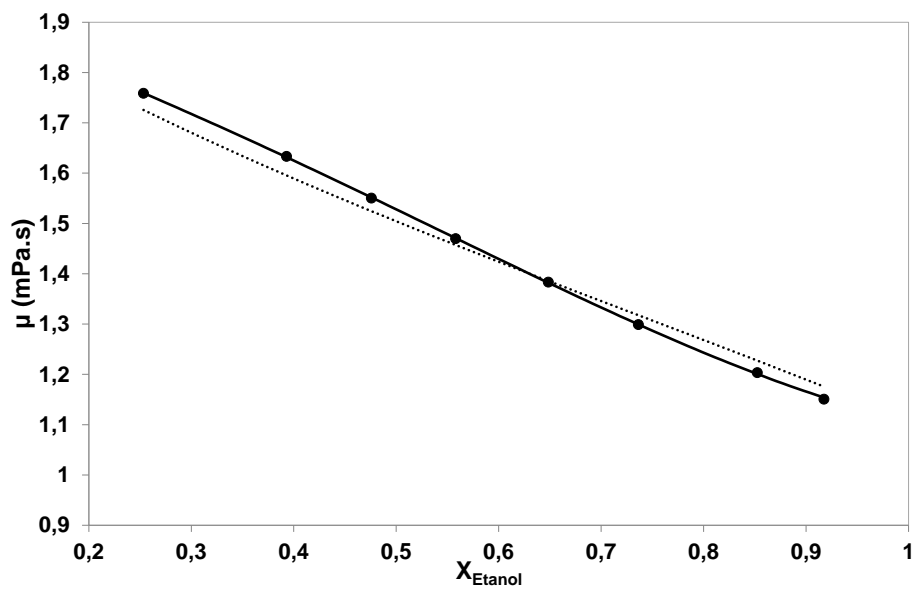


Figura 6 – Viscosidade da mistura Etanol +2- propanol. k_{ij} , σ_0 , σ_1 (-) e k_{ij} (---). (●) (Wei e Rowley, 1984).