

RESOLUÇÃO DE SISTEMAS FLASH UTILIZANDO AS EQUAÇÕES DE ESTADO PENG-ROBINSON, REDLICH-KWONG E SOAVE-REDLICH-KWONG ATRAVÉS DO MÉTODO DE SUBSTITUIÇÕES SUCESSIVAS

H. C. S. FERNANDES¹, J. NOGUEIRA², A. C. B. ARAÚJO³

^{1 2 3} Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: hellder@gmail.com

RESUMO - Esta pesquisa tem como objetivo desenvolver um pacote de códigos computacionais que possibilitaram a resolução de problemas envolvendo equações de estado (EOS). Entre elas estão o cálculo de propriedades termodinâmicas via equações de Peng-Robinson (EOS-PR), Redlich-Kwong (EOS-RK) e Soava-Redlich-Kwong (EOS-SRK). Foi também implementado um modelo para a resolução de um flash multicomponente, chamado de método das substituições sucessivas e este foi aplicado a uma sistema contendo os hidrocarbonetos propano, n-butano, n-pentano e n-hexano. A validação dos resultados foram feitas com base em uma simulação implementada no software *Aspen Plus*®. Nos cálculos validados foram obtidos desvios inferiores a 1% para o caso da EOS-PR e inferiores a 3% no caso da EOS-RK e EOS-SRK, mostrando a boa precisão na utilização dos códigos.

1. INTRODUÇÃO

As resoluções de equações de estado são de fundamental importância para o estudo termodinâmico na solução de problemas da engenharia química.

Devido ao grau de complexidade apresentado por algumas das equações torna-se necessário o desenvolvimento de ferramentas computacionais capazes de prever com exatidão a relação existente entre as propriedades, esta tarefa é bastante importante na engenharia química, pois estas equações podem ser utilizadas na avaliação de desempenho, além de serem de fundamental importância para que trabalhos de modelagem e simulação alcancem resultados satisfatórios.

Para se determinar a solução das equações são necessários parâmetros termodinâmicos das substâncias em estudo de cada caso e para se validar os resultados será utilizada simulações no software *Aspen Plus*®.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Equações de Estado (EOS)

A equação de Peng-Robison (EOS-PR) é recomendada para hidrocarbonetos em processamento de gás, refinaria e processos petroquímicos. Segundo Peng e Robinson (1976) o modelo é da seguinte forma:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (1)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (3)$$

$$a_i = \frac{0.42748 R^2 T_c^2}{p_c} \quad (4)$$

$$b_i = \frac{0.08662 RT_c}{p_c} \quad (5)$$

$$k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)} T + \frac{k_{ij}^{(3)}}{T} \quad (6)$$

Onde, a e b são os parâmetros de correção da não idealidade das substâncias, onde a está relacionado com a força de atração intermolecular e b com volume das moléculas. O parâmetro k_{ij} representa a interação entre as moléculas i e j respectivamente.

A equação de Redlich-Kwong (EOS-RK) que pode ser usado para sistemas à baixa pressão com um bom resultado (máximo de 8 atm). Tal condição é explicada pelo fato da equação não possuir um bom comportamento quando a não idealidade da fase vapor é alta. Também não se é indicada para uso cálculo de propriedades em fase líquida. Segundo Redlich e Kwong (1949) o modelo é da seguinte forma:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{0.5} V_m(V_m + b)} \quad (7)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (8)$$

$$a = \sqrt{\sum_i x_i a_i} \quad (9)$$

$$a_i = 0.42748023 \frac{R^2 T_{ci}^{2.5}}{p_{ci}} \quad (10)$$

$$b_i = 0.08664035 \frac{RT_{ci}}{p_{ci}} \quad (11)$$

Outra equação é a Soave-Redlich-Kwong (EOS-SRK). Seu modelo se adéqua tanto a baixas como a altas pressões e pode ser utilizado para sistemas de hidrocarbonetos e gases leves como H₂S CO₂ e N₂. Um novo parâmetro de interação entre as moléculas é introduzido. Segundo Soave (1972) o modelo é da seguinte forma:

$$p = \frac{RT}{V_m - b + c} - \frac{a}{(V_m + c)(V_m + c + b)} \quad (12)$$

$$a = (a_0 + a_1)\alpha \quad (13)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (14)$$

$$c = \sum_i x_i c_i \quad (15)$$

$$a_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (16)$$

$$a_1 = \sum_i x_i \left(\sum_j x_j \left((a_i a_j)^{0.5} l_{ij} \right)^{1/3} \right)^3 \quad (17)$$

$$\alpha = (1 + c(1 - T_r^2))^2 \quad (18)$$

$$a_i = \frac{0.427 R^2 T_c^2}{p_c} \quad (19)$$

$$b_i = \frac{0.08664 R T_c}{p_c} \quad (20)$$

$$c_i = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2 \quad (21)$$

$$k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)}T + \frac{k_{ij}^{(3)}}{T} \quad (22)$$

$$l_{ij} = l_{ij}^{(1)} + l_{ij}^{(2)}T + \frac{l_{ij}^{(3)}}{T} \quad (23)$$

Nos dois modelos anteriores (EOS-RK e EOS-SRK) os parâmetros a e b tem o mesmo significado físico dos mesmos parâmetros na equação de EOS-PR. Entretanto um novo parâmetro c é inserido na equação SRK, que é mais uma correção do volume molecular considerando agora o fator acêntrico das moléculas. O parâmetro l_{ij} é uma medição da dificuldade física de interação entre as moléculas em virtude de sua geometria.

2.2 Sistema Flash

Considerando um sistema em estado estacionário e em estado de equilíbrio como mostrado na Figura 1 a seguir:

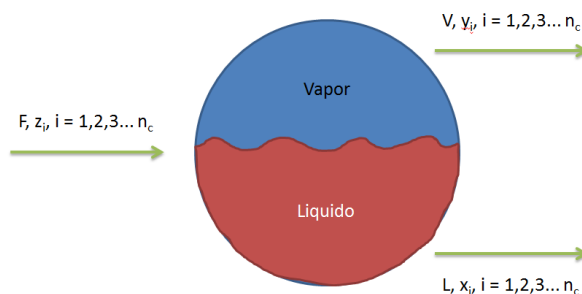


Figura 1 - Estado de equilíbrio entre as fases

Onde F é a alimentação do sistema com uma composição z_i (i = número de componentes), uma vaporização flash ocorre a uma dada temperatura e pressão (T e P), originando duas correntes de saída, uma líquida, nomeada de L , como composição x_i e uma vapor, V , com composição y_i .

Para um flash, as seguintes equações são resolvidas para se determinar completamente o sistema:

$$0 = F - V - L \quad (24)$$

$$0 = Fz_i - Vy_i - Lx_i \quad (25)$$

$$0 = K_i x_i - y_i \quad (26)$$

As equações acima são respectivamente o balanço de massa geral, o balanço de componentes em ambas as fases e as equações de equilíbrio para cada um dos componentes.

Pode-se rearranjar a equação 26 a fim de se obter uma equação para os termos x_i e y_i :

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)} \quad (27)$$

$$y_i = \frac{K_i z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)} \quad (28)$$

Onde o termo Ψ corresponde a fração vaporizada V/F . Sabendo que o somatório das frações em ambas as fases é igual a 1:

$$\sum_{i=1}^C y_i - \sum_{i=1}^C x_i = \sum_{i=1}^C (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^C \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \Psi(K_i - 1)} = 0 \quad (29)$$

A equação 29 é conhecida como equação de Rachford-Rice e é utilizada para a resolução de um sistema flash com temperatura e pressão especificada. O método de resolução através desta equação é conhecido como método das substituições sucessivas (SSM) e também utiliza a seguinte equação:

$$K_i = \frac{P_{ci}}{P} \exp \left[5.37(1 + w_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] \quad (30)$$

A equação 30 é conhecida como a equação de Wilson.

Segundo Naji (2008) para a solução do sistema flash deve-se seguir o seguinte algoritmo apresentado na Figura 2 a seguir:

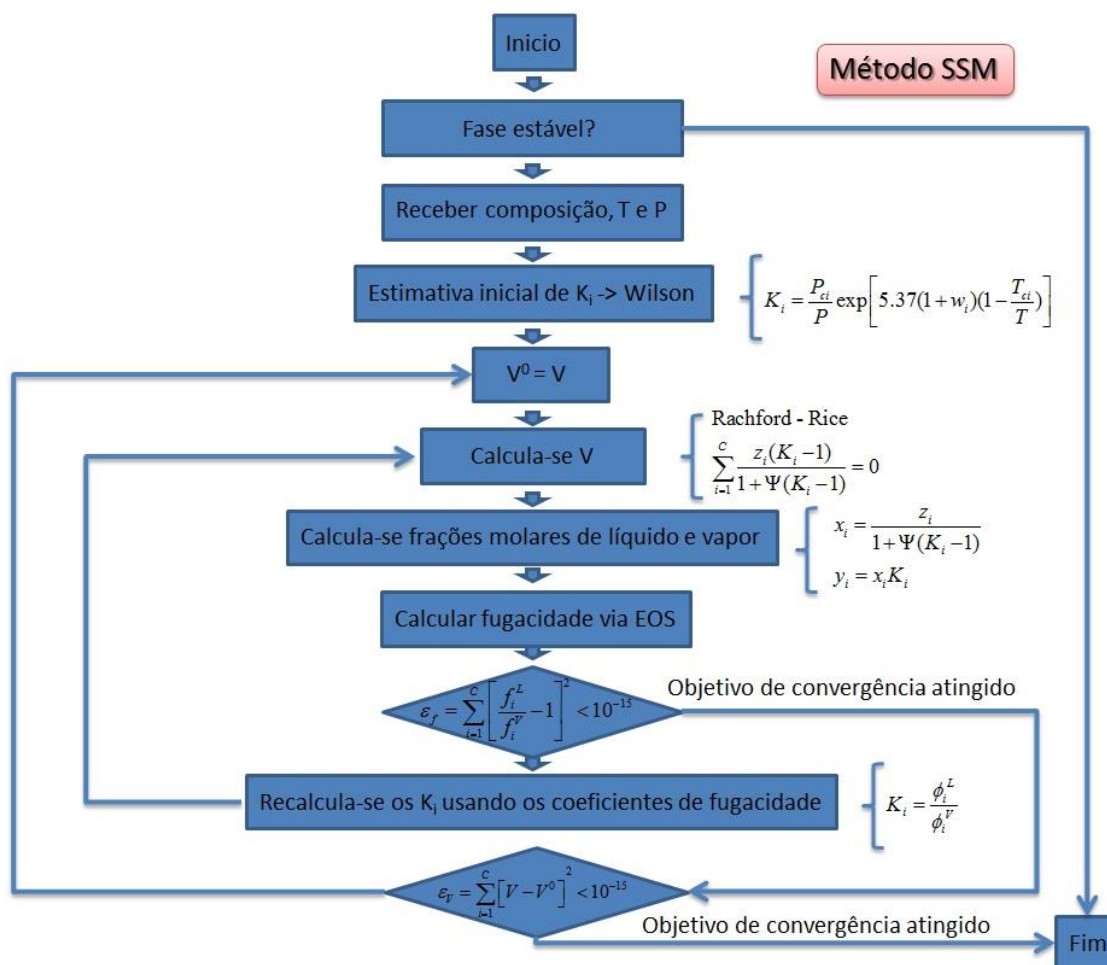


Figura 2 – Algoritmo para resolução de um sistema flash pelo método SSM (fonte: Naji, 2008)

3. METODOLOGIA

Para a resolução das equações de estado (RK, SRK e PR) e o método de resolução do flash (SSM), desenvolveu-se um código computacional utilizando as equações dos modelos e aplicou-se em flash que recebe como alimentação uma mistura de propano, n-butano, n-pentano e n-hexano com as seguintes composições: 0,1 , 0,2 , 0,3 e 0,4. A temperatura e pressão de operação do sistema é de 95°C e 7 bar respectivamente.

Para a validação dos códigos implementou-se a mesma coluna no simulador *Aspen Plus*® e comparou-se os valores obtidos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente utilizando-se as equações de estado (EOS) Peng-Robinson, Redlich-Kwong e Soave-Redlich-Kwong, e o modelo matemático para cálculo do flash (SSM), determinou-se a fração vaporizada da alimentação. Os resultados podem ser observados na tabela 1. O desvio (erro relativo) também foi calculado com base na equação 31 a seguir, onde V_e é o valor dos modelos e V_t é o valor do simulador *Aspen Plus*®.

$$\varepsilon(\%) = \frac{|V_e - V_t|}{V_t} * 100 \quad (31)$$

Tabela 1 - Fração de Vapor calculada para cada EOS

| Fração de Vapor | Códigos implementados | Aspen Plus® | Desvio(%) |
|-----------------|-----------------------|-------------|-----------|
| PR | 0,16050 | 0,160529 | 0,01807 |
| RK | 0,16190 | 0,164232 | 1,41994 |
| SRK | 0,18430 | 0,193592 | 4,79979 |

Observa-se que os valores obtidos para a fração de vapor do flash utilizando os três modelos de equação de estado, apresentados na Tabela 1, possuem um erro menor que 5% quando comparado ao valor do simulador comercial. Sendo o modelo de Peng-Robinson o que apresentou o melhor comportamento, o qual o desvio entre os valores foi de aproximadamente 0,018%. A explicação para o desvio mais acentuado nos outros dois modelos está no fato de que o modelo de Redlich-Kwong não apresenta bons resultados para a pressão utilizada, que foi de 7 bar e o próprio simulador comercial faz correções quando o sistema se apresenta em tal condição (correções não aplicadas no código implementado). Já no caso do modelo de Soave-Redlich-Kwong, existe o segundo parâmetro de interação entre as substâncias e este é dificilmente encontrado na literatura, por isso, utilizou-se o valor de zero para estes parâmetros no código desenvolvido, diferentemente do simulador comercial que se utilizou para validar os códigos, o qual possui um banco de dados interno com os valores de tais parâmetros interativos.

Cálculou-se também as composições de cada um dos componentes da mistura em ambas as fases líquida e vapor utilizando as diferentes equações de estado, os valores obtidos estão nas Tabelas 2 à 4.

Tabela 2 - Composições da fase líquida e vapor para a EOS-PR

| Composição | Códigos implementados | | Aspen Plus® | | Desvio(%) | |
|------------------|-----------------------|----------|-------------|----------|-----------|---------|
| | LIQ | VAP | LIQ | VAP | LIQ | VAP |
| Propano | 0,066561 | 0,274861 | 0,066562 | 0,274863 | 0,00150 | 0,00073 |
| N-butano | 0,178339 | 0,313288 | 0,178336 | 0,313289 | 0,00168 | 0,00032 |
| N-Pentano | 0,309620 | 0,249667 | 0,309625 | 0,249669 | 0,00161 | 0,00080 |
| N-Hexano | 0,445470 | 0,162176 | 0,445478 | 0,162179 | 0,00180 | 0,00185 |
| Soma | 1 | 1 | 1 | 1 | | |

Tabela 3 - Composições da fase líquida e vapor para a EOS-RK

| Composição | Códigos implementados | | Aspen Plus ® | | Desvio(%) | |
|------------------|-----------------------|----------|--------------|----------|-----------|--------|
| | LIQ | VAP | LIQ | VAP | LIQ | VAP |
| Propano | 0,068227 | 0,276657 | 0,066102 | 0,272506 | 3,2147 | 1,5232 |
| N-Butano | 0,180680 | 0,320988 | 0,177856 | 0,312687 | 1,5878 | 2,6547 |
| N-Pentano | 0,326892 | 0,26998 | 0,309327 | 0,252536 | 5,6784 | 6,9075 |
| N-Hexano | 0,424202 | 0,152375 | 0,446715 | 0,162271 | 5,0396 | 6,0984 |
| Soma | 1 | 1 | 1 | 1 | | |

Tabela 4 - Composições da fase líquida e vapor para a EOS-SRK

| Composição | Códigos implementados | | Aspen Plus ® | | ERRO(%) | |
|------------------|-----------------------|---------|--------------|---------|---------|--------|
| | LIQ | VAP | LIQ | VAP | LIQ | VAP |
| Propano | 0,06483 | 0,27062 | 0,06355 | 0,25182 | 2,0187 | 7,4659 |
| N-Butano | 0,17653 | 0,31383 | 0,16923 | 0,32813 | 4,3140 | 4,3585 |
| N-Pentano | 0,30993 | 0,25181 | 0,31132 | 0,25284 | 0,4461 | 0,4085 |
| N-Hexano | 0,44869 | 0,16372 | 0,45588 | 0,16719 | 1,5780 | 2,0736 |
| Soma | 1 | 1 | 1 | 1 | | |

Pelas mesmas razões já explicadas para o caso do cálculo da fração vaporizada, os resultados obtidos com o código implementado da EOS Peng-Robinson obtiveram os menores desvios se aproximando muito dos valores do software comercial, onde os mesmos ficaram em valores próximos a 0,001%, mostrando uma boa aplicabilidade da modelagem.

5. CONCLUSÃO

Pode-se concluir que a utilização da equação de estado Peng-Robinson junto com o método de substituição sucessiva para a resolução de problemas envolvendo flash tem uma boa aproximação dos valores reais para os hidrocarbonetos estudados (propano, n-butano, n-pentano e n-hexano), obtendo-se desvios de aproximadamente 0,001 para as composições das fases e 0,01% para o cálculo de fração vaporizada. Valendo salientar que o método utilizado internamente para a resolução do problema no software comercial é chamado de método *inside-out*, que é muito mais robusto que o modelo implementado (SSM).

As outras equações de estado implementadas não apresentaram resultados tão bons quando comparado com a de Peng-Robinson principalmente pelas condições do sistema aplicado, no caso da equação de Redlich-Kwong, e pela dificuldade de se encontrar alguns parâmetros das substâncias puras no caso do modelo de Soave-Redlich-Kwong.

6. REFERÊNCIAS

Naji, H.S., "Conventional and rapid flash calculations for the Soave-Redlich-Kwong and Peng-Robinson equations of state", Emirates Journal for Engineering Research, 13 (3), (2008), pp. 81-91.

PENG, D.Y., ROBINSON, D. B., "A New Two-Constant Equation of state", Ind.Eng. Chem. Fundam., Vol. 15, (1976), pp. 59–64.

REDLICH, O., KWONG J.N.S., "On the Thermodynamics of Solutions V. An Equation of state. Fugacities of Gaseous Solutions", Chem. Rev., Vol. 44, (1949), pp. 233 – 244.

SOAVE, G., "Equilibrium Constants for Modified Redlich-Kwong Equation of state", Chem. Eng. Sci., Vol. 27, (1972), pp. 1196 – 1203.