

# Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor para Misturas de Gases do Efeito Estufa

E.Y. de Oliveira, R. de P. Soares

## Introdução

Uma das soluções possíveis para reduzir o efeito estufa é o armazenamento de dióxido de carbono a longo prazo. Para tanto, primeiramente é necessário separar este composto das demais substâncias presentes nos gases de combustão. Se os processos de separação escolhidos dependerem de equilíbrios líquido-vapor (ELV), é imprescindível conhecer estes para uma separação eficiente.

Neste trabalho foram estudadas as misturas de CO<sub>2</sub> com O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e Ar. Diversas curvas de ELV foram traçadas, utilizando as regras de mistura de

van der Waals baseada em parâmetros kij, UMR, UGMR e PSRK, combinadas com equações de estado (EOS). As curvas obtidas foram comparadas com os resultados experimentais presentes na literatura, com o objetivo de analisar qual regra de mistura era mais adequada para representá-los.

Os resultados mostraram que as regras de mistura UGMR e PSRK apresentam melhor predição das curvas quando comparadas com as outras regras, apresentando uma aproximação muito boa dos dados experimentais.

## Equações de Estado e Regras de Mistura

Equação de Estado Cúbica generalizada:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V+\epsilon b)(V+\sigma b)}$$

$$a(T) = \Psi \frac{\alpha(T_r; \omega) R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = \Omega \frac{RT_c}{P_c}$$

EOS	$\alpha(T_r)$	$\sigma$	$\epsilon$	$\Omega$	$\Psi$
van der Waals (vdW)	1	0	0	1/8	27/64
Redlich-Kwong (RK)	$T_r^{-1/2}$	1	0	0.08664	0.42748
Soave-Redlich-Kwong (SRK)	$\alpha_{SRK}(T_r; \omega)^a$	1	0	0.08664	0.42748
Peng-Robinson (PR)	$\alpha_{PR}(T_r; \omega)^b$	$1 + \sqrt{2}$	$1 - \sqrt{2}$	0.07780	0.45724

<sup>a</sup> $\alpha_{SRK}(T_r; \omega) = [1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})]^2$   
<sup>b</sup> $\alpha_{PR}(T_r; \omega) = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})]^2$

Regras de mistura utilizadas:

vdW + k<sub>ij</sub>

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

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i$$

PSRK

$$A_0 \left[ \frac{a}{bRT} - \sum_{i=1}^n x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right] = \frac{G_0^E}{RT} + \sum_{i=1}^n x_i \ln \left( \frac{b}{b_i} \right) \quad b = \sum_{i=1}^n x_i b_i$$

$$\alpha(T_r) = [1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3]^2$$

UMR

$$\frac{G^{E,SG} + G^{E,res}}{RT} = A_0 \left[ \frac{a}{bRT} - \sum_{i=1}^n x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right]$$

$$b = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} \quad b_{ij} = \left( \frac{b_i^2 + b_j^2}{2} \right)$$

UGMR

$$\frac{G^E}{RT} = A_0 \left[ \frac{a}{bRT} - \sum_{i=1}^n x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right]$$

$$b = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} \quad b_{ij} = \left( \frac{b_i^2 + b_j^2}{2} \right)$$

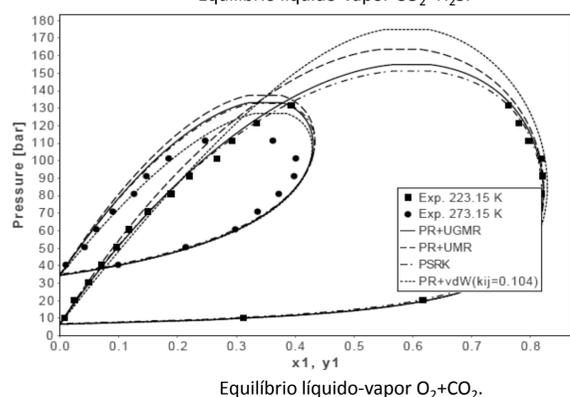
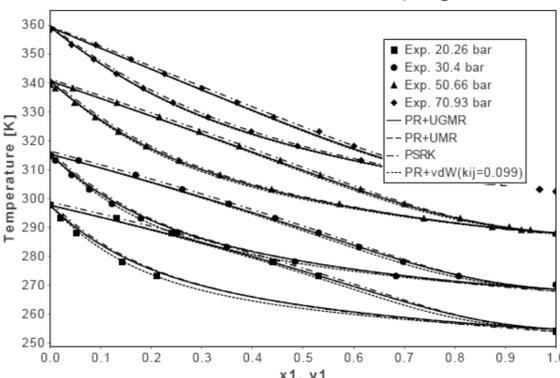
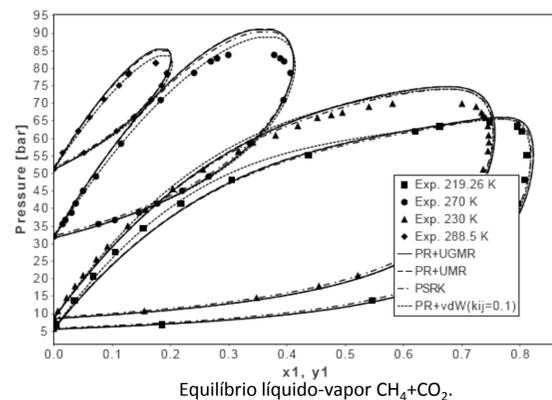
## Resultados

Foram calculados os parâmetros das equações de estado através das regras de mistura e a partir destes resultados foi possível traçar diversas curvas de ELV. Para uma comparação mais completa das regras, além da análise de gráficos, foram criadas tabelas que comparam os erros absolutos médios (AARD) de cada regra de mistura para cada par formado pelo CO<sub>2</sub>. Observou-se erros muito pequenos para todas as regras, sendo eles na maioria valores abaixo de 5%. As equações utilizadas para calcular o erro foram:

$$\Delta y = \frac{\sum_{i=1}^{NP} |y_{1,i}^{calc} - y_{1,i}^{ex}|}{NP}$$

$$\Delta P = \frac{\sum_{i=1}^{NP} |P_i^{calc} - P_i^{ex}|}{NP}$$

Onde NP é o número de pontos experimentais. Para concluir quais regras representavam melhor os ELVs, analisou-se o formato das curvas preditas e o erro obtido.



		CH <sub>4</sub> +CO <sub>2</sub>							
		PR+vdW		PR+UMR		PR+UGMR		PSRK	
NP	T(K)	AARD(P)	AARD(y)	AARD(P)	AARD(y)	AARD(P)	AARD(y)	AARD(P)	AARD(y)
11	219,26	0,025	0,0074	0,048	0,013	0,049	0,013	0,039	0,016
19	230,00	0,031	0,0070	0,037	0,010	0,037	0,010	0,026	0,011
13	270,00	0,0087	0,0084	0,030	0,011	0,029	0,011	0,028	0,0090
9	288,50	0,0090	0,0027	0,014	0,0037	0,014	0,0036	0,012	0,0028
média do AARD		0,020	0,007	0,034	0,010	0,034	0,010	0,027	0,010

		CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S							
		PR+vdW		PR+UMR		PR+UGMR		PSRK	
NP	P(atm)	AARD(P)	AARD(y)	AARD(P)	AARD(y)	AARD(P)	AARD(y)	AARD(P)	AARD(y)
7	20	0,019	0,021	0,029	0,030	0,030	0,030	0,037	0,024
11	30	0,012	0,013	0,019	0,016	0,020	0,016	0,032	0,012
14	40	0,0085	0,0087	0,0072	0,0087	0,0073	0,0087	0,014	0,0060
14	50	0,011	0,0068	0,0069	0,0067	0,0068	0,0067	0,014	0,0057
14	60	0,011	0,0079	0,0083	0,0072	0,0082	0,0072	0,013	0,0048
11	70	0,0094	0,0077	0,0075	0,0067	0,0075	0,0067	0,0075	0,0067
9	80	0,0085	0,0052	0,0081	0,0057	0,0081	0,0058	0,013	0,0091
média do AARD		0,011	0,0094	0,011	0,010	0,011	0,010	0,017	0,008

		O <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>							
		PR+vdW		PR+UMR		PR+UGMR		PSRK	
NP	T(K)	AARD(P)	AARD(y)	AARD(P)	AARD(y)	AARD(P)	AARD(y)	AARD(P)	AARD(y)
13	223,15	0,086	0,010	0,069	0,013	0,033	0,0081	0,027	0,0068
12	233,15	0,063	0,013	0,088	0,023	0,033	0,016	0,029	0,013
11	243,15	0,055	0,019	0,093	0,015	0,055	0,012	0,047	0,012
11	253,15	0,052	0,025	0,100	0,034	0,063	0,029	0,061	0,028
10	263,15	0,020	0,025	0,095	0,040	0,059	0,034	0,058	0,033
8	273,15	0,023	0,024	0,088	0,036	0,062	0,032	0,057	0,032
6	283,15	0,043	0,014	0,065	0,023	0,051	0,019	0,052	0,018
média do AARD		0,052	0,018	0,086	0,025	0,049	0,020	0,046	0,019

## Conclusões

As regras de mistura preditivas demonstram ser ferramentas de grande ajuda no desenvolvimento de equipamentos de separação baseados em equilíbrios líquido-vapor, pois estas podem diminuir a necessidade de dados experimentais. Porém em alguns casos, podem haver grandes desvios das curvas preditas

em relação aos dados experimentais, o que ainda dá uma certa importância a estes, pois somente após uma comparação pode-se dizer que as regras de mistura representam bem ou não uma certa mistura.



**GIMSCOP**  
Grupo de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos

Autor: Eduardo Yatudo de Oliveira

Orientador: Rafael de Pelegrini Soares

Departamento de Engenharia Química - UFRGS

Rua Luis Englert, s/n. Porto Alegre, RS.

CEP: 90040 - 040

e-mails: [eduardoy@ufrgs.br](mailto:eduardoy@ufrgs.br) / [rafael@enq.ufrgs.br](mailto:rafael@enq.ufrgs.br)

FONE: (51)3308-4166 / (51)3308-3528

