

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MARILIA JUSTINO DE LIMA

DESENVOLVIMENTO DO APLICATIVO EPT-LK PARA
ESTIMATIVAS DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS VIA
EQUAÇÃO DE LEE-KESLER

JOÃO PESSOA – PB

2021

MARILIA JUSTINO DE LIMA

**DESENVOLVIMENTO DO APLICATIVO EPT-LK PARA
ESTIMATIVAS DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS VIA
EQUAÇÃO DE LEE-KESLER**

Trabalho apresentado como exigência do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento aos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Nagel Alves Costa

Coorientador: Prof. Dr. Giovanilton Ferreira da Silva

JOÃO PESSOA – PB

2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

L732d Lima, Marília Justino de.
Desenvolvimento do aplicativo EPT-LK para estimativas
de propriedades termodinâmicas via equação de
Lee-Kesler / Marília Justino de Lima. - João Pessoa,
2021.
150 f. : il.

Orientação: Nagel Alves Costa.
Coorientação: Giovanilton Ferreira da Silva.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Armazenamento de gases. 2. Gás natural. 3.
Propriedades volumétricas. 4. Propriedades residuais.
5. Aplicativo para Windows. 6. FORTRAN 90. 7. Interface
padronizada. I. Costa, Nagel Alves. II. Silva,
Giovanilton Ferreira da. III. Título.

UFPB/BC CDU 66.076(043)

MARILIA JUSTINO DE LIMA

**DESENVOLVIMENTO DO APLICATIVO EPT-LK PARA ESTIMATIVAS DE
PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS VIA EQUAÇÃO DE LEE-KESLER**

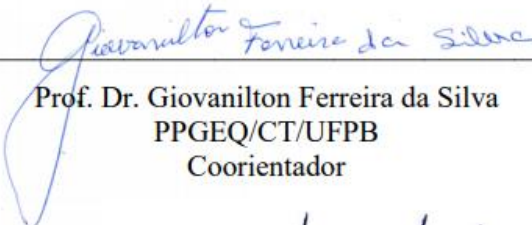
Esta dissertação foi julgada e aprovada pela
Banca Examinadora para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Química.

Aprovado em 29 de março de 2021.

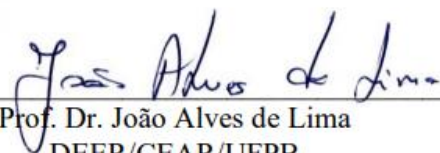
BANCA EXAMINADORA



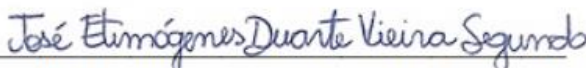
Prof. Dr. Nagel Alves Costa
PPGEQ/CT/UFPB
Orientador



Prof. Dr. Giovanilton Ferreira da Silva
PPGEQ/CT/UFPB
Coorientador



Prof. Dr. João Alves de Lima
DEER/CEAR/UFPB
Examinador Externo



Prof. Dr. José Etimógenes Duarte Vieira Segundo
UATA/CCTA/UFCG
Examinador Externo

Agradecimentos

Chegar até aqui não foi nada fácil, mas agradeço a Deus por ter colocado pessoas incríveis em minha caminhada. Aos professores Nagel Alves e Josilene Assis, minha eterna gratidão, por toda ajuda e esforços que fizeram por mim, foram essenciais. Ao colega Levi Gomes, por toda ajuda. Agradeço aos meus pais, Marilene Justino e Alberto Luiz, por todos os esforços que sempre fizeram e fazem por mim; ao meu esposo José Roberto, por estar sempre ao meu lado; à minha amiga Samara Ruthielle, que me acolheu no início do mestrado; ao coorientador Giovanilton Ferreira por suas contribuições; à minhas irmãs e tias, que estão sempre dispostas a me ajudar e apoiar independentemente da situação. Aos membros da banca José Etimógenes e João Alves, por suas contribuições. Agradeço também aos professores do PPGEQ e aos colegas do mestrado, que deixaram as aulas e trabalhos ao longo do curso mais leves.

RESUMO

A equação de estado proposta por Lee-Kesler é amplamente utilizada nas estimativas de propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas de substâncias puras e de misturas comumente empregadas no processamento de fluidos nas indústrias petroquímica e de gás natural. A formulação de Lee-Kesler utiliza dois fluidos (simples e de referência) e a expansão em série de Taylor em torno das propriedades do fluido simples (esférico) truncada nos termos lineares e com correção geométrica estimada por diferenças finitas dos dois fluidos. Os fatores de compressibilidade dos fluidos simples e de referência são estimados através de modificações da equação de estado BWR (Benedict-Webb-Rubin). Como essa equação é transcendental, os cálculos exigem emprego de métodos numéricos para resolver equações não lineares. A partir das propriedades volumétricas, as propriedades residuais e termodinâmicas são determinadas. Diante da importância dessa equação na Engenharia Química foi proposto o desenvolvimento de um aplicativo na linguagem de programação Fortran 90 para Windows. O aplicativo proposto foi dividido em oito módulos: 1) pressão de vapor; 2) fator acêntrico; 3) funções do fluido simples, do fluido de referência e da correção geométrica; 4) curvas do fator de compressibilidade (natureza e intensidade das forças intermoleculares) em função da pressão; 5) propriedades volumétricas e residuais de substâncias puras; 6) propriedades volumétricas e residuais de misturas; 7) propriedades termodinâmicas entre dois estados e 8) fugacidade da espécie *i* na mistura. Além disso, foi criado um banco de dados contendo as propriedades físicas das espécies puras (hidrocarbonetos, compostos orgânicos e inorgânicos). O aplicativo final contém 68 formulários (*UserForm*) e 81 subprogramas. Após a etapa de construção do aplicativo foram realizadas validações dos módulos do aplicativo, comparando, nas mesmas condições, os resultados fornecidos pelo mesmo com os reportados na literatura mundial. Pelas validações feitas foi observado que os subprogramas Fortran 90 foram codificados com eficiência, fornecendo resultados confiáveis com erros apenas de computação numérica (truncamento e conversão-arredondamento) das propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas. O resultado final é um aplicativo com interface amigável de fácil utilização e manipulação dos vários módulos. O custo de aquisição é simbólico podendo ser utilizados por estudantes de graduação e/ou pós-graduação, bem como profissionais da indústria química e petroquímica.

Palavras-chave: Gás natural; Propriedades volumétricas, Propriedades residuais, Aplicativo para Windows, FORTRAN 90, Interface padronizada.

ABSTRACT

The Lee-Kesler Equation of State is widely used in the prediction of volumetric, residual and thermodynamic properties of pure substances and mixtures generally used in fluid processing of petrochemical and natural gas industries. The Lee-Kesler formulation uses two fluids (simple fluid and reference fluid) and the Taylor Series's expansion around the properties of the simple fluid (spherical) truncated in linear terms and with geometric correction estimated by finite differences of the two fluids. The compressibility factors of simple and reference fluids are predicted through modifications of the BWR equation of state (Benedict-Webb-Rubin). Since this is a transcendental equation, calculations require the use of numerical methods to solve nonlinear equations. From the volumetric properties, the residual and thermodynamic properties are determined. Given the importance of this equation in Chemical Engineering, it was proposed to develop an app in Fortran 90 programming language for Windows capable of providing reliable property predictions, with only truncation and conversion errors (rounding). The app proposed was divided into eight modules: 1) vapor pressure; 2) acentric factor; 3) functions of simple fluid, reference fluid and geometric correction; 4) compressibility factor curves (intermolecular forces's nature and intensity) as a function of pressure; 5) volumetric and residual properties of pure substances; 6) volumetric and residual properties of mixtures; 7) thermodynamic properties between two states and 8) fugacity of species i in the mixture. In addition, a database was created containing the physical properties of pure species (hydrocarbons, organic and inorganic compounds). The final app contains 68 forms (UserForm) and 81 subprograms. Validations of the app modules were conducted after the construction stage, comparing, under the same conditions, the results provided by the app with those reported in world literature. From the validations made, it was observed that the Fortran 90 subprograms were coded quite efficiently, providing reliable results with only numerical computation errors (truncation and conversion-rounding) from the volumetric, residual and thermodynamic properties. The research's final result is a friendly interface app which is easy to use and manipulate throughout the various modules. The acquisition cost is symbolic and can be used by undergraduate and/or graduate students, as well as professionals in the chemical and petrochemical industry.

Keywords: Natural Gas; Volumetric Properties; Residual Properties; Windows App; FORTRAN 90; Standardized Interface.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
1.1 OBJETIVO GERAL	11
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
2. REVISÃO DE LITERATURA	12
2.1 ESTADOS CORRESPONDENTES.....	12
2.2 EQUAÇÃO DE ESTADO.....	14
2.3 CORRELAÇÃO DE LEE-KESLER	16
2.3.1 Propriedades volumétricas	16
2.3.2 Propriedades Residuais	17
2.3.3 Procedimento Simplificado para as Propriedades Volumétricas e Residuais	18
2.3.4 Equação de Pressão de Vapor	20
2.3.5 Fator Acêntrico.....	21
2.4 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	22
2.4.1 Avaliação de uma Propriedade Termodinâmica entre Dois Estados	23
2.5 REGRA DE MISTURAS	28
2.5.1 Fugacidade da Mistura.....	29
2.5.2 Fugacidade do componente i na mistura.....	30
3. METODOLOGIA.....	35
3.1 PRESSÃO DE VAPOR	37
3.2 FATOR ACÊNTRICO.....	37
3.3 FUNÇÕES DE LEE-KESLER	38
3.4 PRINCÍPIO DOS ESTADOS CORRESPONDENTES (PEC) – CURVAS	38
3.5 PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS E RESIDUAIS DE ESPÉCIE PURA.....	39
3.6 PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS E RESIDUAIS DE MISTURAS	40
3.7 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS EM ESPÉCIES PURAS	40
3.8 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS EM MISTURAS	41
3.9 FUGACIDADE DA ESPÉCIE NA MISTURA	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 APLICATIVO EPT_LK	44
4.1.1 Opção Arquivo	44
4.1.2 Opção Configuração.....	45
4.1.3 Opção Sobre	47
4.2 - MÓDULOS DO APLICATIVO (OPÇÃO CONFIGURAÇÃO).....	48
4.2.1 Pressão de Vapor.....	48
4.2.2 Fator Acêntrico.....	56

4.2.3 Funções de Lee-Kesler	58
4.2.4 Princípio dos Estados Correspondentes – Curva	62
4.2.5 Propriedades Volumétricas e Residuais de Espécie Pura: Especificando T_r e P_r	64
4.2.6 Propriedades Volumétricas e Residuais de Espécie Pura: Especificando T e P	68
4.2.7 Propriedades Volumétricas e Residuais de Misturas	71
4.4.8 Propriedades Termodinâmicas de Espécie Pura.....	79
4.4.9 Propriedades Termodinâmicas de Misturas	84
4.4.10 Fugacidade da Espécie na Mistura	93
4.4.11 Propriedades Termodinâmicas de Mistura de Gases Ideais	104
5. VALIDAÇÃO DO APLICATIVO.....	113
5.1 VALIDAÇÃO DO MÓDULO PRESSÃO DE VAPOR.....	114
5.1.1 Estimativa da Pressão de Vapor do Etilbenzeno	114
5.1.2 Estimativa da Pressão de Vapor do 1-Buteno	115
5.1.3 Estimativa da Pressão de Vapor do n-Hexano	115
5.1.4 Estimativa da Pressão de Vapor do 1,1,1,2 Tetrafluoroetano (R134a).....	116
5.2 VALIDAÇÃO DO MÓDULO FATOR ACÊNTRICO	117
5.2.1 Estimativa do Fator Acêntrico do Isopropilbenzeno	117
5.2.2 Estimativa do Fator Acêntrico do Etilbenzeno	117
5.2.3 Estimativa do Fator Acêntrico do n-Hexano.....	118
5.3 VALIDAÇÃO DO MÓDULO FUNÇÕES DE LEE-KESLER	118
5.3.1 Validação para o Estado $P_r = 0,01$ e $T_r = 0,3$	119
5.3.2 Validação para o Estado $P_r = 0,01$ e $T_r = 1,2$	119
5.3.3 Validação para o Estado $P_r = 0,01$ e $T_r = 2,0$	119
5.3.4 Validação para o Estado $P_r = 0,01$ e $T_r = 4,0$	120
5.3.5 Validação para o Estado $P_r = 0,8$ e $T_r = 0,3$	120
5.3.6 Validação para o Estado $P_r = 0,8$ e $T_r = 1,2$	121
5.3.7 Validação para o Estado $P_r = 0,8$ e $T_r = 2,0$	121
5.3.8 Validação para o Estado $P_r = 0,8$ e $T_r = 4,0$	121
5.3.9 Validação para o Estado $P_r = 5,0$ e $T_r = 0,3$	122
5.3.10 Validação para o Estado $P_r = 5,0$ e $T_r = 4,0$	122
5.3.11 Validação para o Estado $P_r = 10,0$ e $T_r = 0,3$	123
5.3.12 Validação para Estado $P_r = 10,0$ e $T_r = 4,0$	123
5.4 VALIDAÇÃO DO MÓDULO PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS E RESIDUAIS DE ESPÉCIES PURAS: ESPECIFICANDO T_R E P_R	124
5.5 VALIDAÇÃO DO MÓDULO PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE ESPÉCIE PURA.....	125

5.5.1 Propriedades Termodinâmicas do 1,1,1,2-Tetrafluoroetano	125
5.6 VALIDAÇÃO DO MÓDULO PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE MISTURA	127
5.6.1 Propriedades Termodinâmicas da Mistura Metano-Propano a 310 K e 17 bar	127
5.6.2 Propriedades Termodinâmicas da Mistura Metano-Propano a 420 K e 137 bar ...	130
5.6.3 Propriedades Termodinâmicas da Mistura Benzeno-Octano a 470 K e 14 bar	131
5.6.4. Propriedades Termodinâmicas da Mistura Benzeno-Octano a 590 K e 97 bar	134
6. EFICIÊNCIA DO APLICATIVO NAS ESTIMATIVAS DE PROPRIEDADES	136
6.1 ESTIMATIVAS DA PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS DO GÁS NATURAL ..	136
6.1.1 Mistura de Gás Natural M1	137
6.1.2 Mistura de Gás Natural M2	138
6.1.3 Mistura de Gás Natural M3	139
6.1.4 Mistura de Gás Natural M4	140
6.1.5 Mistura de Gás Natural M5	141
6.2 ESTIMATIVA DA FUGACIDADE DE UM COMPONENTE PURO	142
6.2.1 Estimativa do Coeficiente de Fugacidade do n-Butano Puro.....	142
6.3 ESTIMATIVA DA FUGACIDADE DE UM COMPONENTE NA MISTURA	143
6.3.1 Sistema Binário Amônia(1) - Propano(2)	143
6.3.2 Sistema Ternário Hidrogênio(1) - Amônia(2) - Propano(3)	144
7. CONCLUSÕES	146
REFERÊNCIAS	148

1. INTRODUÇÃO

Van der Waals (1873) reportou a primeira equação cúbica de estado para fluidos reais e estabeleceu a teoria dos estados correspondentes de dois parâmetros (temperatura reduzida e pressão reduzida), proporcionando início de diversos estudos para aperfeiçoar esse princípio. Estudos posteriores estabeleceram o princípio dos estados correspondentes de três parâmetros, ou seja, a natureza e intensidade das forças intermoleculares são quantificadas como função da temperatura reduzida, da pressão reduzida e do fator acêntrico, corrigindo as forças oriundas devido às formas geométricas das espécies químicas. Pitzer (1955) forneceu as bases teóricas do fator acêntrico. Em um artigo adicional, Pitzer et al. (1955) observaram, para cada pressão reduzida e temperatura reduzida, uma relação linear simples entre a fator de compressibilidade (natureza e intensidade das forças intermoleculares) de uma determinada substância com o fator acêntrico, $Z = a + bw$. Os pesquisadores utilizaram dados experimentais PVT de 27 substâncias químicas e para cada substância determinaram graficamente o coeficiente linear (extrapolação) e angular da reta (diferenças finitas). O coeficiente linear é o fator de compressibilidade de um fluido esférico, com fator acêntrico nulo; logo, $a = Z^{(0)}(T_r, P_r)$.

Várias equações de estado cúbicas como: Wilson (1964); Soave (1972); Peng e Robinson (1976) e correlações para o segundo coeficiente do virial: Pitzer et al. (1957); Abbott e van Ness (1982); Tsonopoulos (1974) e Schreiber e Pitzer (1989) e para o terceiro coeficiente do virial: De Santis e Grande (1979) e Orbey e Vera (1983), surgiram com o advento do princípio dos estados correspondentes de três parâmetros.

Lee e Kesler (1975) utilizaram a metodologia proposta por Pitzer e Curl (1957) com os coeficientes da relação linear entre o fator de compressibilidade e o fator acêntrico, em vez de ser obtidos graficamente, calculados através da equação BWR – Benedict-Webb-Rubin (1940), obtendo-se dessa forma uma equação de estado generalizada. As constantes utilizadas nos cálculos dos coeficientes da equação de estado BWR foram obtidas por regressão de dados PVT estabelecendo, dessa forma, uma equação generalizada tanto para o fluido simples como para o fluido de referência.

No processamento de fluidos na indústria química e de gás natural é imprescindível ter informações sobre as propriedades de diversas substâncias e misturas, que em sua maioria não estão disponíveis em literaturas e um meio de obter estas informações é através de equações de estado que estabelece a relação $F(P, V, T) = 0$. A equação de estado de Lee-Kesler é capaz de fornecer informações PVT através das estimativas de propriedades volumétricas, residuais, termodinâmicas e fugacidade de um componente em uma mistura com bom grau de exatidão

quando comparados aos valores experimentais de várias espécies químicas e misturas de gás natural.

A equação de Lee e Kesler (1975) demanda uma grande quantidade de cálculos iterativos (método de Newton-Raphson), pois os coeficientes linear e angular da relação linear proposta por Pitzer et al. (1955) são obtidos através da equação de estado BWR que é transcendental, ou seja, não possui solução exata, devendo ser empregada duas vezes, tanto para o fluido simples como para o fluido de referência. O octano foi empregado como fluido de referência para a obtenção do coeficiente angular da relação linear generalizada.

No mercado existem excelentes aplicativos comerciais, como o ASPEN-HYSIS, PROSIM, CHEMCAD, porém com alto custo de obtenção de uma licença, tornando-os inviáveis para a maioria das universidades públicas do Brasil. Uma alternativa viável é utilizar linguagem de programação, tais como FORTRAN, EXCEL/VBA, Matlab, entre outros, para a elaboração de pequenos aplicativos para avaliar propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas, projeto e avaliação de coluna de destilação multicomponente, estimativas de propriedades de transporte (viscosidades de gases e líquidos, condutividade térmica de gases e líquidos, coeficiente de difusão), avaliação e projeto de trocador de calor, de bombas, compressores, cálculos de processos transiente em transferência de momento, calor e massa, entalpias de vaporização das espécies, etc. Além disso, permite ao aluno/pesquisador um aprendizado consistente da linguagem de programação, de técnicas numéricas empregadas em programas computacionais.

Segundo Cunha (2005) um grupo de pesquisadores da IBM desenvolveu a linguagem de programação FORTRAN (FORmula TRANslation) entre 1954 e 1957. A primeira versão padronizada surgiu em 1966 com as principais características: ampla disponibilidade de compiladores (converte a linguagem de alto nível em linguagem de baixo nível ou linguagem de máquina) para diferentes computadores, facilidade de ensino da linguagem, independência de computadores, vantagens no uso de sub-rotinas, pequenos programas compilados independentemente.

O *software* Compaq Visual FORTRAN 6.6 fornece diversas rotinas que permitem implementar facilmente menus suspensos, barras de rolagem, caixas de diálogos, ícones e diversos outros recursos de uma interface gráfica amigável. Os programas podem tratar o vídeo, teclado, o mouse, a impressora, a porta serial e as temporizações do sistema de uma maneira independente do dispositivo. Este tratamento permite que o mesmo programa seja executado identicamente numa variedade de configurações de hardware.

O *QuickWinApplication* foi escolhido como ambiente de desenvolvimento, esta opção de projeto transforma programas gráficos em aplicações Windows simples, permitindo de forma rápida a implementação do menu principal, de menus suspensos, das caixas de diálogos, dos ícones e de funções básicas para a manipulação de arquivos. É uma programação visual simplificada, com recursos que possibilitam: minimizar e maximizar aplicativos, chamar rotinas gráficas, selecionar, copiar e colar texto, gráfico ou uma mistura de ambos, imprimir gráficos, criar menus, criar ícones, abrir múltiplas janelas etc.

Diante do exposto e da importância da equação de estado de Lee e Kesler (1975) na Engenharia Química, esse trabalho tem os seguintes objetivos:

1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um aplicativo em linguagem FORTRAN com interface gráfica de usuário consistente capaz de fornecer propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas usando a equação de estado de Lee-Kesler.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estimar propriedades volumétricas de substâncias puras e misturas.
- Estimar a pressão de vapor.
- Estimar propriedades residuais de substâncias puras e misturas.
- Estimar propriedades termodinâmicas de substâncias puras e misturas.
- Estimar fugacidades de substâncias puras, de componentes na mistura e de misturas.
- Validar as rotinas de cálculo desenvolvidas com valores das propriedades reportados na literatura.
- Avaliar o desempenho da correlação de Lee-Kesler para estimar propriedades termodinâmicas a partir de dados disponíveis na literatura.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ESTADOS CORRESPONDENTES

Van der Waals (1873) introduziu a primeira equação de estado para fluidos reais e criou o princípio dos estados correspondentes de dois parâmetros que estabelece que todos os fluidos quando avaliados nas mesmas pressão e temperatura reduzidas possuem as mesmas natureza e intensidade das forças intermoleculares, $Z = f(T_r, P_r)$. A hipótese básica é que todos os fluidos possuem o mesmo fator de compressibilidade crítico, ou seja, o fator de compressibilidade crítico é uma constante universal.

Essa hipótese proporcionou o início de diversos estudos para aperfeiçoar a teoria e consequentemente corrigir a natureza e intensidade das forças intermoleculares de gases puros pela introdução de um terceiro parâmetro característico da substância. Alguns autores utilizam o fator de compressibilidade crítico. Entretanto, essa propriedade é calculada através do volume molar crítico que tem uma incerteza experimental muito grande. Outros autores utilizam o fator acêntrico, mostrado na Equação 2.1.

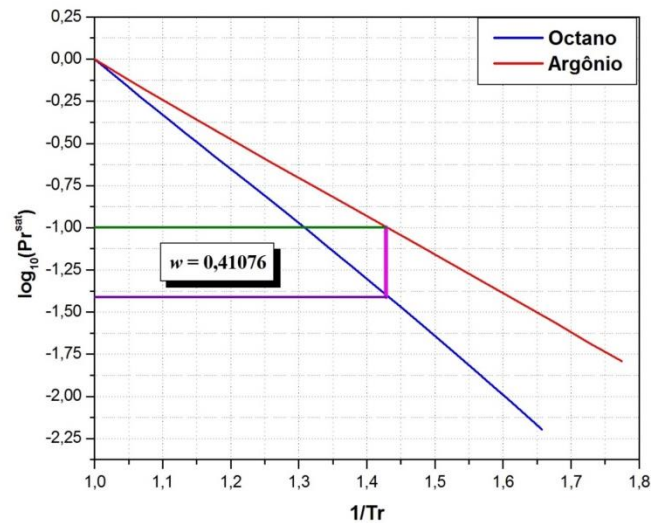
$$\begin{aligned}
 w &= \log(P_r^{sat})_{T_r=0,7} \Big|_{\text{Fluido Esférico}} - \log(P_r^{sat})_{T_r=0,7} \Big|_{\text{Fluido não Esférico}} \\
 &= -1 - \log(P_r^{sat})_{T_r=0,7} \Big|_{\text{Fluido não Esférico}}
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Pitzer (1955) observou que: a) os dados de pressão de vapor do Ar, Kr e Xe (fluidos esféricos denominados de fluidos simples) se encontram sobre uma mesma linha quando representados na forma $\log P_r^{sat}$ versus $1/T_r$; b) a pressão de vapor reduzida do fluido simples é, aproximadamente, igual a 0,1 para $T_r = 0,7$; c) a linha de pressão de vapor do fluido simples passa por $\log P_r^{sat} = -1$ para $T_r = 0,7$; d) para os outros fluidos (maioria dos fluidos, $P_r^{sat} < 0,1$ para $T_r = 0,7$), as localizações das linhas são dadas em relação a linha do fluido simples pela diferença, na temperatura reduzida de 0,7. As observações de Pitzer (1955) são mostradas na Figura 2.1.

Pitzer (1955), pela definição do fator acêntrico, caracterizou os fluidos como sendo:

- Fluido simples (esférico – gases nobres) → fator acêntrico igual a zero,
- Fluido normal → fator acêntrico maior que zero,
- Fluido quântico → fator acêntrico menor que zero.

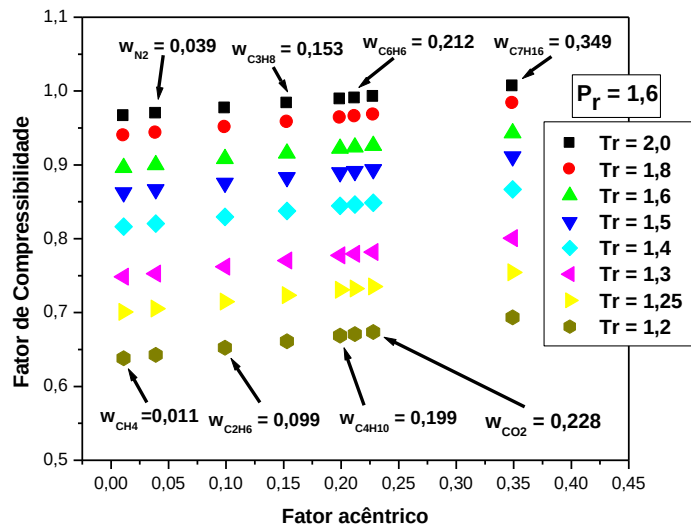
Figura 2.1 - Representação gráfica para definição do fator acêntrico



Fonte: Adaptado por COSTA (2019c) com pressão de vapor em função da temperatura do argônio e do octano reportado por Vargaftik (1975)

A partir da caracterização dos fluidos através do fator acêntrico, Pitzer et al. (1955) utilizaram dados experimentais PVT de 27 substâncias químicas e verificaram que o fator de compressibilidade apresentava comportamento linear com o fator acêntrico para cada isóbara reduzida e cada isoterma reduzida. Os pesquisadores determinaram o fator de compressibilidade para o fluido simples na interseção com o eixo da ordenada (fator acêntrico igual a zero) e a correção geométrica através do coeficiente angular de cada reta gerada pelos dados experimentais. Na Figura 2.2 é mostrada a representação gráfica da metodologia desenvolvida por Pitzer et al. (1955).

Figura 2.2 - Representação gráfica do fator de compressibilidade em função do acêntrico para vários fluidos



Fonte: Adaptado de PITZER et al. (1955).

Pitzer et al. (1955) reportaram que o fator de compressibilidade e as propriedades termodinâmicas adimensionais podem ser representadas através da relação linear entre a propriedade de interesse e seu fator acêntrico, estabelecendo o princípio dos estados correspondentes de três parâmetros. Este princípio estabelece que todos fluidos que possuem o mesmo fator acêntrico quando avaliados nas mesmas pressão e temperatura reduzidas possuem as mesmas natureza e intensidade das forças intermoleculares, $Z = f(T_r, P_r, w)$. A relação linear da representação das propriedades dos fluidos é mostrada na Equação 2.2:

$$Z|_{T_r, P_r, w} = Z^{(0)}|_{T_r, P_r} + Z^{(1)}w \quad (2.2)$$

Os valores de $Z^{(0)}$ e $Z^{(1)}$ foram determinados, respectivamente, na interseção com o eixo da ordenada (fator acêntrico igual a zero) e a correção geométrica através do coeficiente angular (diferenças finitas) de cada reta gerada pelos dados experimentais em função de T_r e P_r .

2.2 EQUAÇÃO DE ESTADO

Uma equação de estado consiste em uma relação algébrica entre pressão, volume e temperatura, $f(P, V, T) = 0$. A forma funcional PVT de uma equação de estado pode ser expressa em uma das seguintes formas: a) $P = P(T, V)$ ou $Z = Z(T, V)$ e b) $V = V(T, P)$ ou $Z = Z(T, P)$. Assael, Trusler e Tsolakis (1996) classificam as equações de estado de acordo com a forma da função PVT nos seguintes tipos:

- Tipo virial que utiliza duas formas polinomiais. A primeira forma, denominada de forma de Leiden, expressa a pressão em uma série polinomial na densidade molar ou do inverso do volume molar, ou seja, $P = P(T, V)$ ou $Z = Z(T, V)$. A segunda forma, denominada de forma de Berlin, expressa o volume molar em uma série polinomial na pressão, ou seja, $V = V(T, P)$ ou $Z = Z(T, P)$
- Equação cúbica de estado (van der Waals (1873), Redlich-Kwong (1949), Wilson (1964), Soave (1972), Peng-Robinson (1976), Patel-Teja (1982), etc.): Nesse caso, a pressão é representada por meio da soma das contribuições devido às forças atrativas e repulsivas, ou seja, $P = P(T, V)$ ou $Z = Z(T, V)$. Entretanto, pode ser expressa como $V = V(T, P)$ ou $Z = Z(T, P)$ quando transformada através da utilização da equação dos gases reais, $Z = PV/RT$, transformando-a na forma cúbica.
- Forma empírica complexa [BWR (1940), (1942), (1951a), (1951b) e Lee-Kesler (1975)]: Nesse caso a pressão é representada por meio de termos polinomiais e termos transcendentais.

A equação do tipo virial depende da disponibilidade do segundo e terceiro coeficiente do virial (experimental ou estimado), sendo de aplicação limitada às pressões baixas. As equações cúbicas de estado podem representar as propriedades volumétricas e termodinâmicas de um fluido puro ou misturas, dependendo da regra de mistura, em uma larga faixa de pressão e temperatura com bom grau de precisão. As equações de estado empíricas possibilitam estimativas de propriedades volumétricas e termodinâmicas dos fluidos em uma grande faixa de pressão e temperatura. Entretanto, esses cálculos demandam um esforço computacional muito grande na avaliação das funções transcendentais no processo iterativo associado ao método numérico utilizado.

Outra utilização das equações de estado é nos problemas ELV (bolha T, Bolha P, Orvalho P e Orvalho T) em alta pressão, na denominada metodologia fi-fi. Nessa metodologia, a equação de estado é empregada, tanto para a correção da não idealidade da fase vapor (coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor) como para a não idealidade da líquida (coeficiente de fugacidade do componente i na solução líquida).

2.3 CORRELAÇÃO DE LEE-KESLER

2.3.1 Propriedades volumétricas

A correlação de Lee e Kesler (1975) utiliza a metodologia proposta por Pitzer et al. (1955), ou seja, a relação linear entre o fator de compressibilidade do fluido de interesse e seu fator acêntrico. Entretanto, os coeficientes (linear e angular) são obtidos através da equação de estado BWR modificada para representar os fatores de compressibilidade do fluido simples e do fluido de referência (octano).

A equação BWR modificada por Lee e Kesler (1975) é dada pela Equação 2.3:

$$Z = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^5} + \frac{c_4}{T_r^3 V_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) e^{-\gamma/V_r^2} \quad (2.3)$$

Onde $Z = P_r V_r / T_r$ é o fator de compressibilidade, $V_r = V/V_c^*$ é o volume pseudo-reduzido, $V_c^* = RT_c/P_c$ é o volume molar pseudocrítico e V é o volume molar.

As expressões para os parâmetros B , C e D são apresentadas no Quadro 2.1.

Quadro 2.1 - Parâmetros da equação BWR modificada

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

Segundo Lee e Kesler (1975) as constantes BWR, envolvidas nas expressões do Quadro 2.1, foram ajustadas para fornecer com bom grau de precisão as propriedades das espécies puras e de misturas de hidrocarbonetos e gases leves. As restrições impostas e as condições de temperatura reduzida e pressão reduzida são:

- Condição de saturação: $f^V = f^L$, onde f^V e f^L são, respectivamente, as fugacidades do vapor e do líquido;
- Condição de estabilidade do ponto crítico: $(\partial P_r / \partial V_r)_{Tr} = (\partial^2 P_r / \partial V_r^2)_{Tr} = 0$;
- Faixa de temperatura reduzida $0,3 \leq T_r \leq 4,0$, onde T_r é a temperatura reduzida;
- Faixa de pressão reduzida $0,01 \leq P_r \leq 10$, onde P_r é a pressão reduzida;
- As constantes do fluido simples foram determinadas usando os dados experimentais PVT do argônio, criptônio e metano;
- As constantes do fluido de referência foram determinadas usando os dados experimentais PVT do n-octano.

O resumo das constantes dos respectivos parâmetros obtidos para o fluido simples e para o n-octano é mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1– Constantes dos parâmetros da equação BWR

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

Fonte: LEE e KESLER (1975)

2.3.2 Propriedades Residuais

As propriedades residuais medem o afastamento de um gás puro ou de uma mistura gasosa de composição constante em relação ao comportamento ideal. Estas propriedades são fundamentais nos cálculos das variações das propriedades termodinâmicas de vários processos não ideais, existentes na indústria química, que operam com mudanças na temperatura e na pressão de um estado para outro.

Costa (2018a) deduziu as expressões (Quadro 2.2) para as propriedades residuais.

Quadro 2.2 – Resumo dos parâmetros e das expressões das propriedades residuais

Parâmetros B , C e D são definidos na Quadro 2.1
Parâmetro Ω_1 : $\Omega_1 = \frac{B}{V_r} + \left(\frac{C}{2V_r^2} \right) + \left(\frac{D}{5V_r^5} \right)$
Parâmetro E : $E = \left(\frac{c_4}{2\gamma T_r^3} \right) \left[\beta + 1 - \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) e^{-\gamma/V_r^2} \right]$
Derivada parcial $(\partial B/\partial T_r)_V$: $\left(\frac{\partial B}{\partial T_r} \right)_V = \frac{b_2}{T_r^2} + \frac{2b_3}{T_r^3} + \frac{3b_4}{T_r^4}$
Derivada parcial $(\partial C/\partial T_r)_V$: $\left(\frac{\partial C}{\partial T_r} \right)_V = \frac{c_2}{T_r^2} - \frac{3c_3}{T_r^4}$
Derivada parcial $(\partial D/\partial T_r)_V$: $\left(\frac{\partial D}{\partial T_r} \right)_V = -\frac{d_2}{T_r^2}$
Derivada parcial $(\partial E/\partial T_r)_V$: $\left(\frac{\partial E}{\partial T_r} \right)_V = -\frac{3E}{T_r}$
Derivada $(\partial \Omega_1/\partial T_r)_V$: $\left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial T_r} \right)_V = \left(\frac{1}{V_r} \right) \left(\frac{\partial B}{\partial T_r} \right)_V + \left(\frac{1}{2V_r^2} \right) \left(\frac{\partial C}{\partial T_r} \right)_V + \left(\frac{1}{5V_r^5} \right) \left(\frac{\partial D}{\partial T_r} \right)_V$
Energia livre de Helmholtz residual adimensional: $\frac{A^R}{RT_c} = T_r (\Omega_1 + E - \ln Z)$
Entropia residual adimensional: $\frac{S^R}{R} = -\left(\frac{A^R}{RT_c} \right) \left(\frac{1}{T_r} \right) - T_r \left[\left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial T_r} \right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial T_r} \right)_V \right]$
Entalpia residual adimensional: $\frac{H^R}{RT_c} = -T_r^2 \left[\left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial T_r} \right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial T_r} \right)_V \right] + T_r Z^R$
Energia interna residual adimensional: $\frac{U^R}{RT_c} = -T_r^2 \left[\left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial T_r} \right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial T_r} \right)_V \right]$
Energia livre de Gibbs residual adimensional: $\frac{G^R}{RT_c} = T_r (\Omega_1 + E - \ln Z) + T_r Z^R$
Logaritmo natural do coeficiente de fugacidade: $\ln \left(\frac{f}{P} \right) = \frac{G^R}{RT} = \Omega_1 + E - \ln Z + Z^R$

Fonte: COSTA (2018a)

2.3.3 Procedimento Simplificado para as Propriedades Volumétricas e Residuais

As funções de Lee e Kesler (1975) para o fluido simples são calculadas por meio das seguintes etapas:

1. Especificações: temperatura reduzida T_r e pressão reduzida P_r ;

2. Constantes do fluido simples: Tabela 2.1;
3. Calcular os parâmetros $B^{(0)}$, $C^{(0)}$ e $D^{(0)}$ usando as expressões do Quadro 2.1;
4. Calcular numericamente $Z^{(0)}$ usando a Equação 2 para o fluido simples;
5. Calcular $V_r^{(0)} = Z^{(0)}T_r/P_r$;
6. Calcular os parâmetros $\Omega_1^{(0)}$ e $E^{(0)}$;
7. Calcular as derivadas parciais dos parâmetros: $(\partial B/\partial T_r)^{(0)}$ e $(\partial C/\partial T_r)^{(0)}$;
8. Calcular as derivadas parciais dos parâmetros: $(\partial D/\partial T_r)^{(0)}$ e $(\partial E/\partial T_r)^{(0)}$;
9. Calcular a derivada parcial $(\partial \Omega_1/\partial T_r)^{(0)}$;
10. Calcular $(A^R/RT_c)^{(0)}$, $(S^R/R)^{(0)}$, $(H^R/RT_c)^{(0)}$, $(U^R/RT_c)^{(0)}$ e $(G^R/RT_c)^{(0)}$ usando as expressões definidas do Quadro 2.2;

As etapas para a determinação das funções de Lee e Kesler (1975) para o fluido de referência são idênticas às descritas para o fluido simples:

1. Especificações: temperatura reduzida T_r e pressão reduzida P_r ;
2. Constantes do fluido de referência: Tabela 2.1;
3. Calcular os parâmetros $B^{(R)}$, $C^{(R)}$ e $D^{(R)}$ usando as expressões do Quadro 2.1
4. Calcular numericamente $Z^{(R)}$ usando a Equação 2 para o fluido simples;
5. Calcular $V_r^{(R)} = Z^{(R)}T_r/P_r$;
6. Calcular os parâmetros $\Omega_1^{(R)}$ e $E^{(R)}$;
7. Calcular as derivadas parciais dos parâmetros: $(\partial B/\partial T_r)^{(R)}$ e $(\partial C/\partial T_r)^{(R)}$;
8. Calcular as derivadas parciais dos parâmetros: $(\partial D/\partial T_r)^{(R)}$ e $(\partial E/\partial T_r)^{(R)}$;
9. Calcular a derivada parcial $(\partial \Omega_1/\partial T_r)^{(R)}$;
10. Calcular $(A^R/RT_c)^{(R)}$, $(S^R/R)^{(R)}$, $(H^R/RT_c)^{(R)}$, $(U^R/RT_c)^{(R)}$ e $(G^R/RT_c)^{(R)}$ usando as expressões definidas do Quadro 2.2;

As etapas para a determinação das correções geométricas são dadas por:

1. Fator acêntrico do octano: $w^{(R)} = 0,3978$
2. Calcular $Z^{(1)} = (Z^{(R)} - Z^{(0)})/w^{(R)}$;
3. Calcular $X^{(1)} = (X^{(R)} - X^{(0)})/w^{(R)}$, onde X assume as seguintes quantidades: A^R/RT_c , S^R/R , H^R/RT_c , U^R/RT_c e G^R/RT_c

As etapas para a determinação das propriedades volumétricas e residuais do fluido de interesse:

1. Especificações: temperatura $T(K)$ e pressão $P(\text{bar})$;

2. Propriedades físicas do fluido de interesse: T_c (K), P_c (bar), w .
3. Calcular $Z = Z^{(0)} + wZ^{(1)}$;
4. Calcular $X = X^{(0)} + wX^{(1)}$, onde X assume as seguintes quantidades: A^R/RT_c , S^R/R , H^R/RT_c , U^R/RT_c e G^R/RT_c .

2.3.4 Equação de Pressão de Vapor

Lee e Kesler (1975) utilizaram a forma linear proposta por Pitzer et al. (1955) para a representação do logaritmo natural da pressão de vapor ($\ln P_r^{sat}$) em função do fator acêntrico, $(\ln P_r^{sat}) = (\ln P_r^{sat})^{(0)} + (\ln P_r^{sat})^{(1)}w$. Em seguida, os pesquisadores utilizaram as equações de pressão de vapor de Riedel (1954) para o desenvolvimento da relação linear (Equação 2.4). Assim,

$$\begin{aligned} \ln P_r^{sat} &= A - \frac{B}{T_r} + C \ln T_r + DT_r^6 \\ &= \left(A^{(0)} + wA^{(1)} \right) - \left(B^{(0)} + wB^{(1)} \right) \left(\frac{1}{T_r} \right) + \left(C^{(0)} + wC^{(1)} \right) \ln T_r + \left(D^{(0)} + wD^{(1)} \right) T_r^6 \end{aligned} \quad (2.4)$$

Agrupando os termos para o fluido simples e para o fluido de referência, obtém-se a Equação 2.5:

$$\ln P_r^{sat} = f^{(0)} + wf^{(1)} \quad (2.5)$$

$$\text{Onde } f^{(0)} = A^{(0)} - \frac{B^{(0)}}{T_r} + C^{(0)} \ln T_r + D^{(0)} T_r^6 \text{ e } f^{(1)} = A^{(1)} - \frac{B^{(1)}}{T_r} + C^{(1)} \ln T_r + D^{(1)} T_r^6.$$

Na Tabela 2.2 são apresentados os coeficientes da equação de pressão de vapor de Riedel (1954).

Tabela 2.2 - Constantes da pressão de vapor

Coeficiente A: $A = A^{(0)} + A^{(1)}w = 5,92714 + 15,2518w$

Coeficiente B: $B = B^{(0)} + B^{(1)}w = 6,09648 + 15,6875w$

Coeficiente C: $C = C^{(0)} + C^{(1)}w = -1,28862 - 13,4721w$

Coeficiente D: $D = D^{(0)} + D^{(1)}w = 0,169347 + 0,43577w$

Função $\left(\ln P_r^{sat}\right)^{(0)} = f^{(0)}$:

$$f^{(0)} = A^{(0)} - \frac{B^{(0)}}{T_r} + C^{(0)} \ln T_r + D^{(0)} T_r^6 = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \ln T_r + 0,169347 T_r^6$$

Função $\left(\ln P_r^{sat}\right)^{(1)} = f^{(1)}$:

$$f^{(1)} = A^{(1)} - \frac{B^{(1)}}{T_r} + C^{(1)} \ln T_r + D^{(1)} T_r^6 = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \ln T_r + 0,43577 T_r^6$$

Fonte: LEE e KESLER (1975)

O procedimento computacional para a estimativa da pressão de vapor tem as seguintes etapas:

1. Especificação: T (K)
2. Propriedades físicas da substância: T_c (K), P_c (bar), w
3. Cálculos das propriedades reduzidas: $T_r = T/T_c$, $T_{br} = T_b/T_c$ e $P_{br} = 1,01325/P_c$
4. Função do fluido simples:

$$f^{(0)} = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \ln T_r + 0,169347 T_r^6$$

5. Correção de geométrica:

$$f^{(1)} = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \ln T_r + 0,43577 T_r^6$$

6. Cálculo da pressão de vapor reduzida: $P_r^{sat} = \exp\left(f^{(0)} + w f^{(1)}\right)$
7. Cálculo da pressão de vapor em bar: $P^{sat} = P_r^{sat} P_c$

2.3.5 Fator Acêntrico

Lee e Kesler (1975) recomendam que o fator acêntrico deve ser estimado através da equação de pressão de vapor baseada nos estados correspondentes de três parâmetros. Entretanto, Reid, Poling e Prausnitz (1987) afirmam que os cálculos realizados com o fator acêntrico experimental não apresentam diferenças significativas.

Lee e Kesler (1975) aplicaram a equação de pressão de vapor no ponto normal de ebulição, obtendo a Equação 2.6.

$$\ln P_{br}^{sat} \Big|_{T_{br}} = f^{(0)} \Big|_{T_{br}} + w f^{(1)} \Big|_{T_{br}} \quad (2.6)$$

Onde $T_{br} = T_b/T_c$ é a temperatura normal de ebulição reduzida.

T_b e T_c são, respectivamente, as temperaturas normal e crítica.

Escrevendo a Equação 2.6 explícita no fator acêntrico, tem-se a Equação 2.7

$$w = \frac{\ln P_{br}^{sat} \Big|_{T_{br}} - f^{(0)} \Big|_{T_{br}}}{f^{(1)} \Big|_{T_{br}}} \quad (2.7)$$

O procedimento computacional para a estimativa do fator acêntrico tem as seguintes etapas:

1. Propriedades físicas da substância: T_b (K), T_c (K) e P_c (bar)
2. Cálculos das propriedades reduzidas: $T_{br} = T_b/T_c$ e $P_{br}^{sat} = 1,01325/P_c$
3. Cálculo da função do fluido simples (esférico):

$$f^{(0)} \Big|_{T_{br}} = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_{br}} - 1,28862 \ln T_{br} + 0,169347 T_{br}^6$$

4. Cálculo da correção geométrica:

$$f^{(1)} \Big|_{T_{br}} = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_{br}} - 13,4721 \ln T_{br} + 0,43577 T_{br}^6$$

5. Cálculo do fator acêntrico: $w = \frac{\ln P_{br}^{sat} - f^{(0)} \Big|_{T_{br}}}{f^{(1)} \Big|_{T_{br}}}$

2.4 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

As propriedades termodinâmicas são funções de estado, isso significa que, as mudanças em seus valores dependem apenas dos estados inicial e final. Os valores absolutos dessas propriedades não são mensuráveis, apenas diferenças podem ser calculadas. Por esta razão, podem-se estabelecer técnicas de cálculo para obter as alterações a partir de um mínimo de informações e com o uso das informações mais acessíveis (POLING, PRAUSNITZ, CONNELL, 2001).

2.4.1 Avaliação de uma Propriedade Termodinâmica entre Dois Estados

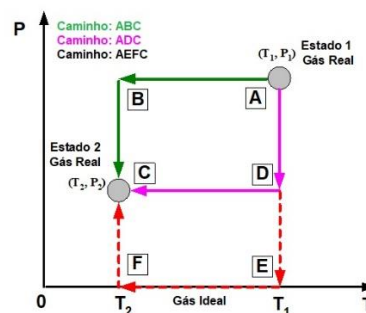
A dependência funcional geral de uma propriedade termodinâmica M para uma substância pura é $M = f(T, P)$ cuja diferencial total é dada pela Equação 2.8:

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_T dP \quad (2.8)$$

A Equação (2.8) afirma que uma modificação infinitesimal na propriedade M é quantificada através do efeito isobárico da temperatura adicionado ao efeito isotérmico da pressão.

Os esquemas comumente empregados nos cálculos da variação de uma propriedade termodinâmica entre dois estados são mostradas nas Figuras 2.3 e 2.4. Todos os caminhos fornecem a mesma variação da propriedade termodinâmica M , pois a mesma é uma função de ponto, dependendo somente do estado inicial e final.

Figura 2.3 – Caminhos para a avaliação de uma propriedade termodinâmica M

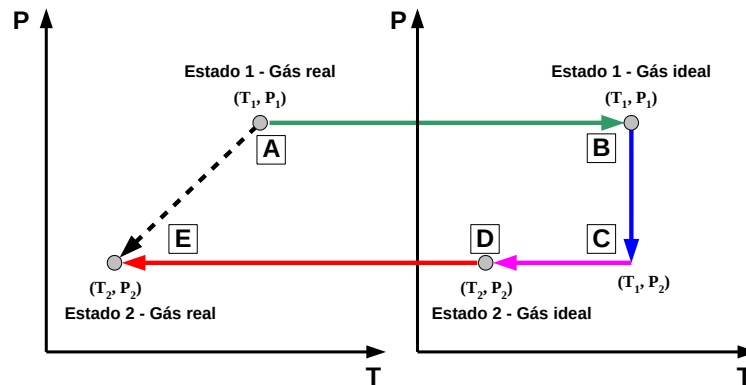


Fonte: COSTA (2018a)

Os caminhos ABC, ADC e AEFC da Figura 2.3 são inconvenientes devido aos seguintes motivos:

- Para os caminhos ABC e ADC, os efeitos isobáricos exigem informações dos estados reais das variações da propriedade M com a temperatura e com a pressão que, frequentemente, não são disponíveis.
- Para o caminho AEFC, o efeito isobárico da temperatura é calculado pelas equações dos gases ideais e o efeito isotérmico da pressão é quantificado através de uma equação de estado para um gás real ou por meio de dados experimentais PVT . Entretanto, os limites de pressão nula causam dificuldades para a obtenção de ΔM , pois a entropia tende a infinito quando a pressão tende a zero.

Figura 2.4 – Esquema para a avaliação de uma propriedade termodinâmica M



Fonte: COSTA (2018a)

Segundo COSTA (2018a), o caminho comumente empregado é apresentado na Figura 2.4. Esse caminho utiliza o conceito de propriedade residual (medida do afastamento em relação ao comportamento ideal, $M^R = M^{Real} - M^{ideal}$), onde os estados (ideal e real) são quantificados nas mesmas temperatura e pressão. Deve ser observado que este caminho é equivalente ao AEFC com a vantagem de eliminar os problemas causados pelo limite de pressão nula na obtenção da variação de entropia.

As variações de entalpia e de entropia entre os estados 1 e 2 são obtidas através da soma das modificações de cada etapa que compõe o caminho A-B-C-D-E, de acordo com as Equações 2.9 a 2.15.

- Caminho A-B: Transformação hipotética a T_1 e a P_1 do estado inicial de gás real até o estado final de gás ideal.

$$\Delta H|_{A-B} = H^\circ|_{T_1, P_1} - H|_{T_1, P_1} = -H^R|_{T_1, P_1} \quad (2.9)$$

e

$$\Delta S|_{A-B} = S^\circ|_{T_1, P_1} - S|_{T_1, P_1} = -S^R|_{T_1, P_1} \quad (2.10)$$

Onde $H^R = H - H^\circ$ e $S^R = S - S^\circ$ são, respectivamente, a entalpia residual e a entropia residual avaliadas no estado T_1 e P_1 .

- Caminho B-C: A variação de entalpia para uma expansão isotérmica de um gás ideal a T_1 do estado inicial de pressão P_1 até o estado final de pressão P_2 é dada através da integração. Assim:

$$\Delta H^\circ|_{B-C} = \int_{T_1}^{T_1} C_p^\circ dT = 0 \quad (2.11)$$

A variação de entropia para uma expansão isotérmica de um gás ideal a T_1 do estado inicial de pressão P_1 até o estado final de pressão P_2 é dada através da integração. Assim:

$$\Delta S^\circ|_{B-C} = \int_{T_1}^{T_1} \frac{C_P^\circ}{T} dT - R \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (2.12)$$

- Caminho C-D: A variação de entalpia para um resfriamento isobárico de um gás ideal a P_2 do estado inicial de temperatura T_1 até o estado final de temperatura T_2 é dada através da integração. Assim:

$$\Delta H^\circ|_{C-D} = \int_{T_1}^{T_2} C_P^\circ dT \quad (2.13)$$

A variação de entropia para resfriamento isobárico de um gás ideal a P_2 do estado inicial de temperatura T_1 até o estado final de temperatura T_2 é dada através da integração. Assim:

$$\Delta S^\circ|_{C-D} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P^\circ}{T} dT - R \int_{P_2}^{P_2} \frac{dP}{P} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P^\circ}{T} dT \quad (2.14)$$

- Caminho D-E: Transformação hipotética a T_2 e a P_2 do estado inicial de gás ideal até o estado final de gás real.

$$\Delta H|_{D-E} = H|_{T_2, P_2} - H^\circ|_{T_2, P_2} = H^R|_{T_2, P_2} \quad (2.15)$$

e

$$\Delta S|_{D-E} = S|_{T_2, P_2} - S^\circ|_{T_2, P_2} = S^R|_{T_2, P_2} \quad (2.16)$$

- Variação total:

$$\begin{aligned} H_2 - H_1 &= \Delta H|_{A-B} + \Delta H|_{B-C} + \Delta H|_{C-D} + \Delta H|_{D-E} \\ &= -H^R|_{T_1, P_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_P^\circ dT + H^R|_{T_2, P_2} \\ &= -H^R|_{T_1, P_1} + \Delta H^\circ + H^R|_{T_2, P_2} \end{aligned} \quad (2.17)$$

e

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= \Delta S|_{A-B} + \Delta S|_{B-C} + \Delta S|_{C-D} + \Delta S|_{D-E} \\ &= -S^R|_{T_1, P_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P^\circ}{T} dT - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) + S^R|_{T_2, P_2} \\ &= -S^R|_{T_1, P_1} + \Delta S^\circ + S^R|_{T_2, P_2} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Onde $\Delta S^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^\circ}{T} dT - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$ e $\Delta H^\circ = \int_{T_1}^{T_2} C_p^\circ dT$ são, respectivamente, as variações de entropia e de entalpia de um gás ideal.

As variações das outras propriedades residuais (ΔU , ΔA e ΔG) entre os estados 1 e 2 são calculadas a partir das Equações 2.17 e 2.18 usando as seguintes relações:

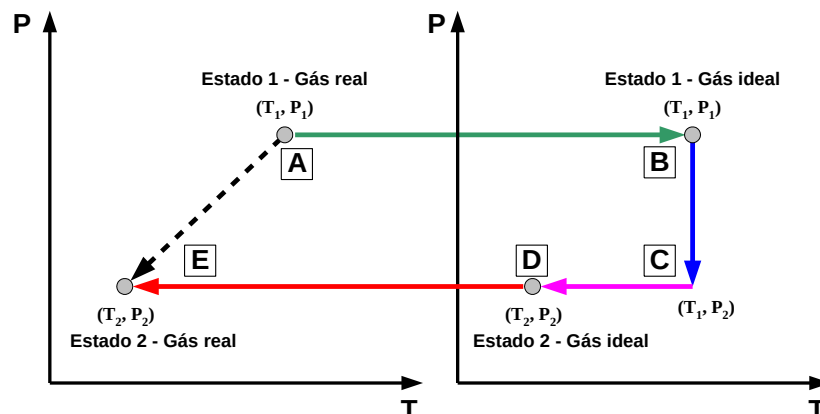
- Variação de energia interna: $\Delta U = \Delta H - \Delta PV$;
- Variação de energia livre de Helmholtz: $\Delta A = \Delta U - \Delta TS$;
- Variação de energia livre de Gibbs: $\Delta G = \Delta H - \Delta TS$.

De acordo com a formulação matemática fornecida através das Equações 2.17 e 2.18, as informações necessárias para os cálculos das propriedades termodinâmicas de uma substância pura são:

1. Especificações dos estados 1 e 2;
2. Propriedades residuais: São calculadas a partir de dados experimentais *PVT* ou estimadas através das equações de estados para gases reais;
3. Capacidade calorífica do gás ideal: Vários manuais compilam esta propriedade, entre os quais: Perry e Chilton (1980), Perry e Green (1998), Poling, Prausnitz e O'Connell(2001), Reid, Prausnitz e Sherwood (1977), Reid, Prausnitz e Poling (1987) e Yaws (1999);

Os esquemas para determinação das propriedades termodinâmicas são descritos pelas Figuras 2.5 a 2.8.

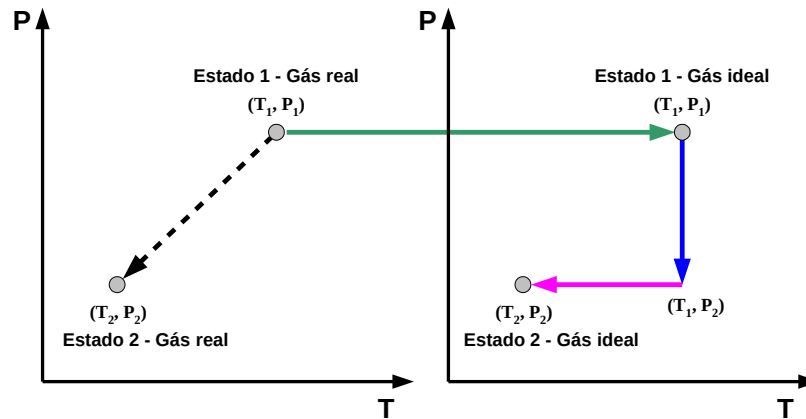
Figura 2.5 - Esquema 1 considerando Estado 1 - $(P_1, T_1) \rightarrow$ Gás real e Estado 2 - $(P_2, T_2) \rightarrow$ Gás real



Fonte: COSTA (2018a)

- Variação de entalpia: $\Delta H = -H^R|_{T_1, P_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p^\circ dT + H^R|_{T_2, P_2}$
- Variação de entropia: $\Delta S = -S^R|_{T_1, P_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^\circ}{T} dT - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) + S^R|_{T_2, P_2}$

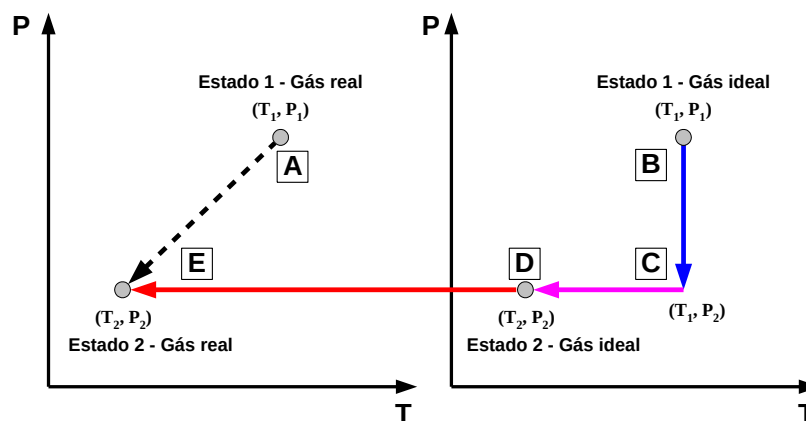
Figura 2.6 - Esquema 2 considerando Estado 1 - $(P_1, T_1) \rightarrow$ Gás real e Estado 2 - $(P_2, T_2) \rightarrow$ Gás ideal



Fonte: COSTA (2018a)

- Variação de entalpia: $\Delta H = -H^R|_{T_1, P_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p^\circ dT$
- Variação de entropia: $\Delta S = -S^R|_{T_1, P_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^\circ}{T} dT - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$

Figura 2.7 - Esquema 3 considerando Estado 1 - $(P_1, T_1) \rightarrow$ Gás ideal e Estado 2 - $(P_2, T_2) \rightarrow$ Gás real

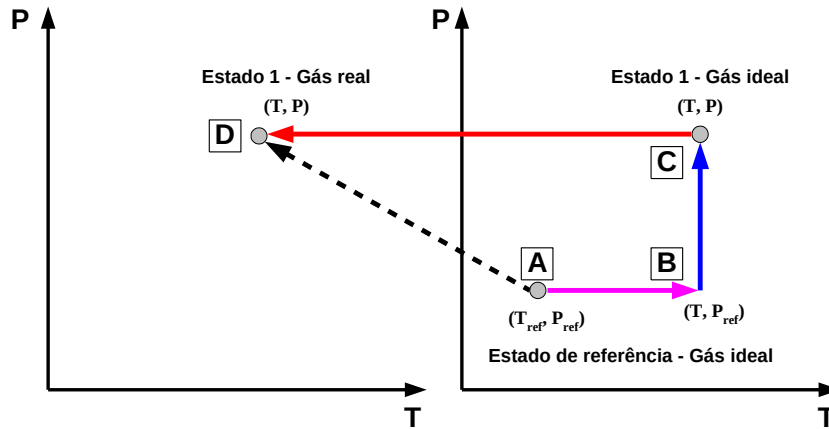


Fonte: COSTA (2018a)

- Variação de entalpia: $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p^\circ dT + H^R|_{T_2, P_2}$

- Variação de entropia: $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^\circ}{T} dT - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) + S^R \Big|_{T_2, P_2}$

Figura 2.8 - Esquema 4 considerando estado de referência Estado 1 - $(P_{ref}, T_{ref}) \rightarrow$ Gás ideal e Estado 2 - $(P, T) \rightarrow$ Gás real



Fonte: COSTA (2018a)

- Variação de entalpia: $\Delta H = \int_{T_{ref}}^T C_p^\circ dT + H^R \Big|_{T, P}$
- Variação de entropia: $\Delta S = \int_{T_{ref}}^T \frac{C_p^\circ}{T} dT - R \ln \left(\frac{P}{P_{ref}} \right) + S^R \Big|_{T, P}$

2.5 REGRA DE MISTURAS

O conjunto de regra de mistura recomendado por Plocker, Knapp e Prausnitz(1978) e Reid, Prausnitz e Poling (1987) para a equação de estado de Lee-Kesler é apresentado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Regras de mistura de Lee-Kesler

$V_{ci} = Z_{ci} R T_{ci} / P_{ci}$	$Z_{cm} = 0,2905 - 0,085 w_m$
$V_{cij} = \frac{1}{8} (V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3$	$w_m = \sum_{i=1}^m y_i w_i$
$V_{cm} = \sum_i \sum_j y_i y_j V_{cij}$	$T_{cm} = \frac{1}{V_{cm}^\eta} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j V_{cij}^\eta T_{cij}$
$T_{cij} = k_{ij} \sqrt{T_{ci} T_{cj}}$	$P_{cm} = Z_{cm} R T_{cm} / V_{cm}$

Formulação original Lee e Kesler (1975): $\eta = 1$ e $k_{ij} = 1$ para $i, j = 1, 2, \dots, N$

Formulação de Plocker, Knapp e Prausnitz(1978): $\eta = 0,25$ e k_{ij} são obtidos a partir da regressão de dados experimentais

Fonte: Plocker, Knapp e Prausnitz (1978)

2.5.1 Fugacidade da Mistura

As propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas das misturas são estimadas através de procedimentos análogos aos descritos para substâncias puras (para misturas, os parâmetros são expressos como funções das frações molares). As expressões são resumidas no Quadro 2.3.

Quadro 2.3 – Resumo das expressões fornecidas pela equação de Lee-Kesler.

– Fluido simples (k) = (0) e fluido de referência (k) = (R): $Z^{(k)} = 1 + \frac{B^{(k)}}{V_r^{(k)}} + \frac{C^{(k)}}{V_r^{(k)^2}} + \frac{D^{(k)}}{V_r^{(k)^5}} + \frac{c_4^{(k)}}{T_r^3 V_r^{(k)^2}} \left(\beta^{(k)} + \frac{\gamma^{(k)}}{V_r^{(k)^2}} \right) e^{-\gamma^{(k)}/V_r^{(k)^2}},$ $(V_r)^{(k)} = \frac{Z^{(k)} T_r}{P_r} e^{(\rho_r)^{(k)}} = \frac{1}{(V_r)^{(k)}}$ $(\ln \phi)^{(k)} = \frac{B^{(k)}}{V_r^{(k)}} + \frac{C^{(k)}}{2(V_r^{(k)})^2} + \frac{D^{(k)}}{5(V_r^{(k)})^5} + E^{(k)} + (Z^{(k)} - 1) - \ln Z^{(k)}$	
– Parâmetro auxiliar:	$E^{(k)} = \left(\frac{c_4^{(k)}}{2\gamma^{(k)} T_r^3} \right) \left[\left(\beta^{(k)} + 1 \right) - \left(\beta^{(k)} + 1 + \frac{\gamma^{(k)}}{(V_r^2)^{(k)}} \right) e^{-\gamma^{(k)}/(V_r^2)^{(k)}} \right]$
– 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:	$Z^{(1)} = \frac{Z^{(R)} - Z^{(0)}}{w^{(R)}}, \quad (V_r)^{(1)} = \frac{(V_r)^{(R)} - (V_r)^{(0)}}{w^{(R)}} \quad \text{e} \quad (\ln \phi)^{(1)} = \frac{(\ln \phi)^{(R)} - (\ln \phi)^{(0)}}{w^{(R)}}$
– Fluido de interesse: $Z = Z^{(0)} + wZ^{(1)}$, $V_r = (V_r)^{(0)} + w(V_r)^{(1)}$ e $\ln \phi = (\ln \phi)^{(0)} + w(\ln \phi)^{(1)}$	

Costa (2018a) descreve o procedimento computacional para os cálculos das propriedades volumétricas, residuais e fugacidade de misturas gasosas como sendo:

1. Especificações: Temperatura (T), pressão (P), número de componentes (N), frações molares (y_i para $i = 1, 2, 3, \dots, N-1$).
2. Obter as propriedades das substâncias: temperatura crítica (T_{ci}), volume crítico (V_{ci})
3. Escolher o fator acêntrico de cada componente (w_i): a) literatura e b) estimado através da metodologia de Lee e Kesler (1975);

4. Calcular os volumes críticos e as temperaturas críticas das interações binárias usando as expressões apresentadas no Quadro 2.3;
5. Escolher uma formulação: a) Lee e Kesler (1975); b) Plocker et al. (1978);
6. Calcular o fator acêntrico (w_m), a temperatura crítica (T_{cm}), o volume crítico (V_{cm}), o fator de compressibilidade crítico (Z_{cm}) e a pressão crítica (P_{cm}) da mistura usando as regras de misturas descritas no Quadro 2.3;
7. Calcular as propriedades reduzidas: $T_r = T/T_{cm}$ e $P_r = P/P_{cm}$;
8. Calcular o fator de compressibilidade do fluido simples usando o procedimento descrito no tópico 2.3.3;
9. Calcular o fator de compressibilidade do fluido de referência repetindo o procedimento descrito no tópico 2.3.3
10. Calcular os volumes reduzidos dos fluidos simples e de referência usando as expressões descritas no Quadro 2.3;
11. Calcular os logaritmos dos coeficientes de fugacidade do fluido simples e do fluido de referência usando as expressões descritas no Quadro 2.3;
12. Calcular as propriedades volumétricas da mistura de interesse usando as expressões descritas no Quadro 2.3 com $w = w_m$;
13. Calcular o logaritmo do coeficiente fugacidade da mistura usando a expressão apresentada no Quadro 2.3.

2.5.2 Fugacidade do componente i na mistura

O resumo das expressões para as estimativas das propriedades parciais e suas derivadas é apresentado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4– Propriedades parciais e suas derivadas

– Coeficiente de fugacidade parcial do componente i na mistura:

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

– Derivadas parciais:

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

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

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

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

O procedimento computacional reportado por Costa (2018b) é constituído das etapas de 1 a 19:

1. Especificações: T (K), P (bar), N (Número de componente) e y_i para $i = 1, 2, \dots, N$

2. Propriedades físicas das espécies puras:

T_{ci} (K) e V_{ci} (cm³/mol) para $i = 1, 2, \dots, N$

3. Escolha do fator acêntrico: a) Literatura e b) Estimado por Lee e Kesler (1975);

4. Escolha uma formulação:

– Lee e Kesler (1975): $\eta = 1$ e $k_{ij} = 1$ para $i, j = 1, 2, \dots, N$

– Plocker, KnappePrausnitz. (1978): $\eta = 0,25$ e especifique k_{ij} para $i, j = 1, 2, \dots, N$

5. Constante universal dos gases: $R = 83,144$ bar.cm³/(mol.K)

6. Fator de compressibilidade do octano: $w^{(R)} = 0,3978$

7. Cálculos Volume crítico da espécie i : $V_{ci} = 0,2905 - 0,085w_i$

8. Cálculos das propriedades das espécies químicas:

– $V_{cij} = (V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3 / 8$ e $T_{cij} = k_{ij} \sqrt{T_{ci} T_{cj}}$ para $i, j = 1, 2, \dots, N$

9. Cálculos das propriedades de mistura:

– Fator acêntrico da mistura: $w_m = \sum_i x_i w_i$

– Fator de compressibilidade crítico: $Z_{cm} = 0,2905 - 0,085w_m$

- Volume crítico (cm³/mol): $V_{cm} = \sum_i \sum_j y_i y_j V_{cij}$
- Temperatura crítica de mistura (K): $T_{cm} = \frac{1}{V_{cm}^\eta} \sum_i \sum_j x_i x_j V_{cij}^\eta T_{cij}$
- Pressão crítica de mistura (bar): $P_{cm} = Z_{cm} R T_{cm} / V_{cm}$

10. Cálculos das derivadas parciais:

$$\left(\frac{\partial w_m}{\partial y_j} \right)_{T,P,y_{k \neq i,j}} = w_j - w_i \text{ para } j, i = 1, 2, \dots, N$$

$$\left(\frac{\partial Z_{cm}}{\partial y_j} \right)_\alpha = -0,085 (w_j - w_i) \text{ para } j, i = 1, 2, \dots, N$$

$$\left(\frac{\partial V_{cm}}{\partial y_j} \right)_\alpha = 2 \sum_{l=1}^N y_l (V_{clj} - V_{cli}) \text{ para } j, i = 1, 2, \dots, N$$

$$\left(\frac{\partial T_{cm}}{\partial y_j} \right)_\alpha = \frac{2 \sum_{l=1}^N y_l (V_{clj}^\eta T_{clj} - V_{cli}^\eta T_{cli})}{V_{cm}^\eta} - \frac{2 \eta T_{cm} \sum_{l=1}^N y_l (V_{clj} - V_{cli})}{V_{cm}} \text{ para } j, i = 1, 2, \dots, N$$

$$\left(\frac{\partial P_{cm}}{\partial y_j} \right)_\alpha = P_{cm} \left[\left(\frac{1}{Z_{cm}} \right) \left(\frac{\partial Z_{cm}}{\partial y_j} \right)_\alpha + \left(\frac{1}{T_{cm}} \right) \left(\frac{\partial T_{cm}}{\partial y_j} \right)_\alpha - \left(\frac{1}{V_{cm}} \right) \left(\frac{\partial V_{cm}}{\partial y_j} \right)_\alpha \right] \text{ para } j, i = 1, 2, \dots, N$$

11. Cálculos das propriedades reduzidas: $T_r = T/T_{cm}$ e $P_r = P/P_{cm}$

12. Constantes do fluido simples

13. Parâmetros para o fluido simples:

$$B = b_1 - b_2/T_r - b_3/T_r^2 - b_4/T_r^3$$

$$C = c_1 - c_2/T_r + c_3/T_r^3$$

$$D = d_1 + d_2/T_r$$

14. Informações do processo iterativo: $\text{tol} = 1\text{E-}10$ e $\text{itemax} = 100$

15. Inicialização do contador iteração: $\text{ite} = 1$

16. Estimativa inicial do fator de compressibilidade: a) vapor, $Z = 1$ e b) líquido, $Z = 0,001$

17. Método de Newton-Raphson:

Faça

- Cálculos das propriedades pseudo-reduzidas: $V_r = Z T_r / P_r$ e $\rho_r = 1/V_r$
- Cálculos dos coeficientes da função objetivo:

$$K_1 = B \rho_r, K_2 = C \rho_r^2, K_3 = D \rho_r^5 \text{ e } K_4 = (c_4/T_r^3) (\rho_r^2 \beta + \gamma \rho_r^4) e^{-\gamma \rho_r^2}$$

- Cálculo da função objetivo: $F = 1 + K_1 + K_2 + K_3 + K_4 - Z$

$$L_1 = \text{ite} > \text{itemax}$$

$$L_2 = |F| < \text{tol}$$

Se (L_1 ou L_2) sair do ciclo iterativo

- Cálculos dos coeficientes da derivada da função objetivo:

$$(\partial K_1 / \partial Z) = -K_1 / Z$$

$$(\partial K_2 / \partial Z) = -2K_2 / Z$$

$$(\partial K_3 / \partial Z) = -5K_3 / Z$$

$$\left(\frac{\partial K_4}{\partial Z} \right)_{T_r, P_r} = - \left(2\rho_r^2 / Z \right) \left[\left(\frac{c_4}{T_r^3} \right) e^{-\gamma \rho_r^2} (\beta + 2\gamma \rho_r^2) - K_4 \gamma \right]$$

- Derivada da função: $F' = (\partial K_1 / \partial Z) + (\partial K_2 / \partial Z) + (\partial K_3 / \partial Z) + (\partial K_4 / \partial Z) - 1$
- Atualização do fator de compressibilidade $Z \leftarrow Z - F / F'$ e $\text{ite} \leftarrow \text{ite} + 1$
- Atualização do contador de iterações: $\text{ite} \leftarrow \text{ite} + 1$

Fim Faça

18. Fator de compressibilidade do fluido simples: Z

19. Cálculo da fugacidade do fluido simples

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

$$\Gamma = - \frac{b_2 + 2b_3 / T_r + 3b_4 / T_r^2}{T_r V_r} - \frac{c_2 - 3c_3 / T_r^2}{2T_r V_r^2} + \frac{d_2}{5T_r V_r^5} + 3E + (Z - 1)$$

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

Repita as etapas 11 a 12 com os valores das constantes do fluido de referência (octano)

19. Cálculo do fator de compressibilidade da mistura: $w^{(2)} = 0,3978$.

- Cálculo da entalpia residual da mistura adimensional: $H^R / (RT) = \Gamma$
- Correção de esfericidade: $Z^{(1)} = [Z^{(R)} - Z^{(0)}] / w^{(R)}$
- Fator de compressibilidade: $Z = Z^{(0)} + wZ^{(1)}$
- Fator de compressibilidade residual: $Z^R = Z - 1$
- Cálculo da entalpia residual da mistura adimensional: $H^R / (RT) = \Gamma$

- Correção de esfericidade: $\Gamma^{(1)} = (\Gamma^{(R)} - \Gamma^{(0)})/w^{(R)}$
 - Entalpia residual adimensional: $\Gamma = \Gamma^{(0)} + w\Gamma^{(1)}$
 - Coeficiente de fugacidade da mistura:
 - Correção de esfericidade: $(\ln\phi)^{(1)} = [(\ln\phi)^{(R)} - (\ln\phi)^{(0)}]/w^{(R)}$
 - Coeficiente de fugacidade da mistura: $\ln\phi = (\ln\phi)^{(0)} + w(\ln\phi)^{(1)}$
 - Coeficientes de fugacidades dos componentes na mistura:
- Faça $i = 1$ até N com incremento de 1

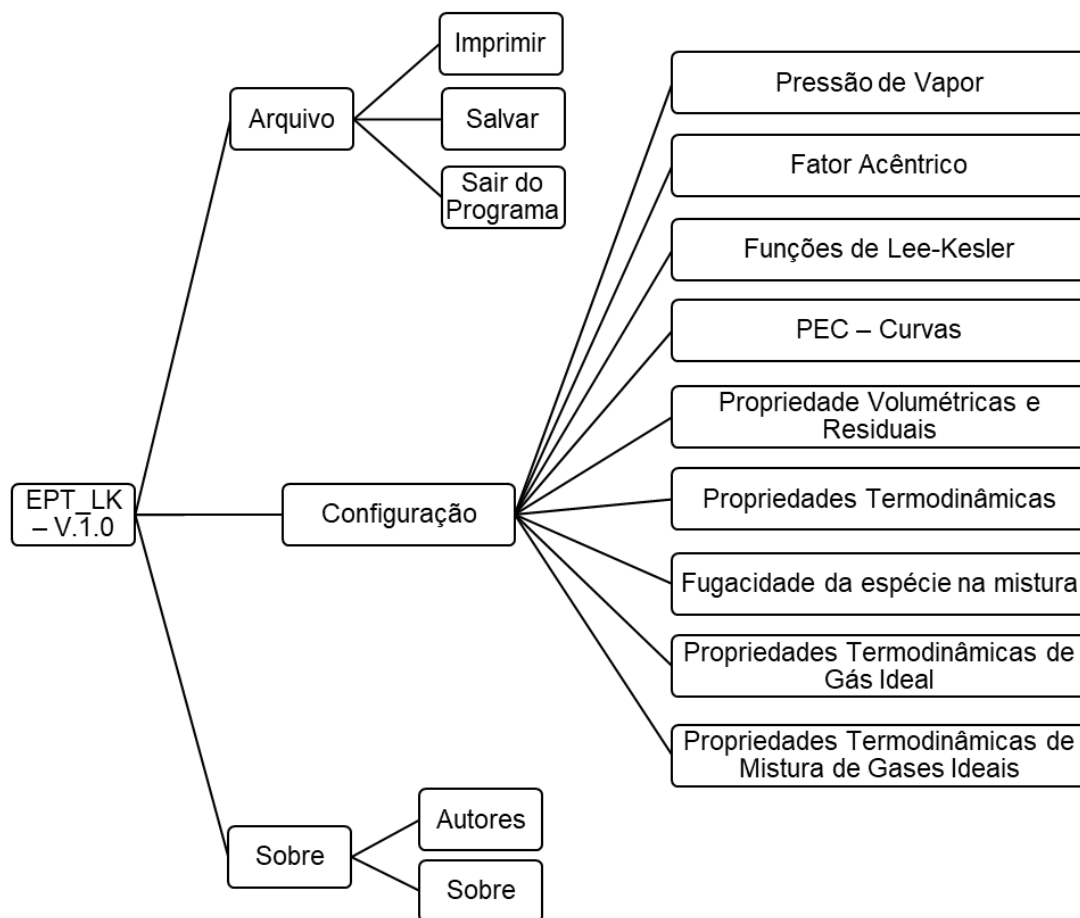
$$\ln \hat{\phi}_i = \ln \phi - \sum_{j \neq i} y_j \left[\left(\frac{\Gamma}{T_{cm}} \right) \left(\frac{\partial T_{cm}}{\partial y_j} \right)_{\alpha} - \left(\frac{Z^R}{P_{cm}} \right) \left(\frac{\partial P_{cm}}{\partial y_j} \right)_{\alpha} + (\ln \phi)^{(1)} \left(\frac{\partial w_m}{\partial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

Fim Faça

3. METODOLOGIA

A metodologia adotada para o desenvolvimento do aplicativo EPT_LK proposto é esquematizada na Figura 3.1. As opções disponíveis para o usuário são fornecidas na forma modular, ou seja, cada módulo realiza a estimativa de uma propriedade ou de grupos de propriedades.

Figura 3.1 - Esquema do Aplicativo EPT_LK



Os menus principais são Arquivo, Configuração e Sobre. O menu Arquivo está subdividido em imprimir, salvar e sair do programa. O menu sobre contém informações sobre os autores do aplicativo e sobre o aplicativo em si. O menu configuração contém os módulos para a realização dos cálculos de estimativa do aplicativo, apresentados a seguir:

- Pressão de vapor – realiza a estimativa da pressão de vapor de espécies puras;
- Fator acêntrico – realiza a estimativa do fator acêntrico;
- Funções de Lee-Kesler – realiza a estimativa do fator de compressibilidade, coeficiente de fugacidade e propriedades residuais;

- PEC – Curvas – apresenta a carta de compressibilidade para dado fator acêntrico, a partir do princípio dos estados correspondentes (PEC);
- Propriedades volumétricas e residuais – há três módulos para esse tópico, dois para espécies puras, em que a diferença está nas variáveis a serem especificadas, T_r e P_r ou T e P , e um módulo para misturas. Realiza cálculos de estimativa das propriedades volumétricas (fator de compressibilidade, volume molar e mássico, densidade) e residuais (energia livre de Gibbs residual, entalpia residual, energia livre de Helmholtz residual e energia interna residual) molar e mássica;
- Propriedades termodinâmicas – há dois módulos para este tópico, o primeiro para espécies puras e o outro para misturas. Realiza a estimativa das propriedades termodinâmicas (energia livre de Gibbs, entalpia, energia livre de Helmholtz e energia interna) molar e mássica para misturas de até dez componentes;
- Fugacidade – Realiza cálculos da fugacidade de espécies em misturas.
- Propriedades Termodinâmicas de Gás Ideal – realiza
- Propriedades Termodinâmicas de Mistura de Gás Ideal – realiza

O EPT_LK dispõe de um banco de dados contendo as propriedades físicas das espécies puras de hidrocarbonetos, compostos orgânicos e inorgânicos obtidos em oito diferentes fontes usualmente utilizadas. As propriedades catalogadas são: Massa molar, temperatura de fusão, temperatura normal de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico, fator de compressibilidade crítico, fator acêntrico, momento dipolar e constantes da capacidade calorífica dos gases ideais.

As fontes das propriedades físicas e constantes dos gases ideais são:

- PF1 – REID; PRAUSNITZ; POLING (1987);
- PF2 – POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL (2001);
- PF3 – SMITH; VAN NESS; ABBOTT (2007);
- PF4 – ASSAEL; TRUSLER; TSOLAKIS (1998);
- PF5 – TOSUN, (2013);
- PF6 – SANDLER (2006);
- PF7 – YAWS (1999);
- PF8 – REID; PRAUSNITZ; SHERWOOD (1977).

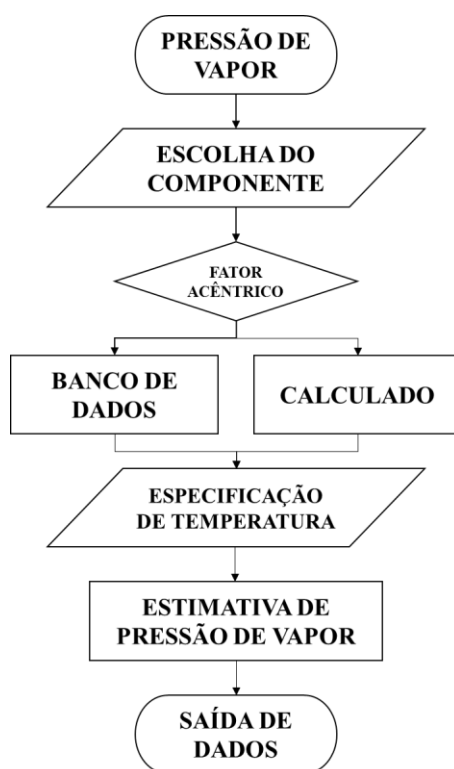
Ao utilizar várias fontes bibliográficas, o aplicativo EPT-LK possibilita mais praticidade no ensino universitário, no qual os livros textos também utilizam fontes variadas. Além disso, facilita a validação do aplicativo.

Cada módulo apresentado na Figura 3.1 possui funções específicas, que será descrita a seguir:

3.1 PRESSÃO DE VAPOR

O fluxograma para a estimativa de pressão de vapor é apresentado na Figura 3.1a, no qual necessita apenas da escolha da espécie, da decisão para o valor do fator acêntrico – calculado ou experimental, e da especificação da temperatura. Então, o programa executa cálculos conforme descrito no tópico 2.3.4.

Figura 3.1a - Fluxograma para estimativa da pressão de vapor



3.2 FATOR ACÊNTRICO

Para o cálculo do fator acêntrico, é necessário apenas a especificação da espécie, como mostrado no fluxograma apresentado na Figura 3.1b. O programa possui internamente o banco de dados das espécies com as propriedades requeridas pressão crítica (P_c), temperatura crítica e temperatura normal de ebulição (T_b); logo, o sistema está completamente especificado pela escolha da espécie química. Detalhes no tópico 2.3.5.

Figura 3.1b - Fluxograma para estimativa do fator acêntrico



3.3 FUNÇÕES DE LEE-KESLER

As funções de Lee-Kesler, como seguem o princípio dos estados correspondentes, necessitam apenas da especificação de propriedades reduzidas (pressão e temperatura) e do fator acêntrico. A partir das especificações, obtém-se sequencialmente o fator de compressibilidade, o volume reduzido, as propriedades residuais e os logaritmos dos coeficientes de fugacidade tanto do fluido simples como do fluido de referência.

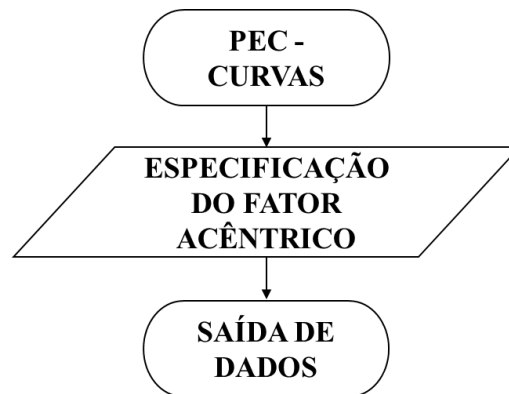
Figura 3.1c - Fluxograma para estimativa das funções de Lee-Kesler



3.4 PRINCÍPIO DOS ESTADOS CORRESPONDENTES (PEC) – CURVAS

Na Figura 3.1d é apresentado o fluxograma para gráfico de compressibilidade.

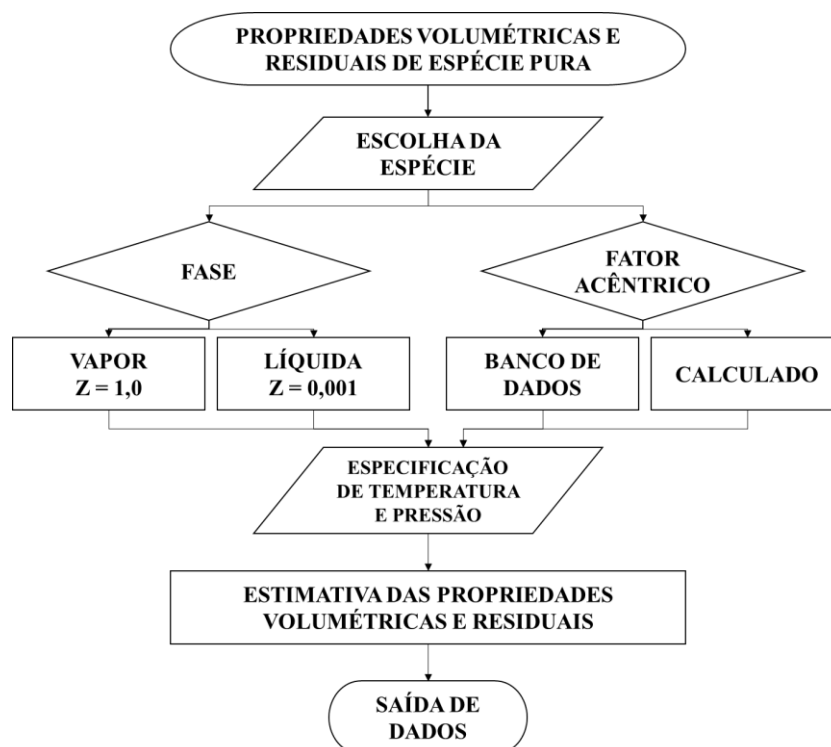
Figura 3.1d - Fluxograma para gráfico de compressibilidade



3.5 PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS E RESIDUAIS DE ESPÉCIE PURA

Na Figura 3.1e é apresentado o fluxograma para a estimativa de propriedade volumétricas e residuais. Analogamente aos fluxogramas anteriores, há a necessidade da escolha da espécie, opção do fator acêntrico e fase, mas nesse módulo requer ainda a especificação de temperatura e pressão. Os roteiros de cálculo apresentados no tópico 2.3.3 são utilizados para estimativas das propriedades volumétricas e residuais.

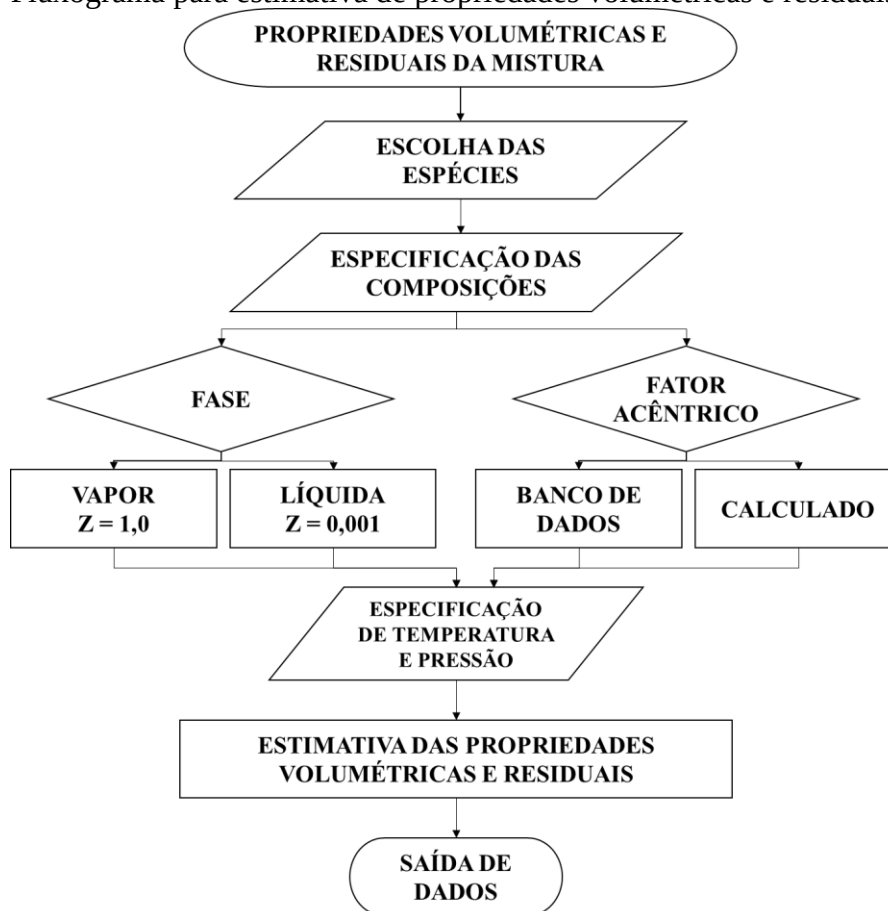
Figura 3.1e – Fluxograma para estimativa de propriedades volumétricas e residuais de substâncias puras.



3.6 PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS E RESIDUAIS DE MISTURAS

Na Figura 3.1f é apresentado o fluxograma para a estimativa de propriedades volumétricas e residuais da mistura. São requeridas as mesmas informações do item anterior, porém é necessário especificar a quantidade de espécies e frações molares de cada um na mistura. Os roteiros descritos nos tópicos 2.5 e 2.5.1 são utilizados para as estimativas das propriedades volumétricas e residuais da mistura de estimativa.

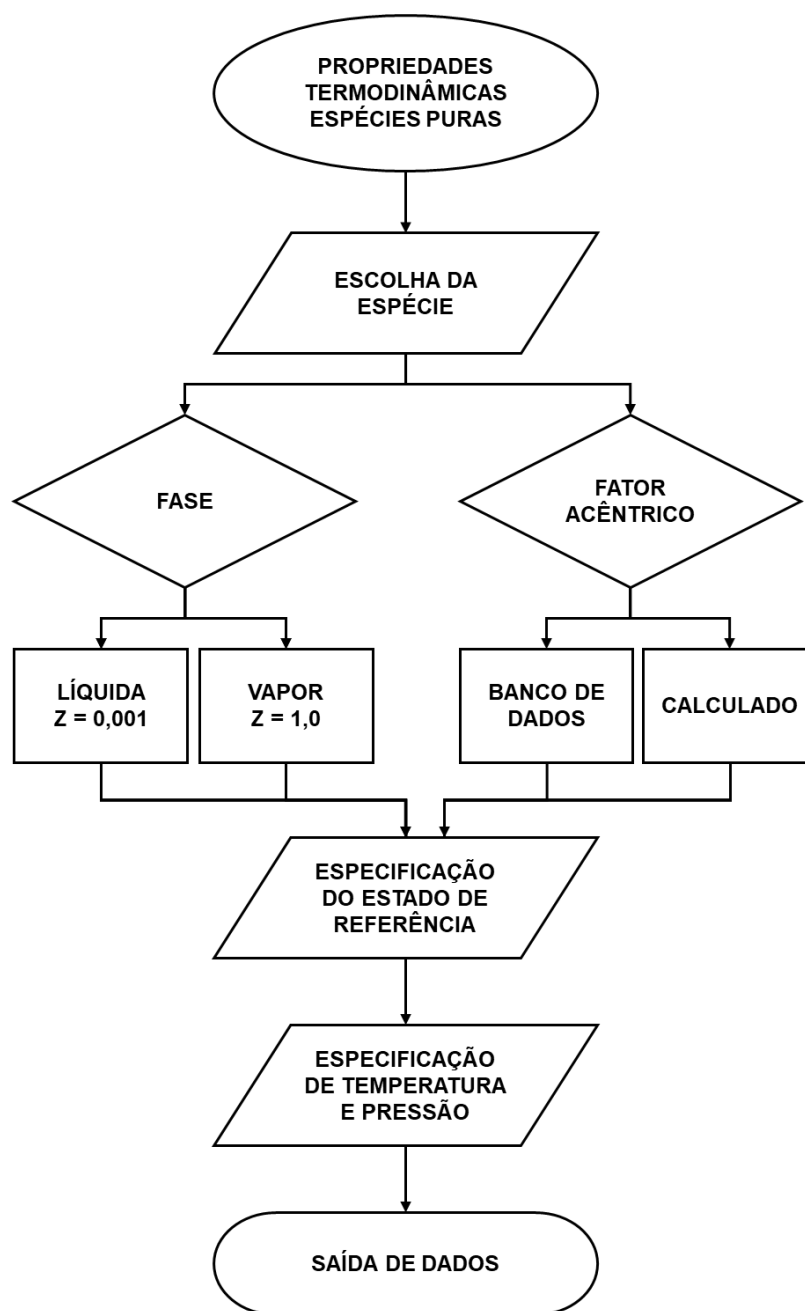
Figura 3.1f - Fluxograma para estimativa de propriedades volumétricas e residuais de misturas.



3.7 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS EM ESPÉCIES PURAS

Na Figura 3.1g é apresentado o fluxograma para a estimativa de propriedades termodinâmicas em espécies puras. Para realizar os cálculos é necessário especificar a fase, escolher se o fator acêntrico será o do banco de dados ou o calculado segundo as especificações de Lee-Kesler, escolher o estado de referência e especificar temperatura e pressão do sistema. O procedimento descrito nos tópicos 2.4.1 são utilizados para as estimativas das propriedades volumétricas e residuais da mistura de estimativa.

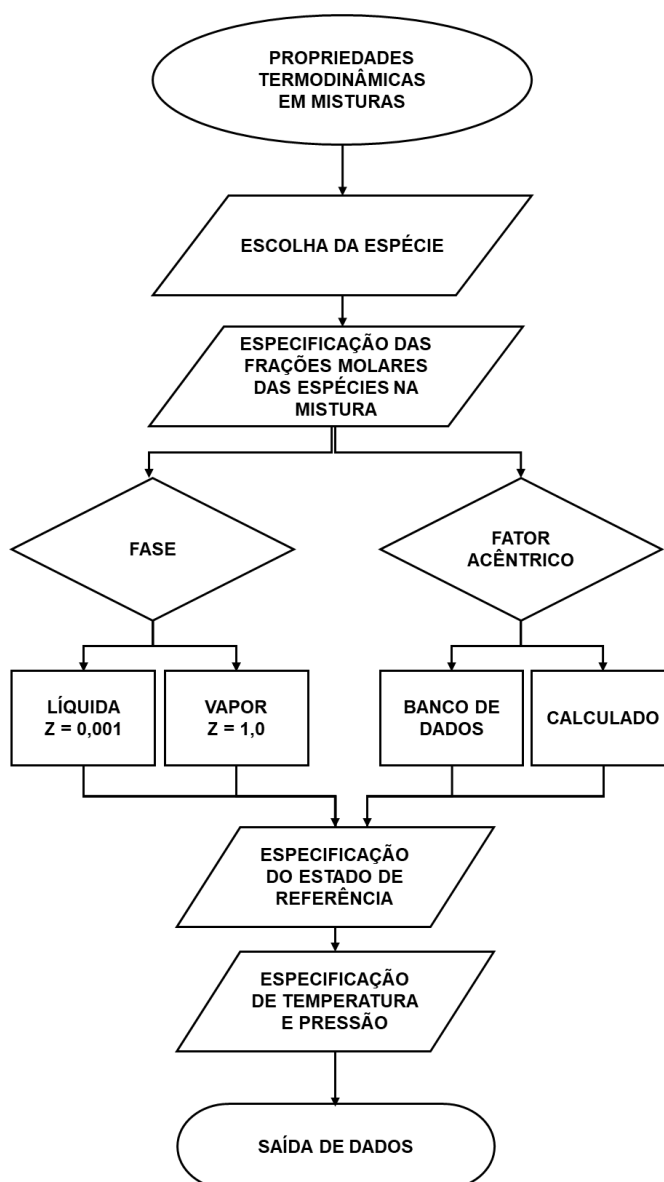
Figura 3.1g – Fluxograma para cálculo de propriedades termodinâmicas em espécies puras



3.8 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS EM MISTURAS

Assim como em itens anteriores, a Figura 3.1h apresenta o fluxograma para o cálculo das propriedades termodinâmicas de misturas. São requeridas as mesmas informações do item anterior, porém é necessário especificar a quantidade de espécies e suas respectivas frações molares na mistura. Os roteiros descritos no tópico 2.4.1 são utilizados para as estimativas das propriedades volumétricas e residuais da mistura de estimativa.

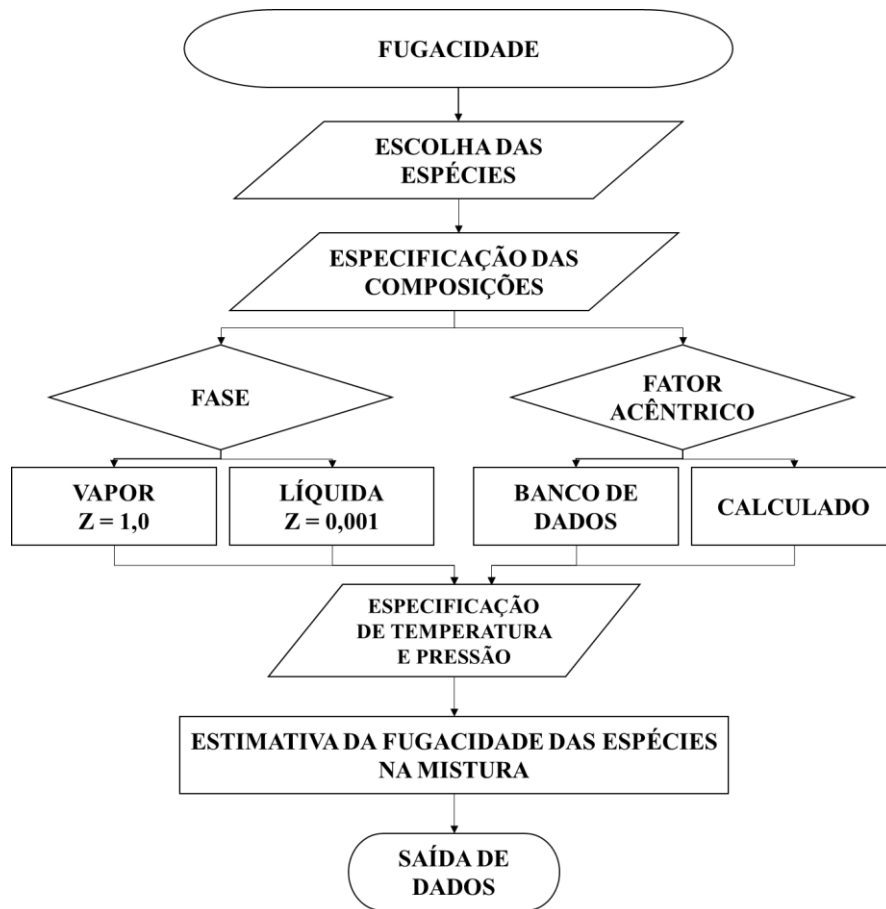
Figura 3.1h – Fluxograma para cálculo de propriedades termodinâmicas em misturas



3.9 FUGACIDADE DA ESPÉCIE NA MISTURA

O fluxograma para a fugacidade é apresentado na Figura 3.1i. De maneira similar a estimativa de propriedades volumétricas e residuais da mistura, a fugacidade da espécie na mistura requer as mesmas informações da seção 3.7.

Figura 3.1i - Fluxograma para estimativa da fugacidade

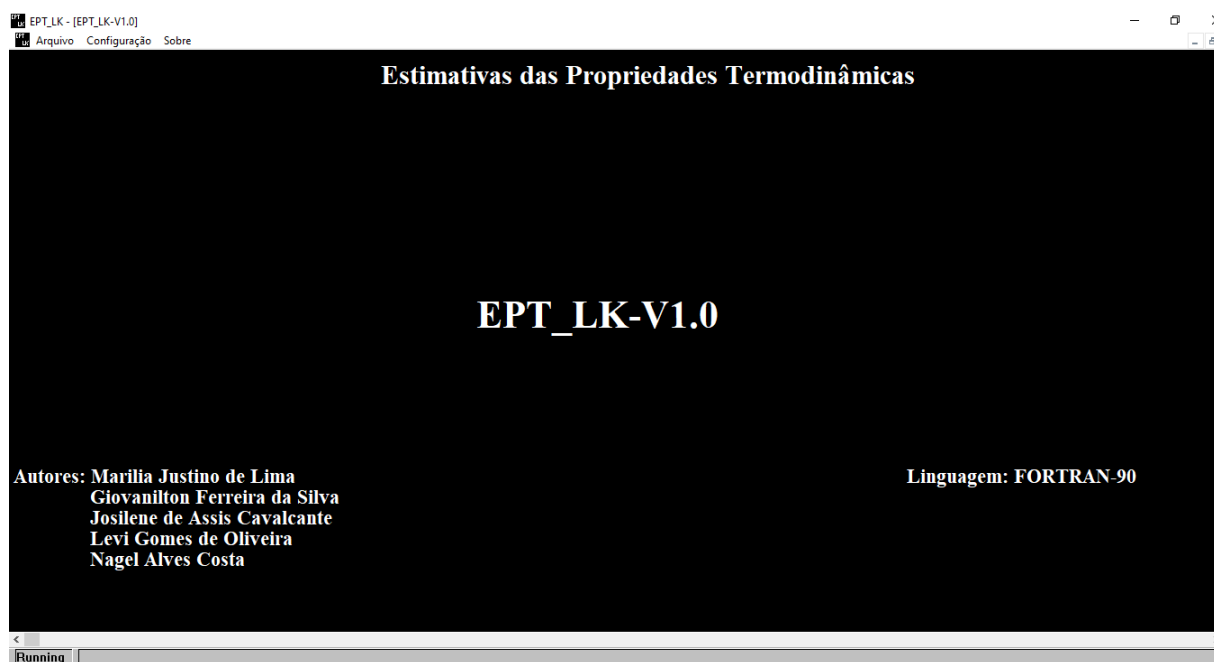


4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 APLICATIVO EPT_LK

O ambiente inicial do programa EPT_LK desenvolvido, no qual a barra de menu possui três menus denominados de: Arquivo; Configuração e Sobre, é apresentado na Figura 4.1.

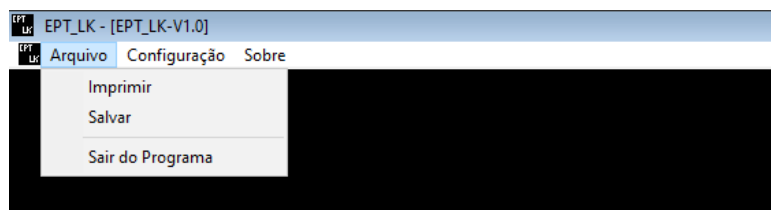
Figura 4.1 - Ambiente inicial do aplicativo EPT_LK



4.1.1 Opção Arquivo

A opção Arquivo contém um menu suspenso com as opções Imprimir, Salvar e Sair do Programa (Figura 4.1.1).

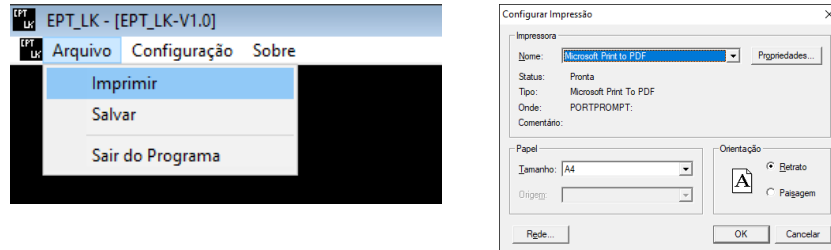
Figura 4.1.1- Menu suspenso da opção Arquivo



Opção Imprimir

A opção Imprimir é utilizada pelo usuário para imprimir um gráfico ativo ou texto mostrado na janela principal. Se usuário clica nessa opção, o aplicativo fornece a caixa de diálogo padrão de impressão do sistema Windows (Figura 4.1.1a).

Figura 4.1.1.a - Opção Imprimir

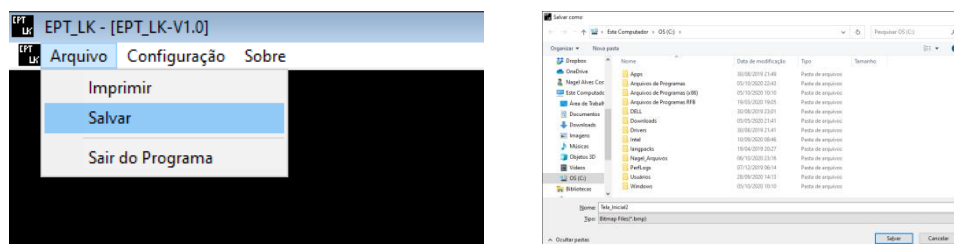


O aplicativo checka a existência de impressora. Caso não seja encontrada, a caixa de diálogo padrão do sistema Windows é apresentada ao usuário que tem as opções de Salvar ou de Cancelar.

Opção Salvar

Esta opção é utilizada pelo usuário para salvar um gráfico ativo ou texto mostrado na janela principal. Se usuário clica no menu suspenso Salvar, o aplicativo fornece a caixa de diálogo padrão de impressão do sistema Windows (Figura 4.1.1b).

Figura 4.1.1b - Opção Salvar



As opções do usuário, na caixa de diálogo padrão do sistema Windows, são Salvar ou Cancelar o texto ou gráfico armazenado na janela principal do aplicativo.

4.1.2 Opção Configuração

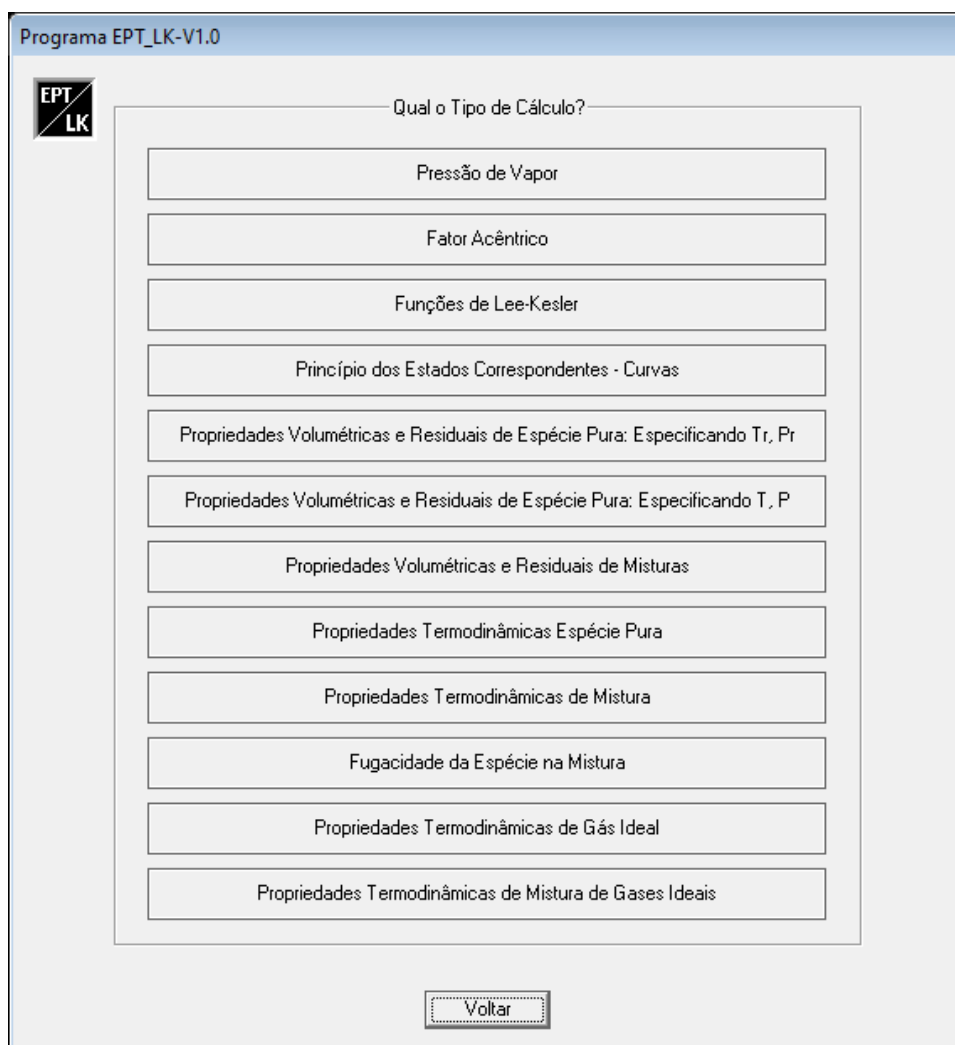
A guia configuração fornece uma caixa de diálogo que permite ao usuário acessar um determinado módulo de cálculo programado no aplicativo (Figura 4.1.2).

Figura 4.1.2 - Menu suspenso Opção Configuração



Os módulos programados no aplicativo para as estimativas de propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas são apresentadas na Figura 4.1.2. A caixa de diálogo fornece doze botões de comando que possibilita a escolha pelo o usuário de um determinado módulo de cálculo.

Figura 4.1.2 - Opção Configuração

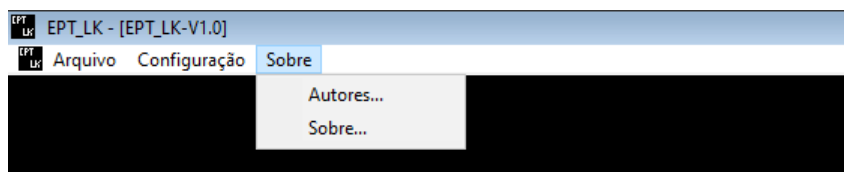


Os doze módulos programados no aplicativo e acessado pelo usuário no menu Configuração são apresentadas nos Tópicos 4.2.

4.1.3 Opção Sobre

Nessa opção é apresentado o menu que fornece informações dos autores e sobre os cálculos realizados pelo aplicativo (Figura 4.1.3).

Figura 4.1.3 - Menu suspenso Opção Sobre



A caixa de diálogo fornece informações a respeito dos Autores (Figura 4.1.3a) e Sobre (Figura 4.1.3b) os comandos que possibilita a escolha, pelo o usuário, de um determinado módulo de cálculo.

Figura 4.1.3a - Opção Autores

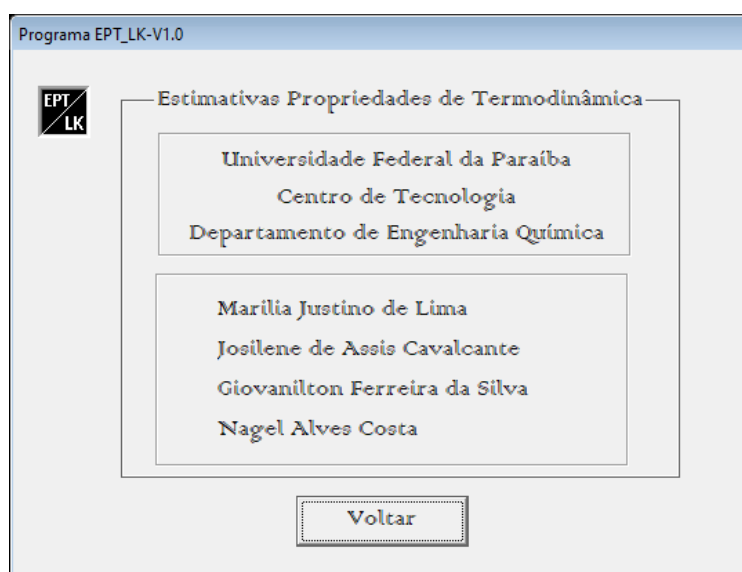
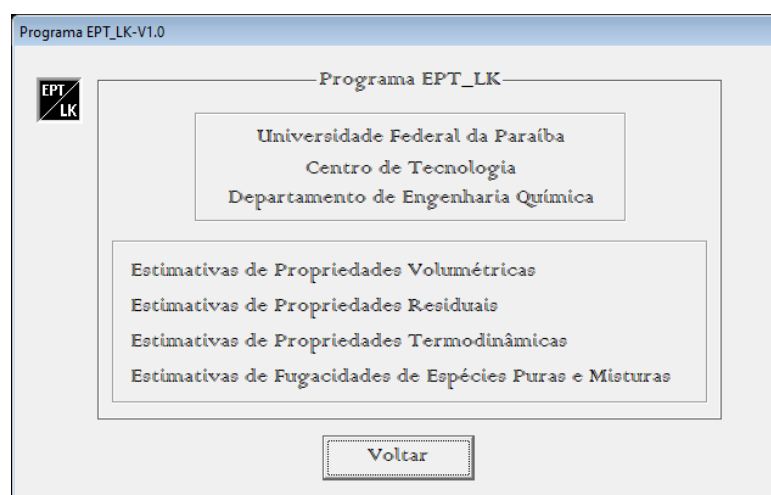


Figura 4.1.3b - Opção Sobre



4.2 - MÓDULOS DO APLICATIVO (OPÇÃO CONFIGURAÇÃO)

4.2.1 Pressão de Vapor

No botão Pressão de Vapor, o aplicativo apresenta o formulário para o usuário configurar o módulo (Figura 4.2.1). A caixa de diálogo inicial mostra os valores padrões (iniciais): Propano (PF2) e suas propriedades físicas; Opção para cálculo do fator acêntrico e Temperatura de 300 K.

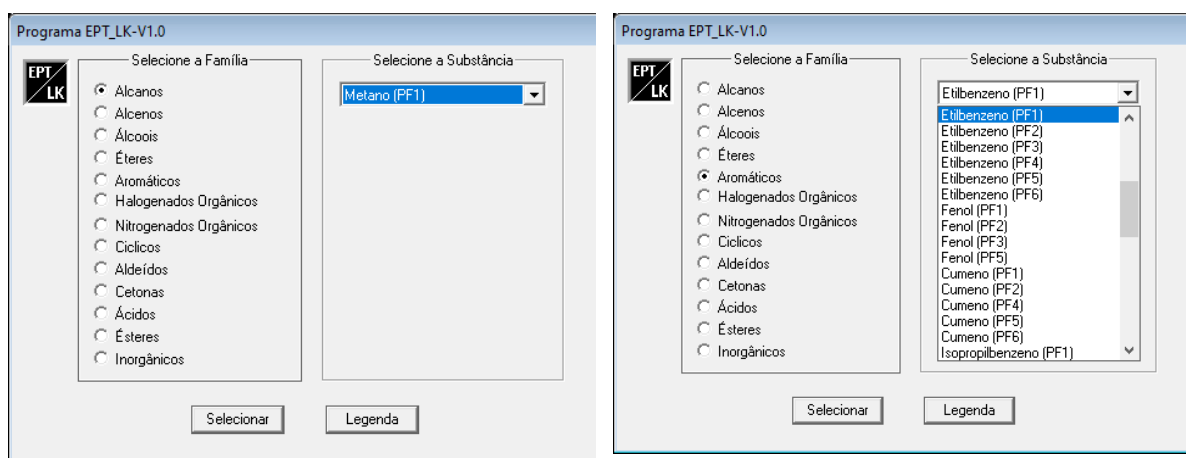
Figura 4.2.1 - Módulo Pressão de Vapor

Propriedades Físicas				
Fórmula	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	w
C3H8	231.0200	369.8300	42.4800	0.1520

Caso o usuário queira calcular a pressão de vapor do etilbenzeno a 460 K, usando o fator acêntrico de Lee-Kesler, com propriedades físicas reportadas por Reid et al. (1987), deve:

1. Alterar a espécie química (usuário clica no Botão Espécie Química). O aplicativo apresenta o formulário com botões de rádio para a escolha da família e, ao lado, a lista de espécies químicas disponíveis para a escolha da substância desejada (Figura 4.2.1a).
2. O usuário utiliza o botão de rádio para escolher Lee-Kesler no grupo denominado de Qual o fator acêntrico?
3. Especifica a temperatura $T(K)$, na caixa de edição, digitando o valor de 460. Assim o formulário atualizado é mostrado na Figura 4.2.2.

Figura 4.2.1a - Espécies químicas (Família e Substâncias) antes e após a especificação.



Na Figura 4.2.1a são mostrados dois botões: a) Selecionar→ clicando nesse botão o aplicativo retorna para o formulário de especificação e b) Legenda→ clicando nesse botão o aplicativo apresenta o formulário com as descrições das propriedades físicas e identificações das referências utilizadas na construção do banco de dados do aplicativo.

Figura 4.2.1aa - Botão Legenda

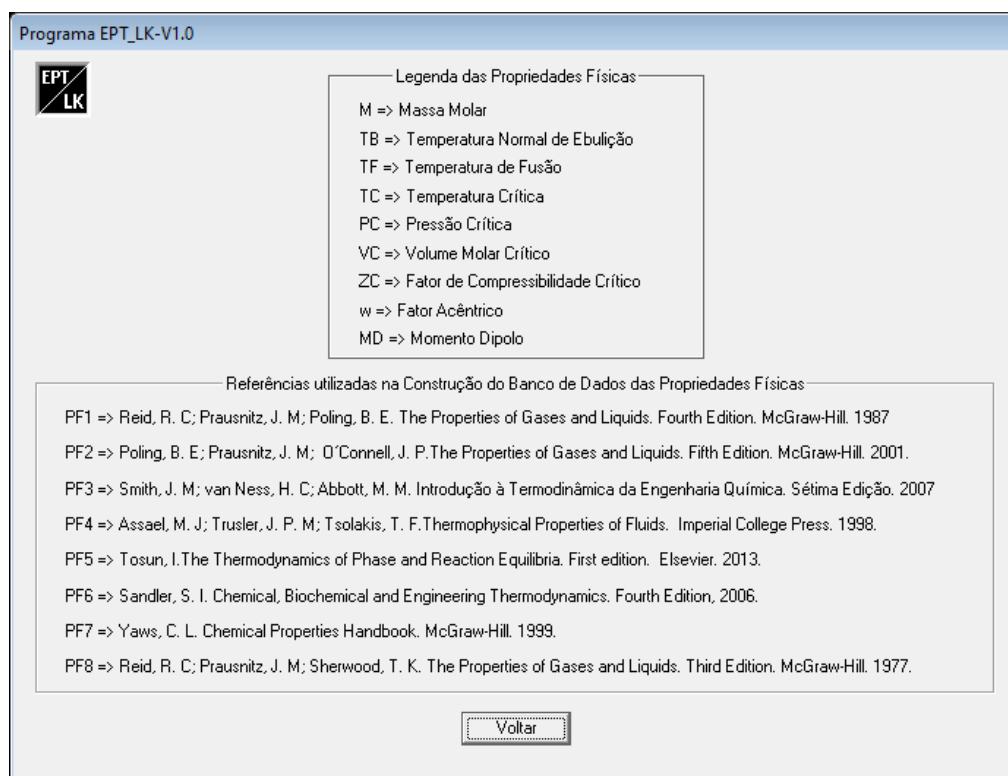


Figura 4.2.2 - Módulo de Pressão de vapor com fator acêntrico de Lee-Kesler

Programa EPT_LK-V1.0

Clique no botão para escolher a espécie química

Espécie Química: Etilbenzeno (PF1)

Propriedades Físicas

Fórmula	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	w
C8H10	409.3000	617.2000	36.0000	0.3020

Qual o fator acêntrico?

☐ Banco de Dados

☒ Lee-Kesler

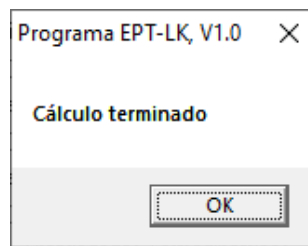
Especificação da Temperatura

T(K): 460

Voltar Calcular

4. Clicando no botão Calcular, o aplicativo realiza o cálculo e apresenta uma caixa de mensagem informando do término do processamento (Figura 4.2.2a).

Figura 4.2.2a – Aviso sobre o término do cálculo



5. Clicando no botão de comando OK, o aplicativo apresenta automaticamente os dados gerados para a Pressão de Vapor, Constante da Equação de Riedel e Legenda PV mostrados nas Figuras 4.2.2b, 4.2.2c e 4.2.2d, respectivamente.

Figura 4.2.2b – Dados gerados pelo aplicativo – Pressão de Vapor

Aplicativo EPT_LK-V.1.0

Pressão de Vapor | Constantes da Equação de Riedel | Legenda PV

EPT LK

Aplicativo EPT_LK-V1.0

Estimativa da Pressão de Vapor

Espécie Química: Etilbenzeno (PF1)

Temperatura (kelvin) 460.0000

Propriedades Físicas

Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	w
409.3000	617.1000	36.0000	0.3020

Resultados - Fator Acêntrico - Lee Kesler

Tbr	F0_Tbr	F1_Tbr	w
0.663264	-2.720996	-2.831671	0.299950

Resultados - Pressão de Vapor

Tr	F0_Tr	F1_Tr	PV (bar)
0.745422	-1.843765	-1.760397	3.359267

Voltar

Figura 4.2.2c – Dados gerados pelo aplicativo – Constantes da Equação de Riedel

Aplicativo EPT_LK-V.1.0

Pressão de Vapor | Constantes da Equação de Riedel | Legenda PV

**EPT
LK**

Aplicativo EPT_LK-V1.0

Estimativa da Pressão de Vapor

Espécie Química: Etilbenzeno (PF1)

Constantes da Equação de Riedel para o Fluido Simples

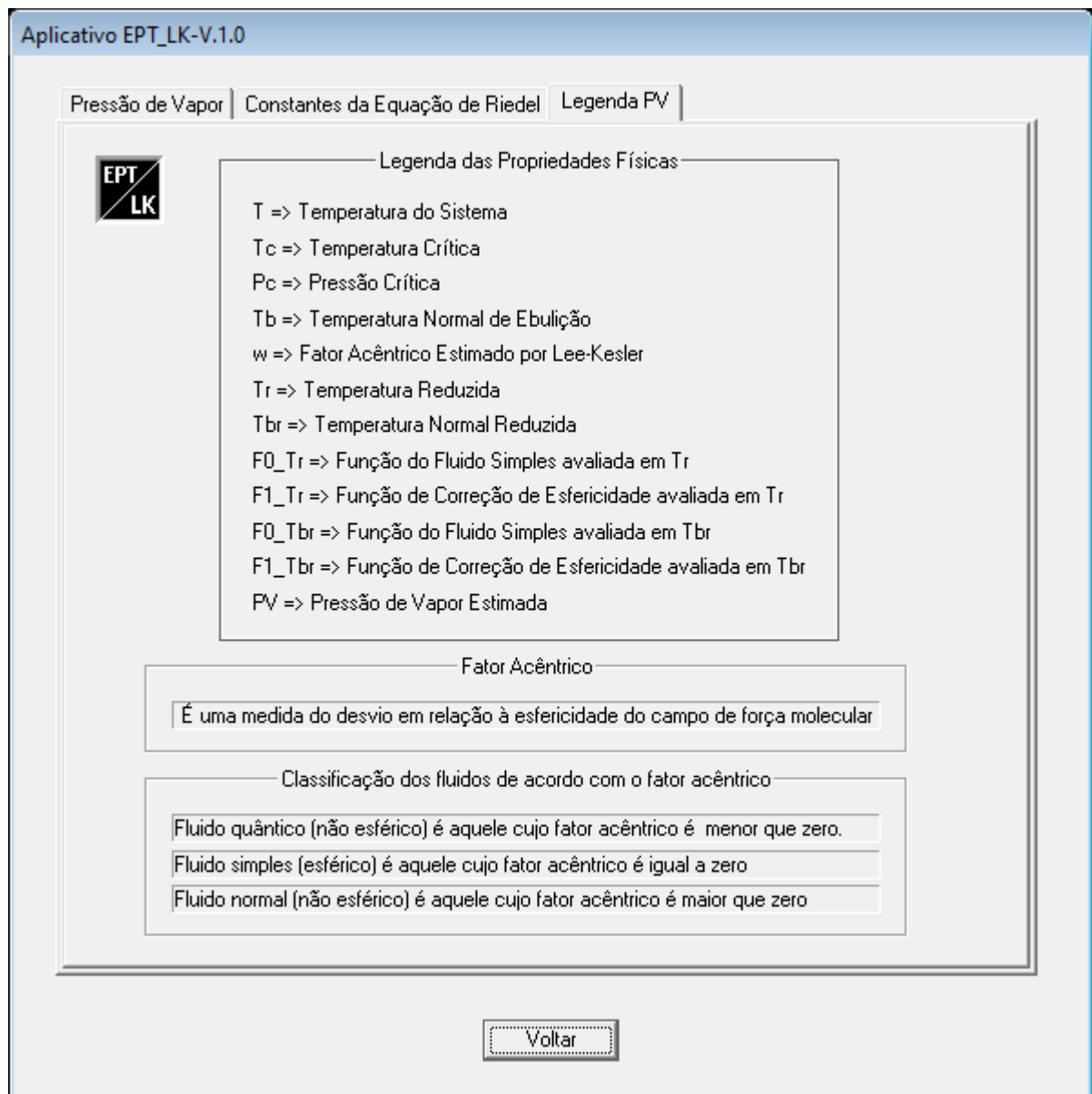
A	B	C	D
5.927140	-6.096480	-1.288620	0.169347

Constantes da Equação de Riedel para a Correção Geométrica

A	B	C	D
15.251800	-15.687500	-13.472100	0.435770

Voltar

Figura 4.2.2d – Dados gerados pelo aplicativo – Legenda PV



Se o usuário desejar a pressão de vapor do etilbenzeno a 460 K, usando o fator acêntrico experimental, com propriedades físicas reportadas por Reid et al. (1987). As etapas são idênticas às descritas no tópico anterior. Com exceção da seleção do botão de rádio denominado Banco de Dados. O formulário atualizado é apresentado na Figura 4.2.3.

Figura 4.2.3 - Módulo de Pressão de vapor com fator acêntrico experimental

Programa EPT_LK-V1.0

 Clique no botão para escolher a espécie química

Espécie Química:

Propriedades Físicas

Fórmula	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	w
C8H10	409.300	617.100	36.000	0.3020

Qual o fator acêntrico?

☒ Banco de Dados
☐ Lee-Kesler

Especificação da Temperatura

T(K):

Clicando no botão Calcular, o aplicativo realiza o cálculo e apresenta uma caixa de mensagem informando do término do processamento, no qual clicando no botão de comando OK, o aplicativo apresenta automaticamente os dados gerados para a Pressão De Vapor, Constante da Equação de Riedel e Legenda PV mostrados nas Figuras 4.2.3a.

Figura 4.2.3a – Dados gerados pelo aplicativo – Pressão de Vapor

Aplicativo EPT_LK-V1.0

Pressão de Vapor | Constantes da Equação de Riedel | Legenda PV

 Aplicativo EPT_LK-V1.0

Estimativa da Pressão de Vapor

Espécie Química: Etilbenzeno (PF1)

Temperatura (kelvin):

Propriedades Físicas

Tc (K)	Pc (bar)	w
617.1000	36.0000	0.3020

Resultados - Pressão de Vapor

Tr	F0_Tr	F1_Tr	PV (bar)
0.745422	-1.843765	-1.760397	3.347166

Os dados obtidos para Constantes da Equação de Riedel e Legenda PV são idênticas às descritas no tópico anterior.

4.2.2 Fator Acêntrico

No botão Fator Acêntrico, o aplicativo apresenta o formulário para o usuário configurar o módulo (Figura 2.2.4). A caixa de diálogo inicial mostra o valor padrão: Propano (PF2) e suas propriedades físicas.

Figura 4.2.4 - Módulo Fator Acêntrico

Programa EPT_LK-V1.0

EPT LK

Clique no botão para escolher a espécie química

Propriedades Físicas

Fórmula	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	w
C3H8	231.0200	369.8300	42.4800	0.1520

Caso o usuário queira realizar a estimativa o fator acêntrico do isopropilbenzeno com propriedades físicas reportadas por Reid et al. (1987), deve seguir os seguintes passos:

1. Para alterar a espécie química, o usuário clica no Botão Espécie Química. O aplicativo apresenta o formulário de especificação para atualizar a substância (Figura 4.2.4a).
2. O novo formulário atualizado é mostrado na Figura 4.2.4b, no qual pode ser observado que o fator acêntrico ($w = 0,3260$) mostrado é o experimental catalogado no banco de dados.
3. Clicando no botão Calcular, o aplicativo realiza o cálculo e apresenta uma caixa de mensagem informando do término do processamento, e clicando no botão de comando OK, o aplicativo apresenta automaticamente os dados gerados para o Fator Acêntrico, Constante da Equação de Riedel e Legenda PV mostrados na Figura 4.2.4c.

Figura 4.2.4a - Espécies químicas (Família e Substâncias) antes e após a especificação.

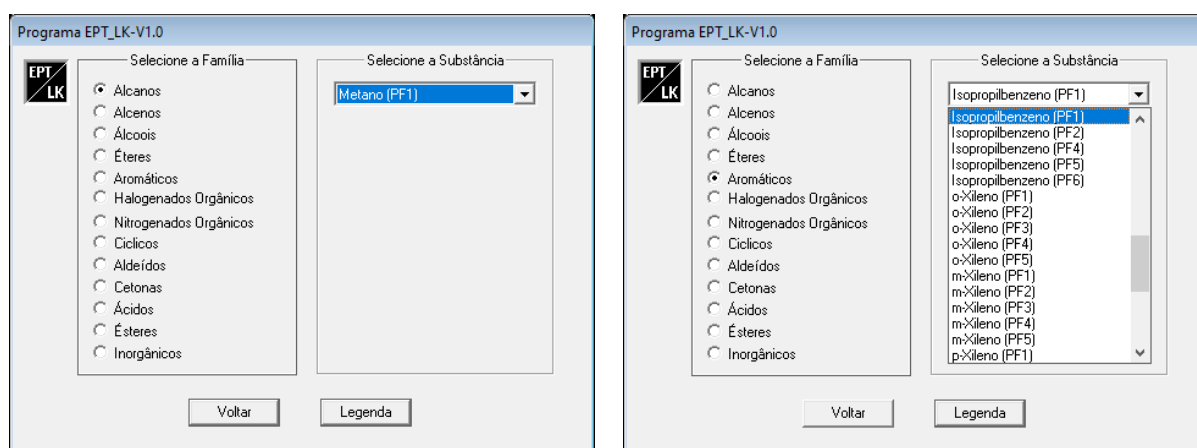
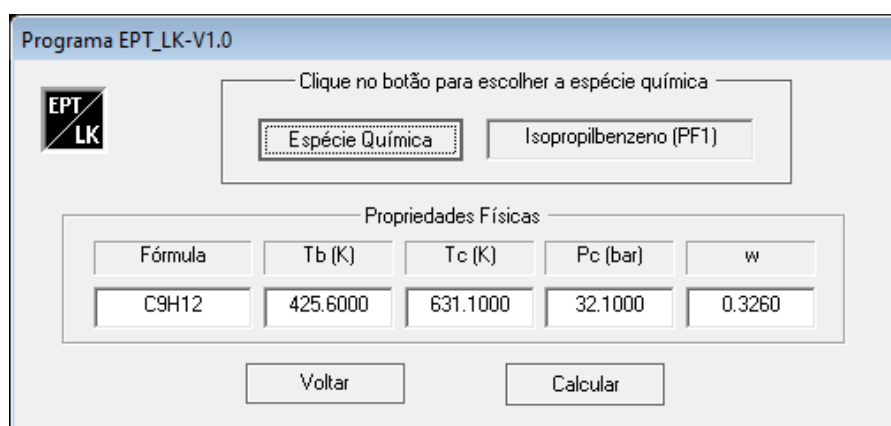


Figura 4.2.4b - Módulo de Fator Acêntrico experimental



Figuras 4.2.4c -Dados gerados pelo aplicativo – Fator Acêntrico

Aplicativo EPT_LK-V.1.0

Fator Acêntrico | Constantes da Equação de Riedel | Legenda PV

EPT LK

Aplicativo EPT_LK-V.1.0

Data: 21/10/2020 Horário: 2:50:06

Espécie Química: Isopropilbenzeno (PF1)

Propriedades Físicas

Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	w
425.6000	631.1000	32.1000	0.3260

Resultados da Estimativa do Fator Acêntrico - Lee-Kesler

Pbr	Tbr	F0_Tbr	F1_Tbr	w-LK
0.031565	0.674378	-2.589412	-2.661856	0.325442

Voltar

Os dados gerados para Constantes da Equação de Riedel e Legenda PV são idênticos aos apresentados no módulo de Pressão de Vapor.

4.2.3 Funções de Lee-Kesler

No botão Funções de Lee-Kesler da Figura 4.1.2, o aplicativo apresenta o formulário para o usuário configurar o módulo (Figura 4.2.5). A caixa de diálogo inicial mostra os valores padrões do aplicativo a serem confirmados ou modificados pelo usuário. Pode ser observado que para os cálculos das funções de Lee-Kesler, o usuário escolhe a estimativa inicial do fator de compressibilidade e especifica apenas a temperatura reduzida e a pressão reduzida, pois as funções do fluido simples dependem de T_r e P_r , $M^{(0)} = f_1(T_r, P_r)$ e a correção de esfericidade

depende de T_r , P_r e fator acêntrico do octano ($w = 0,3978$) que é um valor fixo e definido no banco de dados.

Figura 4.2.5 - Módulo Funções de Lee-Kesler

The screenshot shows a software window titled "Programa EPT_LK-V1.0". Inside, there is a logo with "EPT" and "LK" and a section titled "Entrada de Dados" (Data Entry). This section contains two input fields: "Pressão Reduzida" (Reduced Pressure) with the value "0.8000" and "Temperatura Reduzida" (Reduced Temperature) with the value "1.2000". Below this is a section titled "Estimativa Inicial: Recomendações" (Initial Estimate: Recommendations). It contains three input fields: "Fase vapor: Z = 1.0", "Fase Líquida, Z = 0.001", and "Fator de Compressibilidade" (Compressibility Factor) with a dropdown menu showing "1.00". At the bottom of the window are two buttons: "Voltar" (Back) and "Calcular" (Calculate).

Caso o usuário queira manter as especificações sugeridas e calcular as propriedades dos fluidos para $P_r = 0,8$ e $T_r = 1,2$, basta clicar no Botão Calcular, assim o aplicativo realiza o cálculo e apresenta uma caixa de mensagem informando do término do processamento, e clicando no botão de comando OK, o aplicativo apresenta automaticamente os dados gerados para Funções de Lee-Kesler, Constantes da Equação BWR e Legenda Funções de Lee-Kesler mostrados nas Figuras 4.2.5a, 4.2.5b e 4.2.5c, respectivamente.

Figura 4.2.5a – Dados gerados pelo aplicativo – Funções de Lee-Kesler

Aplicativo EPT-LK-V1.0 - 2020

Funções de Lee-Kesler | Constantes e Parâmetros BWR | Legenda Funções de Lee-Kesler

EPT LK

Especificação

Pr	Tr
0.8000	1.2000

Fluido Simples: Estérico

Z	Vr	ZR	GR/(RTc)	log(f/P)	HR/(RTc)	SR/R	AR/(RTc)	UR/(RTc)
0.832993	1.2495	-0.167007	-0.191060	-0.069147	-0.657270	-0.388509	0.009348	-0.456862

Fluido de Referência: Octano

Z	Vr	ZR	GR/(RTc)	log(f/P)	HR/(RTc)	SR/R	AR/(RTc)	UR/(RTc)
0.952845	1.2793	-0.147155	-0.172607	-0.062469	-0.775399	-0.502327	0.003979	-0.598813

Correção Geométrica

Z	Vr	ZR	GR/(RTc)	log(f/P)	HR/(RTc)	SR/R	AR/(RTc)	UR/(RTc)
0.049903	0.0749	0.049903	0.046388	0.016788	-0.296955	-0.286119	-0.013496	-0.356839

OK

Figura 4.2.5b – Dados gerados pelo aplicativo – Constantes da Equação BWR

Aplicativo EPT-LK-V1.0 - 2020

Funções de Lee-Kesler | Constantes e Parâmetros BWR | Legenda Funções de Lee-Kesler

EPT LK

Constantes e Parâmetros do Fluido Simples

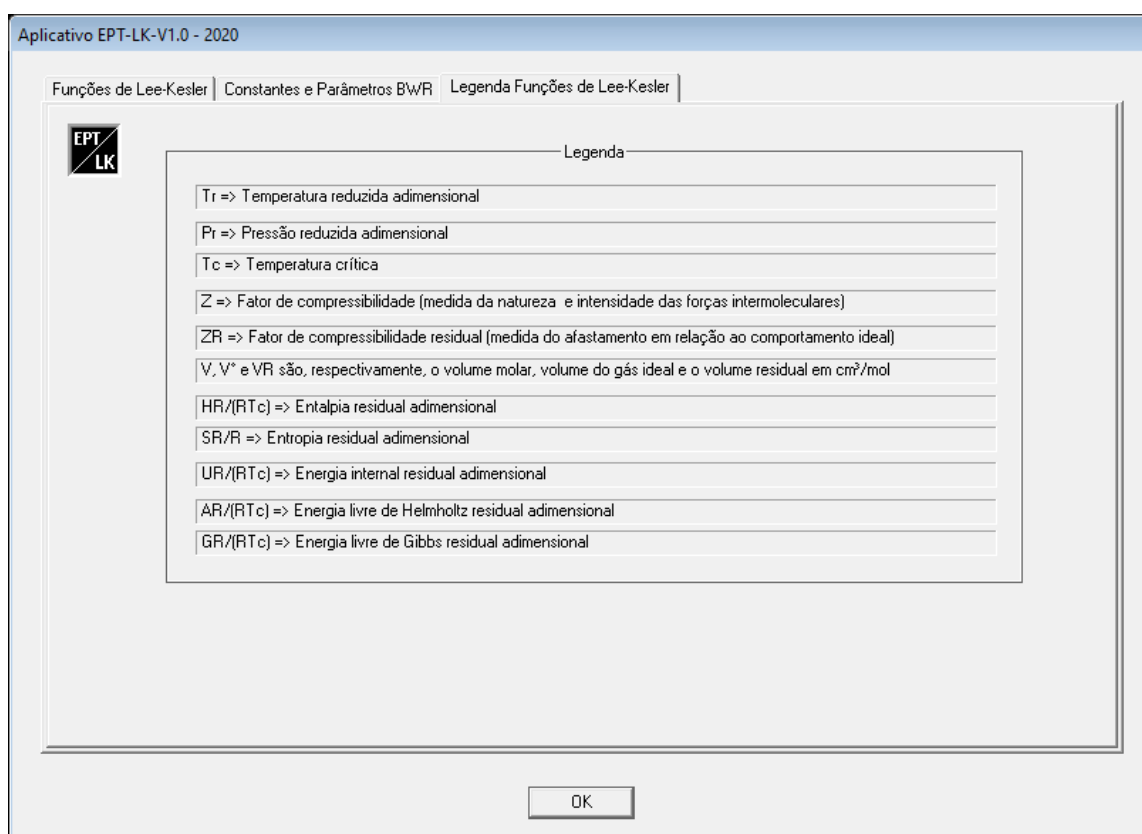
b1	b2	b3	b4	c1	c2	c3	c4
0.1181193	0.2657280	0.1547900	0.0303230	0.0236744	0.0186984	0.0000000	0.0427240
d1	d2	Beta	Gama	B	C	D	
0.155488E-04	0.623689E-04	0.653920	0.060167	-0.228362	0.008092	0.675229E-04	

Constantes e Parâmetros de Referência (Octano)

b1	b2	b3	b4	c1	c2	c3	c4
0.2026579	0.3315110	0.0276550	0.2034880	0.0313385	0.0503618	0.0169010	0.0415770
d1	d2	Beta	Gama	B	C	D	
0.487360E-04	0.740336E-05	1.226000	0.037540	-0.210565	-0.000849	0.549055E-04	

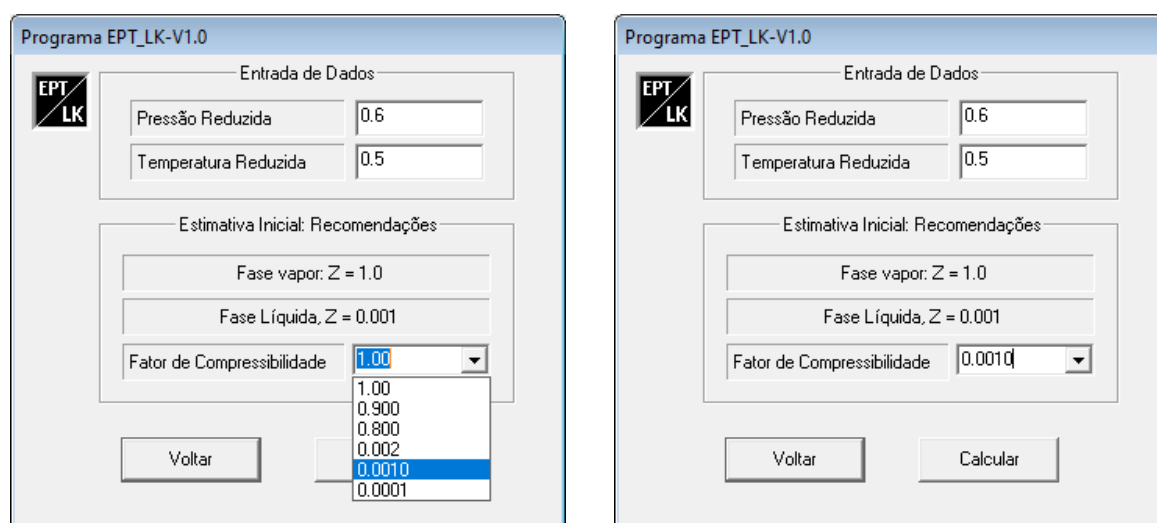
OK

Figura 4.2.5c – Dados gerados pelo aplicativo - Legenda Funções de Lee-Kesler



Caso o usuário queira determinar as propriedades da fase líquida para $P_r = 0,6$ e $T_r = 0,5$, deve especificar esses valores de pressão e temperatura reduzidas nas respectivas caixas de edição e escolher a estimativa inicial como sendo $Z = 0,001$ como mostrado na Figura 4.2.6.

Figura 4.2.6 - Módulo Funções de Lee-Kesler - Diferentes P_r e T_r



Ao clicar no botão Calcular, o aplicativo realiza o cálculo e apresenta uma caixa de mensagem informando do término do processamento, e clicando no botão de comando OK, o

aplicativo apresenta automaticamente os dados gerados para as Funções de Lee-Kesler para a fase líquida, as Constantes e Parâmetros BWR e a Legenda das Funções de Lee-Kesler, mostrados na Figura 4.2.6a.

Figura 4.2.6a – Dados gerados pelo aplicativo – Funções de Lee-Kesler para fase líquida

Aplicativo EPT-LK-V1.0 - 2020

Funções de Lee-Kesler | Constantes e Parâmetros BWR | Legenda Funções de Lee-Kesler

Especificação

Pr	Tr
0.6000	0.5000

Fluido Simples: Estérico

Z	Vr	ZR	GR/(RTc)	log(f/P)	HR/(RTc)	SR/R	AR/(RTc)	UR/(RTc)
0.123620	0.1030	-0.876380	-2.382759	-2.069638	-5.427045	-6.088572	-1.944569	-4.988855

Fluido de Referência: Octano

Z	Vr	ZR	GR/(RTc)	log(f/P)	HR/(RTc)	SR/R	AR/(RTc)	UR/(RTc)
0.102190	0.0852	-0.897810	-3.692896	-3.207608	-8.959005	-10.532219	-3.243991	-8.510100

Correção Geométrica

Z	Vr	ZR	GR/(RTc)	log(f/P)	HR/(RTc)	SR/R	AR/(RTc)	UR/(RTc)
-0.053871	-0.0449	-0.053871	-3.293456	-2.860659	-8.878734	-11.170556	-3.266520	-8.851798

OK

Os dados gerados para Constantes da Equação de BWR e Legenda de Lee-Kesler são idênticos aos apresentados nas Figuras 4.2.5b e 4.2.5c, respectivamente.

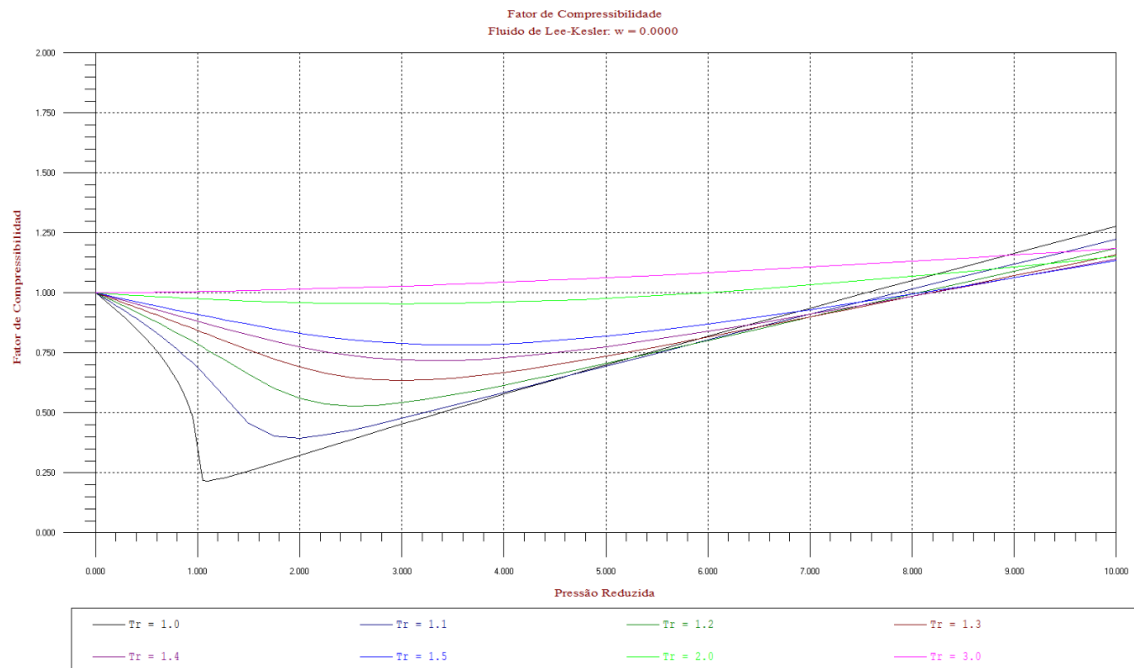
4.2.4 Princípio dos Estados Correspondentes – Curva

No botão de Princípio dos Estados Correspondentes – Curva da Figura 4.1.2, o aplicativo apresenta o formulário para o usuário configurar o módulo (Figura 4.2.7). A caixa de diálogo padrão mostra o valor do fator acêntrico do fluido simples e uma caixa de seleção denominada de Fluido Quântico. Essa caixa é marcada pelo usuário para trocar os valores positivos para negativos do fator acêntrico. Por exemplo, o fator acêntrico do hidrogênio é aproximadamente -0,22; logo, o usuário digita 0,22 e marcar a caixa fluido quântico, dessa maneira, o valor utilizado para os cálculos será -0,22.

Figura 4.2.7 - Módulo dos Princípio dos Estados Correspondentes para fluidos simples

Caso o usuário queira determinar a curva da natureza e intensidade das forças intermoleculares de um fluido simples (esférico) basta clicar no botão Calcular, assim o aplicativo realiza o cálculo e apresenta uma caixa de mensagem informando do término do processamento, e clicando no botão de comando OK, o aplicativo apresenta automaticamente a curva do fator de compressibilidade em função da pressão para várias isotermas (Figura 4.2.7a).

Figura 4.2.7a – Fator de compressibilidade do fluido simples versus a pressão reduzida



Caso o usuário queira determinar a curva da natureza e intensidade das forças intermoleculares de um fluido quântico cujo fator acêntrico seja igual a -0,2. O usuário especifica 0,2 e marca a caixa de seleção (Figura 4.2.8).

Figura 4.2.8 - Módulo dos Princípio dos Estados Correspondentes para fluidos quânticos

Programa EPT_LK-V1.0

EPT LK

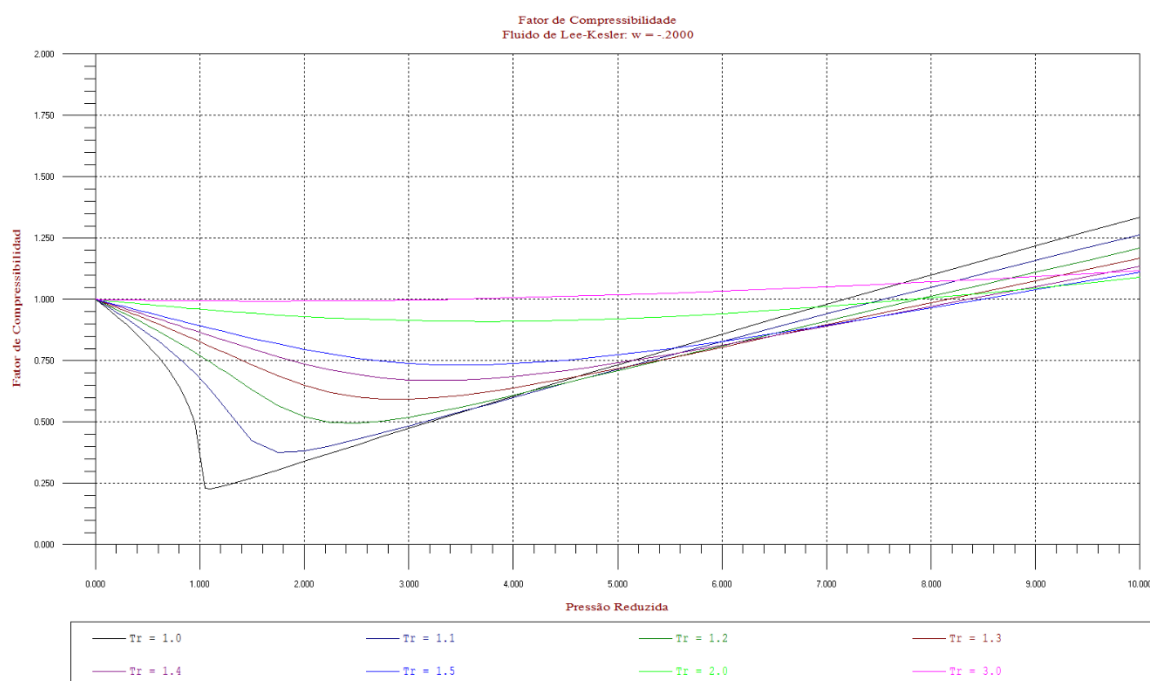
Observação
A caixa de edição aceita especificação de valores positivos.
Logo, para fator acêntrico negativo, especifique como positivo
e marque a caixa de seleção Fluido Quântico

Especifique o Fator Acêntrico
0.2
☒ Fluido Quântico

Voltar Calcular

E clicando no botão Calcular, o aplicativo apresenta automaticamente a curva do fator de compressibilidade em função da pressão para várias isotermas (Figura 4.2.8a).

Figura 4.2.8a – Fator de compressibilidade do fluido quântico versus a pressão reduzida



4.2.5 Propriedades Volumétricas e Residuais de Espécie Pura: Especificando T_r e P_r

No botão de Propriedades Volumétricas e Residuais de Espécie Pura: Especificando T_r e P_r da Figura 4.1.2, o aplicativo apresenta o formulário para o usuário configurar o módulo (Figura 4.2.9). A caixa de diálogo inicial mostra a espécie química Propano (PF2) e os valores padrão de temperatura reduzida ($T_r = 1,2$), pressão reduzida ($P_r = 0,8$) e fator acêntrico de Lee-Kesler.

Figura 4.2.9 - Módulo das Propriedades Volumétricas e Residuais de Espécie Pura: Especificando Tr e Pr

Programa EPT_LK-V1.0

EPT LK

Clique no botão para escolher a espécie química

Espécie Química:

Propriedades Físicas

Fórmula	M (g/mol)	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	w
C3H8	44.0970	231.0200	369.8300	42.4800	0.1520

Estimativa Inicial e Recomendação

Fase vapor: Z = 1.00

Fase Líquida: Z = 0.001

Z: ▼

Qual o fator acêntrico?

☐ Banco de Dados

☒ Lee-Kesler

Especificação do Sistema

Pr:

Tr:

Caso o usuário queira calcular as propriedades volumétricas e residuais do metano com propriedade físicas (PF3) reportadas por Smith, van Ness, Abbott (2007) na temperatura reduzida de 1,4 e pressão reduzida de 3,0, deve seguir passos:

1. Clicar no botão Espécie Química, onde o aplicativo apresenta a janela inicial para a escolha da família. O padrão do formulário é Alcanos, nesse caso, deve procurar o metano (PF3), digitando a letra M (primeira letra do nome) na caixa de seleção até encontrar a espécie química correspondente (Figura 4.2.9a).
2. Clicar no botão Selecionar, com isso o aplicativo retorna para o formulário de Configuração para as especificações adicionais, ou seja, escolher o fator acêntrico e especificar Tr e Pr nas caixas de edição correspondentes (Figura 4.2.9b).
3. Clicar no botão Calcular, onde o aplicativo realiza o cálculo e fornece a informação de término do processamento, e clicando no botão de comando OK, o aplicativo apresenta automaticamente os dados gerados para Propriedades Volumétricas e Residuais (Figura 4.2.9c), Funções de Lee-Kesler, Constantes da Equação BWR e Legenda de Propriedades Volumétricas e Residuais (Figura 4.2.9d).

Figura 4.2.9a – Espécies químicas (Família e Substâncias) antes e após a especificação.

Programa EPT_LK-V1.0

Seleção a Família

- ☒ Alcanos
- ☐ Alcenos
- ☐ Alcoois
- ☐ Éteres
- ☐ Aromáticos
- ☐ Halogenados Orgânicos
- ☐ Nitrogenados Orgânicos
- ☐ Cíclicos
- ☐ Aldeídos
- ☐ Cetonas
- ☐ Ácidos
- ☐ Ésteres
- ☐ Inorgânicos

Seleção a Substância

Propano (PF2)

Selecionar Legenda

Programa EPT_LK-V1.0

Seleção a Família

- ☒ Alcanos
- ☐ Alcenos
- ☐ Alcoois
- ☐ Éteres
- ☐ Aromáticos
- ☐ Halogenados Orgânicos
- ☐ Nitrogenados Orgânicos
- ☐ Cíclicos
- ☐ Aldeídos
- ☐ Cetonas
- ☐ Ácidos
- ☐ Ésteres
- ☐ Inorgânicos

Seleção a Substância

Metano (PF3)

Selecionar Legenda

Figura 4.2.9b - Módulo dos Propriedades Volumétricas e Residuais de Espécie Pura: Especificando Tr e Pr

Programa EPT_LK-V1.0

Clique no botão para escolher a espécie química

Espécie Química: Metano (PF3)

Propriedades Físicas

Fórmula	M (g/mol)	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	w
CH4	16.0430	111.4000	190.6000	45.9900	0.0120

Estimativa Inicial e Recomendação

Fase vapor: Z = 1.00

Fase Líquida, Z = 0.001

Z: 1.00

Qual o fator acêntrico?

☐ Banco de Dados

☒ Lee-Kesler

Especificação do Sistema

Pr: 3

Tr: 1.4

Voltar Calcular

Figura 4.2.9c – Dados gerados pelo aplicativo – Propriedades Volumétricas e Residuais

Aplicativo EPT-LK-V1.0 - 2020

Propriedades Volumétricas e Residuais | Funções de Lee-Kesler | Constantes e Parâmetros BWR | Legenda Propriedades Volumétricas e Residuais

EPT LK

Especificação

Pr	Tr
3.000000	1.400000

Propriedades Físicas

PM (g/mol)	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm ³ /mol)	w
16.0430	111.4000	190.6000	45.9900	98.6000	0.0120

Propriedades Volumétricas

Z	V (cm ³ /mol)	Rho (mol/cm ³)	V (cm ³ /g)	Rho (g/cm ³)	V* (cm ³ /g)
0.720802	115.909444	0.00862742	7.224923	0.138410	344.580254

Propriedades Residuais Molares

GR (J/mol)	f/P	HR (J/mol)	SR (J/mol.K)	AR (J/mol)	UR (J/mol)
-744.818665	0.714828	-2942.893220	-8.237425	-125.385612	-2323.460168

Propriedades Residuais Mássicas

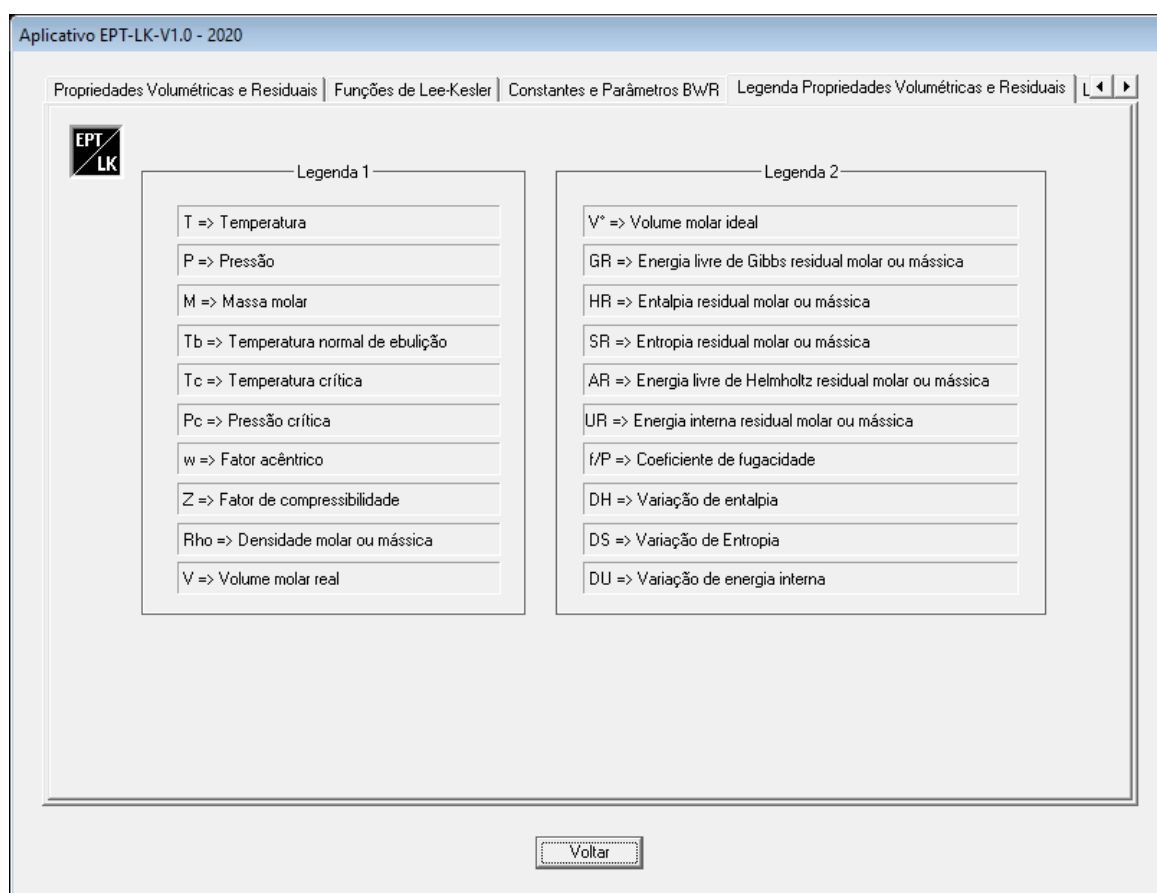
GR (J/g)	Fugacidade (bar)	HR (J/g)	SR (J/g.K)	AR (J/g)	UR (J/g)
-46.426396	0.714828	-183.437837	-0.513459	-7.815596	-144.827038

Voltar

Os dados gerados para Funções de Lee-Kesler, Constantes e Parâmetros BWR são idênticos aos apresentados no módulo de Funções de Lee-Kesler.

O dado gerado para Legenda Propriedades Volumétricas e Residuais, é apresentado na Figura 4.2.9c

Figura 4.2.9c - Legenda Propriedades Volumétricas e Residuais



4.2.6 Propriedades Volumétricas e Residuais de Espécie Pura: Especificando T e P

No botão Propriedades Volumétricas e Residuais de Espécie Pura: Especificando T e P da Figura 4.1.2, o aplicativo apresenta o formulário para o usuário configurar o módulo (Figura 4.2.10). Deve ser observado que as diferenças do tópico anterior são as especificações: a) da temperatura T (K) em vez da temperatura reduzida e b) da pressão P (bar) em vez da pressão reduzida.

Figura 4.2.10 - Módulo dos Propriedades Volumétricas e Residuais de Espécie Pura: Especificando T e P

Programa EPT_LK-V1.0

Clique no botão para escolher a espécie química

Espécie Química: Propano (PF2)

Propriedades Físicas

Fórmula	M (g/mol)	T _c (K)	P _c (bar)	w
C ₃ H ₈	44.0970	369.8300	42.4800	0.1520

Estimativa Inicial e Recomendação

Fase vapor: Z = 1.00

Fase Líquida, Z = 0.001

Z: 1.00

Qual o fator acêntrico?

☒ Banco de Dados

☐ Lee-Kesler

Especificação do Sistema

P (bar): 1.0000

T (K): 300.0000

Voltar

Calcular

Caso o usuário queira calcular as propriedades volumétricas e residuais do propano líquido a 300 K e 9,9742 bar na temperatura de 250 K e 20 bar, usando as propriedades físicas (PF1) reportadas por Reid, Prausnitz e Poling(1987) e o fator acêntrico experimental, deve seguir os passos:

1. Clicar no botão Espécie Química, e o aplicativo apresenta a janela inicial para a escolha da família. O padrão do formulário é Alcanos, nesse caso, deve procurar o Propano (PF1), digitando a letra P (primeira letra do nome) na caixa de seleção até encontrar a espécie química correspondente (Figura 4.2.10a).
2. Clicar no botão Selecionar, assim o aplicativo retorna para a caixa de diálogo de Configuração (Figura 4.2.10b) para as especificações adicionais, como:
 - Escolher o fator acêntrico, marcando o botão Banco de Dados;
 - Escolher a estimativa inicial do fator de compressibilidade para a fase líquida, ou seja, Z = 0,001
 - Especificar a pressão e a temperatura nas correspondentes caixas de edição.
- Clicar no botão Calcular, o aplicativo realiza o cálculo e fornece a informação de término do processamento, e clicando no botão de comando OK, o aplicativo apresenta automaticamente os dados gerados para Propriedades Volumétricas e Residuais (Figura 4.2.9c), Funções de Lee-Kesler, Constantes da Equação BWR e Legenda de Propriedades Volumétricas e Residuais.

Figura 4.2.10a – Espécies químicas (Família e Substâncias) antes e após a especificação.

Programa EPT_LK-V1.0

Seleção a Família

- ☒ Alcanos
- ☐ Alcenos
- ☐ Alcoois
- ☐ Éteres
- ☐ Aromáticos
- ☐ Halogenados Orgânicos
- ☐ Nitrogenados Orgânicos
- ☐ Cíclicos
- ☐ Aldeídos
- ☐ Cetonas
- ☐ Ácidos
- ☐ Ésteres
- ☐ Inorgânicos

Seleção a Substância

Propano (PF2)

Selecionar Legenda

Programa EPT_LK-V1.0

Seleção a Família

- ☒ Alcanos
- ☐ Alcenos
- ☐ Alcoois
- ☐ Éteres
- ☐ Aromáticos
- ☐ Halogenados Orgânicos
- ☐ Nitrogenados Orgânicos
- ☐ Cíclicos
- ☐ Aldeídos
- ☐ Cetonas
- ☐ Ácidos
- ☐ Ésteres
- ☐ Inorgânicos

Seleção a Substância

Propano (PF3)

Selecionar Legenda

Figura 4.2.10b - Módulo dos Propriedades Volumétricas e Residuais de Espécie Pura: Especificando T e P

Programa EPT_LK-V1.0

Clique no botão para escolher a espécie química

Espécie Química: Propano (PF1)

Propriedades Físicas

Fórmula	M (g/mol)	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	w
C3H8	44.0940	231.1000	369.8000	42.5000	0.1530

Estimativa Inicial e Recomendação

Fase vapor: Z = 1.00

Fase Líquida, Z = 0.001

Z: 0.0010

Qual o fator acêntrico?

☐ Banco de Dados

☒ Lee-Kesler

Especificação do Sistema

P (bar): 9.9742

T (K): 300.0000

Voltar Calcular

Figura 4.2.10c -Dados gerados pelo aplicativo – Propriedades Volumétricas e Residuais

Aplicativo EPT-LK-V1.0 - 2020

Propriedades Volumétricas e Residuais | Funções de Lee-Kesler | Constantes e Parâmetros BWR | Legenda Propriedades Volumétricas e Residuais | L >

EPT LK

Especificação

P (bar)	T (K)
9.974200	300.000000

Propriedades Físicas

PM (g/mol)	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm ³ /mol)	w
44.0940	231.1000	369.8000	42.5000	203.0000	0.1530

Propriedades Volumétricas

Z	V (cm ³ /mol)	Rho (mol/cm ³)	V (cm ³ /g)	Rho (g/cm ³)	V* (cm ³ /g)
0.036488	91.248333	0.01095910	2.069405	0.483231	723.450592

Propriedades Residuais Molares

GR (J/mol)	f/P	HR (J/mol)	SR (J/mol.K)	AR (J/mol)	UR (J/mol)
-437.936928	0.838976	-16107.068183	-52.230438	1965.371364	-13703.759890

Propriedades Residuais Mássicas

GR (J/g)	Fugacidade (bar)	HR (J/g)	SR (J/g.K)	AR (J/g)	UR (J/g)
-9.931894	8.368110	-365.289341	-1.184525	44.572308	-310.785138

Voltar

Os dados gerados para Funções de Lee-Kesler, Constantes e Parâmetros BWR Legenda Propriedades Volumétricas e Residuais são idênticos aos apresentados no módulo de Propriedades Volumétricas e Residuais de Espécie Pura: Especificando Tr e Pr.

4.2.7 Propriedades Volumétricas e Residuais de Misturas

No botão Propriedades Volumétricas e Residuais de Misturas da Figura 4.1.2, o aplicativo apresenta o formulário para o usuário configurar o módulo (Figura 4.2.11) para especificar a mistura desejada.

Figura 4.2.11 - Módulo das Propriedades Volumétricas e Residuais de Misturas.

Programa EPT_LK-V1.0

EPT LK

Número de Componentes

Seleção dos Componentes

Adicionar Componente	Nome da Substância	Fração Molar
Componente 1	Propano (PF1)	0.50000
Componente 2	Butano (PF1)	0.50000
Componente 3		
Componente 4		
Componente 5		
Componente 6		
Componente 7		
Componente 8		
Componente 9		
Componente 10		

Estimativa Inicial e Recomendação

Fase vapor: $Z = 1.00$

Fase Líquida: $Z = 0.001$

Z

Qual o fator acêntrico?

☒ Banco de Dados

☐ Lee-Kesler

Especificação do Sistema

P (bar)

T (K)

Voltar Propriedades Físicas Calcular

Caso o usuário queira calcular as propriedades volumétricas e residuais da mistura 85% molar de metano e 15% molar de etano na temperatura de 288,15 K e pressão de 60 bar (6 MPa) com propriedades físicas reportadas por Assael, Trusler, Tsolakis (1998) e usando o fator acêntrico de Lee-Kesler, deve fazer os seguintes passos:

1. Clicar no botão Componente 1, onde o formulário de escolha é apresentado ao usuário para a escolha da Espécie Química 1. O usuário seleciona Alcano e procura pela espécie Metano (PF4). Após a procura da espécie, o usuário clica no botão Selecionar (Figura 4.2.11a).
2. Clicar no botão Componente 2, o procedimento de escolha da Espécie Química 2 é feito de forma análoga (4.2.11a).
3. Em seguida, o usuário procede com a escolha da opção de cálculo do fator acêntrico e com as especificações das frações molares, pressão e temperatura do sistema (Figura 4.2.11b);

4. Os botões Propriedades Físicas e Calcular tornam-se ativos. Clicando no botão Propriedades Físicas, o usuário verifica as propriedades físicas reportadas por Assael, Trusler, Tsolakis (1998) (Figura 4.2.11c); e clicando no botão Legenda, o aplicativo apresenta o formulário mostrado na Figura 4.2.11d;
5. Clicando no botão Calcular, o aplicativo verifica se o sistema é binário. Em caso afirmativo, o formulário de escolha da regra de mistura é apresentado na Figura 4.2.11e. Se o usuário escolher a opção Plocker-Knapp-Prausnitz (1978), o aplicativo apresenta o formulário para a especificação do parâmetro binário, $k_{12} = k_{21}$ (Figura 4.2.11f)
6. Clicando no botão Avançar, o aplicativo realiza os cálculos e apresenta a informação de término do processamento, e clicando no botão de comando OK, o aplicativo apresenta automaticamente os dados gerados para Propriedades Calculadas, Funções de Lee-Kesler, Propriedades das Substâncias, Constantes e Parâmetros de Lee-Kesler, Temperaturas Críticas, Volumes Críticos mostrados nas Figuras 4.2.11g, 4.2.11h, 4.2.11i, 4.2.11j, 4.2.11k e 4.2.11l, respectivamente.

Figura 4.2.11a –Espécies químicas (Família e Substância): especificação dos Componentes 1 e 2.

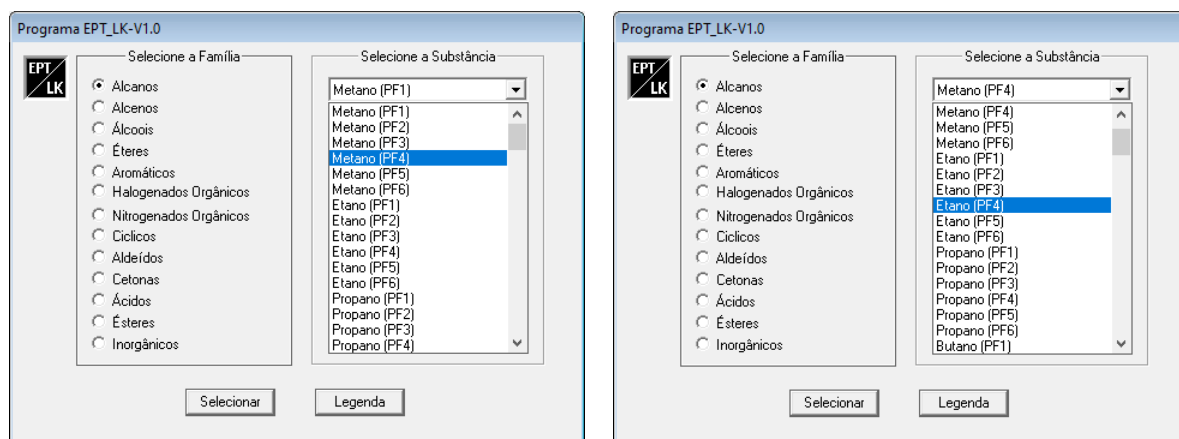


Figura 4.2.11b - Especificações do fator acêntrico e das frações molares, pressão e temperatura do sistema.

Programa EPT_LK-V1.0

 Número de Componentes

Seleção dos Componentes

Adicionar Componente	Nome da Substância	Fração Molar
Componente 1	Metano (PF4)	0.85
Componente 2	Etano (PF4)	0.15
Componente 3		
Componente 4		
Componente 5		
Componente 6		
Componente 7		
Componente 8		
Componente 9		
Componente 10		

Estimativa Inicial e Recomendação

Fase vapor: $Z = 1.00$

Fase Líquida, $Z = 0.001$

Z

Qual o fator acêntrico?

☐ Banco de Dados

☒ Lee-Kesler

Especificação do Sistema

P (bar)

T (K)

Figura 4.2.11c - Propriedades Físicas

Programa EPT_LK-V1.0

 Propriedades Físicas

Nome	M (g/mol)	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm³/mol)	Zc	w
Metano (PF4)	16.044	111.6000	190.5500	45.9900	99.2000	0.0294	0.0110
Etano (PF4)	30.069	184.6000	305.3300	48.7100	148.3000	0.0285	0.0990

Figura 4.2.11d - Legenda das Propriedades Físicas

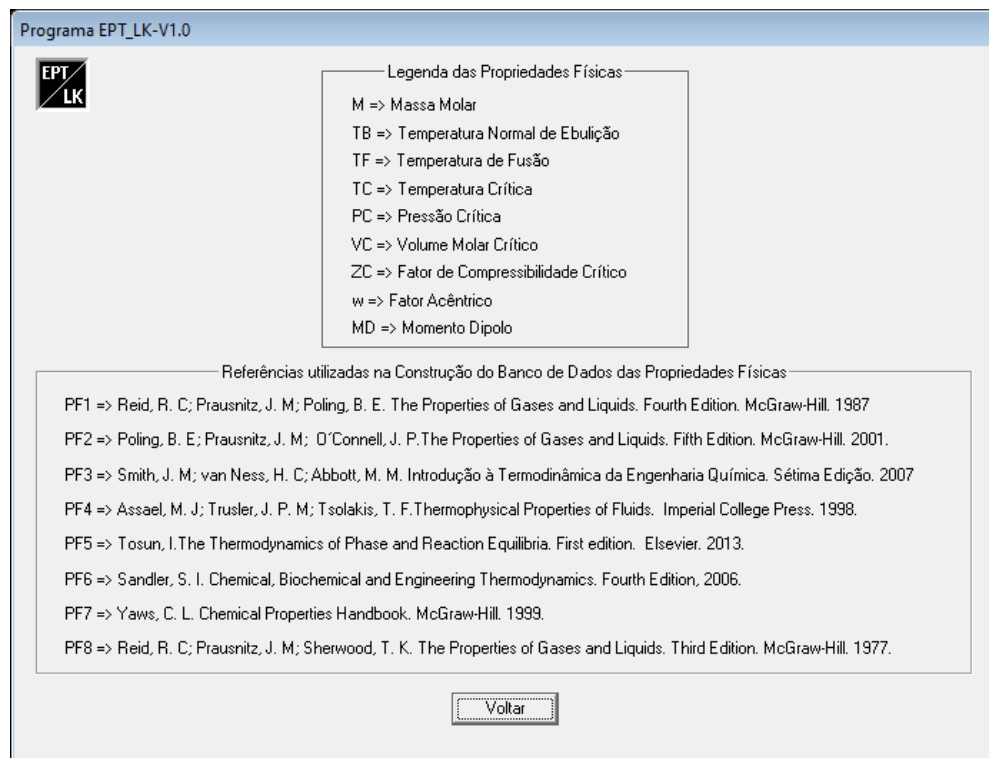


Figura 4.2.11e – Especificação para Regra de Mistura

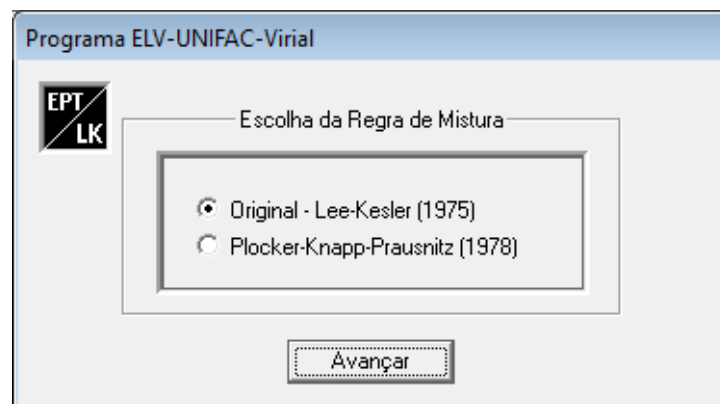


Figura 4.2.11f - Opção de Plocker-Knapp-Prausnitz

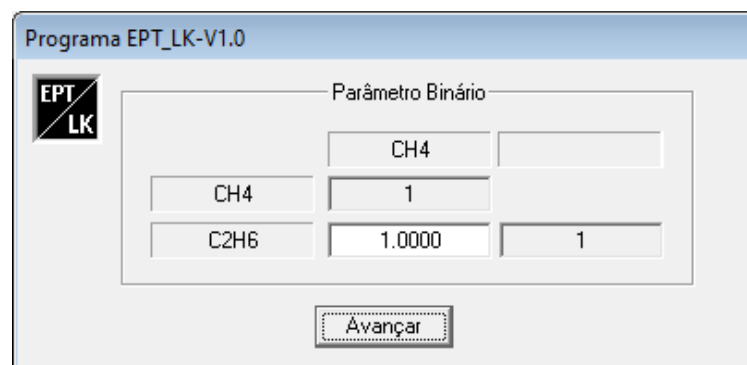


Figura 4.2.11g – Dados gerados pelo aplicativo – Propriedades Calculadas

Resultados Obtidos - Programa EPT_LK-V1.0

Propriedades Calculadas | Funções de Lee-Kesler | Propriedades das Substâncias | Constantes e Parâmetros de Lee-Kesler | Temperaturas Críticas | Volume

EPT LK

Especificação

P (bar)	T (K)
60.000000	288.150000

Propriedades Físicas

PM (g/mol)	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm³/mol)	w
18.147410	209.018174	47.224615	106.146711	0.288443	0.024200

Propriedades Volumétricas

Z	V (cm³/mol)	Rho (mol/cm³)	V (cm³/g)	Rho (g/cm³)	V* (cm³/g)
0.844636	337.266663	0.002965	18.584837	0.053807	723.849917

Propriedades Residuais Molares

GR (J/mol)	f/P	HR (J/mol)	SR (J/mol.K)	AR (J/mol)	UR (J/mol)
-370.220064	0.856819	-1381.001029	-3.507829	2.001090	-1008.779875

Propriedades Residuais Mássicas

GR (J/g)	Fugacidade (bar)	HR (J/g)	SR (J/g.K)	AR (J/g)	UR (J/g)
-8.395584	51.409111	-31.317347	-0.079548	0.045379	-22.876383

Voltar

Figura 4.2.11h – Dados gerados pelo aplicativo - Funções de Lee-Kesler

Resultados Obtidos - Programa EPT_LK-V1.0

Propriedades Calculadas | Funções de Lee-Kesler | Propriedades das Substâncias | Constantes e Parâmetros de Lee-Kesler | Temperaturas Críticas | Volume

EPT LK

Especificação

Pr	Tr
1.2705	1.3786

Fluido Simples: Estérico

Z	Vr	ZR	GR/(RTc)	log(f/P)	HR/(RTc)	SR/R	AR/(RTc)	UR/(RTc)
0.841880	0.9135	-0.158120	-0.216380	-0.068166	-0.791407	-0.417113	0.001602	-0.573425

Fluido de Referência: Octano

Z	Vr	ZR	GR/(RTc)	log(f/P)	HR/(RTc)	SR/R	AR/(RTc)	UR/(RTc)
0.887171	0.9626	-0.112829	-0.161354	-0.050831	-0.844815	-0.495769	-0.005809	-0.689271

Correção Geométrica

Z	Vr	ZR	GR/(RTc)	log(f/P)	HR/(RTc)	SR/R	AR/(RTc)	UR/(RTc)
0.113853	0.1235	0.113853	0.138326	0.043577	-0.134260	-0.197728	-0.018631	-0.291217

Voltar

Figura 4.2.11i – Dados gerados pelo aplicativo - Propriedades das Substâncias

Resultados Obtidos - Programa EPT_LK-V1.0

Propriedades Calculadas | Funções de Lee-Kesler | **Propriedades das Substâncias** | Constantes e Parâmetros de Lee-Kesler | Temperaturas Críticas | Volume

EPT LK

Nome	M (g/mol)	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm³/mol)	Zc	w
Metano (PF4)	16.043600	111.600000	190.550000	45.990000	99.200000	0.029400	0.011000
Etano (PF4)	30.069000	184.600000	305.330000	48.710000	148.300000	0.028500	0.099000

Voltar

Figura 4.2.11j – Dados gerados pelo aplicativo - Constantes e Parâmetros de Lee-Kesler

Resultados Obtidos - Programa EPT_LK-V1.0

Propriedades Calculadas | Funções de Lee-Kesler | Propriedades das Substâncias | **Constantes e Parâmetros de Lee-Kesler** | Temperaturas Críticas | Volume

EPT LK

Constantes e Parâmetros do Fluido Simples

b1	b2	b3	b4	c1	c2	c3	c4
0.1181193	0.2657280	0.1547900	0.0303230	0.0236744	0.0186984	0.0000000	0.0427240
d1	d2	Beta	Gama	B	C	D	
0.155488E-04	0.623689E-04	0.653920	0.060167	-0.167655	0.010111	0.607899E-04	

Constantes e Parâmetros de Referência (Octano)

b1	b2	b3	b4	c1	c2	c3	c4
0.2026579	0.3315110	0.0276550	0.2034880	0.0313385	0.0503618	0.0169010	0.0415770
d1	d2	Beta	Gama	B	C	D	
0.487360E-04	0.740336E-05	1.226000	0.037540	-0.130032	0.001258	0.541062E-04	

Voltar

Figura 4.2.11k – Dados gerados pelo aplicativo Temperaturas Críticas

[illegible]

Figura 4.2.11l – Dados gerados pelo aplicativo - Volumes Críticos

Resultados Obtidos - Programa EPT_LK-V1.0

Funções de Lee-Kesler | Propriedades das Substâncias | Constantes e Parâmetros de Lee-Kesler | Temperaturas Críticas | Volumes Críticos



Volumes molares críticos em cm³/mol

	CH ₄	C ₂ H ₆								
CH ₄	99.2000	122.1097								
C ₂ H ₆	122.1097	148.3000								

Voltar

4.4.8 Propriedades Termodinâmicas de Espécie Pura

No botão Propriedades Termodinâmicas de Espécie Pura da Figura 4.1.2, o aplicativo apresenta o formulário para o usuário configurar o módulo (Figura 4.2.12) com os valores iniciais. O usuário pode alterar a espécie química, o estado de referência, a estimativa inicial do fator de compressibilidade, o fator acêntrico, o estado termodinâmico e as unidades do estado termodinâmico.

Figura 4.2.12 - Módulo das Propriedades Termodinâmicas de Espécie Pura.

Aplicativo EPT-LK-V1.0 - 2020

EPT LK

Clique no botão para escolher a espécie química

Espécie Química: Propano (PF2)

Propriedades Físicas

Fórmula	M (g/mol)	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	w
C3H8	44.0970	231.0200	369.8300	42.4800	0.1520

Estimativa Inicial e Recomendação

Fase vapor: Z = 1.00

Fase Líquida: Z = 0.001

Z: 1.00

Qual o Estado de Referência?

☒ Estado 1: P = 1 bar e T = 273,15 K

☐ Estado 2: P = 1,01325 bar e T = 273,15 K

☐ Estado 3: P = 1 bar e T = 298,15 K

☐ Estado 4: P = 1 bar e T do sistema

☐ Estado 5: P = 0,001 bar e T do sistema

Qual o fator acêntrico?

☒ Banco de Dados

☐ Lee-Kesler

Escolha as Unidades

Pressão: bar

Temperatura: kelvin

Especificação do Sistema

P (bar): 1.0000

T (K): 300.0000

Voltar Calcular

Caso o usuário queira calcular as propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas do metano (PF4), a 300 K e 30 bar (3 MPa), usando o fator acêntrico de Lee-Kesler e o estado de referência de 1,01325 bar e 273,15 K, deve fazer os seguintes passos:

1. Clicar no botão Espécie Química, onde o aplicativo apresenta a janela inicial para a escolha da família. O padrão do formulário é Alcanos, nesse caso, deve procurar o Metano (PF4), digitando a letra M (primeira letra do nome) na caixa de combinação

até encontrar a espécie química correspondente, e clicar no botão Selecionar (Figura 4.2.12a);

- Em seguida, o usuário procede com as alterações necessárias para as estimativas das propriedades volumétricas: a) fator acêntrico $\rightarrow$ Lee-Kesler; b) estado de referência no segundo botão de opção denominado de estado 2; c) digita os valores de 30 e 300 nas caixas de textos correspondentes (Figura 4.2.12b).
- Clicar no botão de comando Calcular, o aplicativo realiza os cálculos e apresenta a informação de término do processamento, e clicando no botão de comando OK, o aplicativo apresenta automaticamente os dados gerados para Propriedades Calculadas (Figura 4.2.12c), Funções de Lee-Kesler (Figura 4.2.12d), Outras Funções de Lee-Kesler (Figura 4.2.12e), Fator Acêntrico de Lee-Kesler (Figura 4.2.12f), Constantes da Capacidade Calorífica Ideal (Figura 4.2.12g) e Legenda Propriedades Termodinâmicas (Figura 4.2.12h),

Figura 4.2.12a –Espécies químicas (Família e Substâncias) antes e após a especificação

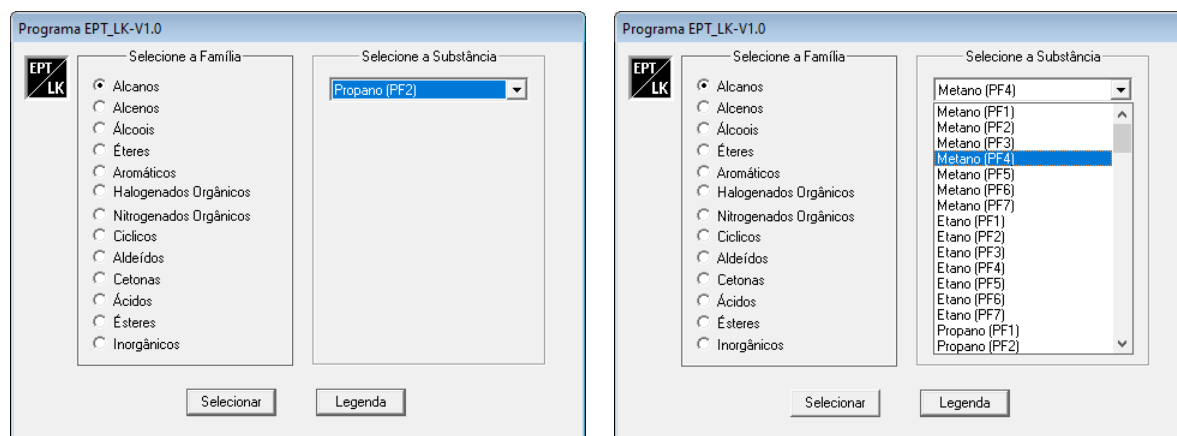


Figura 4.2.12b - Propriedades Termodinâmicas de Espécie Pura

Aplicativo EPT-LK-V1.0 - 2020

Clique no botão para escolher a espécie química

Espécie Química:

Propriedades Físicas

Fórmula	M (g/mol)	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	w
CH4	16.0436	111.6000	190.5500	45.9900	0.0110

Estimativa Inicial e Recomendação

Fase vapor: Z = 1.00

Fase Líquida: Z = 0.001

Z:

Qual o Estado de Referência?

☐ Estado 1: P = 1 bar e T = 273,15 K
☒ Estado 2: P = 1,01325 bar e T = 273,15 K
☐ Estado 3: P = 1 bar e T = 298,15 K
☐ Estado 4: P = 1 bar e T do sistema
☐ Estado 5: P = 0,001 bar e T do sistema

Qual o fator acêntrico?

☐ Banco de Dados
☒ Lee-Kesler

Escolha as Unidades

Pressão:

Temperatura:

Especificação do Sistema

P (bar):

T (K):

Figura 4.2.12c – Dados gerados pelo aplicativo - Propriedades calculadas

Aplicativo EPT-LK-V1.0 - 2020

Propriedades Volumétricas e Residuais | Propriedades Termodinâmicas | Funções de Lee-Kesler | Fator Acêntrico de Lee-Kesler | Constantes da Equação

Especificação

P (bar)	T (K)
30.000000	300.000000

Propriedades Físicas

PM (g/mol)	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm ³ /mol)	w
16.0436	111.6000	190.5500	45.9900	99.2000	0.0068

Propriedades Volumétricas

Z	V (cm ³ /mol)	Rho (mol/cm ³)	V (cm ³ /g)	Rho (g/cm ³)	V* (cm ³ /g)
0.951311	790.968692	0.00126427	49.301197	0.020283	344.489860

Propriedades Residuais Molares

GR (J/mol)	I/P	HR (J/mol)	SR (J/mol.K)	AR (J/mol)	UR (J/mol)
-122.871037	0.951933	-464.798069	-1.139757	-1.425719	-343.352752

Propriedades Residuais Mássicas

GR (J/g)	Fugacidade (bar)	HR (J/g)	SR (J/g.K)	AR (J/g)	UR (J/g)
-7.658570	28.557998	-28.970934	-0.071041	-0.088865	-21.401229

Figura 4.2.12d – Dados gerados pelo aplicativo - Funções de Lee-Kesler

Aplicativo EPT-LK-V1.0 - 2020

Propriedades Volumétricas e Residuais | Propriedades Termodinâmicas | Funções de Lee-Kesler | Fator Acêntrico de Lee-Kesler | Constantes da Equação de Estado

EPT LK

EPT_LK-V1.0 - 2020

Data: 22/10/2020 Horário: 12:19:37

Espécie Química: Metano (PF4)

Estado de Referência

Pref (bar) Tref (K)

1.013250 273.1500

Propriedades Residuais do Fluido

H (J/mol)	S (J/mol.K)	U (J/mol)	H* (J/mol)	S* (J/mol.K)	U* (J/mol)
472.425656	-26.037509	370.629334	937.223726	-24.897752	713.982086

H (J/g)	S (J/g.K)	U (J/g)	H* (J/g)	S* (J/g.K)	U* (J/g)
29.446362	-1.622922	23.101382	58.417296	-1.551881	44.502611

Voltar

Figura 4.2.12e – Dados gerados pelo aplicativo – Outras Funções de Lee-Kesler

Aplicativo EPT-LK-V1.0 - 2020

Propriedades Volumétricas e Residuais | Propriedades Termodinâmicas | Funções de Lee-Kesler | Fator Acêntrico de Lee-Kesler | Constantes da Equação de Estado

EPT LK

Especificação

Pr Tr

0.6523 1.5744

Fluido Simples: Estérico

Z	Vr	ZR	GR/(RTc)	log(I/P)	HR/(RTc)	SR/R	AR/(RTc)	UR/(RTc)
0.950939	2.2951	-0.049061	-0.078125	-0.021551	-0.293240	-0.136634	-0.000884	-0.216000

Fluido de Referência: Octano

Z	Vr	ZR	GR/(RTc)	log(I/P)	HR/(RTc)	SR/R	AR/(RTc)	UR/(RTc)
0.972704	2.3477	-0.027296	-0.044765	-0.012349	-0.301173	-0.162862	-0.001791	-0.258199

Correção Geométrica

Z	Vr	ZR	GR/(RTc)	log(I/P)	HR/(RTc)	SR/R	AR/(RTc)	UR/(RTc)
0.054713	0.1321	0.054713	0.083860	0.023133	-0.019942	-0.065931	-0.002280	-0.106082

Voltar

Figura 4.2.12f – Dados gerados pelo aplicativo – Fator Acêntrico de Lee-Kesler

Aplicativo EPT-LK-V1.0 - 2020

Propriedades Volumétricas e Residuais | Propriedades Termodinâmicas | Funções de Lee-Kesler | Fator Acêntrico de Lee-Kesler | Constantes da Equação de Estado

EPT LK

Aplicativo EPT_LK-V1.0

Estimativa do Fator Acêntrico

Espécie Química: Metano (PF4)

Propriedades Físicas

Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	w
111.6000	190.5500	45.9900	0.0110

Resultados - Fator Acêntrico - Lee Kesler

Pbr	Tbr	F0_Tbr	F1_Tbr	w-LK
0.022032	0.585673	-3.785979	-4.308548	0.006796

Voltar

Figura 4.2.12g – Dados gerados pelo aplicativo – Constantes da Capacidade Calorífica Ideal

Aplicativo EPT-LK-V1.0 - 2020

Funções de Lee-Kesler | Fator Acêntrico de Lee-Kesler | Constantes da Equação BWR | Constantes da Capacidade Calorífica Ideal | Legenda Propriedades

EPT LK

EPT_LK-V1.0 - 2020

Horário: 2:55:08

Horário: 2:55:08

Espécie Química: Metano (PF4)

Constantes da Capacidade Calorífica

A	B	C	D	E	Id
19.250000	0.052130	0.119700E-04	-0.113200E-07	0.000000E+00	4

Id	Fonte	Expressão
1	Reid et al. (1987)	$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3$ (J/(mol.K) e T em K)
2	Poling et al. (2001)	$C_p/R = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$ (T em K)
3	Smith et al. (2007)	$C_p/R = A + BT + CT^2 + DT^2$ (T em K)
4	Assael et al (1998)	$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3$ (J/(mol.K) e T em K)
5	Tosun (2013)	$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$ (J/(mol.K) e T em K)
6	Sandler (1999)	$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3$ (J/(mol.K) e T em K)

Voltar

Figura 4.2.12h – Dados gerados pelo aplicativo – Legenda Propriedades Termodinâmicas

Aplicativo EPT-LK-V1.0 - 2020

Constantes da Capacidade Calorífica Ideal | **Legenda Propriedades Termodinâmica** | Legenda Fator Acêntrico - Lee-Kesler

Legenda 1

- T => Temperatura
- P => Pressão
- M => Massa molar
- Tb => Temperatura normal de ebulição
- Tc => Temperatura crítica
- Pc => Pressão crítica
- w => Fator acêntrico
- Z => Fator de compressibilidade
- Rho => Densidade molar ou mássica
- V => Volume molar real

Legenda 2

- V* => Volume molar ideal
- GR => Energia livre de Gibbs residual molar ou mássica
- HR => Entalpia residual molar ou mássica
- SR => Entropia residual molar ou mássica
- AR => Energia livre de Helmholtz residual molar ou mássica
- UR => Energia interna residual molar ou mássica
- f/P => Coeficiente de fugacidade
- DH => Variação de entalpia
- DS => Variação de Entropia
- DU => Variação de energia interna

Voltar

Os dados gerados para Funções de Lee-Kesler, Constantes e Parâmetros BWR Legenda Fator Acêntrico são idênticos aos apresentados no módulo de Propriedades Volumétricas e Residuais de Espécie Pura: Especificando T_r e P_r

4.4.9 Propriedades Termodinâmicas de Misturas

No botão Propriedades Termodinâmicas de Mistura da Figura 4.1.2, o aplicativo apresenta o formulário para o usuário configurar o módulo (Figura 4.2.13) com os valores iniciais. O usuário pode alterar a espécie química, o estado de referência, a estimativa inicial do fator de compressibilidade, o fator acêntrico, o estado termodinâmico e as unidades do estado termodinâmico.

Figura 4.2.13 - Módulo das Propriedades Termodinâmicas de Misturas.

Programa EPT_LK-V1.0

EPT LK

Número de Componentes: 2

Seleção dos Componentes

Adicionar Componente	Nome da Substância	Fração Molar
Componente 1	Propano (PF1)	0.50000
Componente 2	Butano (PF1)	0.50000
Componente 3		
Componente 4		
Componente 5		
Componente 6		
Componente 7		
Componente 8		
Componente 9		
Componente 10		

Qual o Estado de Referência?

☒ Estado 1: $P = 1$ bar e $T = 273,15$ K
☐ Estado 2: $P = 1,01325$ bar e $T = 273,15$ K
☐ Estado 3: $P = 1$ bar e $T = 298,15$ K
☐ Estado 4: $P = 1$ bar e T do sistema
☐ Estado 5: $P = 0,001$ bar e T do sistema

Estimativa Inicial e Recomendação

Fase vapor: $Z = 1.00$

Fase Líquida: $Z = 0.001$

Z : 1.00

Qual o fator acêntrico?

☒ Banco de Dados
☐ Lee-Kesler

Escolha as Unidades

Pressão: bar

Temperatura: kelvin

Especificação do Sistema

P (bar): 1.0000

T (K): 300.0000

Voltar Propriedades Físicas Calcular

Caso o usuário queira calcular as propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas da mistura constituída de 23,4% molar de metano (PF4) e 76,6% de propano (PF4), a 310 K e 17 bar (1,7MPa), usando o fator acêntrico de Lee-Kesler e o estado de referência de 1,01325 bar e 273,15 K e parâmetro de interação binário é igual a 1,113 (PLOCKER, KNAPP, PRAUSNITZ, 1978), deve fazer os seguintes passos:

1. Clicar no botão Componente 1, no qual o aplicativo apresenta a janela inicial para a escolha da família. O padrão do formulário é Alcanos, nesse caso, deve procurar o Metano (PF4), digitando a letra M (primeira letra do nome) na caixa de combinação até encontrar a espécie química correspondente e clicar no botão Selecionar (Figura 4.2.13a).
2. Clicar no botão Componente 2, o procedimento de escolha da Espécie Química 2 é feito de forma análoga (4.2.13a).
3. Em seguida, o usuário procede com a escolha do sistema desejado: a) Qual o fator acêntrico? → Lee-Kesler; b) Qual o Estado de Referência → Estado 2; c) Estimativa inicial: Fase vapor → $Z = 1$; d) Escolha de unidades: Pressão → bar e Temperatura

- Kelvin; d) Especificações das propriedades da regra das fases de Gibbs: Frações molares, temperatura e pressão (Figura 4.2.13b);
- Clicando no botão de comando Calcular, o aplicativo apresenta o formulário para a escolha da regra de mistura. As opções são: a) regra original proposta por Lee e Kesler (1975) e b) regra de Plocker, Knapp, Prausnitz (1978). Essa etapa ocorre apenas pra mistura binária. Para mistura multicomponente, o aplicativo utiliza a regra de mistura original de Lee e Kesler (1975) que não necessita de parâmetros binários. Para esse problema o usuário escolhe a segunda opção (Figura 4.2.13c) e clica no botão Avançar, assim o aplicativo apresenta o formulário de especificação (Figura 4.2.13d);
 - Clicando no botão Avançar, o aplicativo realiza os cálculos e apresenta a informação de término do processamento, e clicando no botão de comando OK, o aplicativo apresenta automaticamente os dados gerados para Propriedades Calculadas, Propriedades Termodinâmicas, Funções de Lee-Kesler, Fator Acêntrico de Lee-Kesler, Propriedades das Substâncias, Constantes e Parâmetros BWR, Temperaturas críticas, Volumes Críticos, Constantes da Capacidade Calorífica Ideal, Legenda Funções de Lee-Kesler e Legenda Propriedades Termodinâmicas mostrados nas Figuras 4.2.13e, 4.2.13f, 4.2.13g, 4.2.13h, 4.2.13i, 4.2.13j, 4.2.13k, 4.2.13l, 4.2.13m, 4.2.13n e 4.2.13o, respectivamente.

Figura 4.2.13a – Espécies químicas (Família e Substâncias): especificação dos Componentes 1 e 2.

The figure displays two screenshots of the 'Programa EPT_LK-V1.0' software interface, specifically the 'Seleção a Família' and 'Seleção a Substância' sections.

Left Screenshot: The 'Seleção a Família' section shows 'Alcanos' selected. The 'Seleção a Substância' section shows a list of substances, with 'Metano (PF4)' highlighted. The 'Selecionar' and 'Legenda' buttons are visible at the bottom.

Right Screenshot: The 'Seleção a Família' section shows 'Alcanos' selected. The 'Seleção a Substância' section shows a list of substances, with 'Propano (PF4)' highlighted. The 'Selecionar' and 'Legenda' buttons are visible at the bottom.

Figura 4.2.13b - Especificações do sistema desejado

Programa EPT_LK-V1.0

EPT LK

Número de Componentes: 2

Seleção dos Componentes

Adicionar Componente	Nome da Substância	Fração Molar
Componente 1	Metano (PF4)	0.23400
Componente 2	Propano (PF4)	0.76600
Componente 3		
Componente 4		
Componente 5		
Componente 6		
Componente 7		
Componente 8		
Componente 9		
Componente 10		

Qual o Estado de Referência?

☐ Estado 1: P = 1 bar e T = 273,15 K
☒ Estado 2: P = 1,01325 bar e T = 273,15 K
☐ Estado 3: P = 1 bar e T = 298,15 K
☐ Estado 4: P = 1 bar e T do sistema
☐ Estado 5: P = 0,001 bar e T do sistema

Estimativa Inicial e Recomendação

Fase vapor: Z = 1.00

Fase Líquida: Z = 0.001

Z: 1.00

Qual o fator acêntrico?

☐ Banco de Dados
☒ Lee-Kesler

Escolha as Unidades

Pressão: bar

Temperatura: kelvin

Especificação do Sistema

P (bar): 17.0000

T (K): 310.0000

Voltar Propriedades Físicas Calcular

Figura 4.2.13c – Especificação para Regra de Mistura

Programa EPT_LK-V1.0

EPT LK

Escolha da Regra de Mistura

☐ Original - Lee-Kesler (1975)
☒ Plocker-Knapp-Prausnitz (1978)

Avançar

Figura 4.2.13d – Especificação para Regra de Mistura: antes e após a especificação

Programa EPT_LK-V1.0

EPT LK

Parâmetro Binário

	CH4	
CH4	1	
C3H8	1.0000	1

Avançar

Programa EPT_LK-V1.0

EPT LK

Parâmetro Binário

	CH4	
CH4	1	
C3H8	1.113	1

Avançar

Figura 4.2.13e – Dados gerados pelo aplicativo – Propriedades Calculadas

Resultados Obtidos - Programa EPT_LK-V1.0

Propriedades Calculadas | Propriedades Termodinâmicas | Funções de Lee-Kesler | Fator Acêntrico de Lee-Kesler | Propriedades das Substâncias | Constante

EPT LK

Especificação

P (bar)	T (K)
17.000000	310.000000

Propriedades Físicas

PM (g/mol)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm³/mol)	Zc	w
37.531738	334.600001	44.230755	176.511157	0.280634	0.116075

Propriedades Volumétricas

Z	V (cm³/mol)	Rho (mol/cm³)	V (cm³/g)	Rho (g/cm³)	V* (cm³/g)
0.803715	1218.573483	0.000821	32.467814	0.030800	628.973726

Propriedades Residuais Molares

GR (J/mol)	f/P	HR (J/mol)	SR (J/mol.K)	AR (J/mol)	UR (J/mol)
-464.121441	0.835213	-1648.780547	-3.821481	41.795045	-1142.864061

Propriedades Residuais Mássicas

GR (J/g)	Fugacidade (bar)	HR (J/g)	SR (J/g.K)	AR (J/g)	UR (J/g)
-12.366106	14.198613	-43.930301	-0.101820	1.113592	-30.450603

Voltar

Figura 4.2.13f – Dados gerados pelo aplicativo – Propriedades Termodinâmicas

Resultados Obtidos - Programa EPT_LK-V1.0

Propriedades Calculadas | Propriedades Termodinâmicas | Funções de Lee-Kesler | Fator Acêntrico de Lee-Kesler | Propriedades das Substâncias | Constante

EPT LK

EPT_LK-V1.0 - 2020

Data: 22/10/2020 Horário: 19:58:24

Espécie Química: Propano (PF4)

Estado de Referência

Pref (bar)	Tref (K)
1.000000	273.1500

Propriedades Residuais do Fluido

H (J/mol)	S (J/mol.K)	U (J/mol)	H* (J/mol)	S* (J/mol.K)	U* (J/mol)
697.826581	-19.328182	897.357427	2346.607128	-15.506701	2040.221488
H (J/g)	S (J/g.K)	U (J/g)	H* (J/g)	S* (J/g.K)	U* (J/g)
18.592973	-0.514982	23.909296	62.523273	-0.413162	54.359898

Voltar

Figura 4.2.13g – Dados gerados pelo aplicativo – Funções de Lee-Kesler

Resultados Obtidos - Programa EPT_LK-V1.0

Propriedades Calculadas

Propriedades Termodinâmicas

Funções de Lee-Kesler

Fator Acêntrico de Lee-Kesler

Propriedades das Substâncias

Constantes

EPT

LK

Especificação

Pr

Tr

0.3843

0.9265

Fluido Simples: Estérico

Z

Vr

ZR

GR/(RTc)

log(f/P)

HR/(RTc)

SR/R

AR/(RTc)

UR/(RTc)

0.812462

1.9585

-0.187538

-0.159801

-0.074908

-0.523820

-0.392905

0.013949

-0.350070

Fluido de Referência: Octano

Z

Vr

ZR

GR/(RTc)

log(f/P)

HR/(RTc)

SR/R

AR/(RTc)

UR/(RTc)

0.782487

1.8862

-0.217513

-0.183890

-0.086200

-0.759742

-0.621549

0.017631

-0.558221

Correção Geométrica

Z

Vr

ZR

GR/(RTc)

log(f/P)

HR/(RTc)

SR/R

AR/(RTc)

UR/(RTc)

-0.075351

-0.1816

-0.075351

-0.060555

-0.028386

-0.593067

-0.574769

0.009256

-0.523256

Voltar

Figura 4.2.13h – Dados gerados pelo aplicativo – Fator Acêntrico de Lee-Kesler

Resultados Obtidos - Programa EPT_LK-V1.0

Propriedades Calculadas | Propriedades Termodinâmicas | Funções de Lee-Kesler | Fator Acêntrico de Lee-Kesler | Propriedades das Substâncias | Constante ◀ ▶



Nome	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	P _{br}	T _{br}	F0	F1	w-LK
Metano (PF4)	111.600000	190.550000	45.990000	0.585673	0.585673	-3.785979	-4.308548	0.006796
Propano (PF4)	231.100000	369.850000	42.470000	0.624948	0.624948	-3.213553	-3.493159	0.149458

Voltar

Figura 4.2.13i – Dados gerados pelo aplicativo – Propriedades das Substâncias

Resultados Obtidos - Programa EPT_LK-V1.0

Propriedades Calculadas | Propriedades Termodinâmicas | Funções de Lee-Kesler | Fator Acêntrico de Lee-Kesler | **Propriedades das Substâncias** | Constantes

EPT LK

Nome	M (g/mol)	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm ³ /mol)	Zc	w
Metano (PF4)	16.043600	111.600000	190.550000	45.990000	99.200000	0.029400	0.011000
Propano (PF4)	44.096000	231.100000	369.850000	42.470000	203.000000	0.028600	0.153000

Voltar

Figura 4.2.13j – Dados gerados pelo aplicativo – Constantes e Parâmetros BWR

Resultados Obtidos - Programa EPT_LK-V1.0

Propriedades das Substâncias | **Constantes e Parâmetros BWR** | Temperaturas Críticas | Volumes Críticos | Constantes da Capacidade Calorífica Ideal | Leq

EPT LK

Constantes e Parâmetros do Fluido Simples

b1	b2	b3	b4	c1	c2	c3	c4
0.1181193	0.2657280	0.1547900	0.0303230	0.0236744	0.0186984	0.0000000	0.0427240
d1	d2	Beta	Gama	B	C	D	
0.155488E-04	0.623689E-04	0.653920	0.060167	-0.387157	0.003492	0.828670E-04	

Constantes e Parâmetros de Referência (Octano)

b1	b2	b3	b4	c1	c2	c3	c4
0.2026579	0.3315110	0.0276550	0.2034880	0.0313385	0.0503618	0.0169010	0.0415770
d1	d2	Beta	Gama	B	C	D	
0.487360E-04	0.740336E-05	1.226000	0.037540	-0.443256	-0.001767	0.567269E-04	

Voltar

Figura 4.2.13k – Dados gerados pelo aplicativo – Temperaturas críticas

[illegible]

Figura 4.2.13l – Dados gerados pelo aplicativo - Volumes críticos

Resultados Obtidos - Programa EPT_LK-V1.0

Fator Acêntrico de Lee-Kesler	Propriedades das Substâncias	Constantes e Parâmetros BWR	Temperaturas Críticas	Volumes Críticos	Constantes da C _p
-------------------------------	------------------------------	-----------------------------	-----------------------	------------------	------------------------------



Volumes molares críticos em cm³/mol

	CH₄	C₃H₈								
CH₄	99.2000	144.9641								
C₃H₈	144.9641	203.0000								

Figura 4.2.13m – Dados gerados pelo aplicativo – Constantes da Capacidade Calorífica Ideal

Resultados Obtidos - Programa EPT_LK-V1.0

Volumes Críticos | Constantes da Capacidade Calorífica Ideal | Legenda Funções de Lee-Kesler | Legenda Propriedades Termodinâmica

EPT LK

EPT_LK-V1.0 - 2020

Id	Fonte	Expressão
1	Reid et al. (1987)	$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3$ (J/(mol.K) e T em K)
2	Poling et al. (2001)	$C_p/R = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$ (T em K)
3	Smith et al. (2007)	$C_p/R = A + BT + CT^2 + DT^2$ (T em K)
4	Assael et al (1998)	$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3$ (J/(mol.K) e T em K)
5	Tosun (2013)	$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$ (J/(mol.K) e T em K)
6	Sandler (1999)	$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3$ (J/(mol.K) e T em K)

Nome	A	B	C	D	E	Id
Metano (PF4)	19.250000	0.521300E-01	0.119700E-04	-0.113200E-07	0.000000E+00	4
Propano (PF4)	-4.224000	0.306300E+00	-0.158600E-03	0.321500E-07	0.000000E+00	4

Voltar

Figura 4.2.13n – Dados gerados pelo aplicativo – Legenda Funções de Lee-Kesler

Resultados Obtidos - Programa EPT_LK-V1.0

Volumes Críticos | Constantes da Capacidade Calorífica Ideal | Legenda Funções de Lee-Kesler | Legenda Propriedades Termodinâmica

EPT LK

Legenda

Tr => Temperatura reduzida adimensional

Pr => Pressão reduzida adimensional

Tc => Temperatura crítica

Z => Fator de compressibilidade (medida da natureza e intensidade das forças intermoleculares)

ZR => Fator de compressibilidade residual (medida do afastamento em relação ao comportamento ideal)

V, V* e VR são, respectivamente, o volume molar, volume do gás ideal e o volume residual em cm³/mol

HR/(RTc) => Entalpia residual adimensional

SR/R => Entropia residual adimensional

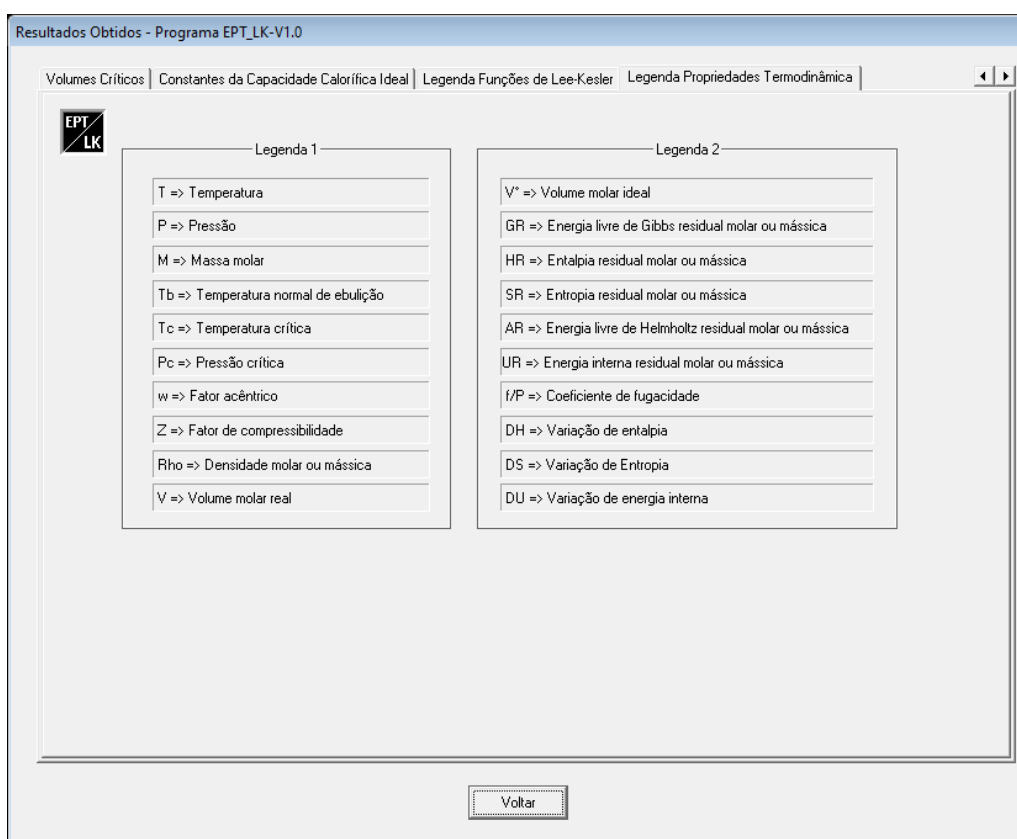
UR/(RTc) => Energia internal residual adimensional

AR/(RTc) => Energia livre de Helmholtz residual adimensional

GR/(RTc) => Energia livre de Gibbs residual adimensional

Voltar

Figura 4.2.13o – Dados gerados pelo aplicativo – Legenda Propriedades Termodinâmicas



4.4.10 Fugacidade da Espécie na Mistura

No botão Fugacidade da Espécie na Mistura da Figura 4.1.2, o aplicativo apresenta o formulário para o usuário configurar o módulo (Figura 4.2.14) para o usuário especificar a mistura desejada.

Figura 4.2.14 – Módulo da Fugacidade da Espécie na Mistura

Programa EPT_LK-V1.0

EPT LK

Seleção dos Componentes

Adicionar Componente	Nome da Substância	Fração Molar
Componente 1	Propano (PF1)	0.50000
Componente 2	Butano (PF1)	0.50000
Componente 3		
Componente 4		
Componente 5		
Componente 6		
Componente 7		
Componente 8		
Componente 9		
Componente 10		

Número de Componentes: 2

Qual o fator acêntrico?

☒ Banco de Dados
☐ Lee-Kesler

Estimativa Inicial e Recomendação

Fase vapor: Z = 1.00
Fase Líquida: Z = 0.001
Z: 1.00

Escolha as Unidades

Pressão: bar
Temperatura: kelvin

Especificação do Sistema

P (bar): 1.0000
T (K): 300.0000

Voltar Propriedades Físicas Calcular

Caso o usuário queira calcular as fugacidades dos componentes da mistura constituída de 43,9% molar de hidrogênio e 56,1% molar de propano na temperatura de 118,6°C e pressão de 67,837atm, com propriedades físicas reportadas por Reid, Poling, Prausnitz (1987), fator acêntrico de Lee e Kesler (1975) e a regra de mistura proposta por Plocker, Knapp e Prausnitz (1978) com o parâmetro binário, $k_{12} = k_{21} = 1,826$, os passos a serem seguidos são:

1. Clicar no botão Componente 1, onde aparece o formulário de escolha da família e da espécie química para o usuário. Nesse caso, o usuário seleciona Inorgânicos e procura pela espécie química Hidrogênio (PF1) usando a letra H seguida vezes na caixa de combinação até encontrar uma correspondência. Após a encontrar a espécie química, o usuário clica no botão Selecionar (Figura 4.2.14a);
2. Clicar no botão Componente 2, o usuário escolhe a família Alcanos e procede de forma análoga ao item anterior (Figura 4.2.14a);
3. Em seguida, o usuário configura a mistura através da escolha das unidades da temperatura e pressão, tipo de obtenção do fator acêntrico, estimativa inicial do fator de compressibilidade usando a caixa de combinação e especificações das frações molares, temperatura e pressão (Figura 4.2.14b);

4. Após as especificações, os botões Propriedades Físicas e Calcular e tornam-se ativos. Clicando no botão Propriedades Físicas, o usuário verifica as propriedades físicas reportadas por Assael, Trusler, Tsolakis (1998) (Figura 4.2.14c) e clicando no botão Legenda, o aplicativo apresenta a legenda dessas propriedades e referências utilizadas (Figura 4.2.14d); e clicando no botão Calcular, o aplicativo verifica se o sistema é binário. Em caso afirmativo, tem-se o formulário de escolha da regra de mistura (Figura 4.2.14e);
2. Se o usuário escolher a opção Plocker-Knapp-Prausnitz (1978), o aplicativo apresenta o formulário para a especificação do parâmetro binário, $k_{12} = k_{21} = 1,826$ (Figura 4.2.14f).
5. Clicando no botão Avançar, o aplicativo realiza os cálculos e apresenta a informação de término do processamento, e clicando no botão de comando OK, o aplicativo apresenta automaticamente os dados gerados para Propriedades Calculadas, Fugacidades dos Componentes na Mistura, Funções de Lee-Kesler, Fator Acêntrico de Lee-Kesler, Propriedades das Substâncias, Constantes e Parâmetros BWR, Temperaturas Críticas, Volumes Críticos, Derivadas Parciais do Fator Acêntrico, Derivadas Parciais do Fator de Compressibilidade, Derivada Parcial da Temperatura Crítica, Derivada Parcial do Volume Molar Crítico Derivada Parcial da Pressão Crítica da Mistura mostrados nas Figuras 4.2.14g, 4.2.14h, 4.2.14i, 4.2.14j, 4.2.14k, 4.2.14l, 4.2.14m, 4.2.14n, 4.2.14o, 4.2.14p, 4.2.14r e 4.2.14s, respectivamente

Figura 4.2.14a –Espécies químicas (Família e Substâncias): especificação dos Componentes 1 e 2.

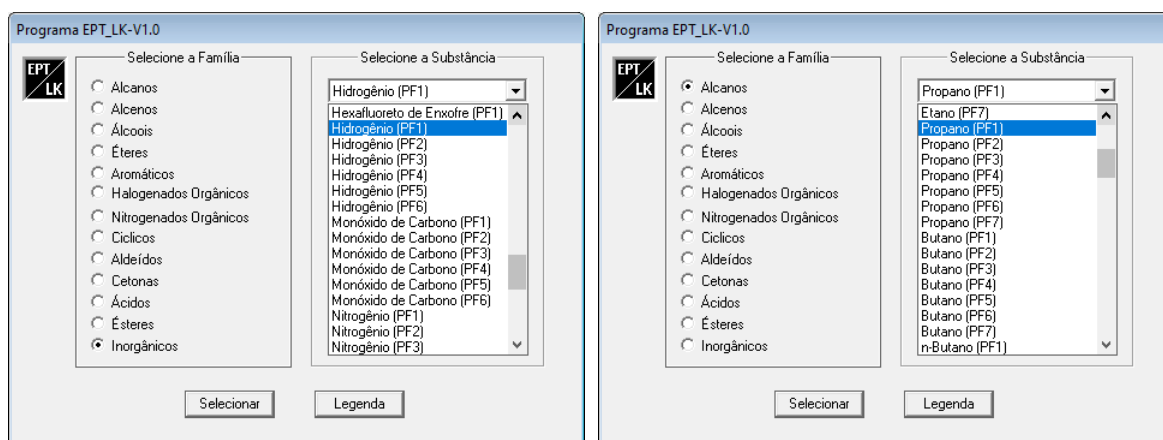


Figura 4.2.14d - Legenda das Propriedades Físicas e Referências Utilizadas

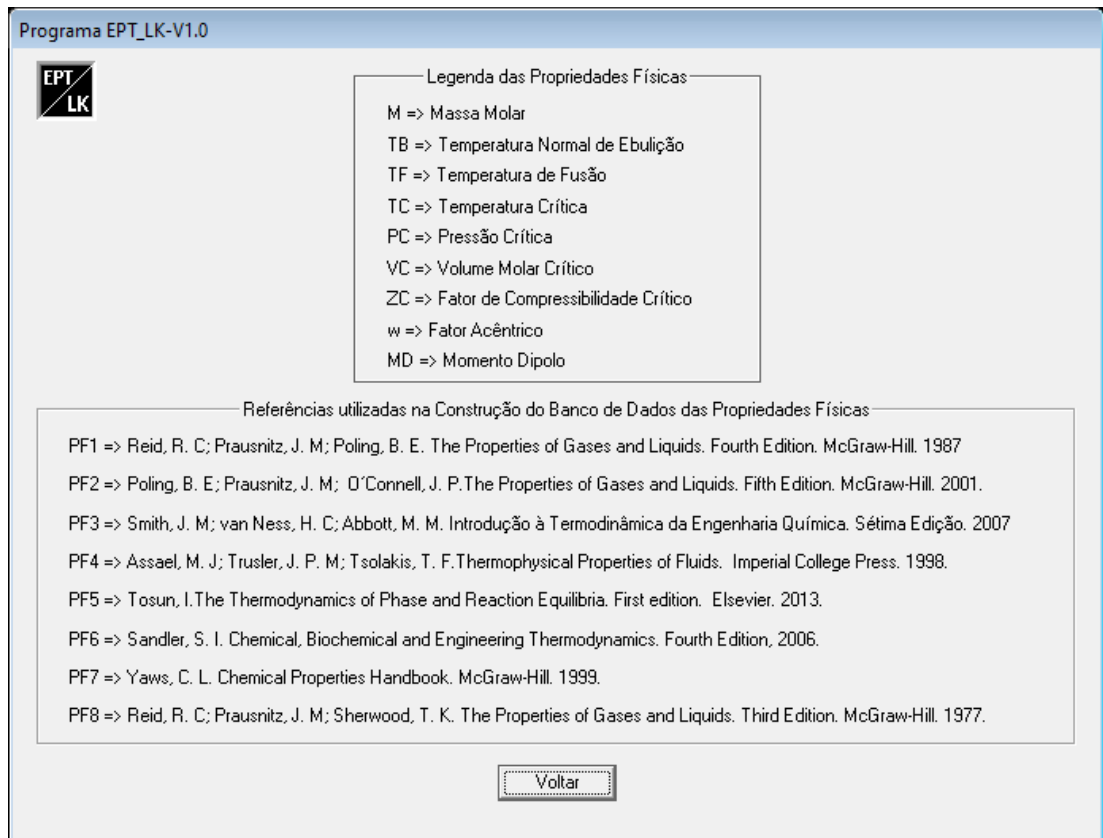


Figura 4.2.14e – Especificação para Regra de Mistura

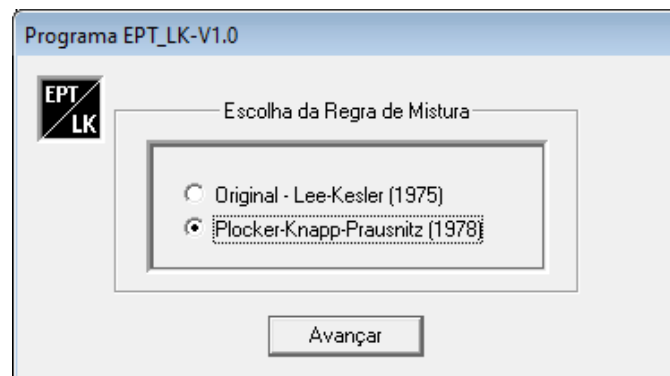


Figura 4.2.14f – Especificação para Regra de Mistura: antes e após a especificação

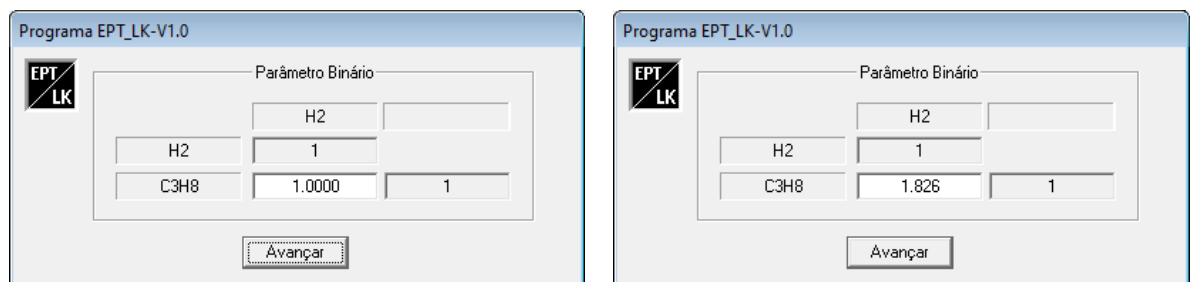


Figura 4.2.14g – Dados gerados pelo aplicativo – Propriedades calculadas

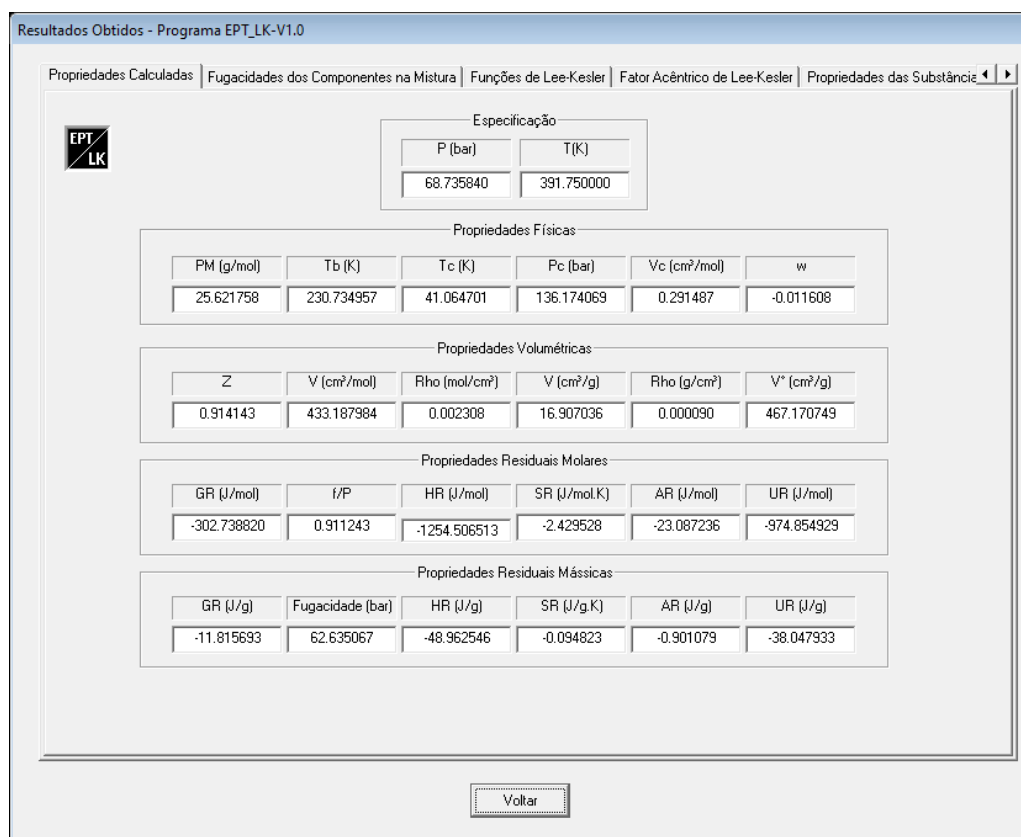


Figura 4.2.14h – Dados gerados pelo aplicativo – Fugacidades dos Componentes na Mistura

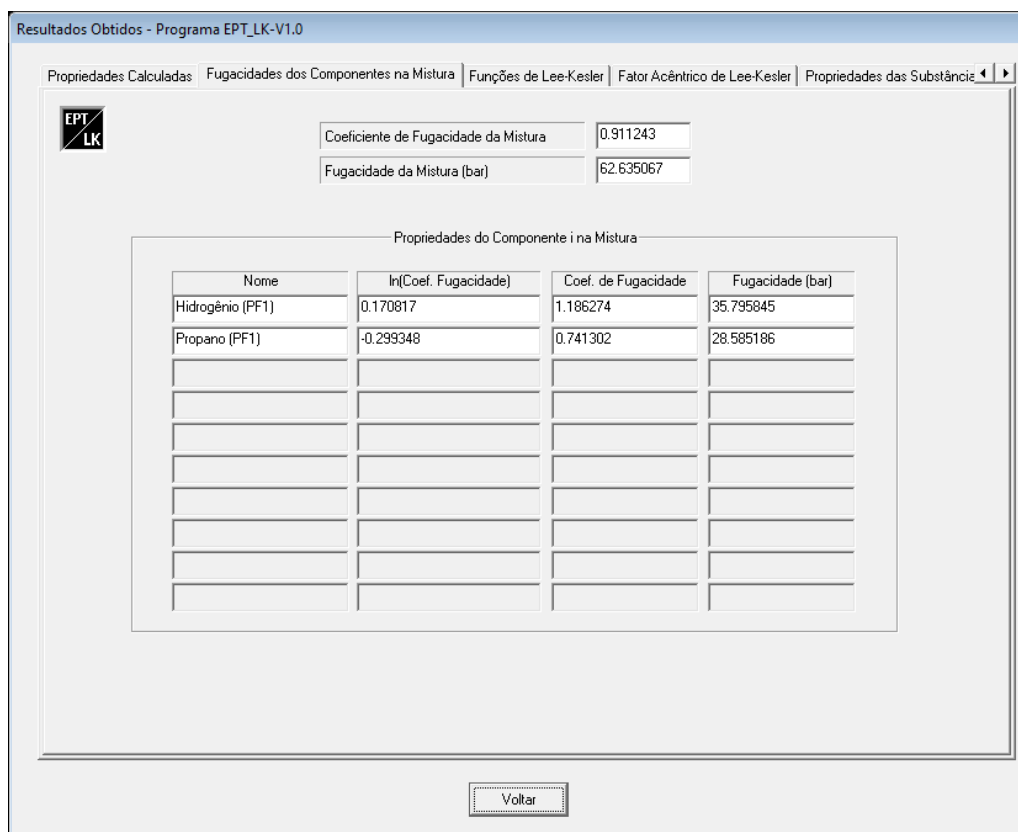


Figura 4.2.14i – Dados gerados pelo aplicativo - Funções de Lee-Kesler

Resultados Obtidos - Programa EPT_LK-V1.0

Propriedades Calculadas

Fugacidades dos Componentes na Mistura

Funções de Lee-Kesler

Fator Acêntrico de Lee-Kesler

Propriedades da Substância

EPT

LK

Especificação

Pr	Tr
1.6738	1.6978

Fluido Simples: Estérico

Z	Vr	ZR	GR/(RTc)	log(f/P)	HR/(RTc)	SR/R	AR/(RTc)	UR/(RTc)
0.915771	0.9289	-0.084229	-0.155065	-0.039665	-0.384624	-0.293293	-0.012058	-0.510021

Fluido de Referência: Octano

Z	Vr	ZR	GR/(RTc)	log(f/P)	HR/(RTc)	SR/R	AR/(RTc)	UR/(RTc)
0.971569	0.9855	-0.028431	-0.061132	-0.015637	-0.368506	-0.330501	-0.012861	-0.573997

Correção Geométrica

Z	Vr	ZR	GR/(RTc)	log(f/P)	HR/(RTc)	SR/R	AR/(RTc)	UR/(RTc)
0.140267	0.1423	0.140267	0.236132	0.060401	0.045545	-0.093533	-0.002019	-0.160823

Voltar

Figura 4.2.14j – Dados gerados pelo aplicativo – Fator Acêntrico de Lee-Kesler

[illegible]

Figura 4.2.14k – Dados gerados pelo aplicativo – Propriedades das Substâncias

Resultados Obtidos - Programa EPT_LK-V1.0

Fugacidades dos Componentes na Mistura | Funções de Lee-Kesler | Fator Acêntrico de Lee-Kesler | **Propriedades das Substâncias** | Constantes e Parâmetros

EPT LK

Nome	M (g/mol)	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm ³ /mol)	Zc	w
Hidrogênio (PF1)	2.0160	20.4000	33.2000	13.0000	65.1000	0.3060	-0.2180
Propano (PF1)	44.0940	231.1000	369.8000	42.5000	203.0000	0.2810	0.1530

Voltar

Figura 4.2.14l – Dados gerados pelo aplicativo – Constantes e Parâmetros BWR

Resultados Obtidos - Programa EPT_LK-V1.0

Fator Acêntrico de Lee-Kesler | Propriedades das Substâncias | **Constantes e Parâmetros de Lee-Kesler** | Temperaturas Críticas | Volumes Críticos | Derivadas

EPT LK

Constantes e Parâmetros do Fluido Simple

b1	b2	b3	b4	c1	c2	c3	c4
0.1181193	0.2657280	0.1547900	0.0303230	0.0236744	0.0186984	0.0000000	0.0427240
d1	d2	Beta	Gama	B	C	D	
0.155488E-04	0.623689E-04	0.653920	0.060167	-0.098283	0.012661	0.522832E-04	

Constantes e Parâmetros de Referência (Octano)

b1	b2	b3	b4	c1	c2	c3	c4
0.2026579	0.3315110	0.0276550	0.2034880	0.0313385	0.0503618	0.0169010	0.0415770
d1	d2	Beta	Gama	B	C	D	
0.487360E-04	0.740336E-05	1.226000	0.037540	-0.043768	0.005129	0.530965E-04	

Voltar

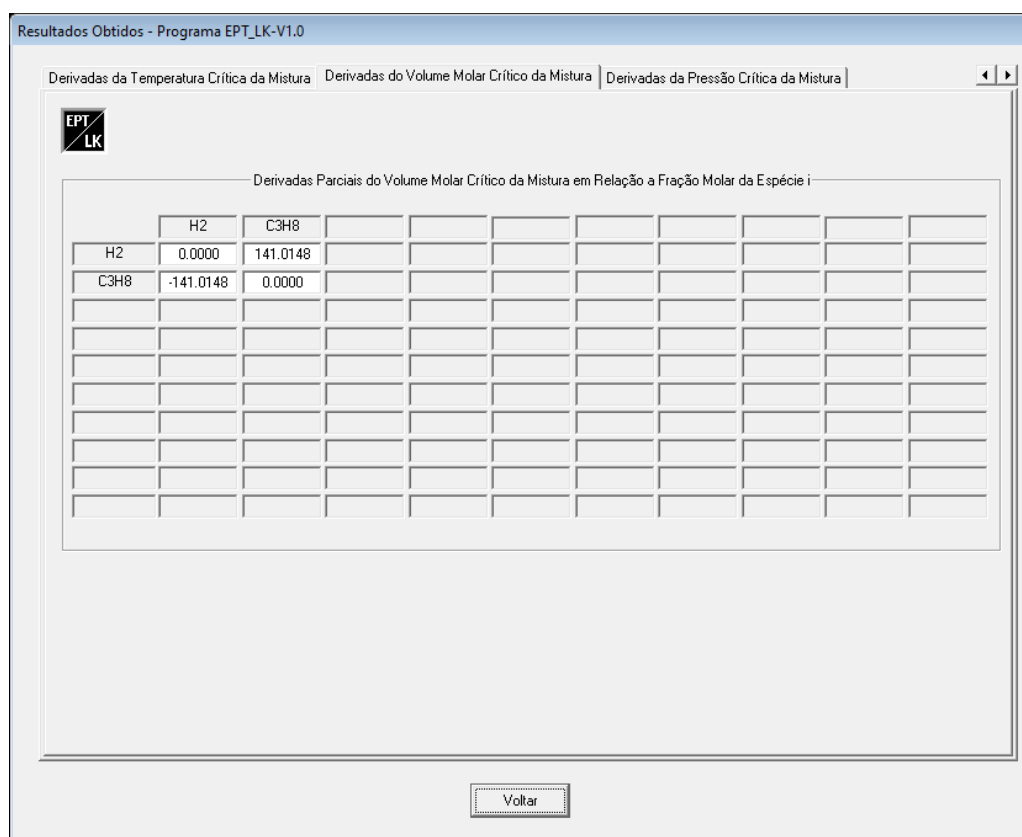
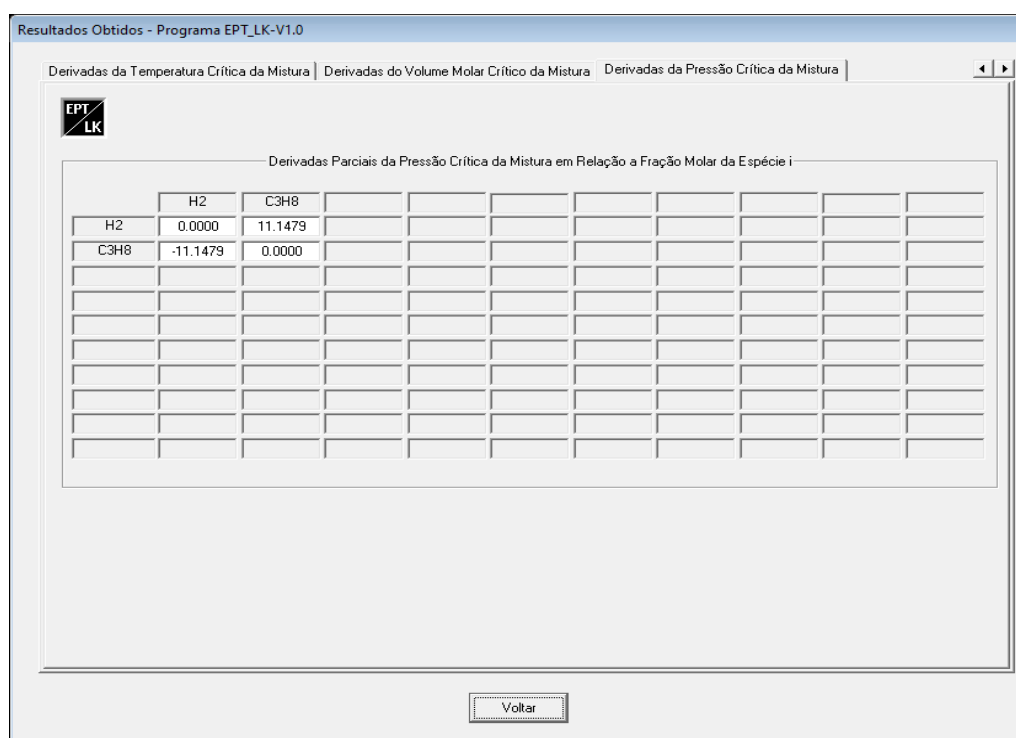


Figura 4.2.14s – Dados gerados pelo aplicativo – Derivada Parcial da Pressão Crítica da Mistura



4.4.11 Propriedades Termodinâmicas de Mistura de Gases Ideais

No botão de comando Propriedades Termodinâmicas de Mistura de Gases Ideais da Figura 4.1.2, o aplicativo apresenta o formulário para o usuário configurar o módulo (Figura 4.2.15) para o usuário especificar a mistura desejada.

Figura 4.2.15 – Módulo das Propriedades Termodinâmicas de Gases Ideais

Programa EPT_LK-V1.0

 Número de Componentes: 1

Seleção dos Componentes

Adicionar Componente	Nome da Substância	Fração Molar
Componente 1	Propano (PF1)	1.00000
Componente 2		
Componente 3		
Componente 4		
Componente 5		
Componente 6		
Componente 7		
Componente 8		
Componente 9		
Componente 10		

Estado de Interesse

P (bar): 1.0000

T (K): 300.0000

Estado Inicial ou de Referência

P1 (bar): 1.01325

T1 (K): 273.1500

Voltar Constantes CP Calcular

Mistura Binária de Gases Ideais Metano(1) – Etano(2)

Caso o usuário queira calcular a variação de entropia da mistura equimolar de metano(1) e etano(2), tratada como gás ideal, do estado inicial de 3 bar e 448,15 K até o estado final de 1 bar e 308,15 K. Vale salientar que esse processo é modelado em três etapas: a) mistura dos componentes; b) resfriamento isobárico a 3 bar do estado inicial de 448,15 K até o estado final de 308,15 K; c) expansão isotérmica a 308,15 K do estado inicial de 3 bar até o estado final de 1 bar. Logo os passos utilizados pelo usuário para configurar o sistema são os seguintes:

1. Clicar no número de componentes (Figura 4.2.15a);
2. Escolher os componentes da mistura ideal e especificar as variáveis da regra das fases de Gibbs (fração molar, temperatura e pressão) (Figura 4.2.15b);
3. Clicar no botão Calcular, o aplicativo realiza os cálculos e apresenta a informação de término do processamento, e clicando no botão de comando OK, o aplicativo apresenta automaticamente os dados gerados para Propriedades Termodinâmicas dos Gases Ideais e Constantes da Capacidade Calorífica Ideal mostrados nas Figuras 4.2.15c e 4.2.15d, respectivamente.

Figura 4.2.15a –Espécies químicas (Família e Substâncias): especificação dos Componentes 1 e 2.

The figure shows two screenshots of the Programa EPT_LK-V1.0 interface, illustrating the specification of chemical components.

Left Screenshot (1 Component):

- Número de Componentes:** 1
- Seleção dos Componentes:** A dropdown menu is open, showing options 1 through 7. Option 2 is selected.
- Adicionar Componente:** A table with 10 rows (Componente 1 to 10) and 3 columns: Nome da Substância, Fração Molar, and Estado de Interesse.
- Nome da Substância:** Propano (PF1)
- Fração Molar:** 1.00000
- Estado de Interesse:** P (bar) = 1.0000, T (K) = 300.0000
- Estado Inicial ou de Referência:** P1 (bar) = 1.01325, T1 (K) = 273.1500
- Buttons:** Voltar, Constantes CP, Calcular

Right Screenshot (2 Components):

- Número de Componentes:** 2
- Seleção dos Componentes:** A dropdown menu is open, showing options 1 through 7. Option 2 is selected.
- Adicionar Componente:** A table with 10 rows (Componente 1 to 10) and 3 columns: Nome da Substância, Fração Molar, and Estado de Interesse.
- Nome da Substância:** Propano (PF1)
- Fração Molar:** 1.00000
- Estado de Interesse:** P (bar) = 1.0000, T (K) = 300.0000
- Estado Inicial ou de Referência:** P1 (bar) = 1.01325, T1 (K) = 273.1500
- Buttons:** Voltar, Constantes CP, Calcular

Figura 4.2.15b – Estimativas das Variáveis da Fase de Gibbs

The figure shows a screenshot of the Programa EPT_LK-V1.0 interface, illustrating the specification of chemical components for Gibbs phase estimation.

- Número de Componentes:** 2
- Seleção dos Componentes:** A dropdown menu is open, showing options 1 through 7. Option 2 is selected.
- Adicionar Componente:** A table with 10 rows (Componente 1 to 10) and 3 columns: Nome da Substância, Fração Molar, and Estado de Interesse.
- Nome da Substância:** Metano (PF3)
- Fração Molar:** 0.5
- Nome da Substância:** Etano (PF3)
- Fração Molar:** 0.5
- Estado de Interesse:** P (bar) = 1.0000, T (K) = 308.15
- Estado Inicial ou de Referência:** P1 (bar) = 3, T1 (K) = 448.15
- Buttons:** Voltar, Constantes CP, Calcular

Figura 4.2.15c – Dados gerados pelo aplicativo - Propriedades Termodinâmicas dos Gases Ideais

Resultados Obtidos - Programa EPT_LK-V1.0

Propriedades Termodinâmicas dos Gases ideais | Constantes da Capacidade Calorífica Ideal

EPT LK

Estado Final ou de Interesse

P (bar) 1.0000

T (K) 308.1500

Estado Inicial ou de Referência

Pref (bar) 3.00000

Tref (K) 448.1500

Contribuição Isobárica

Nome da Substância	Fração Molar	Integral H	Integral S	Integral U
Metano (PF3)	0.50000	-675.21989	-1.79425	-535.21989
Etano (PF3)	0.50000	-1063.52990	-2.82070	-923.52990

Contribuição de Mistura

$x \ln(x)$
-0.34657
-0.34657

Contribuições para a entropia ideal em J/(mol.K)

Isobárica	Mistura	Isotérmica
-19.18525	5.76310	9.13430

Propriedades Termodinâmicas do Gás Ideal

H* (J/mol)	S* (J/mol.K)	U* (J/mol)
-7228.33060	-4.28785	-6064.31460

Voltar

Figura 4.2.15d – Dados gerados pelo aplicativo – Constantes da Capacidade Calorífica Ideal

Resultados Obtidos - Programa EPT_LK-V1.0

Propriedades Termodinâmicas dos Gases ideais | Constantes da Capacidade Calorífica Ideal

EPT LK

EPT_LK-V1.0 - 2020

Id	Fonte	Expressão
1	Reid et al. (1987)	$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3$ (J/(mol.K) e T em K)
2	Poling et al. (2001)	$C_p/R = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$ (T em K)
3	Smith et al. (2007)	$C_p/R = A + BT + CT^2 + DT^2$ (T em K)
4	Assael et al (1998)	$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3$ (J/(mol.K) e T em K)
5	Tosun (2013)	$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$ (J/(mol.K) e T em K)
6	Sandler (1999)	$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3$ (J/(mol.K) e T em K)

Nome	A	B	C	D	E	Id
Metano (PF3)	1.702000	0.908100E-02	-0.216400E-05	0.000000E+00	0.000000E+00	3
Etano (PF3)	1.131000	0.192250E-01	-0.556100E-05	0.000000E+00	0.000000E+00	3

Voltar

Propriedades termodinâmica de uma Mistura Quaternária

Caso o usuário queira calcular a variação de entropia do ar atmosférica tratado como gás ideal a 1 bar e 300 K, cuja a composição aproximada em base volumétrica é: 78,09% de nitrogênio, 20,95% de oxigênio, 0,93% de argônio e 0,03% de dióxido de carbono (MATSOUKAS, 2016) deve utilizar as propriedades físicas e críticas, identificadas como (PF2) e reportadas por POLING, O'CONNELL, PRAUSNITZ (2001). E os passos a serem utilizados para configurar o sistema são os seguintes:

1. Clicar no número de componentes (Figura 4.2.15e);
2. Escolher os componentes da mistura ideal e especificar as variáveis da regra das fases de Gibbs (fração molar, temperatura e pressão) (Figura 4.2.15f);
3. Clicar no botão Calcular, o aplicativo realiza os cálculos e apresenta a informação de término do processamento, e clicando no botão de comando OK, o aplicativo apresenta automaticamente os dados gerados para Propriedades Termodinâmicas dos

Gases Ideais e Constantes da Capacidade Calorífica Ideal mostrados nas Figuras 4.2.15g e 4.2.15h, respectivamente.

Figura 4.2.15e - Espécies químicas (Família e Substâncias): especificação dos Componentes 1 e 2.

Programa EPT_LK-V1.0

Número de Componentes

1

Seleção dos Componentes

1

2

3

4

5

6

7

Adicionar Componente

	Nome da Substância	Fração Molar
Componente 1	Propano (PF1)	1.00000
Componente 2		
Componente 3		
Componente 4		
Componente 5		
Componente 6		
Componente 7		
Componente 8		
Componente 9		
Componente 10		

Estado de Interesse

P (bar)

1.0000

T (K)

300.0000

Estado Inicial ou de Referência

P1 (bar)

1.01325

T1 (K)

273.1500

Voltar

Constantes CP

Calcular

Programa EPT_LK-V1.0

Número de Componentes

2

Seleção dos Componentes

	Nome da Substância	Fração Molar
Componente 1	Propano (PF1)	1.00000
Componente 2		
Componente 3		
Componente 4		
Componente 5		
Componente 6		
Componente 7		
Componente 8		
Componente 9		
Componente 10		

Estado de Interesse

P (bar)

1.0000

T (K)

300.0000

Estado Inicial ou de Referência

P1 (bar)

1.01325

T1 (K)

273.1500

Voltar

Constantes CP

Calcular

Figura 4.2.15f – Estimativas das Variáveis da Fase de Gibbs

Programa EPT_LK-V1.0

 Número de Componentes: 4

Seleção dos Componentes

Adicionar Componente	Nome da Substância	Fração Molar
Componente 1	Nitrogênio (PF2)	0.7809
Componente 2	Oxigênio (PF2)	0.2095
Componente 3	Argônio (PF2)	0.0093
Componente 4	CO2 (PF2)	0.0003
Componente 5		
Componente 6		
Componente 7		
Componente 8		
Componente 9		
Componente 10		

Estado de Interesse

P (bar) 1.0000

T (K) 300.0000

Estado Inicial ou de Referência

P1 (bar) 1

T1 (K) 300

Voltar Constantes CP Calcular

Figura 4.2.15g – Dados gerados pelo aplicativo - Propriedades Termodinâmicas dos Gases Ideais

Resultados Obtidos - Programa EPT_LK-V1.0

Propriedades Termodinâmicas dos Gases ideais

Constantes da Capacidade Calorífica Ideal

EPT
LK

Estado Final ou de Interesse

P (bar)

1.0000

T(K)

300.0000

Estado Inicial ou de Referência

Pref (bar)

1.00000

Tref (K)

300.0000

Contribuição Isobárica

Nome da Substância	Fração Molar	Integral H	Integral S	Integral U
Nitrogênio (PF2)	0.78090	0.00000	0.00000	0.00000
Oxigênio (PF2)	0.20950	0.00000	0.00000	0.00000
Argônio (PF2)	0.00930	0.00000	0.00000	0.00000
Dióxido de Carbono (PF2)	0.00030	0.00000	0.00000	0.00000

Contribuição de Mistura

xln(x)
-0.19312
-0.32746
-0.04350
-0.00243

Contribuições para a entropia ideal em J/(mol.K)

Isobárica	Mistura	Isotérmica
0.00000	4.71023	0.00000

Propriedades Termodinâmicas do Gás Ideal

H* (J/mol)	S* (J/mol.K)	U* (J/mol)
0.00000	4.71023	0.00000

Voltar

5. VALIDAÇÃO DO APLICATIVO

As validações dos módulos do aplicativo foram realizadas através de vários testes comparativos entre os valores fornecidos pelo módulo analisado e os reportados na literatura mundial.

A computação numérica de um problema físico via computador é caracterizada pelos seguintes tipos de erros (CLÁUDIO e MARINS, 2000):

- Erro Inerente: é originado no levantamento de dados, pois todo instrumento de medida está sujeito à limitação de precisão;
- Erro de truncamento: é originado através da escolha do método numérico, pois o mesmo é construído como aproximação numérica da solução exata;
- Erro de conversão – arredondamento: é originado através da representação interna dos números em um computador.

A equação de estado de Lee-Kesler é uma equação transcendental, na qual as propriedades volumétricas do fluido simples e do fluido de referência são calculadas através de um método numérico (método de Newton-Raphson); logo, espera-se apenas erros de truncamento e de conversão. Deve ser observado que esses erros se propagam ao longo das avaliações das propriedades volumétricas, das residuais, das termodinâmicas e de fugacidades.

A validação é realizada através da comparação das propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas nas mesmas condições; logo, espera-se que os resultados possuam apenas erros de arredondamento e de truncamento. Além disso, o aplicativo utiliza operações aritméticas em dupla precisão (15 casas decimais).

O esquema de cálculo de propriedades termodinâmicas de uma espécie pura possui as seguintes etapas:

- Especificação: T, P
- Propriedades físicas
- Cálculos das constantes e parâmetros
- Cálculos das propriedades volumétricas
- Cálculos das propriedades residuais
- Cálculos das propriedades termodinâmicas ideais
- Cálculos das propriedades termodinâmicas

Portanto, se os valores das propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas são disponíveis, basta realizar a validação conjunta dos módulos referentes às estimativas dessas propriedades.

O esquema de cálculo de propriedades termodinâmicas de mistura da gases possui as seguintes etapas:

- Especificação: T , P , x (variáveis da regra das fases de Gibbs)
- Propriedades físicas das espécies
- Escolha da regra de mistura: a) Lee e Kesler (1975) e b) Plocker et al. (1979)
- Cálculos das propriedades críticas de misturas
- Cálculos das constantes e parâmetros
- Cálculos das propriedades volumétricas
- Cálculos das propriedades residuais
- Cálculos das propriedades termodinâmicas ideais de mistura
- Cálculos das propriedades termodinâmicas

5.1 VALIDAÇÃO DO MÓDULO PRESSÃO DE VAPOR

Quatro exemplos reportados na literatura mundial foram utilizados para validar o módulo pressão de vapor. Esses exemplos são descritos nos tópicos a seguir.

5.1.1 Estimativa da Pressão de Vapor do Etilbenzeno

Para essa estimativa compare os valores da pressão de vapor do etilbenzeno reportados por Reid, Prausnitz e Poling (1987) com os calculados pelo aplicativo EPT-LK nas temperaturas de 347,2 K e a 460,0 K.

Solução: As propriedades físicas utilizadas por Reid, Prausnitz, Poling (1987) são as catalogadas no aplicativo, denominadas de (PF1): $T_b = 409,3$ K, $T_c = 617,1$ K e $P_c = 36,0$ bar.

Os resultados obtidos das comparações entre os resultados estimados através do aplicativo e os reportados por Reid, Prausnitz, Poling (1987) são mostrados na Tabela 5.1 e mostram que as pequenas diferenças existentes são causadas por erros de conversão ou de arredondamento. Nesse caso, não existe erro de truncamento, pois os valores estimados são obtidos através de uma correlação e não através de métodos numéricos.

Tabela 5.1 - Resultados para o etilbenzeno obtidos das comparações entre os resultados estimados através do aplicativo e os reportados por Reid, Prausnitz, Poling (1987).

T (K)	T_r		T_{br}		w		$P^{sat}(\text{bar})$	
	RPP	EPT	RPP	EPT	RPP	EPT	RPP	EPT
347,2	0,563	0,562632	0,663	0,663264	0,299	0,29995	0,132	0,130183
460,0	0,745	0,745422	0,663	0,663264	0,299	0,29995	3,353	3,359267

5.1.2 Estimativa da Pressão de Vapor do 1-Buteno

Para essa estimativa compare o valor da pressão de vapor do 1-butenio reportado por Perry e Green(1997) com o calculado pelo aplicativo EPT-LK na temperatura de $98\text{ }^{\circ}\text{C} = 371,15\text{ K}$.

Solução: As propriedades físicas utilizadas por Perry e Green(1997) são: $T_c = 146,4\text{ }^{\circ}\text{C} = 419,590\text{ K}$, $P_c = 4,02\text{ MPa} = 40,2\text{ bar}$ e $w = 0,1867$. No aplicativo não existe nenhum conjunto de propriedades físicas idênticas às reportadas pelos autores, sendo assim, se fez necessário a criação de um conjunto de propriedades, denominadas de (PF7), utilizadas apenas na validação do aplicativo sem identificação da literatura.

Os valores calculados através do aplicativo e os reportados por Perry e Green(1997) são apresentados na Tabela 5.2. A análise dos resultados mostra a excelente concordância entre os valores reportados e calculados pelo aplicativo, as pequenas diferenças verificadas são provavelmente devido a erro de arredondamento uma vez que o aplicativo utiliza operações aritmética em dupla precisão (15 casas decimais).

Tabela 5.2 - Resultados para o 1-Buteno obtidos das comparações entre os resultados estimados através do aplicativo e os reportados por Perry e Green (1997).

T (K)	T_r		$\ln f^{(0)}$		$\ln f^{(1)}$		$P^{sat}(\text{bar})$	
	PG	EPT	PG	EPT	PG	EPT	PG	EPT
371,15	0,885	0,8846	-0,7227	-0,7252	-0,6190	-0,6212	17,4	17,3337

5.1.3 Estimativa da Pressão de Vapor do n-Hexano

Para essa estimativa compare os valores da pressão de vapor do n-hexano reportados por Smith, van Ness e Abbott(2007) com os calculados pelo aplicativo EPT-LK nas temperaturas indicadas.

Solução: As propriedades físicas reportadas pelos autores são as catalogadas no banco de dados do aplicativo, denominadas de PF3: $T_b = 341,9 \text{ K}$, $T_c = 507,6 \text{ K}$ e $P_c = 30,25 \text{ bar}$.

O fator acêntrico reportado foi determinado através da correlação de Lee-Kesler, sendo igual a 0,298 e o calculado no aplicativo é igual a 0,298206 (ver Tópico denominado de Validação do Fator Acêntrico).

Os valores calculados através do aplicativo e os reportados por Smith, van Ness e Abbott (2007) são apresentados na Tabela 5.3. A análise dos resultados mostra a excelente concordância entre os valores reportados e calculados no aplicativo, as pequenas diferenças verificadas são provavelmente devido a erro de arredondamento uma vez que o aplicativo utiliza operações aritméticas em dupla precisão (15 casas decimais).

Tabela 5.3 - Resultados para o n-Butano obtidos das comparações entre os resultados estimados através do aplicativo e os reportados por Smith, van Ness e Abbott (2007).

T (K)	P^{sat} (kPa) _{SvNA}	P^{sat} (kPa) _{EPT}	T (K)	P^{sat} (kPa) _{SvNA}	P^{sat} (kPa) _{EPT}
273,15	5,835	5,8279	333,15	76,12	76,0759
303,15	24,49	24,4713	363,15	190,0	189,9223

5.1.4 Estimativa da Pressão de Vapor do 1,1,1,2 Tetrafluoroetano (R134a)

Para essa estimativa compare o valor da pressão de vapor do 1,1,1,2 Tetrafluoroetano (R134a) a 250 K calculado usando uma sub-rotina FORTRAN, em precisão simples, reportadas por Assael, Trusler e Tsolakis(1996).

Solução: As propriedades físicas utilizadas pelos autores são as catalogadas no banco de dados do aplicativo, denominadas de PF4: $T_b = 247 \text{ K}$, $T_c = 374,21 \text{ K}$ e $P_c = 40,56 \text{ bar}$.

O fator acêntrico calculado por Assael, Trusler e Tsolakis(1996), usando a correlação de Lee-Kesler, é igual a 0,322569 e o calculado nas mesmas condições é igual a 0,322586 (ver Tópico denominado de Validação do Fator Acêntrico), existindo uma pequena diferença.

Os valores calculados pelo aplicativo e os reportados por Assael, Trusler e Tsolakis(1996) são apresentados na Tabela 5.4. A análise dos resultados mostra a excelente concordância entre os valores reportados e calculados pelo aplicativo, as pequenas diferenças verificadas são provavelmente devido a duas fontes: a) pequena diferença no fator acêntrico e b) erro de arredondamento uma vez que o aplicativo utiliza operações aritméticas em dupla precisão (15 casas decimais) e as sub-rotinas codificadas pelos autores utilizam operações aritméticas em precisão simples (6 casas decimais).

Tabela 5.4 - Resultados para 1,1,1,2 Tetrafluoroetano (R134a) obtidos das comparações entre os resultados estimados através do aplicativo e os reportados por Assael, Trusler e Tsolakis (1996).

T (K)	T_r		$f^{(0)} _{Tr}$		$f^{(1)} _{Tr}$		$P^{sat}(\text{bar})$	
	ATT	EPT	ATT	EPT	ATT	EPT	ATT	EPT
250	0,66807	0,66807	-2,6635	-2,6635	-2,7571	-2,7571	1,16178	1,16172

5.2 VALIDAÇÃO DO MÓDULO FATOR ACÊNTRICO

Para a validação do módulo Fator Acêntrico foram utilizados quatro exemplos reportados na literatura mundial. Deve ser enfatizado a grande dificuldade de dados dos fatores acêntricos estimados nas mesmas condições para a validação do módulo.

5.2.1 Estimativa do Fator Acêntrico do Isopropilbenzeno

Para essa estimativa compare o fator acêntrico do isopropilbenzeno calculado por Reid, Prausnitz e Poling (1987) com o estimado usando o aplicativo.

Solução: As propriedades físicas utilizadas são: $T_b = 425,6$ K, $T_c = 631,1$ K e $P_c = 32,1$ bar. Esse conjunto de propriedades é denominado de (PF1) no aplicativo.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.5. A análise dos resultados mostra a excelente concordância entre os valores reportados e calculados pelo aplicativo, as pequenas diferenças verificadas são provavelmente devido a erro de arredondamento uma vez que o aplicativo utiliza operações aritméticas em dupla precisão (15 casas decimais).

Tabela 5.5 - Resultados para o isopropilbenzeno obtidos das comparações entre os resultados estimados através do aplicativo e os reportados por Reid, Prausnitz e Poling (1987).

P_{br}		T_{br}		w	
RPP	EPT-LK	RPP	EPT-LK	RPP	EPT-LK
0,031565	0,031565	0,674	0,674378	0,326	0,325442

P_{br} - Pressão normal reduzida; T_{br} - Temperatura normal reduzida

5.2.2 Estimativa do Fator Acêntrico do Etilbenzeno

Para essa estimativa compare o fator acêntrico do etilbenzeno calculado por Reid, Prausnitz e Poling (1987) com o estimado usando o aplicativo.

Solução: As propriedades físicas utilizadas são: $T_b = 409,3$ K, $T_c = 617,1$ K e $P_c = 36,0$ bar. Esse conjunto de propriedades é denominado de (PF1) no aplicativo.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.6. A análise dos resultados mostra a excelente concordância entre os valores reportados e calculados pelo aplicativo, as pequenas diferenças verificadas são provavelmente devido a erro de arredondamento uma vez que o aplicativo utiliza operações aritméticas em dupla precisão (15 casas decimais).

Tabela 5.6 - Resultados para o etilbenzeno obtidos das comparações entre os resultados estimados através do aplicativo e os reportados por Reid, Prausnitz e Poling (1987).

P_{br}		T_{br}		w	
RPP	EPT-LK	RPP	EPT-LK	RPP	EPT-LK
0,028146	0,028146	0,663	0,663264	0,299	0,299950

P_{br} - Pressão normal reduzida; T_{br} - Temperatura normal reduzida

5.2.3 Estimativa do Fator Acêntrico do n-Hexano

Para essa estimativa compare o fator acêntrico do n-Hexano calculado por Smith, van Ness e Abbott(2007) com o estimado usando o aplicativo.

Solução: As propriedades físicas reportadas pelos autores são as catalogadas no banco de dados do aplicativo, denominadas de PF3: $T_b = 341,9$ K, $T_c = 507,6$ K e $P_c = 30,25$ bar.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.7. A análise dos resultados mostra a excelente concordância entre os valores reportados e calculados pelo aplicativo, as pequenas diferenças verificadas são provavelmente devido a erro de arredondamento uma vez que o aplicativo utiliza operações aritméticas em dupla precisão (15 casas decimais).

Tabela 5.7 - Resultados para o n-Hexano obtidos das comparações entre os resultados estimados através do aplicativo e os reportados por Smith, van Ness e Abbott (2007).

T (K)	P^{sat} (kPa) _{SvNA}	P^{sat} (kPa) _{EPT}	T (K)	P^{sat} (kPa) _{SvNA}	P^{sat} (kPa) _{EPT}
273,15	5,835	5,8279	333,15	76,12	76,0759
303,15	24,49	24,4713	363,15	190,0	189,9223

P_{br} - Pressão normal reduzida; T_{br} - Temperatura normal reduzida

5.3 VALIDAÇÃO DO MÓDULO FUNÇÕES DE LEE-KESLER

Para a validação do módulo funções de Lee-Kesler e e Kesler (1975) foram utilizados quatro estados termodinâmicos com a finalidade de avaliar a eficiência na codificação do subprograma construído. Deve ser enfatizado que a equação de estado de Lee-Kesler usada no cálculo do fator de compressibilidade do fluido simples e do fluido de referência é não linear,

sendo resolvida através de método iterativo (método de Newton-Raphson). Portanto, pode aparecer tanto erro de truncamento como erro de arredondamento.

5.3.1 Validação para o Estado $P_r = 0,01$ e $T_r = 0,3$

Os resultados da validação para $P_r = 0,01$ e $T_r = 0,3$ são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Resultados para o o estado $P_r = 0,01$ e $T_r = 0,3$ (Fase líquida).

	Lee e Kesler (1975)	EPT-LK
$Z^{(0)}$	0,0029	0,002897
$Z^{(1)}$	-0,0008	-0,000807
$[H^R/(RT_c)]^{(0)}$	- 6,045	-6,045565
$[H^R/(RT_c)]^{(1)}$	-11,098	-11,101277
$(S^R/R)^{(0)}$	-11,614	-11,613457
$(S^R/R)^{(1)}$	-16,782	-16,790410
$\log(f/P)^{(0)}$	-3,708	-3,708192
$\log(f/P)^{(1)}$	-8,778	-8,778762

5.3.2 Validação para o Estado $P_r = 0,01$ e $T_r = 1,2$

Os resultados da validação para $P_r = 0,01$ e $T_r = 1,2$ são apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Valores para o estado $P_r = 0,01$ e $T_r = 1,2$

	Lee e Kesler (1975)	EPT-LK
$Z^{(0)}$	0,9981	0,998095
$Z^{(1)}$	0,0004	0,000375
$[H^R/(RT_c)]^{(0)}$	-0,007	-0,007185
$[H^R/(RT_c)]^{(1)}$	-0,004	-0,004048
$(S^R/R)^{(0)}$	-0,004	-0,004083
$(S^R/R)^{(1)}$	-0,004	-0,003747
$\log(f/P)^{(0)}$	-0,001	-0,000762
$\log(f/P)^{(1)}$	0,000	0,000162

5.3.3 Validação para o Estado $P_r = 0,01$ e $T_r = 2,0$

Os resultados da validação para $P_r = 0,01$ e $T_r = 2,0$ são apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Valores para o estado $P_r = 0,01$ e $T_r = 2,0$

	Lee e Kesler (1975)	EPT-LK
$Z^{(0)}$	0,9997	0,999714
$Z^{(1)}$	0,0008	0,000777
$[H^R/(RT_c)]^{(0)}$	-0,003	-0,002789
$[H^R/(RT_c)]^{(1)}$	0,001	0,000694
$(S^R/R)^{(0)}$	-0,001	-0,001108
$(S^R/R)^{(1)}$	0,000	-0,000430
$\log(f/P)^{(0)}$	0,000	-0,000124
$\log(f/P)^{(1)}$	0,000	0,000337

5.3.4 Validação para o Estado $P_r = 0,01$ e $T_r = 4,0$

Os resultados da validação para $P_r = 0,01$ e $T_r = 4,0$ são apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11– Valores para o estado $P_r = 0,01$ e $T_r = 4,0$

	Lee e Kesler (1975)	EPT-LK
$Z^{(0)}$	1,0001	1,000104
$Z^{(1)}$	0,0005	0,000461
$[H^R/(RT_c)]^{(0)}$	0,000	-0,000456
$[H^R/(RT_c)]^{(1)}$	0,002	0,001625
$(S^R/R)^{(0)}$	0,000	-0,000218
$(S^R/R)^{(1)}$	0,000	-0,000055
$\log(f/P)^{(0)}$	0,000	0,000045
$\log(f/P)^{(1)}$	0,000	0,000200

5.3.5 Validação para o Estado $P_r = 0,8$ e $T_r = 0,3$

Os resultados da validação para $P_r = 0,8$ e $T_r = 0,3$ são apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12– Validação para o estado $P_r = 0,8$ e $T_r = 0,3$

	Lee e Kesler (1975)	EPT-LK
$Z^{(0)}$	0,2315	0,231478
$Z^{(1)}$	-0,0645	-0,064487
$[H^R/(RT_c)]^{(0)}$	-5,999	-5,998785
$[H^R/(RT_c)]^{(1)}$	-11,069	-11,074242
$(S^R/R)^{(0)}$	-7,304	-7,304237
$(S^R/R)^{(1)}$	-16,626	-16,636558
$\log(f/P)^{(0)}$	-5,512	-5,511941
$\log(f/P)^{(1)}$	-8,804	-8,806442

5.3.6 Validação para o Estado $P_r = 0,8$ e $T_r = 1,2$

Os resultados da validação para $P_r = 0,8$ e $T_r = 1,2$ são apresentados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13– Validação para o estado $P_r = 0,8$ e $T_r = 1,2$

	Lee e Kesler (1975)	EPT-LK
$Z^{(0)}$	0,8330	0,832993
$Z^{(1)}$	0,0499	0,049903
$[H^R/(RT_c)]^{(0)}$	-0,657	-0,657270
$[H^R/(RT_c)]^{(1)}$	-0,297	-0,296955
$(S^R/R)^{(0)}$	-0,389	-0,388509
$(S^R/R)^{(1)}$	-0,286	-0,286119
$\log(f/P)^{(0)}$	-0,069	-0,069147
$\log(f/P)^{(1)}$	0,017	0,016788

5.3.7 Validação para o Estado $P_r = 0,8$ e $T_r = 2,0$

Os resultados da validação para $P_r = 0,8$ e $T_r = 2,0$ são apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 – Validação para o estado $P_r = 0,8$ e $T_r = 2,0$

	Lee e Kesler (1975)	EPT-LK
$Z^{(0)}$	0,9796	0,979605
$Z^{(1)}$	0,0617	0,061669
$[H^R/(RT_c)]^{(0)}$	-0,222	-0,221594
$[H^R/(RT_c)]^{(1)}$	0,065	0,065456
$(S^R/R)^{(0)}$	-0,089	-0,089124
$(S^R/R)^{(1)}$	-0,029	-0,029253
$\log(f/P)^{(0)}$	-0,009	-0,009412
$\log(f/P)^{(1)}$	0,027	0,026918

5.3.8 Validação para o Estado $P_r = 0,8$ e $T_r = 4,0$

Os resultados da validação para $P_r = 0,8$ e $T_r = 4,0$ são apresentados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 – Validação para o estado $P_r = 0,8$ e $T_r = 4,0$

	Lee e Kesler (1975)	EPT-LK
$Z^{(0)}$	1,0090	1,008997
$Z^{(1)}$	0,0357	0,035728
$[H^R/(RT_c)]^{(0)}$	-0,033	-0,033414
$[H^R/(RT_c)]^{(1)}$	0,127	0,127142
$(S^R/R)^{(0)}$	-0,017	-0,017009
$(S^R/R)^{(1)}$	-0,005	-0,004517
$\log(f/P)^{(0)}$	0,004	0,003759
$\log(f/P)^{(1)}$	0,016	0,015766

5.3.9 Validação para o Estado $P_r = 5,0$ e $T_r = 0,3$

Os resultados para $P_r = 5,0$ e $T_r = 0,3$ são apresentados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16 – Validação para o estado $P_r = 5,0$ e $T_r = 0,3$

	Lee e Kesler (1975)	EPT-LK
$Z^{(0)}$	1,4366	1,436602
$Z^{(1)}$	-0,3996	-0,399587
$[H^R/(RT_c)]^{(0)}$	-5,748	-5,748146
$[H^R/(RT_c)]^{(1)}$	-10,935	-10,935850
$(S^R/R)^{(0)}$	-5,847	-5,847145
$(S^R/R)^{(1)}$	-15,837	-15,838164
$\log(f/P)^{(0)}$	-5,782	-5,781910
$\log(f/P)^{(1)}$	-8,953	-8,952837

5.3.10 Validação para o Estado $P_r = 5,0$ e $T_r = 4,0$

Os resultados para $P_r = 5$ e $T_r = 4,0$ são apresentados na Tabela 5.17.

Tabela 5.17 – Validação para o estado $P_r = 5,0$ e $T_r = 4,0$

	Lee e Kesler (1975)	EPT-LK
$Z^{(0)}$	1,0747	1,074697
$Z^{(1)}$	0,1857	0,185654
$[H^R/(RT_c)]^{(0)}$	-0,116	-0,115927
$[H^R/(RT_c)]^{(1)}$	0,680	0,679865
$(S^R/R)^{(0)}$	-0,093	-0,093121
$(S^R/R)^{(1)}$	-0,038	-0,037861
$\log(f/P)^{(0)}$	0,028	0,027855
$\log(f/P)^{(1)}$	0,090	0,090258

5.3.11 Validação para o Estado $P_r = 10,0$ e $T_r = 0,3$

Os resultados para $P_r = 10$ e $T_r = 0,3$ são apresentados na Tabela 5.18.

Tabela 5.18 – Validação para o estado $P_r = 10$ e $T_r = 0,3$

	Lee e Kesler (1975)	EPT-LK
$Z^{(0)}$	2,8507	2,850743
$Z^{(1)}$	-0,7915	-0,791549
$[H^R/(RT_c)]^{(0)}$	-5,446	-5,446083
$[H^R/(RT_c)]^{(1)}$	-10,781	-10,781654
$(S^R/R)^{(0)}$	-5,578	-5,578039
$(S^R/R)^{(1)}$	-14,925	-14,926523
$\log(f/P)^{(0)}$	-5,461	-5,461501
$\log(f/P)^{(1)}$	-9,126	-9,125537

5.3.12 Validação para Estado $P_r = 10,0$ e $T_r = 4,0$

Os resultados para $P_r = 10$ e $T_r = 4$ são apresentados na Tabela 5.19.

Tabela 5.19 – Validação para o estado $P_r = 10,0$ e $T_r = 4,0$

	Lee e Kesler (1975)	EPT-LK
$Z^{(0)}$	1,1773	1,177342
$Z^{(1)}$	0,2994	0,299373
$[H^R/(RT_c)]^{(0)}$	-0,061	-0,060526
$[H^R/(RT_c)]^{(1)}$	1,097	1,097395
$(S^R/R)^{(0)}$	-0,162	-0,161556
$(S^R/R)^{(1)}$	-0,100	-0,100177
$\log(f/P)^{(0)}$	0,064	0,063591
$\log(f/P)^{(1)}$	0,163	0,162654

Todas as validações das funções de Lee-Kesler realizadas no Tópico 5.3 apresentam pequenas diferenças entre os valores calculados pelo aplicativo e os reportados por Lee e Kesler(1975). Essas diferenças são provavelmente devido a erro de arredondamento (conversão) e erro de truncamento originado pela solução numérica da equação transcendental (BWR modificada) para o fluido simples para o fluido de referência (octano).

5.4 VALIDAÇÃO DO MÓDULO PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS E RESIDUAIS DE ESPÉCIES PURAS: ESPECIFICANDO T_R E P_R

Nas Tabelas 5.20 a 5.23 são mostradas as comparações das propriedades volumétricas e termodinâmicas de alcanos através da equação de estado de Lee-Kesler obtidas pelo aplicativo Wolfram e pelo aplicativo do trabalho.

Tabela 5.20 – Comparação dos valores obtidos para o Metano

	$P_r = 3,0$ e $T_r = 1,4$		$P_r = 1,79$ e $T_r = 1,94$	
	Wolfram	EPT-LK	Wolfram	EPT-LK
$Z^{(0)}$	0,7202	0,720226	0,9548	0,954840
$Z^{(1)}$	0,2397	0,239678	0,1365	0,136450
Z	0,7231	0,723102	0,9565	0,956477
$[H^R/(RT_c)]^{(0)}$	-1,8569	-1,856931	-0,5201	-0,520127
$[H^R/(RT_c)]^{(1)}$	-0,0442	-0,044167	0,1555	0,155461
$(S^R/R)^{(0)}$	-0,9900	-0,990044	-0,2156	-0,215556
$(S^R/R)^{(1)}$	-0,2904	-0,290429	-0,0596	-0,059578
H^R (J/mol)	-2943,40	-2943,5648	-821,26	-821,30199
S^R (J/mol.K)	-8,2602	-8,260598	-1,7981	-1,798161

Fonte: <http://demonstrations.wolfram.com/LeeKeslerGeneralizedCorrelationsForGases/>

Tabela 5.21 – Comparação dos valores obtidos para o Propano

	$P_r = 3,0$ e $T_r = 1,4$		$P_r = 1,63$ e $T_r = 2,46$	
	Wolfram	EPT-LK	Wolfram	EPT-LK
$Z^{(0)}$	0,7202	0,720226	0,9963	0,996307
$Z^{(1)}$	0,2397	0,239678	0,1048	0,104776
Z	0,7567	0,756657	1,0122	1,012233
$[H^R/(RT_c)]^{(0)}$	-1,8569	-1,856931	-0,2806	-0,280551
$[H^R/(RT_c)]^{(1)}$	-0,0442	-0,044167	0,2017	0,201654
$(S^R/R)^{(0)}$	-0,9900	-0,990044	-0,1064	-0,106377
$(S^R/R)^{(1)}$	-0,2904	-0,290429	-0,0267	-0,026661
H^R (J/mol)	-5729,80	-5730,0837	-768,32	-768,357237
S^R (J/mol.K)	-8,5982	-8,59866	-0,9181	-0,918153

Fonte: <http://demonstrations.wolfram.com/LeeKeslerGeneralizedCorrelationsForGases/>

Tabela 5.22 – Comparação dos valores obtidos para o Pentano

	$P_r = 3,0$ e $T_r = 1,4$		$P_r = 3,6$ e $T_r = 1,96$	
	Wolfram	EPT-LK	Wolfram	EPT-LK
$Z^{(0)}$	0,7202	0,720226	0,9496	0,949572
$Z^{(1)}$	0,2397	0,239678	0,2385	0,238496
Z	0,7806	0,780625	1,0097	1,009673
$[H^R/(RT_c)]^{(0)}$	-1,8569	-1,856931	-0,9562	-0,956190
$[H^R/(RT_c)]^{(1)}$	-0,0442	-0,044167	0,3384	0,338389
$(S^R/R)^{(0)}$	-0,9900	-0,990044	-0,4036	-0,403618
$(S^R/R)^{(1)}$	-0,2904	-0,290429	-0,0955	-0,095504
H^R (J/mol)	-7294,9	-7295,291539	-3401,00	-3401,1657
S^R (J/mol.K)	-8,8397	-8,840135	-3,5558	-3,555947

Fonte: <http://demonstrations.wolfram.com/LeeKeslerGeneralizedCorrelationsForGases/>

Tabela 5.23 – Comparação dos valores obtidos para o Heptano

	$P_r = 0,83$ e $T_r = 0,9$		$P_r = 0,78$ e $T_r = 0,70$	
	Wolfram	EPT-LK	Wolfram	EPT-LK
$Z^{(0)}$	0,1368	0,136772	0,1332	0,133211
$Z^{(1)}$	-0,0519	-0,051878	-0,0565	-0,056485
Z	0,1186	0,118614	0,1134	0,113441
$[H^R/(RT_c)]^{(0)}$	-4,0960	-4,096000	-4,8192	-4,819249
$[H^R/(RT_c)]^{(1)}$	-4,2481	-4,248081	-6,3800	-6,379984
$(S^R/R)^{(0)}$	-3,8832	-3,883198	-4,8371	-4,837140
$(S^R/R)^{(1)}$	-4,2474	-4,247410	-6,9373	-6,937283
H^R (J/mol)	-25074,00	-25074,9306	-31673,00	-31674,719
S^R (J/mol.K)	-44,6440	-44,646594	-60,4030	-60,40569

Fonte: <http://demonstrations.wolfram.com/LeeKeslerGeneralizedCorrelationsForGases/>

5.5 VALIDAÇÃO DO MÓDULO PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE ESPÉCIE PURA

5.5.1 Propriedades Termodinâmicas do 1,1,1,2-Tetrafluoroetano

O aplicativo EPT-LK é utilizado para determinar as propriedades termodinâmicas do 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a) a 250 K e 20 bar, usando o estado de referência de 1,01325 bar e 273,15 K e os dados são comparados com as propriedades físicas reportadas por Assael, Trusler e Tsolakis (1998), que é o conjunto denominado de (PF4) no aplicativo: $T_b = 247,0$ K, $T_c = 374,21$ K e $P_c = 40,56$ bar. As estimativas do fator acêntrico, das propriedades volumétricas, das propriedades residuais e das propriedades termodinâmicas do 1,1,1,2 Tetrafluoroetano (R-134a) são mostradas nas Tabelas 5.24, 5.25, 5.26, 5.27, respectivamente.

Tabela 5.24 – Estimativa do Fator Acêntrico do 1,1,1,2 Tetrafluoroetano (R-134a)

	ATT	EPT-LK
P_{br}	0,024983	0,024982
T_{br}	0,660057	0,660057
$f_0 _{T_{br}}$	2,759816	2,759816
$f_1 _{T_{br}}$	-2,882345	-2,882345
WLK	0,322569	0,322586

Tabela 5.25 - Estimativas das propriedades volumétricas do 1,1,1,2 Tetrafluoroetano (R-134a).

	$P = 20 \text{ bar e } T = 250 \text{ K}$		$P = 100 \text{ bar e } T = 450 \text{ K}$	
	ATT	EPT-LK	ATT	EPT-LK
$Z^{(0)}$	0,086323	0,086237	0,533001	0,533077
$Z^{(1)}$	-0,037315	-0,037277	0,171506	0,171793
Z	0,074286	0,074136	0,588324	0,588327
$\rho \text{ (mol/m}^3\text{)}$	12952,386	12978,57	4542,973	4542,89
$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$	1321,550	1321,541	463,5259	463,518
$V \text{ (cm}^3\text{/mol)}$	77,205856	77,206360	220,1202	220,1241
$V \text{ (cm}^3\text{/g)}$	0,756687	0,756692	2,157377	2,157415

Tabela 5.26 - Estimativas das propriedades residuais do 1,1,1,2 Tetrafluoroetano (R-134a).

	$P = 20 \text{ bar e } T = 250 \text{ K}$		$P = 100 \text{ bar e } T = 450 \text{ K}$	
	ATT	EPT-LK	ATT	EPT-LK
$[H^R/(RT_c)]^{(0)}$	-4,931314	-4,931290	-2,494940	-2,494942
$[H^R/(RT_c)]^{(1)}$	-6,744649	-6,744359	-0,551240	-0,551239
$(S^R/R)^{(0)}$	-5,409989	-5,409995	-1,558402	-1,558403
$(S^R/R)^{(1)}$	-7,491802	-7,491406	-0,645122	-0,645121
$H^R \text{ (J/mol)}$	22112,006	-22112,3103	-8315,8203	-8315,8527
$S^R \text{ (J/mol.K)}$	-65,073570	-65,074434	-14,687372	-14,687470
$H^R \text{ (J/g)}$	-216,7177	-216,72064	-81,502556	-81,502878
$S^R \text{ (J/g.K)}$	-0,637780	-0,637788	-0,143950	-0,143950

Tabela 5.27 - Estimativas das propriedades termodinâmicas do 1,1,1,2 Tetrafluoroetano (R-134a).

	$P = 20 \text{ bar e } T = 250 \text{ K}$		$P = 100 \text{ bar e } T = 450 \text{ K}$	
	ATT	EPT-LK	ATT	EPT-LK
$H_{ideal} \text{ (J/mol)}$	-1809,507324	-1809,5074	16924,966797	16924,966767
$S_{ideal} \text{ (J/mol.K)}$	-31,717644	-31,717647	8,984290	8,984286
$H \text{ (J/mol)}$	-23921,5137	-23921,8177	8609,146484	8609,114025
$S \text{ (J/mol.K)}$	-96,791214	-96,792081	-5,703082	-5,703184
$H \text{ (J/g)}$	-234,452469	-234,455449	84,377419	84,377104
$S \text{ (J/g.K)}$	-0,948641	-0,948650	-0,055895	-0,055896
$\phi = f/P$	0,060126	0,060123	0,633748	0,633750
$f \text{ (bar)}$	1,20251	1,202458	63,37481	63,375006

As pequenas diferenças entre os valores calculados pelo aplicativo e os reportados por Assael, Trusler e Tsolakis (1998) são provavelmente devido a erro de arredondamento (conversão), pois um aplicativo utiliza operações aritméticas em dupla precisão (15 casas decimais) e as sub-rotinas codificadas por Assael, Trusler e Tsolakis (1998) utilizam operações aritméticas em precisão simples (6 casas decimais). Além disso, ocorre erro de truncamento originado pela solução numérica da equação transcendental (BWR modificada). Outra pequena diferença é na definição da constante universal dos gases. O aplicativo utiliza o valor de 8.3144 J/mol.K recomendado por Reid, Prausnitz e Poling (1987) diferente de 8,31451 J/mol.K usado na subrotina FORTRAN codificada por Assael, Trusler e Tsolakis(1998).

5.6 VALIDAÇÃO DO MÓDULO PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE MISTURA

Alguns exemplos utilizados para validar o módulo Propriedades Termodinâmicas de Mistura em base molar:

- Mistura de 23,4% de Metano e 76,6% de Propano a 310 K e 17 bar
- Mistura de 23,4% de Metano e 76,6% de Propano a 420 K e 137 bar
- Mistura de 32,4% de Octano e 67,6% de Benzeno a 470 K e 14 bar
- Mistura de 32,4% de Octano e 67,6% de Benzeno a 590 K e 97 bar

5.6.1 Propriedades Termodinâmicas da Mistura Metano-Propano a 310 K e 17 bar

Determinação das propriedades termodinâmicas da mistura constituída em base molar de 23,4% de metano e 76,6% de propano a 17 bar e 310 K, utilizando os fatores acêntricos estimados pela equação de Lee-Kesler e o parâmetro binário igual a 1,113 ($k_{12} = k_{21} = 1,113$). O estado de referência é 1,01325 bar e 273,15 K. As propriedades físicas das espécies químicas são as reportadas por Assael, Trusler e Tsolakis(1998), sendo o conjunto (PF4) utilizado no aplicativo (Tabela 5.28).

Tabela 5.28 - Propriedades físicas das espécies puras utilizadas nas validações

	M (g/mol)	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)
Metano (PF4)	16,044	111,6000	190,5500	45,9900
Propano (PF4)	44,096	231,1000	369,8500	42,4700

Os valores calculados no aplicativo EPT-LK e nas sub-rotinas desenvolvidas por Assael, Trusler e Tsolakis (1998) são apresentados nas Tabelas 5.29, 5.30, 5.31, 5.32, 5.33 e 5.34 para as

estimativas do fator acêntrico das espécies, das propriedades críticas adicionais das espécies, das propriedades físicas de mistura, das propriedades volumétricas da mistura, propriedades residuais da mistura e das propriedades termodinâmicas da mistura constituída em base molar de 23,4% de metano e 76,6% de propano a 17 bar e 310 K.

Tabela 5.29 – Estimativas dos fatores acêntricos das espécies.

	Metano		Propano	
	ATT	EPT-LK	ATT	EPT-LK
P_{br}	0.022032	0,022032	0.023858	0,023858
T_{br}	0,585673	0,585673	0,624848	0,624848
$f_0 _{T_{br}}$	-3.785979	-3.785979	-3.213553	-3.213553
$f_1 _{T_{br}}$	-4.308549	-4.308548	-3.493160	-3.493159
w	0,006785	0,006796	0,149444	0,149458

Tabela 5.30 – Estimativas das propriedades críticas adicionais das espécies

	Metano		Propano	
	ATT	EPT-LK	ATT	EPT-LK
$Z_{ci} = 0,2905 - 0,085w_i$	0,289923	0,289922	0,277797	0,277796
$V_{ci} = Z_{ci}RT_{ci}/P_{ci}$ (cm ³ /mol)	99,8770	99,8753	201,1444	201,14087

Tabela 5.31 – Estimativas das propriedades físicas de mistura - Regra de mistura

	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ /mol)	Z_c	w
EPT-LK	334,5985	44,5245	175,345833	0,280634	0,116075
ATT	334,59854	44,5245	175,348832	0,200285	0,116062

Tabela 5.32 – Estimativas das propriedades volumétricas da mistura

	$Z^{(0)}$	$Z^{(1)}$	Z	V (cm ³ /mol)	ρ (mol/cm ³)
EPT-LK	0,813958	-0,074651	0,805293	1220,96505	0,000819
ATT	0,813958	-0,074650	0,805294	1220,9663	0,000819

Tabela 5.33 – Estimativas das propriedades residuais da mistura

	ATT	EPT-LK
$[H^R/(RT_c)]^{(0)}$	-0,519571	-0,519571
$[H^R/(RT_c)]^{(1)}$	-0,587768	-0,587770
$(S^R/R)^{(0)}$	-0,389556	-0,389555
$(S^R/R)^{(1)}$	-0,569546	-0,569548
H^R (J/mol)	-1635,2408	-1635,2406
S^R (J/mol.K)	-3,788574	-3,788586

Tabela 5.34 – Estimativas das propriedades termodinâmicas da mistura

	ATT	EPT-LK
$H_{ideal}(\text{J/mol})$	2346,6074	2346,6071
$S_{ideal}(\text{J/mol.K})$	-15,3972	-10,873688
$H(\text{J/mol})$	711,3666	711,366504
$S(\text{J/(mol.K)})$	-19,185734	-14,662275
$\phi = f/P$	0,836297	0,836296
$f(\text{bar})$	14,21705	14,217039

A discordância entre o valor reportado por Assael, Trusler e Tsolakis(1998) e o calculado pelo aplicativo EPT-LK para a entropia de mistura dos gases ideais está na forma da quantificação das propriedades da mistura de gases ideais. Os autores não codificaram a etapa relativa as variações de propriedades no processo de mistura dos gases ideais. Os valores das contribuições individuais de cada espécie química e a contribuição total da entropia no processo de mistura dos gases ideais (processo espontâneo e irreversível) são mostrados na Figura 5.1.

A variação de entropia de uma mistura de gases ideais é dada pela Equação 5.1:

$$\begin{aligned}
 \Delta S^\circ &= \sum_{i=1} x_i S_i^\circ - R \sum_{i=1} x_i \ln x_i \\
 &= R \sum_{i=1} x_i \left(\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p_i} dT}{T} - \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} \right) - R \sum_{i=1} x_i \ln x_i \\
 &= \left(R \sum_{i=1} x_i \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p_i} dT}{T} \right) - R \ln \frac{P_2}{P_1} - \left(R \sum_{i=1} x_i \ln x_i \right)
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

Onde

S_i° é a entropia do componente i puro no estado de gás ideal e

x_i é a fração molar da espécie química i na mistura ideal.

R é a constante universal dos gases, $R = 8,3144 \text{ J/(mol.K)}$.

No aplicativo proposto, a Equação 5.1 é avaliada em três etapas:

- Primeira etapa: mistura dos gases ideais a T_1 e P_1

$$\Delta S_{\text{mistura}}^\circ = R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = 4,52357 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)};$$

- Segunda etapa: Aquecimento isobárico a P_1 de T_1 até T_2 :

$$\Delta S_{\text{isobárica}}^\circ = R \left(x_1 \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p1} dT}{T} + x_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p2} dT}{T} \right) = 8,04977 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

- Terceira etapa: Compressão isotérmica a T_2 de P_1 até P_2 :

$$\Delta S_{\text{isotérmico}}^{\circ} = -R \ln \frac{P_2}{P_1} = -23,44703 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

Figura 5.1 - Valores das contribuições individuais de cada espécie química e a contribuição total da entropia no processo de mistura dos gases ideais

Resultados Obtidos - Programa EPT_LK-V1.0

Propriedades Termodinâmicas dos Gases ideais | Constantes da Capacidade Calorífica Ideal

EPT LK

Estado Final ou de Interesse

P (bar) 17.0000

T (K) 310.0000

Estado Inicial ou de Referência

Pref (bar) 1.01325

Tref (K) 273.1500

Contribuição Isobárica

Nome da Substância	Fração Molar	Integral H	Integral S	Integral U
Metano (PF4)	0.23400	155.95156	0.53524	119.10156
Propano (PF4)	0.76600	320.81126	1.10043	283.96126

Contribuição de Mistura

xln(x)
-0.33987
-0.20420

Contribuições para a entropia ideal em J/(mol.K)

Isobárica	Mistura	Isotérmica
8.04977	4.52357	-23.44703

Propriedades Termodinâmicas do Gás Ideal

H* (J/mol)	S* (J/mol.K)	U* (J/mol)
2346.60713	-10.87369	2040.22149

Voltar

5.6.2 Propriedades Termodinâmicas da Mistura Metano-Propano a 420 K e 137 bar

Determinação das propriedades termodinâmicas da mistura constituída em base molar de 23,4% de metano e 76,6% de propano a 137 bar e 420 K, utilizando os fatores acêntricos estimados pela equação de Lee-Kesler e o parâmetro binário igual a 1,113 ($k_{12} = k_{21} = 1,113$). O estado de referência é 1,01325 bar e 273,15 K. As validações das propriedades físicas, das estimativas dos fatores acêntricos, das propriedades críticas adicionais e propriedades físicas de mistura são idênticas às do Tópico 5.6.1.

Os valores calculados no aplicativo EPT-LK e nas sub-rotinas desenvolvidas por Assael, Trusler e Tsolakis (1998) são apresentados nas Tabelas 5.35, 5.36 e 5.37 para as estimativas das propriedades volumétricas da mistura, propriedades residuais da mistura e das propriedades

termodinâmicas da mistura constituída em base molar de 23,4% de metano e 76,6% de propano a 137 bar e 420 K

Tabela 5.35 – Estimativas das propriedades volumétricas da mistura

	$Z^{(0)}$	$Z^{(1)}$	Z	V (cm ³ /mol)	ρ (mol/cm ³)
EPT-LK	0,594309	0,167984	0,613808	156,4581	0,006391
ATT	0,594310	0,167983	0,613806	156,4576	0,0063915

Tabela 5.36 – Estimativas das propriedades residuais da mistura

	ATT	EPT-LK
$[H^R/(RT_c)]^{(0)}$	-2,537099	-2,537100
$[H^R/(RT_c)]^{(1)}$	-0,552646	-0,552642
$(S^R/R)^{(0)}$	-1,495916	-1,495916
$(S^R/R)^{(1)}$	-0,683861	-0,683858
H^R (J/mol)	-7236,7090	-7236,6362
S^R (J/mol.K)	-13,09773	-13,09764

Tabela 5.37 – Estimativas das propriedades termodinâmicas da mistura

	ATT	EPT-LK
H_{ideal} (J/mol)	10763,922852	10763,922637
S_{ideal} (J/mol.K)	-9,652344	-5,128645
H (J/mol)	3527,2141	3527,2864
S (J/(mol.K))	-22,750072	-18,226282
$\phi = f/P$	0,608337	0,608339
f (bar)	83,34216	83,34243

Obs.: A discordância entre os valores da entropia foi discutida no tópico 6.6.1.

5.6.3 Propriedades Termodinâmicas da Mistura Benzeno-Octano a 470 K e 14 bar

Determinação das propriedades termodinâmicas da mistura constituída em base molar de 67,6% de benzeno e 32,4% de octano a 14 bar e 470 K, utilizando os fatores acêntricos estimados pela equação de Lee-Kesler e o parâmetro binário igual a 0,987 ($k_{12} = k_{21} = 0,987$). O estado de referência é 1,01325 bar e 273,15 K. As propriedades físicas das espécies químicas são as reportadas por Assael, Trusler e Tsolakis (1998), sendo o conjunto (PF4) utilizado no aplicativo (Tabela 5.38).

Tabela 5.38 - Propriedades físicas das espécies puras utilizadas nas validações

	M (g/mol)	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)
Benzeno (PF4)	78,1130	353,2000	562,0600	48,9500
Octano (PF4)	114,2300	398,8000	568,9500	24,9000

Os valores calculados no aplicativo EPT-LK e nas sub-rotinas desenvolvidas por Assael, Trusler e Tsolakis (1998) são apresentados nas Tabelas 5.39, 5.40, 5.41, 5.42, 5.43 e 5.44 para as estimativas dos fatores acêntricos das espécies, das propriedades críticas adicionais das espécies, das propriedades físicas de mistura, das propriedades volumétricas da mistura, propriedades residuais da mistura e das propriedades termodinâmicas da mistura constituída em base molar de 67,6% de benzeno e 32,4% de octano a 14 bar e 470 K.

Tabela 5.39 – Estimativas dos fatores acêntricos das espécies.

	Benzeno		Octano	
	ATT	EPT-LK	ATT	EPT-LK
P_{br}	0,020700	0,020700	0,040693	0,040693
T_{br}	0,628403	0,628403	0,700940	0,700940
$f_0 _{T_{br}}$	-3,165322	-3,165323	-2,292460	-2,292460
$f_1 _{T_{br}}$	-3,426665	-3,426666	-2,290092	-2,290092
w	0,207860	0,207874	0,397013	0,397034

Tabela 5.40 – Estimativas das propriedades críticas adicionais das espécies

	Benzeno		Octano	
	ATT	EPT-LK	ATT	EPT-LK
$Z_{ci} = 0,2905 - 0,085w_i$	0,272832	0,2728	0,256754	0,2568
$V_{ci} = Z_{ci}RT_{ci}/P_{ci}$ (cm ³ /mol)	260,4690	260,4679	487,7786	487,7752

Tabela 5.41 – Estimativas das propriedades físicas de mistura – Regra de mistura

	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ /mol)	Z_c	w
EPT-LK	558,668861	37,79024	328,947309	0,267621	0,269162
ATT	558,668823	37,7902	328,949012	0,267623	0,269145

Tabela 5.42 – Estimativas das propriedades volumétricas da mistura.

	$Z^{(0)}$	$Z^{(1)}$	Z	V (cm ³ /mol)	ρ (mol/cm ³)
EPT-LK	0,061231	-0,024963	0,054512	152,15914	0,006572
ATT	0,061231	-0,024962	0,054512	152,1605	0,006572

Tabela 5.43 – Estimativas das propriedades residuais da mistura.

	ATT	EPT-LK
$[H^R/(RT_c)]^{(0)}$	-4,345451	-4,345442

$[H^R/(RT_c)]^{(1)}$	-4,840900	-4,840972
$(S^R/R)^{(0)}$	-4,900615	-4,900604
$(S^R/R)^{(1)}$	-4,958388	-4,958473
H^R (J/mol)	-26236,941406	-26237,013046
S^R (J/mol.K)	-51,842144	-51,842237

Tabela 5.44 – Estimativas das propriedades termodinâmicas da mistura.

	ATT	EPT-LK
H_{ideal} (J/mol)	28184,101562	28184,100926
S_{ideal} (J/mol.K)	54,179157	59,415844
H (J/mol)	1947,159912	1947,087880
S (J/(mol.K))	2,337012	7,573607
$\phi = f/P$	0,6195151210	0,619507
f (bar)	8,67321	8,673098

Conforme a discussão no tópico 6.6.1, as três etapas para o cálculo da entropia de mistura são mostradas na Figura 5.2.

- Primeira etapa: mistura dos gases ideais a T_1 e P_1

$$\Delta S_{\text{mistura}}^{\circ} = R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = 5,23681 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)};$$

- Segunda etapa: Aquecimento isobárico a P_1 de T_1 até T_2 :

$$\Delta S_{\text{isobárica}}^{\circ} = R \left(x_1 \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{P1} dT}{T} + x_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{P2} dT}{T} \right) = 76,01177 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

- Terceira etapa: Compressão isotérmica a T_2 de P_1 até P_2 :

$$\Delta S_{\text{isotérmico}}^{\circ} = -R \ln \frac{P_2}{P_1} = -21,83274 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

Figura 5.2 - Valores das contribuições individuais de cada espécie química e a contribuição total da entropia no processo de mistura dos gases ideais

Resultados Obtidos - Programa EPT_LK-V1.0

Propriedades Calculadas | Propriedades Termodinâmicas | Funções de Lee-Kesler | Fator Acêntrico de Lee-Kesler | Detalhes Prop. Termo Ideal | Propriedade

EPT LK

Estado Final ou de Interesse

P (bar) 14.0000

T (K) 470.0000

Estado Inicial ou de Referência

Pref (bar) 1.01325

Tref (K) 273.1500

Contribuição Isobárica

Nome da Substância	Fração Molar	Integral H	Integral S	Integral U
Benzeno (PF4)	0.67600	2449.36893	6.59024	2252.51893
Octano (PF4)	0.32400	5351.91460	14.46661	5155.06460

Contribuição de Mistura

xln(x)
-0.26470
-0.36515

Contribuições para a entropia ideal em J/(mol.K)

Isobárica	Mistura	Isotérmica
76.01177	5.23681	-21.83274

Propriedades Termodinâmicas do Gás Ideal

H* (J/mol)	S* (J/mol.K)	U* (J/mol)
28184.10093	59.41584	26547.41129

Voltar

5.6.4. Propriedades Termodinâmicas da Mistura Benzeno-Octano a 590 K e 97 bar

Determinação das propriedades termodinâmicas da mistura constituída em base molar de 67,6% de benzeno e 32,4% de octano a 97 bar e 590 K, utilizando os fatores acêntricos estimados pela equação de Lee-Kesler e o parâmetro binário igual a 0,987 ($k_{12} = k_{21} = 0,987$). O estado de referência é 1,01325 bar e 273,15 K. As validações das propriedades físicas, das estimativas dos fatores acêntricos, das propriedades críticas adicionais e propriedades físicas de mistura são idênticas às do Tópico 6.6.3.

Os valores calculados no aplicativo EPT-LK e nas sub-rotinas desenvolvidas por Assael, Trusler e Tsolakis (1998) são apresentados nas Tabelas 5.45, 5.46 e 5.77 para as estimativas das propriedades volumétricas da mistura, propriedades residuais da mistura e das propriedades termodinâmicas da mistura constituída em base molar de 67,6% de benzeno e 32,4% de octano a 97 bar e 590 K.

Tabela 5.45 – Estimativas das propriedades volumétricas da mistura.

	$Z^{(0)}$	$Z^{(1)}$	Z	V (cm ³ /mol)	ρ (mol/cm ³)
EPT-LK	0,411430	-0,064282	0,394127	199,321219	0,005017
ATT	0,411430	-0,064282	0,394129	199,3218	0,005017

Tabela 5.46 – Estimativas das propriedades residuais da mistura.

	ATT	EPT-LK
$[H^R/(RT_c)]^{(0)}$	-3,501008	-3,501008
$[H^R/(RT_c)]^{(1)}$	-2,584528	-2,584532
$(S^R/R)^{(0)}$	-2,425504	-2,425504
$(S^R/R)^{(1)}$	-2,462661	-2,462666
H^R (J/mol)	-19493,548828	-19493,492223
S^R (J/mol.K)	-25,677849	-25,677853

Tabela 5.47 – Estimativas das propriedades termodinâmicas da mistura.

	ATT	EPT-LK
H_{ideal} (J/mol)	51347,878906	51347,881255
S_{ideal} (J/mol.K)	81,836319	87,073212
H (J/mol)	31854,330078	31854,389032
S (J/(mol.K))	56,158470	61,395359
$\phi = f/P$	0,4125295877	0,412530
f (bar)	40,01537	40,015366

A discordância entre os valores da entropia foi discutida no tópico 6.6.3.

6. EFICIÊNCIA DO APLICATIVO NAS ESTIMATIVAS DE PROPRIEDADES

Os resultados fornecidos pelo aplicativo estão associados à eficiência da equação de estado de LEE e KESLER (1975) em estimar propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas. Entretanto, a equação de Lee-Kesler é uma equação transcendental que deve ser resolvida numericamente duas vezes (uma para o fluido simples outra para o fluido de referência). Cada solução numérica possui dois tipos de erros numéricos (erro de truncamento e erro de conversão – arredondamento) associados às estimativas do fator de compressibilidade dos fluidos simples e de referência.

Na análise da eficiência de uma equação de estado em estimar uma determinada propriedade, procura-se determinar o erro relativo percentual médio através da comparação entre o valor experimental e o valor estimado, usando a Equação 6.1. Assim, três tipos de erros ocorrem nessa análise: a) inerente originado no levantamento de dados experimentais; b) truncamento originado na aproximação numérica da solução exata (método de Newton-Raphson) e c) conversão ou arredondamento é originado através da representação interna dos números em um computador.

O erro relativo percentual médio é dado por:

$$E(\%) = \frac{100}{N} \sum_{k=1}^N \left| \frac{M_k^{\text{Exp}} - M_k^{\text{Calc}}}{M_k^{\text{Exp}}} \right| \quad (6.1)$$

Onde M_k^{Exp} , M_k^{Calc} são, respectivamente, as quaisquer propriedades volumétrica, residual e termodinâmica experimental e calculada do ponto experimental k .

6.1 ESTIMATIVAS DA PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS DO GÁS NATURAL

Cinco misturas de gases naturais foram utilizadas para a avaliação da eficiência do aplicativo EPT-LK nas estimativas do fator de compressibilidade e densidade molar. As frações molares de cada mistura são apresentadas na Tabela 6.1. As propriedades físicas utilizadas na análise da densidade e do fator de compressibilidade são as reportadas por Reid, Prausnitz e Poling (1987). Os fatores acêntricos são estimados através da correlação de Lee-Kesler e a regra de mistura original proposta por Lee e Kesler (1975) foi escolhida.

Tabela 6.1 – Frações molares das misturas de gases naturais

	M1 – GU1	M2 - GU2	M3–RG2	M4-NIST1	M5-CBJRL
CH ₄	0,81299	0,85898	0,85898	0,90644	0,924360
C ₂ H ₆	0,03294	0,08499	0,08499	0,04553	0,012850
C ₃ H ₈	0,00637	0,02296	0,02296	0,00833	0,003480
i-C ₄ H ₁₀	0,00101	0,00351	0,00351	0,00100	0,000460
n-C ₄ H ₁₀	0,00100	0,00347	0,00347	0,00156	0,000410
i-C ₅ H ₁₂	0,00000	0,00051	0,00051	0,00030	0,000140
n-C ₅ H ₁₂	0,00000	0,00053	0,00053	0,00045	0,000150
C ₆ H ₁₄	0,00000	0,00000	0,00000	0,00040	0,000120
N ₂	0,13575	0,01007	0,01007	0,03134	0,057510
CO ₂	0,00994	0,01498	0,01498	0,00466	0,000520

6.1.1 Mistura de Gás Natural M1

A mistura de gás natural denominada de M1-GU1 é reportada por Hwang et al. (1997). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.2. Os erros médios relativos percentuais são: a) densidade molar $\rightarrow E(\%) = 0,12338\%$ e b) fator de compressibilidade $\rightarrow E(\%) = 0,12199\%$. Estes resultados indicam que o aplicativo fornece estimativas de densidade molar e fator de compressibilidade com confiabilidade e com pequenas discordâncias entre os valores calculados e experimentais provavelmente devido às três fontes de erros descritas.

Tabela 6.2 – Resultados obtidos para a mistura de gás natural denominada de M1-GU1

T (K)	P (bar)	ρ (mol/m ³)			Z		
		M1	EPT	Erro (%)	M1	EPT	Erro (%)
250,009	2,3061	111,735	111,7221	0,011545	0,99284	0,992994	0,015511
250,007	2,6337	127,745	127,7225	0,017613	0,99182	0,991996	0,017745
250,011	3,4804	169,260	169,2214	0,022805	0,98918	0,989414	0,023656
250,006	3,9726	193,512	193,4507	0,031678	0,98765	0,987910	0,026325
250,008	5,2426	256,400	256,3009	0,038651	0,98368	0,984025	0,035072
250,009	5,9799	293,140	293,0181	0,041584	0,98138	0,981764	0,039129
250,006	7,8751	388,400	388,1927	0,053373	0,97544	0,975937	0,050951
250,009	8,9716	444,060	443,7750	0,064181	0,97200	0,972556	0,057202
250,003	11,7791	588,360	587,9167	0,075345	0,96316	0,963861	0,072781
250,009	13,3957	672,660	672,0916	0,084500	0,95806	0,958837	0,081101
250,006	17,5076	891,260	890,3483	0,102293	0,94503	0,945975	0,099997
250,009	19,8578	1018,960	1017,810	0,112860	0,93756	0,938582	0,109006
250,001	25,7802	1350,090	1348,393	0,125695	0,91865	0,919796	0,124748
250,012	29,1311	1543,520	1541,511	0,130157	0,90792	0,909102	0,130188
250,008	37,4601	2045,100	2042,581	0,123172	0,88117	0,882265	0,124267
250,013	42,1030	2338,100	2335,534	0,109747	0,86627	0,867217	0,109319
250,010	53,4511	3097,900	3096,757	0,036896	0,83009	0,830339	0,029997
250,010	59,6744	3541,700	3542,914	0,034277	0,81061	0,810277	0,041080
249,999	74,6918	4692,500	4705,834	0,284156	0,76578	0,763592	0,285722
250,009	82,9006	5364,800	5387,838	0,429429	0,74339	0,740203	0,428712
249,996	103,1731	7107,800	7154,780	0,660964	0,69835	0,693746	0,659268

6.1.2 Mistura de Gás Natural M2

A mistura de gás natural denominada de M2-GU2 é reportada por Hwang et al. (1997). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.3. Os erros médios relativos percentuais são: a) densidade molar $\rightarrow E (\%) = 0,13727\%$ e b) fator de compressibilidade: $E (\%) = 0,13842\%$. Estes resultados indicam que o aplicativo fornece estimativas de densidade molar e fator de compressibilidade com confiabilidade e com pequenas discordâncias entre os valores calculados e experimentais.

Tabela 6.3 – Resultados obtidos para a mistura de gás natural denominada de M2-GU2

T (K)	P (bar)	ρ (mol/m ³)			Z		
		M2	EPT-LK	Erro (%)	M2	EPT-LK	Erro (%)
299,990	1,9359	77,907	77,9026	0,005648	0,99614	0,996294	0,015460
299,990	2,1007	84,589	84,5611	0,032983	0,99581	0,995978	0,016871
299,990	2,9272	118,030	118,0183	0,009913	0,99417	0,994397	0,022833
299,990	3,176	128,153	128,1107	0,033007	0,99367	0,993921	0,025260
299,990	4,4212	178,816	178,7669	0,027458	0,9912	0,991539	0,034201
299,991	4,7964	194,152	194,0775	0,038372	0,99045	0,990821	0,037458
299,991	6,6678	270,910	270,7780	0,048725	0,98673	0,987243	0,051990
299,991	7,2312	294,140	293,9782	0,055008	0,98561	0,986167	0,056513
299,990	10,0328	410,420	410,1009	0,077750	0,98006	0,980817	0,077240
299,991	10,8749	445,620	445,2504	0,082941	0,9784	0,979211	0,082890
299,991	15,0462	621,780	621,0762	0,113191	0,97017	0,971263	0,112661
299,989	16,2953	675,110	674,2908	0,121343	0,96771	0,968887	0,121627
299,991	22,4537	941,990	940,4509	0,163388	0,95565	0,957209	0,163135
299,990	24,2894	1022,780	1021,041	0,170027	0,95208	0,953740	0,174355
299,992	33,2741	1427,080	1423,895	0,223183	0,93477	0,936876	0,225296
299,990	35,9344	1549,470	1545,921	0,229046	0,92971	0,931922	0,237924
299,992	48,8376	2162,000	2155,702	0,291304	0,90567	0,908279	0,288074
299,987	52,6249	2347,400	2340,437	0,296626	0,89881	0,901478	0,296837
299,990	70,8595	3275,200	3265,011	0,311096	0,8674	0,870102	0,311506
299,987	76,1776	3556,100	3545,230	0,305672	0,85884	0,861477	0,307042
299,991	109,3784	5387,000	5373,746	0,246037	0,81402	0,816036	0,247660

6.1.3 Mistura de Gás Natural M3

A mistura de gás natural denominada de M3-RG1 é reportada por Hwang et al. (1997). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.4. Os erros médios relativos percentuais são: a) densidade molar $\rightarrow E (\%) = 0,09082\%$ e b) fator de compressibilidade $\rightarrow E (\%) = 0,09368\%$. Estes resultados indicam que o aplicativo fornece estimativas de densidade molar e fator de compressibilidade com confiabilidade e com pequenas discrepâncias entre os valores calculados e experimentais.

Tabela 6.4 – Resultados obtidos para a mistura de gás natural denominada de M3- RG1

T (K)	P (bar)	ρ (mol/m ³)			Z		
		M3	EPT-LK	Erro (%)	M3	EPT-LK	Erro (%)
324,986	1,8465	68,543	68,5457	0,0039391	0,99687	0,996937	0,0067210
324,986	1,9356	71,869	71,8639	0,0070962	0,99672	0,996790	0,0070230
324,985	2,7923	103,823	103,8191	0,0037564	0,99527	0,995370	0,0100475
324,986	2,9270	108,862	108,8514	0,0097371	0,99504	0,995147	0,0107533
324,986	4,2193	157,262	157,2482	0,0087752	0,99286	0,993009	0,0150072
324,987	4,4223	164,894	164,8690	0,0151613	0,99251	0,992674	0,0165238
324,986	6,3675	238,210	238,1599	0,0210319	0,98923	0,989462	0,0234526
324,987	6,6730	249,770	249,7127	0,0229411	0,98871	0,988958	0,0250832
324,985	9,5915	360,820	360,6814	0,0384125	0,98379	0,984153	0,0368981
324,987	10,0494	378,330	378,1870	0,0377977	0,98302	0,983402	0,0388598
324,985	14,4025	546,260	545,9679	0,0534727	0,97571	0,976272	0,0575991
324,987	15,0913	573,050	572,7344	0,0550737	0,97456	0,975148	0,0603349
324,986	21,5490	827,420	826,7009	0,0869087	0,9638	0,964667	0,0899564
324,986	22,5663	868,000	867,2034	0,0917742	0,96211	0,963026	0,0952074
324,986	32,0553	1253,270	1251,544	0,1377197	0,94656	0,947878	0,1392410
324,987	33,5455	1314,870	1312,977	0,1439686	0,94415	0,945528	0,1459514
324,984	47,3120	1898,280	1894,427	0,2029732	0,92237	0,924261	0,2050153
324,987	49,4618	1991,580	1987,443	0,2077245	0,91907	0,921027	0,2129326
324,984	69,1825	2875,200	2868,053	0,2485740	0,89045	0,892710	0,2538043
324,985	72,2454	3016,500	3008,948	0,2503564	0,88633	0,888578	0,2536301
324,976	100,3563	4354,800	4343,477	0,2600119	0,85286	0,855105	0,2632319

6.1.4 Mistura de Gás Natural M4

A mistura de gás natural denominada de M4-NIST1 é reportada por Hwang et al. (1997). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.5. Os erros médios relativos percentuais são: a) densidade molar $\rightarrow E (\%) = 0,11405\%$ e b) fator de compressibilidade $\rightarrow E (\%) = 0,11280\%$. Estes resultados indicam que o aplicativo fornece estimativas de densidade molar e fator de compressibilidade com confiabilidade e com pequenas discrepâncias entre os valores calculados e experimentais.

Tabela 6.5 – Resultados obtidos para a mistura de gás natural denominada de M4-NIST1

T (K)	P (bar)	ρ (mol/m ³)			Z		
		NIST1	EPT	Erro (%)	NIST1	EPT-LK	Erro (%)
274,996	2,1028	92,451	92,4379	0,014170	0,99478	0,994912	0,013269
274,995	2,3453	103,177	103,1593	0,017155	0,99417	0,994325	0,015591
274,996	3,1767	140,042	140,0121	0,021351	0,99210	0,992311	0,021268
274,996	3,5420	156,289	156,2520	0,023674	0,99120	0,991425	0,022700
274,996	4,7924	212,130	212,0611	0,032480	0,98808	0,988392	0,031576
274,995	5,3410	236,740	236,6561	0,035440	0,98672	0,987060	0,034458
274,997	7,2151	321,330	321,1755	0,048081	0,98205	0,982506	0,046433
274,996	8,0352	358,610	358,4108	0,055548	0,98000	0,980511	0,052143
274,996	10,8286	486,730	486,3855	0,070778	0,97304	0,973708	0,068651
274,996	12,0470	543,200	542,7685	0,079437	0,96999	0,970736	0,076908
274,996	16,1774	737,280	736,5158	0,103651	0,95968	0,960646	0,100659
274,995	17,9700	822,810	821,8842	0,112517	0,95520	0,956260	0,110972
274,996	24,0058	1116,780	1115,184	0,142911	0,94013	0,941470	0,142533
274,997	26,6059	1246,330	1244,396	0,155176	0,93364	0,935093	0,155627
274,994	35,2778	1691,610	1688,420	0,188578	0,91208	0,913821	0,190882
274,996	38,9756	1887,850	1884,039	0,201870	0,90294	0,904773	0,203004
274,995	51,1538	2562,300	2556,289	0,234594	0,87320	0,875198	0,228814
274,996	56,2856	2859,500	2852,739	0,236440	0,86092	0,862923	0,232658
274,996	72,9973	3881,100	3872,640	0,217979	0,82261	0,824397	0,217235
274,996	79,9832	4331,200	4322,427	0,202554	0,80765	0,809297	0,203925
274,995	102,8502	5878,400	5866,598	0,200769	0,76523	0,766756	0,199417

6.1.5 Mistura de Gás Natural M5

A mistura de gás natural denominada de M5-CBJRL é reportada por CAPLA et al. (2002). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.6. Os erros médios relativos percentuais são: a) densidade molar $\rightarrow E (\%) = 0,170904\%$ e b) fator de compressibilidade $\rightarrow E (\%) = 0,170146\%$. Estes resultados indicam que o aplicativo fornece estimativas de densidade molar e fator de compressibilidade com confiabilidade e com pequenas discrepâncias entre os valores calculados e experimentais.

Tabela 6.6 – Resultados obtidos para a mistura de gás natural denominada de M5-CBJRL

T (K)	P (bar)	ρ (kg/m ³)			Z		
		M5	EPT-LK	Erro (%)	M5	EPT-LK	Erro (%)
253,15	10,01	8,380	8,374	0,071599	0,969614	0,970261	0,066699
253,15	30,10	26,919	26,881	0,141164	0,907646	0,908932	0,141681
253,15	49,93	47,901	47,853	0,100207	0,846108	0,846940	0,098303
253,15	69,92	72,196	72,254	0,080337	0,786135	0,785495	0,081433
253,15	100,02	114,254	114,540	0,250319	0,710599	0,708817	0,250726
253,15	130,05	157,184	156,955	0,145689	0,671600	0,672573	0,144814
253,15	150,12	182,275	181,606	0,367028	0,668529	0,670982	0,366892
273,15	10,00	7,703	7,698	0,064910	0,976620	0,977200	0,059352
273,15	30,04	24,293	24,262	0,127609	0,930260	0,931447	0,127575
273,15	50,01	42,499	42,437	0,145886	0,885246	0,886534	0,145533
273,15	70,05	62,520	62,455	0,103967	0,842898	0,843768	0,103257
273,15	100,12	95,370	95,345	0,026214	0,789759	0,789957	0,025038
273,15	130,22	129,460	129,277	0,141356	0,756707	0,757770	0,140475
273,15	150,16	150,947	150,519	0,283543	0,748368	0,750485	0,282828
293,15	10,01	7,1460	7,143	0,041982	0,981902	0,982337	0,044325
293,15	29,95	22,174	22,149	0,112745	0,946781	0,947826	0,110322
293,15	50,04	38,429	38,352	0,200370	0,912757	0,914576	0,199281
293,15	70,01	55,605	55,510	0,170848	0,882558	0,884061	0,170311
293,15	99,99	82,987	82,844	0,172316	0,844585	0,846036	0,171774
293,15	129,97	111,233	110,879	0,318251	0,819043	0,821643	0,317503
293,15	150,14	129,661	129,243	0,322379	0,811678	0,814294	0,322238
323,15	9,96	6,412	6,411	0,015596	0,987753	0,987945	0,019396
323,15	29,97	19,766	19,752	0,070829	0,964163	0,964826	0,068717
323,15	49,95	33,706	33,661	0,133507	0,942347	0,943580	0,130812
323,15	69,94	48,179	48,096	0,172274	0,923104	0,924686	0,171395
323,15	100,02	70,686	70,513	0,244744	0,899780	0,901978	0,244323
323,15	129,96	93,399	93,085	0,336192	0,884810	0,887780	0,335626
323,15	149,97	108,396	107,937	0,423447	0,879780	0,883505	0,423456

6.2 ESTIMATIVA DA FUGACIDADE DE UM COMPONENTE PURO

6.2.1 Estimativa do Coeficiente de Fugacidade do n-Butano Puro

Para determinar o coeficiente de fugacidade foi utilizado o princípio dos estados correspondentes de três parâmetros, ou seja, cada estado (P_r e T_r) fornecidos pelos pesquisadores e o fator acêntrico pelo aplicativo EPT-LK usando a equação de Lee e Kesler (1975). As comparações entre os valores dos coeficientes de fugacidade reportados por LYDERSEN et al. (1955) e MEHA e THODOS (1961) com os estimados através do aplicativo EPT-LK são

apresentadas na Tabela 6.7. Os erros relativos percentuais médios são: a) Lydersen (Ly) $\rightarrow E(\%) = 0,589148$ e b) Meha-Thodos (MT) $\rightarrow E(\%) = 1,036754$. Estes resultados indicam que o aplicativo fornece valores dos coeficientes de fugacidades do butano com excelente concordância.

Tabela 6.7 – Resultados obtidos para o coeficiente de fugacidade do butano

Tr	Pr	Lydersen	MT	EPT-LK		
				Valor	Erro (%) _{Ly}	Erro (%) _{MT}
1,20	0,30	0,958	0,944	0,945929	1,260021	0,204343
	1,00	0,838	0,822	0,825930	1,440334	0,478102
	2,40	0,629	0,622	0,623523	0,870747	0,244855
1,25	1,40	0,794	0,790	0,795082	0,136272	0,643291
	3,50	0,581	0,578	0,586081	0,874527	1,398097
	5,00	0,518	0,511	0,521433	0,662741	2,041683
1,30	1,60	0,801	0,793	0,800770	0,028714	0,979823
	3,00	0,669	0,660	0,670201	0,179522	1,545606
	4,00	0,609	0,602	0,611449	0,402135	1,569601
1,35	1,80	0,811	0,801	0,809207	0,221085	1,024594
	3,00	0,710	0,703	0,713623	0,510282	1,511095
	5,00	0,618	0,617	0,624475	1,047735	1,211507
1,40	0,80	0,928	0,915	0,922082	0,637716	0,773989
	3,00	0,752	0,746	0,751807	0,025665	0,778418
	5,00	0,667	0,663	0,670600	0,539730	1,146305

6.3 ESTIMATIVA DA FUGACIDADE DE UM COMPONENTE NA MISTURA

6.3.1 Sistema Binário Amônia(1) - Propano(2)

A comparação entre os valores reportados por Antezana e Cheh (1976) com os obtidos através do aplicativo proposto EPT-LK para o sistema amônia (1) – propano (2) é apresentado na Tabela 6.8. Os erros relativos percentuais médios das estimativas da fugacidade e do coeficiente de fugacidade realizadas pelo aplicativo são: a) fugacidade $\rightarrow E(\%) = 0,838129\%$ e b) coeficiente de fugacidade $\rightarrow E(\%) = 0,854269\%$. Estes resultados indicam que a equação de estado de Lee-Kesler implementada no aplicativo fornece excelentes resultados para a fugacidade e o coeficiente de fugacidade da amônia no sistema amônia(1) – propano(2).

As propriedades físicas utilizadas são as reportadas por Reid, Poling e Prausnitz(1987), sendo denominado de conjunto (PF1) no aplicativo: Os valores são: a) espécie química 1 $\rightarrow T_{b1} = 239,80$ K, $T_{c1} = 405,50$ K e $P_{c1} = 113,50$ bar e b) espécie química 2 $\rightarrow T_{b2} = 231,10$ K, $T_{c2} =$

369,80 K e $P_{c2} = 42,50$ bar. A opção Lee-Kesler foi escolhida para estimar o fator acêntrico de cada espécie química. Além disso, a regra de mistura original foi escolhida para representar o sistema binário. A simbologia empregada é a seguinte: y_1 é a fração molar da espécie 1; AC são os valores experimentais reportados por Antezana e Cheh (1976); EPT-LK são os valores estimados pelo aplicativo.

Tabela 6.8 – Fugacidade da Amônia no sistema Amônia(1) - Propano(2)

T (°C)	P (atm)	y_1	Fugacidade da amônia (atm)		Coeficiente de fugacidade da amônia	
			AC	EPT-LK	AC	EPT-LK
54,0	19,35	0,605	10,26	10,2668	0,876	0,876999
54,3	17,64	0,648	10,23	10,1473	0,895	0,887720
53,8	16,02	0,699	10,22	10,0460	0,913	0,897126
54,0	11,06	1,000	10,18	10,2701	0,920	0,928581
71,3	28,74	0,814	19,82	19,7801	0,847	0,845509
71,3	27,44	0,851	19,78	19,9015	0,847	0,852258
71,3	22,84	1,000	19,71	20,0232	0,863	0,876672

6.3.2 Sistema Ternário Hidrogênio(1) - Amônia(2) - Propano(3)

As comparações entre os valores das fugacidades e dos coeficientes de fugacidades reportados por Antezana e Cheh (1976) com os obtidos através do aplicativo para o sistema ternário Hidrogênio(1)-amônia(2)-propano (3) são apresentadas na Tabela 6.9. Os erros relativos percentuais médios são: a) fugacidade $\rightarrow E(\%) = 2,0383\%$ e b) coeficiente de fugacidade percentual $\rightarrow E(\%) = 2,0429\%$.

A simbologia empregada é: y_1 é a fração molar da espécie 1; AC são dados reportados por Antezana e Cheh (1976); EPT-LK são os valores estimados através do aplicativo. Os fatores acêntricos são obtidos da equação de Lee-Kesler.

Tabela 6.9 – Fugacidade da Amônia no sistema Hidrogênio(1)-Amônia(2)-Propano(3)

T (°C)	P (atm)	y ₁	y ₂	Fugacidade da amônia (atm)		Coeficiente de fugacidade da amônia	
				AC	EPT-LK	AC	EPT-LK
71,1	46,389	0,428	0,327	22,427	22,718826	1,130	1,144266
71,1	46,219	0,565	0,246	28,711	28,005068	1,099	1,072427
71,1	45,956	0,705	0,156	34,010	33,628964	1,050	1,037964
87,8	34,611	0,279	0,282	11,434	11,701284	1,184	1,211756
90,0	36,070	0,372	0,318	15,082	15,123214	1,124	1,127081
87,8	72,452	0,276	0,285	30,766	31,664905	1,538	1,583502
87,8	69,400	0,306	0,428	28,229	29,225180	1,329	1,376183
90,0	72,756	0,367	0,318	34,685	34,742234	1,299	1,301137
87,8	70,682	0,447	0,345	36,988	37,179563	1,170	1,176760
87,8	69,677	0,610	0,230	47,816	45,920104	1,125	1,080398
90,0	106,539	0,370	0,314	60,351	58,677450	1,531	1,488541
121,10	103,040	0,276	0,351	43,195	45,169326	1,519	1,588286

7. CONCLUSÕES

As validações dos módulos devem ser realizadas nas mesmas condições de temperatura, pressão e propriedades físicas; logo, uma grande dificuldade para encontrar problemas-exemplos com as mesmas propriedades físicas do aplicativo (temperatura normal de ebulição, pressão crítica, temperatura crítica e fator acêntrico). Por isso, o aplicativo utiliza 6 fontes de propriedades físicas.

As validações dos módulos Pressão de Vapor e Fator Acêntrico apresentaram divergências desprezíveis entre os resultados da literatura e os fornecidos pelo aplicativo proposto, provocadas exclusivamente por erros de conversão – arredondamento, pois não existe método numérico nos cálculos da pressão de vapor e do fator acêntrico e as propriedades físicas utilizadas são da mesma fonte.

Lee e Kesler (1975) apresentam na forma tabular os valores de suas funções com quatro casas decimais com truncamento e arredondamento. Os resultados de Lee-Kesler são fechados com os valores fornecidos no aplicativo para o mesmo estado Tr e Pr.

As validações do módulo Propriedades Volumétricas e Residuais também apresentaram divergências desprezíveis entre valores calculados na literatura e os fornecidos pelo aplicativo proposto. As divergências são desprezíveis pelo fato que são provocadas por erros de conversão – arredondamento e erros de truncamento, pois existe método numérico nos cálculos do fator de compressibilidade do fluido simples e do fluido de referência.

As validações de módulo Propriedades Termodinâmicas foram realizadas através da comparação dos valores fornecidos pelo aplicativo proposto com os calculados através das sub-rotinas codificadas por Assael, Trusler e Tsolakis (1996). Os resultados indicam que as pequenas divergências são provocadas pelo erro de arredondamento e truncamento. As sub-rotinas reportadas por Assael, Trusler e Tsolakis (1996) foram codificadas em precisão simples (6 casas decimais), ocasionando pequenas divergências de resultados com os fornecidos pelo aplicativo que foi codificado em dupla precisão (15 casas decimais). O erro de truncamento é originado pela solução numérica da equação transcendental (BWR modificada) no cálculo do fator de compressibilidade tanto do fluido simples como do fluido de referência.

Para análise da eficiência da equação de Lee-Kesler em estimar as propriedades volumétricas foram utilizadas cinco misturas de gases naturais. Os resultados indicam que:

- Mistura M1: erro relativo percentual médio na densidade molar de 0,12338% e no fator de compressibilidade de 0,12199%;

- Mistura M2: erro relativo percentual médio na densidade molar de 0,13727% e no fator de compressibilidade de 0,13842%;
- Mistura M3: erro relativo percentual médio na densidade molar de 0,09082% e no fator de compressibilidade de 0,09368%;
- Mistura M4: erro relativo percentual médio na densidade molar de 0,11405% e no fator de compressibilidade de 0,11280%;
- Mistura M5: erro relativo percentual médio na densidade molar de 0,170904% e no fator de compressibilidade de 0,170146%;

Os resultados indicam que as estimativas são excelentes, uma vez que os problemas possuem as três fontes de erros: inerente, truncamento e arredondamento.

O resultado final do projeto proposto é um aplicativo de fácil utilização, de baixo custo para sua aquisição (preço simbólico) e que fornece estimativas de propriedades volumétricas, residuais e termodinâmicas com confiabilidade e rapidez, podendo ser utilizado pelos alunos de graduação e/ou pós-graduação nas diversas universidades brasileira, bem como no processamento da indústria química, petroquímica e de gás natural.

REFERÊNCIAS

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.

ABBOTT, M. M; VAN NESS, H. C. **Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solution**. McGraw-Hill, 1982.

ASSAEL, M. J.; TRUSLER, J. P. M.; TSOLAKIS, T. F. **Thermophysical Properties of Fluids**. First edition. ICP, 1996.

BENEDICT, M; WEBB, G. B; RUBIN, L. C; An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures. I. Methane, Ethane, Propane and n-Butane. **Journal of Chemical Physics**. Vol. 8, 334-338, 1940.

BENEDICT, M; WEBB, G. B; RUBIN, L. C; An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures. II. Methane, Ethane, Propane and n-Butane. **Journal of Chemical Physics**. Vol. 10, 747-758, 1942.

BENEDICT, M; WEBB, G. B; RUBIN, L. C; An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures. Constants For Twelve Hydrocarbons. **Chemical Engineering Progress**. Vol. 47, 419-422, 1951a.

BENEDICT, M; WEBB, G. B; RUBIN, L. C; An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures. Fugacities and Liquid-Vapor Equilibria. **Chemical Engineering Progress**. Vol. 47, 449-454, 1951b.

CAPLA, L.; BURYAN, P.; JEDELSKY, J.; ROTTNER, M.; LINEK, J. Isothermal pVT measurements on gas hydrocarbon mixtures using a vibrating-tube apparatus. *J. Chem. Thermodynamics*, 34(2002), 657 – 667.

COSTA, N. A. **Modelagem Matemática da Termodinâmica Química – Propriedades Residuais e Termodinâmicas**. Documento Pessoal, 2018a.

COSTA, N. A. **Modelagem Matemática da Termodinâmica Química - Fugacidade\Coeficiente de Fugacidade**. Documento Pessoal, 2018b.

COSTA, N. A. Princípio do Estados Correspondentes. Documento Pessoal, UFPB, 2019.

COSTA, N. A. **Modelagem Matemática da Termodinâmica Química – Estimativas de Propriedades Volumétricas**. Editora: Interciência, 2020.

CUNHA da, R. D. Introdução à Linguagem de Programação FORTRAN 90. UFRGS Editora, 2005.

DE SANTIS, R; GRANDE, B. An Equation for Predicting Third Virial Coefficients of Nonpolar Gases. **AIChE Journal**. Vol. 25, 931-938, 1979

HWANG, C. A.; SIMON, P. P.; HOU, H; HALL, K. R.; HOLSTE, J. C.; Marsh, K. N. Burnett and pycnometric(p, V_m, T) measurements for natural gas mixtures. *J. Chem. Thermodynamics*, 29(1997), 1455 - 1472.

LEE, B. I; KESLER, M. G. A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States. **AIChE Journal**, v. 21, p. 510-527, 1975.

LYDERSEN, A.L., GREENKORN, R.A., HOUGEN, O.A., Wisconsin, Univ. Eng. Exp. Sta. Rept. No. 4 October 1955.

MEHRA, V. S., THODOS, G. Fugacity Coefficients of n-Butane. *Journal of Chemical and Engineering Data*, VOL. 6, NO. 3, JULY 1961.

ORBEY, H; VERA, J. H. Correlation for the Third Virial Coefficient Using T_c , P_c and ω Parameters. **AIChE Journal**. Vol. 29, 107-113, 1983.

PATEL, N. C. TEJA, A. S. A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures. **Chem. Eng. Sci.** Vol. 37, 463-473, 1982.

PENG, Y. D; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. **Ind. Eng. Chem. Fundam.** Vol. 15, 59-63, 1976.

PERRY, R. H; CHILTON, C. H. **Manual de Engenharia Química**. Quinta Edição. Guanabara Dois, 1980.

PERRY, R. H; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. Seventh Edition. McGraw-Hill, 1998.

PITZER, K. S. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. I. Theoretical Basis and Virial Coefficients. **Journal of the American Chemical Society**. Vol. 77, pg. 3427-3433, 1955.

PITZER, K. S., LIPPMANN, D. Z., CURL, JR, R. F., HUGGINS, C. M., PETERSEN, D. E. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization. **Journal of the American Chemical Society**. Vol. 77, pg. 3433-3440, 1955.

PITZER, K. S; CURL, JR, R. F. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. III. Empirical Equation for the Second Virial Coefficient. **Journal of the American Chemical Society**. Vol. 77, pg. 3433-3440, 1957.

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.*, 17(1978), 324 – 332.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; CONNELL, J. P. O. **The Properties of Gases and Liquids**. 5 ed. McGraw-Hill, 2001.

REDLICH, O; KWONG, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. **Chem. Rev.** Vol. 44, 233-244, 1949.

REID, R. C; PRAUSNITZ, J. M; POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids**. Fourth Edition. McGraw-Hill Book Company, 1987.

RIEDEL, L. *Eine Neue Dampfdruckformel*. *Chem.-Ing.-Tech.* Vol.26, 83-89, 1954.

SCHREIBER, D. R; PITZER, K. S. Equation of State in the Acentric Factor System. **Fluid Phase Equilibria**. Vol. 46, 113-130, 1989.

SOAVE, G. Equilibrium Constants a Modified Redlich-Kwong Equation of State. **Chem. Eng. Sci.** Vol. 27, 1197-1203, 1972.

TSONOPOULOS, C. An Empirical of Second Virial Coefficient. **AIChE Journal**, Vol. 20, 263-275, 1974.

VAN DER WAALS, J. D. Doctoral Dissertation, Leiden, Holland (1873) apud Yu, J. M., Adachi, Y, Lu, B. C. Y. Select and Design of Cubic in Chao, K. C., Robinson Jr, R. L. Equations of State – Theories and Applications. American Chemical Society, 1986.

WILSON, G.M., Vapor-liquid Equilibria: Correlation by Means of a Modified Redlich-Kwong Equation of State, **Adv. Cryog. Eng.** Vol. 9, 168-176, 1964

YAWS, C. L. **Chemical Properties Handbook – Physical, Thermodynamic, Environment, Transport, Safety, and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals**. McGraw-Hill, 1999.