

# **AVALIAÇÃO DA EdE MATTEDI-TAVARES-CASTIER (MTC) PARA A DESCRIÇÃO DE DENSIDADE, PRESSÃO DE VAPOR E VELOCIDADE DO SOM DE HIDROCARBONETOS**

D. HOFFMANN<sup>1</sup>, S. MATTEDI<sup>1</sup>, CASTIER, M.<sup>2</sup> e M. PAREDES<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia

<sup>2</sup> Chemical Engineering Program, Texas A&M University at Qatar

<sup>3</sup> Instituto de Química – Departamento de Engenharia Química – UERJ

E-mail para contato: davih1@yahoo.com.br

**RESUMO** – A economia exige processos cada vez mais eficientes e, para desenvolvê-los, podem-se utilizar modelos, através dos quais é possível descrever o comportamento termodinâmico de fluidos a partir de dados de pressão, volume, temperatura e/ou composição. Este trabalho procura, através da comparação com dados experimentais de densidade, pressão de vapor e velocidade do som em fase líquida, analisar o desempenho da equação de estado Mattedi-Tavares-Castier (MTC), buscando conjuntos de parâmetros e correlações que tornem a EdE capaz de descrever adequadamente todas as propriedades de alcanos lineares consideradas neste trabalho. Os resultados mostram que o melhor conjunto de parâmetros apresenta desvios abaixo de 5,02%, na mesma ordem de grandeza dos desvios encontrados na literatura. Além disso, os parâmetros  $Q$ ,  $V^a$  e  $u_{00}/R$  apresentam correlação com o número de carbonos dos respectivos alcanos, sendo possível reduzir a quantidade de parâmetros da equação para dois. Por fim, conclui-se que o termo relativo à energia característica de interação entre moléculas, parâmetro  $B$ , é independente da temperatura.

## **1. INTRODUÇÃO**

A economia exige processos e equipamentos cada vez mais eficientes e a sociedade impõe a prática da sustentabilidade em toda a cadeia industrial. Para desenvolvê-los, é necessária a descrição de propriedades físicas dos fluidos (puros e em misturas) envolvidos. Para tanto, podem-se utilizar equações de estado (EdE), através das quais é possível descrever o comportamento termodinâmico a partir de dados de pressão, volume, temperatura e composição. As equações são originalmente ajustadas para dados de equilíbrio de fases, no entanto é preciso entender também o comportamento de outras propriedades, entre elas densidade e velocidade do som e, normalmente, os modelos falham na descrição destas propriedades para a região de líquido.

Visando a aplicação futura em sistemas de hidrocarbonetos (por exemplo, em sistemas de interesse da indústria do petróleo), foi escolhido um conjunto de alcanos lineares (C1-C20) para avaliar a capacidade da EdE MTC, desenvolvida por Matteddi *et al* (1998), baseada na teoria de van der Waals generalizada, em representar o comportamento da velocidade do som, pressão de vapor e

densidade de tais substâncias. Primeiramente foram levantados quais os conjuntos de parâmetros que apresentam os melhores resultados, utilizando-se os dados experimentais de n-hexano para, em seguida, aplicá-los aos dados dos outros alcanos estudados. Os resultados obtidos foram comparados com aqueles apresentados por Liang *et al* (2012), para a EdE PC-SAFT utilizando três parâmetros. Além disso, percebeu-se que alguns parâmetros da EdE MTC apresentavam correlação com o número de carbonos dos alcanos, de forma que o resultado da aplicação de tais correlações aos dados experimentais de C6-C20 foram comparados com os demais resultados.

## **2. EQUAÇÃO DE ESTADO MATTEDI-TAVARES-CASTIER (MTC)**

O modelo MTC é uma EdE baseada na teoria de fluido reticulado, cuja função de partição é obtida pela teoria de van der Waals Generalizada, ou seja, pelo produto de uma contribuição atômica e uma contribuição residual para a energia livre de Helmholtz (Sandler 1985).

A contribuição atômica, do modelo de retículo de Staverman-Guggenheim, leva em conta os efeitos entrópicos devido à diferença de tamanho e forma das moléculas. Já a contribuição residual leva em conta as interações entre as moléculas, ou seja, a energia configuracional do fluido.

A EdE MTC apresenta os seguintes parâmetros:  $Q$  representa a área superficial da molécula,  $z$  representa o número de coordenação da matriz reticular sendo que nesse trabalho se convencionou ser igual a 10 (Mattedi *et al* 1998),  $v^*$  representa o volume ocupado por um mol de células,  $V^a$  representa o volume de compactação molar, ou seja, o volume de um mol quando a pressão tende a infinito,  $\Psi$  representa a constante característica do retículo,  $u_{00}/R$  é o parâmetro independente da temperatura da energia característica de interação entre moléculas e  $B$  é o parâmetro dependente.

A partir de EdEs, são derivadas equações para diversas propriedades termodinâmicas, como coeficiente de fugacidade (Mattedi *et al* 1998),  $C_p$  (Liang *et al* 2012), fator de compressibilidade, densidade (Mattedi 1997), e velocidade do som (Paredes *et al* 2012). Através de dados experimentais, são obtidos os valores dos parâmetros apresentados para cada substância química de interesse.

## **3. METODOLOGIA**

### **3.1. Dados**

Foram utilizados dois conjuntos de dados, um obtido junto à base de dados do NIST e às correlações do DIPPR (conjunto I) e outro obtido através de uma extensa pesquisa bibliográfica em busca de dados experimentais (conjunto II).

O conjunto I é formado por dados de pressão de vapor, densidade da fase líquida e velocidade do som na fase líquida na temperatura reduzida entre 0,45 e 0,9 para alcanos lineares de metano (C1) a decano (C10). Tal conjunto foi utilizado para: (1) encontrar uma correlação entre parâmetros e o número de átomos de carbono na cadeia; (2) comparar com os resultados obtidos por Liang *et al* (2012), para a EdE PC-SAFT, utilizando um conjunto de três parâmetros.

O conjunto II é formado por dados de pressão de vapor na temperatura reduzida entre 0,45 e 0,9 obtidos utilizando a correlação do DIPPR e dados de velocidade do som e densidade obtidos na literatura, conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Dados Experimentais

Alcanos	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (MPa)	Número de dados Densidade	Número de dados Vel. do Som
C6 – C20	243,16 - 670,00	0,1 – 700,0	2267	1211

### 3.2. Função Objetivo

Os parâmetros  $Q$ ,  $v^*$ ,  $V^a$ ,  $u_{00}/R$  e  $B$  foram obtidos por regressão não linear, através da função objetivo apresentada na Equação 1 e dos dados experimentais, utilizando o Solver do software Microsoft Excel 2007.

$$\frac{P_{exp}}{P_{calc}} + \frac{\rho_{exp}}{\rho_{calc}} + \frac{u_{exp}}{u_{calc}} \quad (1)$$

onde,  $P$  é a pressão de vapor,  $\rho$  é a densidade e  $u$  é a velocidade do som. Os sobrescritos exp e calc se referem ao valor experimental e calculado, respectivamente, o subscrito  $i$  se refere ao ponto,  $N_P$ ,  $N_\rho$ ,  $N_u$  é o número de pontos de pressão de vapor, de densidade e de velocidade do som respectivamente.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Identificação dos Melhores Conjuntos de Parâmetros

Tendo em vista as múltiplas opções de conjuntos de parâmetros que podem ser utilizados para descrever o comportamento dos alcanos utilizando a EdE MTC, foram utilizados os dados da literatura de n-hexano para identificar os conjuntos que fornecem os melhores resultados.

Quanto menor for o valor da função objetivo, melhor é o resultado apresentado pelo conjunto de parâmetros. Foram testados 24 conjuntos sendo que os três melhores são apresentados na Tabela 2. Os conjuntos K, W e Y contêm 4, 4 e 5 parâmetros a serem estimados, respectivamente, incluindo Q e  $V^a$ . Percebe-se que os conjuntos K, W e Y apresentam  $\Psi$  igual a 18 e  $u_{00}/R$  com valor livre.

Tabela 2 – Conjunto de Parâmetros

Conjunto	Parâmetros				Função Objetivo x 100
	B (K)	$\Psi$	$v^*$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$u_{00}/R$ (K)	
K	livre	18	10	livre	0,45
W	fixo 0	18	livre	livre	0,37
Y	livre	18	livre	livre	0,37

## 4.2. Comparação com PC-SAFT

A Tabela 3 e a Tabela 4 apresentam os desvios absolutos médios (%AAD) de densidade, velocidade do som e pressão de vapor, obtidos através a EdE MTC e utilizando os conjuntos de parâmetros K, W e Y para os conjuntos de dados I e II, respectivamente. Tais resultados são comparados com os resultados obtidos por Liang *et al* (2012) para a EdE PC-SAFT, utilizando três parâmetros.

Tabela 3 – Desvios Absolutos Médios (%) do Conjunto I

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	Média
Densidade	Conj. K	0,37	0,40	0,95	1,20	1,48	1,83	1,65	2,02	1,35	1,40	<b>1,26</b>
	Conj. W	3,29	2,49	1,58	0,82	0,79	0,77	0,61	0,82	0,50	0,51	<b>1,22</b>
	Conj. Y	0,87	0,90	0,74	0,53	0,49	0,44	0,45	0,64	0,49	0,49	<b>0,61</b>
	PC-SAFT <sup>1</sup>	0,83	1,75	1,90	1,80	1,59	1,49	1,63	1,56	1,82	1,59	<b>1,60</b>
Velocidade do Som	Conj. K	3,68	2,43	2,52	2,78	2,85	2,63	2,62	2,37	2,10	1,78	<b>2,58</b>
	Conj. W	4,70	1,72	2,45	2,80	2,94	2,86	3,12	3,07	3,00	2,73	<b>2,94</b>
	Conj. Y	3,32	1,95	2,60	3,00	3,36	3,48	3,71	3,30	3,21	2,81	<b>3,08</b>
	PC-SAFT <sup>1</sup>	1,26	0,90	1,54	1,34	1,68	0,58	1,52	0,41	2,30	1,54	<b>1,31</b>
Pressão de Vapor	Conj. K	1,23	0,38	0,73	2,02	3,68	5,21	5,67	4,67	5,30	4,76	<b>3,36</b>
	Conj. W	3,37	0,76	1,23	1,64	2,73	3,35	3,25	1,64	1,86	1,07	<b>2,09</b>
	Conj. Y	1,06	0,16	0,55	1,04	1,65	1,91	1,80	0,99	1,28	0,82	<b>1,13</b>
	PC-SAFT <sup>1</sup>	0,52	0,68	0,65	0,72	0,58	1,74	1,13	1,16	1,40	1,28	<b>0,99</b>

<sup>1</sup>Liang et al (2012)

Tabela 4 – Desvios Absolutos Médios (%) do Conjunto II

		C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13
Densidade	Conj. K	2,38	0,49	0,69	2,50	0,98	1,39	1,09	1,55
	Conj. W	2,96	1,25	0,68	3,25	1,24	1,93	2,40	0,62
	Conj. Y	2,92	1,20	0,86	3,37	1,15	2,24	1,43	0,66
	PC-SAFT <sup>1</sup>	1,49	1,63	1,56	1,82	1,59	1,41	1,41	1,37
Velocidade do Som	Conj. K	3,41	5,47	0,84	1,19	2,96	1,29	1,32	8,76
	Conj. W	3,94	6,70	1,08	1,79	3,98	2,17	5,66	2,14
	Conj. Y	3,90	6,33	1,32	1,91	3,77	3,25	2,92	2,64
	PC-SAFT <sup>1</sup>	2,97	3,47	2,69	2,91	3,93	2,03	2,07	2,24
Pressão de Vapor	Conj. K	5,29	5,32	4,79	5,41	5,05	8,68	9,08	6,54
	Conj. W	3,62	3,02	1,70	1,93	0,83	4,36	4,44	2,24
	Conj. Y	3,70	3,57	0,44	1,49	1,48	1,94	1,52	0,97
	PC-SAFT <sup>1</sup>	1,74	1,13	1,16	1,40	1,28	1,52	1,37	1,43
		C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	Média
Densidade	Conj. K	0,38	1,19	0,69	0,36	2,24	1,29	0,32	<b>1,17</b>
	Conj. W	2,30	0,91	0,39	1,81	1,97	2,32	1,11	<b>1,67</b>
	Conj. Y	0,71	1,00	0,60	0,67	1,95	2,40	1,21	<b>1,49</b>
	PC-SAFT <sup>1</sup>	1,37	1,37	1,33	1,29	1,28	1,26	1,24	<b>1,43</b>
Velocidade do Som	Conj. K	2,26	3,76	3,36	11,11	7,29	7,12	5,34	<b>4,37</b>
	Conj. W	5,41	4,59	4,94	11,41	7,66	8,09	7,66	<b>5,15</b>
	Conj. Y	4,00	4,11	5,62	11,33	7,94	8,58	7,70	<b>5,02</b>
	PC-SAFT <sup>1</sup>	2,52	2,94	2,79	3,26	3,47	3,66	3,46	<b>2,96</b>
Pressão de Vapor	Conj. K	10,96	12,37	10,93	9,24	14,20	11,44	10,15	<b>8,63</b>
	Conj. W	5,83	5,97	4,32	6,62	5,02	5,85	3,24	<b>3,93</b>
	Conj. Y	1,94	5,50	2,71	3,01	5,20	4,96	3,05	<b>2,77</b>
	PC-SAFT <sup>1</sup>	1,11	1,77	1,54	1,49	2,21	2,71	2,57	<b>1,63</b>

<sup>1</sup>Liang et al (2012)

Percebem-se em ambas as tabelas que os valores médios dos desvios (%AAD) dos três conjuntos são da mesma ordem de grandeza daquele encontrado por Liang *et al* (2012), com exceção do valor médio de pressão de vapor do conjunto K, que destoou dos demais.

A EdE MTC apresentou desvios (%AAD) de velocidade do som elevado para os compostos que

apresentavam uma parcela considerável de dados experimentais em pressões superiores à atmosférica. O caso mais emblemático é para o heptadecano (C17), onde o desvio %AAD passa de 10% para os três conjuntos de parâmetros estudados.

Como já era esperado, devido ao resultado apresentado na Tabela 2, os resultados para os conjuntos de parâmetros Y e W são muito semelhantes, de forma que se pode concluir que o parâmetro B pode ser desprezado para alcanos lineares, ou seja, o termo relativo à energia característica de interação entre moléculas é praticamente independente da temperatura.

### 4.3. Correlação de Parâmetros do Conjunto Y

Paredes *et al* (1994) verificaram que há correlação entre os parâmetros  $u_{00}/R$ ,  $V^a$  e  $Q$  e o número de carbono para alcanos lineares. Dessa forma, partindo-se do conjunto de dados I, que são mais comportados, verificou-se que também existe tal correlação nesse trabalho, conforme pode ser notado na Figura 1. Tais correlações foram aplicadas no conjunto de parâmetros Y, reduzindo-o a apenas dois parâmetros. Os valores de  $R^2$  para  $u_{00}/R$ ,  $V^a$  e  $Q$  foram 0,998, 0,999 e 0,950, respectivamente. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

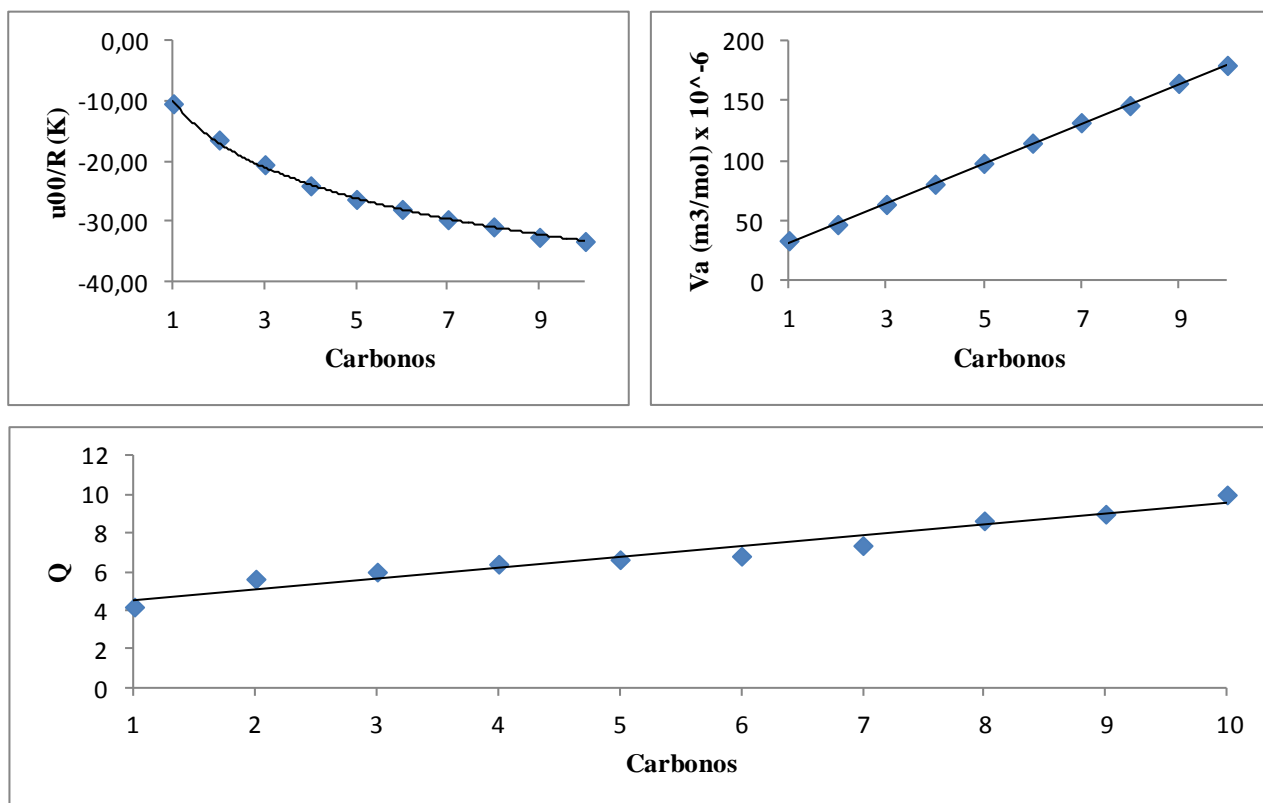


Figura 1- Correlação entre parâmetros ( $u_{00}/R$  (1a),  $V^a$  (1b) e  $Q$  (1c)) e o número de carbonos

O valor médio dos desvios %AAD da densidade para os parâmetros correlacionados, apresentados na Tabela 5, consegue ser melhor que aquele obtido pelo conjunto Y, além de ser muito

parecido com o resultado obtido por Liang *et al* (2012).

Já em relação à velocidade do som e pressão de vapor, os valores dos desvios do conjunto correlacionado apresenta uma grande diferença para os valores obtidos com o conjunto de parâmetros Y, para ambas as propriedades, a partir do tetradecano (C14). Isso pode ter ocorrido devido à correlação ter sido obtida com dados de C1 a C10. É possível que, caso sejam geradas correlações utilizando dados de C1 a C20, os resultados entre dados correlacionados e o conjunto de parâmetros Y sejam muito semelhantes.

Tabela 5 – Desvios Absolutos Médios (%) para o cálculo de densidade para os dados do Conjunto II com Correlação

		C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13
Densidade	Correlação	3,63	0,55	0,75	3,04	1,30	3,30	1,64	0,86
	Conj. Y	2,92	1,20	0,86	3,37	1,15	2,24	1,43	0,66
	PC-SAFT <sup>1</sup>	1,49	1,63	1,56	1,82	1,59	1,41	1,41	1,37
Velocidade do Som	Correlação	4,67	8,07	1,23	2,22	5,53	2,61	3,91	2,79
	Conj. Y	3,90	6,33	1,32	1,91	3,77	3,25	2,92	2,64
	PC-SAFT <sup>1</sup>	2,97	3,47	2,69	2,91	3,93	2,03	2,07	2,24
Pressão de Vapor	Correlação	2,68	2,72	0,91	1,18	2,65	3,70	4,35	2,67
	Conj. Y	3,70	3,57	0,44	1,49	1,48	1,94	1,52	0,97
	PC-SAFT <sup>1</sup>	1,74	1,13	1,16	1,40	1,28	1,52	1,37	1,43
		C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	Média
Densidade	Correlação	0,91	0,74	0,81	1,09	1,25	0,72	0,98	<b>1,44</b>
	Conj. Y	0,71	1,00	0,60	0,67	1,95	2,40	1,21	<b>1,49</b>
	PC-SAFT <sup>1</sup>	1,37	1,37	1,33	1,29	1,28	1,26	1,24	<b>1,43</b>
Velocidade do Som	Correlação	5,39	4,29	8,43	16,11	9,33	8,95	10,28	<b>6,25</b>
	Conj. Y	4,00	4,11	5,62	11,33	7,94	8,58	7,70	<b>5,02</b>
	PC-SAFT <sup>1</sup>	2,52	2,94	2,79	3,26	3,47	3,66	3,46	<b>2,96</b>
Pressão de Vapor	Correlação	7,43	10,48	9,11	9,76	13,73	14,02	15,59	<b>6,73</b>
	Conj. Y	1,94	5,50	2,71	3,01	5,20	4,96	3,05	<b>2,77</b>
	PC-SAFT <sup>1</sup>	1,11	1,77	1,54	1,49	2,21	2,71	2,57	<b>1,63</b>

<sup>1</sup>Liang et al (2012)

## 5. CONCLUSÃO

Este trabalho avalia a capacidade da EdE MTC, baseada na teoria de van der Waals generalizada, em representar o comportamento da velocidade do som, pressão de vapor e densidade de alcanos lineares (C1-C20), utilizando dois conjuntos de dados nas faixas de  $0,45 < T_r < 0,9$  para dados de saturação e  $243,16\text{K} < T < 670,00\text{K}$  e  $0,1 \text{ MPa} < P < 700 \text{ MPa}$  para os demais dados. O melhor conjunto de parâmetros apresenta desvios abaixo de 5,02%, na mesma ordem de grandeza dos desvios obtidos por Liang *et al* (2012), para a EdE PC-SAFT utilizando três parâmetros. O parâmetro B pode ser desprezado para alcanos lineares, ou seja, o termo relativo à energia característica de interação entre moléculas é independente da temperatura. Há correlação entre o número de carbono e o parâmetro independente da temperatura da energia característica de interação entre moléculas ( $u_{00}/R$ ), o parâmetro relativo ao volume de compactação molar ( $V^a$ ) e o parâmetro relativo à área superficial da molécula (Q). A utilização de tais correlações permite desenvolver a EdE MTC com apenas dois parâmetros.

## 6. REFERÊNCIAS

- DIPPR 801 database. Design Institute for Physical Property Data. AIChE, New York, 1998.
- LIONG, X.; MOGENSEN, B.M.; THONSEN, K.; YAN, W.; KONTOTGEORGIS, G.M. Approach to Improve Speed of Sound Calculation within PC-SAFT Framework. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 51, p. 14903–14914, 2012.
- MATTEDI, S.; TAVARES, F.W.; CASTIER, M. Group contribution equation of state based on the lattice fluid theory Alkane–alkanol systems, *Fluid Phase Equilibria*, v. 142, p. 33–54, 1998.
- NIST Chemistry Webbook. <http://webbook.nist.gov/chemistry> (acessado em janeiro de 2014).
- PAREDES, M.L.L.; CARDOSO, A.S.; MATTEDI, S.; TAVARES, F.W.; CASTIER, M. Equação de Estado para Fluidos Polares Polissegmentados. *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, São Paulo, pp. 121-126, 1994.
- PAREDES, M.L.L.; REIS, R.A.; SILVA, A.A.; RIBEIRO, M.H.A.; XIMANGO, P.B. Densities, sound velocities, and refractive indexes of (tetralin + n-decane) and thermodynamic modeling by Prigogine–Flory–Patterson model. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 45, p.35–42, 2012.
- SANDLER, S.I. The Generalized van der Waals Partition Function. I. Basic Theory. *Fluid Phase Equilibria*, v. 19, p. 233-257, 1985.