

EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES ENVOLVENDO METANO + ETANOL OU METANO + METANOL

L. M.C. OLIVEIRA¹, D.F SANTOS¹, V. F. CABRAL², G. CROSCATO², A. C. FEIRHMANN², L. CARDOZO-FILHO², S. MATTEDI¹.

¹Universidade Federal da Bahia,, Escola Politécnica, PPEQ, 40210-630, Salvador-Bahia, Brasil

²Universidade Estadual de Maringá, DEQ, 87020-900, Maringá, PR, Brasil

Email: silvana@ufba.br

RESUMO – Neste trabalho, foi investigado o comportamento de equilíbrio de fases dos sistemas binários: metano-metanol e metano-etanol em uma célula de alta pressão com volume variado usando o método estático-sintético. Dados de equilíbrio líquido-vapor em sistemas binários com metano + metanol, metano + etanol em diferentes temperaturas, foram medidos utilizando uma célula PVT (pressão/volume/temperatura). As incertezas máximas encontradas em valores para fração em peso para o componente pesado (metanol e etanol) e leve (metano) são 0,001 e 0,002 respectivamente e para a fração molar para o componente pesado e leve as incertezas foram 0,007 e 0,003 respectivamente. A solubilidade do metano+metanol e metano+etanol foram medidos em concentrações que variam entre 0,01 a 0,2 para o metano+metanol e 0,1 a 0,2 para o metano+etanol. Para cada mistura foram medidas 3 temperaturas entre 303 a 323 K com incerteza de 0,1K. A incerteza em pressão é igual a 0,1 bar. Os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor obtidos foram comparados com dados da literatura e foram modelados utilizando as equações de estado, PC-SAFT e Peng-Robinson com os parâmetros de interação binários ajustados para cada temperatura. Os dados metano+metanol a 303 K são coerentes com dados da literatura. As equações de estado foram capazes de descrever qualitativamente os dados de equilíbrio na faixa de condições estudadas.

Palavras-chave: equilíbrio de fases, metano, metanol, etanol, modelagem

1.INTRODUÇÃO

Dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e propriedades termodinâmicas de sistemas binários e multicomponentes são de muita importância na concepção e desenvolvimento de processos químicos e petroquímicos, bem como em aplicações em engenharia química. O comportamento de fase não-ideal causado por características particulares de interações moleculares, tornam-se necessário possuir informações confiáveis de dados experimentais para apoiar as abordagens teóricas existentes. Um sistema de grande interesse atual inclui os componentes de gás natural como metano. O metano forma hidratos que podem obstruir tubulações e atrapalhar o bombeamento do gás. Álcoois de cadeia curta como etanol e metanol são utilizados como inibidores de hidratos (Hong et al., 1987, Wang et al., 2003), ou como para recuperação do metano em hidratos utilizados como fonte de energia, já que sua injeção leva a dissolução dos mesmos (Ukai et al., 2002). Em ambos os casos, o estudo do equilíbrio destes álcoois com metano é essencial para entender este fenômeno.

Dados existentes na literatura para ELV para estes sistemas, especialmente (metano + etanol) e (metano + metanol), são escassos e dispersos. Bo et al. (1993) determinaram a solubilidade de gases (incluindo metano) em 1-alkanols (C1 to C11) a temperatura de 298,15K e pressão atmosférica; Ukai et al. (2002) determinaram solubilidade de metano em metanol e etanol a 280,15 K, Hong et al. (1987) estudaram o sistema metano-metanol de 200 a 330 K, Wang et al. (2003) determinou o equilíbrio líquido-vapor no sistema metano+agua+metanol nas temperaturas de 283.15, 293,15 e 303.15 K, Xia et al (2004) estudaram o sistema metano+heptano + etanol nas temperaturas de 291.15 K a 313.15 K e pressões até 120 bar.

Assim, no presente estudo, as propriedades ELV do sistema binário, (metano + metanol), (metano + etanol) foram medidas em 303 a 323 K e em concentrações que variam entre 0,01 a 0,2 para o metano+metanol e 0,1 a 0,2 para o metano+etanol. As pressões de equilíbrio obtidas variaram de 48 a 200 bar. Os dados gerados foram correlacionados com a equação de estado PC-SAFT. Os dados experimentais gerados neste estudo são aplicáveis ao processamento e desenvolvimento de tecnologias aplicadas ao escoamento de gás natural, bem como a avaliação de diferentes modelos termodinâmicos.

2.METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste trabalho foi empregado o método estático sintético para obtenção de dados experimentais de equilíbrio de fases de sistemas envolvendo (metano + etanol) e (metano + metanol). Nessa técnica, a composição das fases em equilíbrio é determinada indiretamente, sem necessidade de retirada das respectivas amostras. Inicialmente, quantidades precisas de substâncias puras são introduzidas na célula, de tal forma que a composição global da mistura, no início do experimento, seja conhecida. As condições de pressão e temperatura são então ajustadas, fazendo com que uma solução homogênea se forme. A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático do aparato montado e utilizado para obtenção dos dados experimentais reportados neste trabalho.

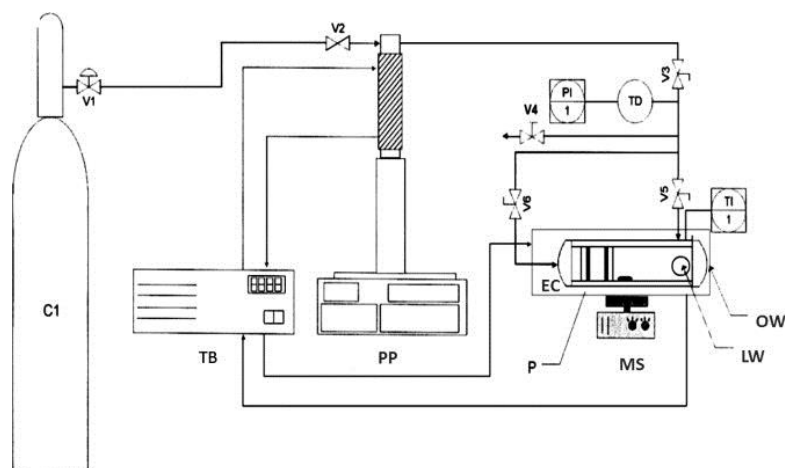


Figura 1. Aparato experimental (Fonte: Santos et al (2012))

Tanto o equipamento quanto a metodologia seguida já foram testados anteriormente e estão completamente descritos em trabalhos anteriores (Santos et al., 2012, Mazzer et al. 2012, Giufrida et al., 2011). Um controlador de temperatura PID (marca DIGI MEC, modelo SHM 112) juntamente com dois cartuchos de resistências elétricas com potências nominais de 100 Watts foram empregados para controlar a temperatura da célula de transição de fases.

O controlador foi ligado a um termopar (tipo J, com uma incerteza de 1,0 K), a qual estava em contato direto com a mistura do fluido no interior da célula de equilíbrio. O termopar foi calibrado usando um termômetro primário de mercúrio com uma incerteza de 0,1 K. A célula de volume variável de alta pressão é de aço inoxidável 316 L, contém uma janela de safira lateral (LW, diâmetro : 15,87 milímetros, espessura : 4,76 mm) com a finalidade iluminar o conteúdo da célula e uma outra para a realizar observações visuais (OW, diâmetro : 25,4 milímetros, espessura: 9.52 mm). A célula de volume variável possui um volume máximo de 23 cm³ e contém um êmbolo (P), o que torna possível manipular a pressão no interior da célula. O fluido hidráulico, metano, em contato com embolo na parte traseira pressuriza o conteúdo, de modo indireto, na parte oposta. O sistema é pressurizado e controlado empregando uma bomba tipo seringa da marca ISCO 260D. Um transdutor de pressão absoluta (Smar LD 301), com uma precisão de 0,1 bar é empregado para registrar a pressão.

Especificações dos reagentes

As especificações dos reagentes químicos utilizados encontram-se na tabela 1, com suas respectivas procedências e purezas. Todos os produtos foram utilizados sem purificação adicional.

Tabela 1. Especificação dos componentes químicos.

Componentes	Especificação	
	Fabricantes	Pureza(%)
Metanol	White Martins	99,5
Metanol Absoluto	Carlo Erba	99,9
Etanol Absoluto	Panreac	99,8

3.MODELAGEM TERMODINÂMICA

Neste trabalho foram usadas as equações de estado de Peng-Robinson (PR) (Peng e Robinson, 1976) e PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory, Teoria Estatística de Fluidos Associativos com Cadeia Perturbada) Gross e Sadowski (2000, 2001). Peng-Robinson é uma equação cúbica clássica utilizada na literatura para descrever equilíbrio líquido-vapor (Smith et al.,2007). Seus parâmetros para os componentes puros são calculados com base nas propriedades críticas e no fator acêntrico, neste trabalho foi considerada a regra clássica de Lorentz-Berthelot para o cálculo dos parâmetros da mistura com um único parâmetro de interação para a parte atrativa da equação (Smith et al.,2007). A equação PC-SAFT foi desenvolvida como uma expressão que inclui as interações moleculares divididas entre forças de repulsão e atração. As interações de repulsão são descritas por uma expressão de cadeia rígida (esfera rígida + cadeia) desenvolvida por Chapman et al. (1988) (a mesma usada na equação de estado SAFT). As interações de atração são, por sua vez, divididas em interações de dispersão e uma contribuição devido à associação. A Figura 2, é utilizada para ilustrar a formação de uma molécula segundo a teoria PC-SAFT. Como o fluido é constituído de cadeia rígida ao invés das moléculas esféricas que são usadas em modificações anteriores da equação SAFT, o modelo proposto é referido como PC-SAFT (Perturbed-Chain SAFT). Para sistemas constituídos por fluidos não associativos são necessários apenas três parâmetros para cada componente: m (número de segmentos), σ (diâmetro do segmento) e ε/k (parâmetro de energia de dispersão).

Para sistemas constituídos por fluidos associativos, além dos três parâmetros anteriores, são necessários mais dois parâmetros: ε^{AB}/k (energia de associação) e k^{AB} (volume de associação efetivo). Para este trabalho os parâmetros de componentes puros foram retirados dos trabalhos de Gross e Sadowski (2000, 2001). Foi considerado um único parâmetro de interação a ser estimado.

Processo de estimação de parâmetros

Estimação de parâmetros consiste no ajuste de modelos que possuem vários parâmetros desconhecidos a dados experimentais através do ajuste desses parâmetros. Neste trabalho os parâmetros de interação binária dos modelos PR e PC-SAFT foram estimados utilizando a metodologia de programação orientada a objeto dentro do ambiente @MATLAB utilizando as funções pré-programadas do pacote computacional (para maiores detalhes deste tipo de estimação, ver Penny e Lindfield (2000))

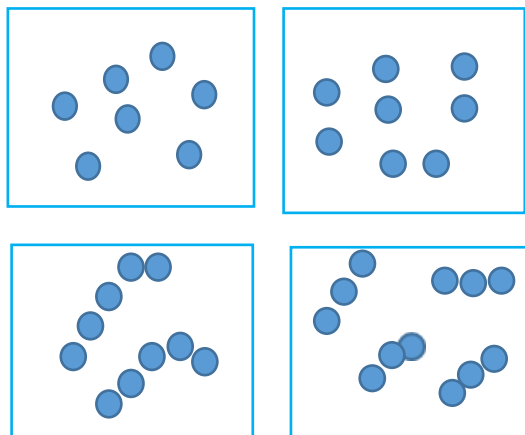


Figura 2. Esquema de associação segundo a teoria SAFT

4.RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para o sistema de metano + metanol, os dados de equilíbrio obtidos estão mostrados na tabela 2. São dados líquido-vapor em uma faixa de temperatura de 303,15 a 323,15 a uma fração molar variando de 0,04 a 0,16. As pressões de equilíbrio tiveram uma variação de 48,8 a 201,8 bar. Para os sistemas metano + etanol, os dados de equilíbrio obtidos estão mostrados na tabela 3. São dados de transição do tipo líquido-vapor (LV) em uma faixa de temperatura de 303,15 a 323,15 a uma fração molar de 0,10 a 0,17. As pressões de equilíbrio obtidas variaram entre 77,50 e 152,70 bar.

A figura 3 mostra os resultados e também dados de Wang et al (2003) e Ukai et al (2002). Foram escolhidos para comparação os dados mais recentes e mais completos encontrados. E os resultados da modelagem com as equações de estado. O comportamento da pressão com a fração molar é quase linear para todas as temperaturas nesta faixa de fração molar. Pode-se observar que a 303K, os dados obtidos estão muito próximos dos

valores obtidos por Wang et al (2003). A figura 4 mostra os resultados experimentais, os dados de Ukai et al. (2003) e os resultados da modelagem com as equações de estado. Foram escolhidos para comparação os dados mais recentes e mais completos encontrados. O comportamento da pressão com a fração molar é também quase linear para todas as temperaturas nesta faixa de concentração.

Tabela 2. Dados de solubilidade do metano (CH_4) em metanol

T (K)	303	313	323
$X_1 \text{ CH}_4$	P(Bar)	P(Bar)	P(Bar)
0,0434	48,80	50,70	52,30
0,0835	88,90	92,80	96,00
0,1276	145,00	148,70	152,30
0,1619	196,30	199,30	201,80

$u(T)=0,1\text{K}$, $u(P)=0,1\text{bar}$ e $U(x)=0,001$

Tabela 3. Dados de solubilidade do metano (CH_4) em etanol.

T (K)	303	313	323
$X_1 \text{ CH}_4$	P(Bar)	P(Bar)	P(Bar)
0,1006	77,50	79,90	82,80
0,1195	93,20	96,70	100,30
0,1469	121,60	126,30	129,70
0,1712	143,40	148,20	152,20

$u(T)=0,1\text{K}$, $u(P)=0,1\text{bar}$ e $U(x)=0,001$

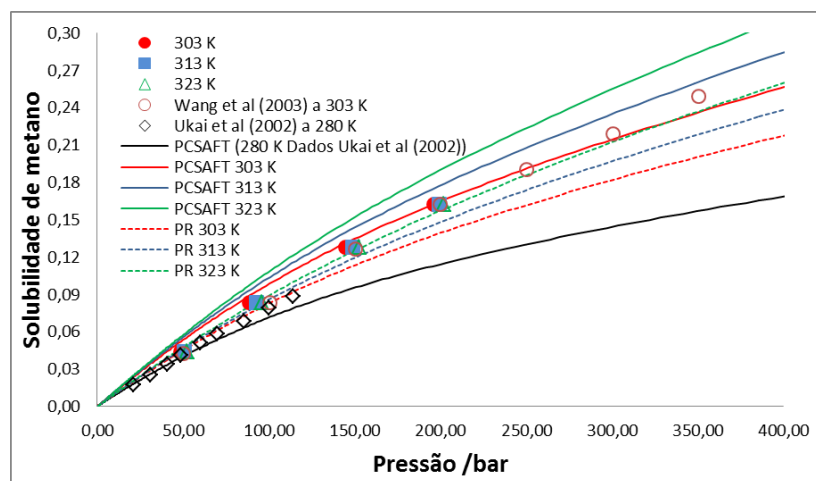


Figura 3. Solubilidade para o sistema metano + metanol (símbolos dados experimentais deste trabalho e da literatura, linhas contínuas modelagem por PC-SAFT, linhas pontilhadas modelagem por PR)

Os gases, em geral, são pouco solúveis em líquidos e em geral a solubilidade diminui com a temperatura. Os dados de solubilidade experimental (Figuras 3 e 4) mostram uma diminuição da solubilidade de metano em metanol/etanol com aumento da temperatura e a solubilidade do metano em etanol é maior do que em metanol devido ao balanço de forças intermolecular favorável ao etanol, que é menos polar que o metanol.

Hong et al. (1987) mostram uma tendência de solubilidade oposta para o sistema metano+metanol, a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura, mas os próprios autores relatam dificuldades experimentais e a existência de erros experimentais. Os dados apresentados neste trabalho corroboram com os dados de Wang et al. (2003) seguindo a mesma tendência do publicado, a solubilidade diminui com o aumento de temperatura.

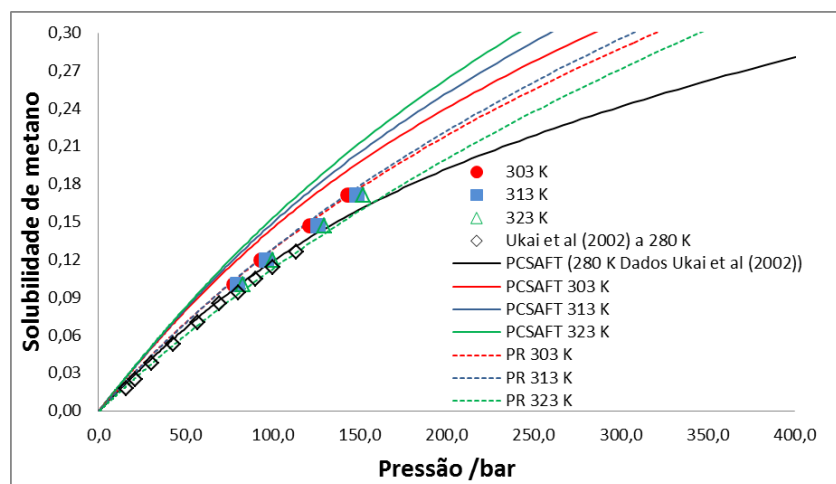


Figura 4. Solubilidade para o sistema metano + metanol (símbolos dados experimentais deste trabalho e da literatura, linhas contínuas modelagem por PC-SAFT, linhas pontilhadas modelagem por PR)

A tabela 4 mostra os parâmetros de interação obtidos para as equações PC-SAFT e PR para cada um dos sistemas e a tabela 5 mostra o desvio relativo percentual obtido para cada ponto experimental de acordo com a equação 1, os valores médios foram calculados com base no valor absoluto do desvio relativo em cada ponto. Os desvios médios obtidos para os dados de Ukai et al. (2002) para o modelo PC-SAFT foram 7,24 % e 7,90 % para os sistemas metano+metanol e metano+etanol. Estes valores são da mesma ordem de grandeza que os obtidos para os dados deste trabalho a 303 K. Os desvios obtidos para o modelo PC-SAFT foram altos e os desvios aumentam com o aumento de temperatura para ambos os sistemas. Os desvios obtidos para o modelo PR com regra de mistura clássica foram mais baixos menores que 6,4% para todos os sistemas, mas estes diminuem com a temperatura para metano+metanol e aumentam com a temperatura para metano+etanol. Os desvios médios para a modelagem do sistema metano-metanol a 303 K com os dados de Wang et al. (2003) foram 7,03 % para a equação PR e 4,56% para a equação PC-SAFT. As equações PC-SAFT e PR conseguem prever o comportamento qualitativo do sistema (figuras 3 e 4). Um estudo mais aprofundado da modelagem deste sistema incluindo regras de mistura mais adequadas ou uso de todos os dados disponíveis pode levar a uma modelagem melhor destes sistemas utilizando tanto PC-SAFT quanto PR.

$$dP/P (\%) = [(P^{PCSAFT} - P^{exp}) / P^{exp}] \times 100 \quad (1)$$

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi estudado o sistema de equilíbrio líquido-vapor relacionados com a solubilidade do gás metano com álcoois (metanol e etanol) através de uma célula de volume variável. Os dados de metano+metanol concordam com os dados da literatura. Os dados de metano + etanol comprovaram a solubilidade de metano é maior do que em metanol, isso é explicado através da estrutura molecular do etanol, onde é mais favorável no etanol do que a do metanol. Observando

a estrutura do etanol pode-se encontrar uma molécula de CH₂ a mais, favorecendo a solubilidade em metano. Os dados foram correlacionados com modelos PR e PC-SAFT os desvios encontrados foram menores para o PR para a faixa estudada neste trabalho. As equações PC-SAFT e PR conseguem prever o comportamento qualitativo do sistema. Um estudo mais aprofundado da modelagem deste sistema incluindo regras de mistura mais adequadas ou uso de todos os dados disponíveis pode levar a uma modelagem melhor destes sistemas utilizando tanto PC-SAFT quanto PR.

Tabela 4. Parâmetros de interação

T/K	PR k_{12}^a		PC-SAFT k_{12}^a	
	metano+metanol	metano+etanol	metano+metanol	metano+etanol
280 ^b	----	---	-0,02004	-0,00585
303 ^c	-0,00030	---	-0,00024	---
303	-0,00445	-0,00468	-0,01873	-0,02189
313	-0,00096	-0,00101	-0,01685	-0,01886
323	-0,00763	-0,00801	-0,01364	-0,01601

^a $k_{ij}=k_{ji}$, k_{ii} and $k_{jj}=0,0$, ^bDados de Ukai et al.(2003), ^cDados de Wang et al.(2003)

Tabela 5 . Desvios relativos obtidos com as equações PR e PC-SAFT

Desvios (dP/P %) para o sistema metano+metanol							Desvios (dP/P %) para o sistema metano+etanol						
303 K		313 K		323 K		x(CH ₄)	303 K		313 K		323 K		
PR	PCSAFT	PR	PCSAFT	PR	PCSAFT		PR	PCSAFT	PR	PCSAFT	PR	PCSAFT	
0,0434	0,86	14,73	1,17	22,38	1,17	18,11	0,1006	2,10	7,29	6,21	13,88	6,42	18,71
0,0835	-1,16	5,74	-0,37	14,61	-0,37	15,40	0,1195	0,57	7,70	3,44	13,08	5,64	18,04
0,1276	-10,77	0,83	-7,48	6,70	-7,48	12,07	0,1469	-0,84	8,26	4,12	15,41	5,36	19,43
0,1619	-12,68	-0,88	-6,11	11,51	-6,11	18,95	0,1712	-0,34	8,70	4,11	15,40	1,50	21,02
média	6,37	5,53	3,78	12,60	3,78	14,42	média	0,96	7,99	4,47	14,44	4,73	19,30

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal da Bahia (UFBA) e a Universidade Estadual de Maringá (UEM). L. Oliveira agradece a CAPES, D. Santos a FAPESB, S. Mattedi e L. Cardozo ao CNPq.

REFERÊNCIAS

BO, S., BATTINO, R., & WILHELM, E. Solubility of gases in liquids. 19. Solubility of he, ne, ar, kr, xe, N₂, O₂, CH₄, CF₄ and SF₆ in normal 1-alkanols n-C₁H₂₁+1OH (1 ≤ l ≤ 11) at 298.15 K. *J. of Chem. and Eng. Data*, v. 38(4), p. 611-616, 1993.

CHAPMAN, W.G.; JACKSON, G.; GUBBINS, K. E., “Phase equilibria of associating fluids. Chain molecules with multiple bonding sites”, *Mol. Phys.*, v. 65, p. 1057, 1988.

GIUFRIDA, W.M.; RODRIGUEZ-REARTES, S.B.; ALONSO, C.G.; ZABALOY, M.S.; CABRAL, V.F.; TAVARES, F.W; CARDOZO-FILHO, L. High-pressure experimental data of CO₂+mitotane and CO₂+ethanol+mitotane mixtures. *J. of Chem. and Eng. Data*, v. 56, p. 4333-4341, 2011.

GROSS, J.; SADOWSKI, G., “Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbed Theory for Chain Molecules”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 1244-1260, 2001.

GROSS, J.; SADOWSKI, G., “Application of perturbed theory to hard-chain reference fluid: an Equation of State for Square-Well Chains. *Fluid Phase Equilib.*, v. 168, p. 183-198, 2000.

HONG, J.H.; MALONE, P.V.; JETT, M.D.; KOBAYASHI, R. The measurement and interpretation of the fluid- Phase equilibria of a normal fluid in a hydrogen Bonding solvent: the methane-methanol system. *Fluid Phase Equilib.*, v. 38, p. 83–96, 1987.

MAZZER, H.R.; SANTOS, J.C.O.; CABRAL, V.F.; DARIVA, C.; KUNITA, M.H.; RUBIRA, A.F.; AZNAR, M.; CARDOZO-FILHO, L. Phase behavior at high pressure of the ternary system: CO₂, ionic liquid and disperse dye. *Journal of Thermodynamics*, v. 56, p. 1-6, 2012.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* v. 15, p. 59-64, 1976.

PENNY, J.E.T. E LINDFIELD, G.R. Numerical Methods using MATLAB.. Editora Prentice – Hall, Upper Saddle River, Texas, Houston, 1999.

SANTOS, J.C. MAZZER, H.R., MACHADO, G.D., ANDREAUS, J., CABRAL, V.F., ZABALOY, M.S., CARDOZO-FILHO, L. High-pressure phase behaviour of the system (CO₂ + C.I. Disperse Orange 30 dye). *The J. of Chem. Thermodyn.*, v. 48, p. 284–290, 2012.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C. E ABBOTT, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 7a Ed., Editora: LTC – Livros Técnicos e Científicos. Rio de Janeiro, 2007.

UKAI, T.; KODAMA, D.; MIYAZAKI, J.; & KATO, M. Solubility of methane in alcohols and saturated density at 280.15 K. *J. of Chem. and Eng. Data*, v. 47(5), p. 1320-1323, 2002.

XIA, S.; MA, P.; GUO, Y.; & HUA, C. Determination and study on the solubility of methane in heptane + cyclohexane and heptane + ethanol at high pressures. *J. of Chem. and Eng. Data*, v.49(3), p. 479-482, 2004.

WANG, L.K.; CHEN, G.J.; HAN, G.H. GUO, X.Q.; GUO, T.M. Experimental Study on the Solubility of Natural Gas Components. *Fluid Phase Equilib.*, v. 207, p. 143–154, 2003.