

ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO DE SISTEMAS BINÁRIOS FORMADOS POR CO₂ + HIDROCARBONETOS USANDO A EQUAÇÃO DE ESTADO CÚBICA DE PATEL-TEJA

D. C. SILVA¹, C. M. M. PEREIRA¹, R. GUIRARDELLO² e A. C. D. FREITAS¹

¹ Universidade Federal do Maranhão, Centro de Ciências Exatas e suas Tecnologias,
Departamento de Engenharia Química

² Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Departamento de
Engenharia de Processos

E-mail para contato: dennys.correia@hotmail.com; acd.freitas@ufma.br

RESUMO – Nesse trabalho, sistemas binários compostos por CO₂ e hidrocarbonetos em condições de equilíbrio líquido-vapor (LV) foram termodinamicamente modelados através do uso da equação de estado (EoS) cúbica de Patel-Teja (PT). O estudo e a modelagem do equilíbrio de fases desses sistemas podem ser aplicados em novas tecnologias que viabilizam o aproveitamento dos constituintes do petróleo e reações de síntese de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese. A equação de estado cúbica de Patel-Teja (PT) foi utilizada juntamente com as regras de mistura de van der Waals com 2 parâmetros ajustáveis (vdW-2), Adachi-Sugie, Melhem, Stryek-Vera, Panagiotopoulos-Reid, Mathias-Klotz-Prausnitz. O modelo foi formulado como uma minimização do Desvio Médio Absoluto Relativo entre os valores preditos e experimentais para as fases líquida e vapor utilizando o algoritmo simplex, através do software *Phase-Equilibrium 2000* (PE-2000). Baixos desvios foram observados para temperaturas superiores à 300 K, sendo os maiores desvios observados na região de menores temperaturas e pressões mais elevadas.

1. INTRODUÇÃO

A predição de propriedades termodinâmicas de sistemas envolvendo CO₂ e hidrocarbonetos é de grande interesse da indústria de petróleo e gás uma vez que os dados de equilíbrio de fases são necessários, por exemplo, para o projeto dos processos de separação do óleo presente nos reservatórios (NOGUEIRA et al., 2009). O uso de CO₂ na indústria química tem aumentado nos últimos anos devido às suas propriedades como solvente, especialmente, em condições supercríticas, ao baixo custo e a não-toxicidade associada ao seu uso. O equilíbrio líquido-vapor de dados precisos para sistemas de dióxido de carbono, hidrocarbonetos, etanol e água são importantes para a concepção de processos de separação e reações de síntese, tal como a síntese Fischer-Tropsch (FREITAS et al., 2015) e são úteis para a tecnologia de fluidos supercríticos, tendo sido amplamente aplicada em química, petróleo e indústria de alimentos (GALLEGOS et al., 2006).

A predição e descrição de propriedades termodinâmicas e equilíbrio de fases de misturas multicomponente continua sendo um grande desafio no meio científico, ao mesmo tempo em que se torna uma necessidade no meio industrial. Com o crescente uso de recursos computacionais e *softwares* de simulação e processos, o desenvolvimento de modelos termodinâmicos foi fortemente impulsionado. O principal objetivo deste campo de pesquisa é o desenvolvimento de equações de estado que tenham as seguintes características: simplicidade, flexibilidade, generalidade, confiabilidade e precisão (STAUDT, 2010).

Nesse trabalho, foram utilizadas a equação de estado de Patel-Teja combinadas com as regras de mistura de van der Waals com 2 parâmetros ajustáveis (k_{ij} e l_{ij}), Adachi-Sugie, Melhem, Stryek-Vera, Panagiotopoulos-Reid e Mathias-Klotz-Prausnitz para medição de desvios entre valores experimentais e preditos pelo modelo, para sistemas binários e ternários compostos por hidrocarbonetos e CO₂ em condições de pressões elevadas. Os dados experimentais, referentes as condições de equilíbrio líquido vapor foram retirados de trabalhos previamente publicados e os parâmetros de interação (k_{ij} e l_{ij}) foram estimados através da minimização de uma função objetivo baseada na minimização dos desvios médios observados entre as frações molares das fases líquida e vapor usando o algoritmo *Simplex* modificado implementado no *software* livre *Phase Equilibrium 2000 (PE2000)*.

2. METODOLOGIA

Os dados experimentais utilizados para a otimização e modelagem dos parâmetros de sistemas binários CO₂ + hidrocarbonetos totalizaram 6 sistemas. As propriedades críticas, fatores acêntricos e demais parâmetros foram tomadas a partir da literatura [Pfohl et al. (2000), Nasir et al. (2015), Nagahama et al. (1969), Gallegos et al. (2006), Sima et al. (2016)], sendo apresentados na Tabela 1 os dados com as respectivas referências, para todos os componentes utilizados.

Figura 1 – Identificação dos sistemas binários estudados neste trabalho.

Sistema	NP ¹	Dados			Referências
		T (K)	P (bar)	X _{CO2}	
CO ₂ + C ₃ H ₈	20	252,95-273,15	3,3-33,9	0,013-0,953	Nagahama et al. (1969)
CO ₂ + C ₄ H ₁₀	13	273,15	2,4-31,5	0,03-0,911	Nagahama et al. (1969)
CO ₂ + C ₈ H ₁₈	28	322,39-372,53	20,13-137,72	0,1422-0,8892	Gallegos et al. (2006)
CO ₂ + C ₁₀ H ₂₂	29	319,11-372,94	32,41-160,6	0,2146-0,9731	Gallegos et al. (2006)
CO ₂ + C ₅ H ₁₀	27	323,15-344,65	6,3-96,2	0,0442-0,855	Sima et al. (2016)
CO ₂ + C ₆ H ₁₂	19	323,15-353,15	10-110,1	0,108-0,7754	Sima et al. (2016)

¹Número de pontos experimentais.

A equação de estado de Patel e Teja (PT) foi escolhida para modelar termodinamicamente estes sistemas, a qual depende do fator acêntrico ω e do fator de compressibilidade crítico Z_c , e é expressa pela Equação 1 (PATEL e TEJA, 1982).

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + c(V - b)} \quad (1)$$

As regras de misturas avaliadas foram: van der Waals (vdW), Adachi-Sugie (AS), Melhem (M), Mathias-Klotz-Prausnitz (MKP), Panagiotopoulos-Reid (PR) e Stryek-Vera (SV).

Estas equações possuem a forma geral representada na Equação 2 e diferem na forma de calcular os valores dos parâmetros a_{ij} e do b_{ij} (NOGUEIRA et al., 2009). No cálculo destes valores temos a apresentação dos parâmetros k_{ij} e l_{ij} denominados de parâmetros de interação binária, calculados neste trabalho.

$$a_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}; \quad b_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (2)$$

O PE2000 *software*, desenvolvido por Brunner e colaboradores (PFOHL et al, 2000), utiliza o algoritmo modificado *Simplex* (NELDER e MEAD, 1965) para regressão parâmetro dos parâmetros de interação binários, minimizando a função objetivo do desvio absoluto médio relativo (do inglês, *absolute average deviation*) para frações molares de fase líquida e de vapor AARD% mostrado na Equação 3.

$$\%AARD = \frac{100}{NP} \left(\sum_{i=1}^N \left| \frac{x_i^{exp} - x_i^{pred}}{x_i^{exp}} \right| + \sum_{i=1}^N \left| \frac{y_i^{exp} - y_i^{pred}}{y_i^{exp}} \right| \right) \quad (3)$$

Onde são os dados experimentais de fração molar do líquido; x_i^{pred} é o valor previsto; são os dados experimentais de fração molar de vapor; y_i^{pred} é o valor previsto e NP é o número de pontos de dados experimentais. Várias estimativas iniciais foram utilizadas para evitar os mínimos locais na regressão de modo a obter valores para os parâmetros finais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os parâmetros ajustáveis, k_{ij} e l_{ij} , e o AARD%, determinados através do *software* PE2000, são apresentados na Tabela 2 para seis sistemas binários estudados. De forma geral, é possível observar uma boa correlação entre os dados experimentais e calculados foi obtido para todos os sistemas. Os maiores desvios absolutos foram observados para os sistemas formados por CO₂+ciclopentano e CO₂+ciclohexano. Os desvios aumentam mais quando a EoS é associada com a regra de mistura de vdW. Esse comportamento pode estar associado com uma maior dificuldade da EoS PT quando combinada a essa regra de mistura em representar o comportamento de fases desses tipos de composto.

O comportamento de fases apresentou um aumento da solubilidade do CO₂ nos hidrocarbonetos com o aumento da pressão do sistema, esse comportamento foi observado para todos compostos avaliados. O aumento da temperatura diminuiu a composição de CO₂ na fase vapor, também para todos seis sistemas estudados.

A Figura 1 apresenta uma comparação entre o valor predito pela EoS de PT combinada com as regras de mistura e os valores experimentais obtidos na literatura para a fase líquida. Nessa figura estão compilados todos os dados experimentais utilizados para todos os sistemas avaliados (todos componentes em todas temperaturas), totalizando 167 pontos experimentais testados.

Tabela 2 – Parâmetros de interação k_{ij} e l_{ij} e desvio %AARD para os seis sistemas binários avaliados em diferentes temperaturas ($k_{ij}=l_{ij}=0,000$ para $i=j$).

Sistema	T(K)	Regra de Mistura											
		vdW		AS		M		MKP		PR		SV	
		k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}
CO ₂ + C ₃ H ₈	273,15 °C	-0,015 ^c	-0,225 ^c	0,317 ^c	0,237 ^c	0,132 ^a	0,654 ^c	0,317	0,237 ^c	0,132 ^a	0,654 ^c	0,101 ^a	-0,221 ^c
						0,104 ^b				0,104 ^b		0,909 ^b	
	252,95 °C	0,069 ^c	-0,062 ^c	0,281 ^c	0,227 ^c	0,325 ^a	0,227 ^c	0,281 ^c	0,227 ^c	0,325 ^a	0,227 ^c	0,409 ^a	0,311 ^c
CO ₂ + C ₄ H ₁₀	273,15 °C	0,082 ^c	-0,039 ^c	0,118 ^c	0,006 ^c	0,132 ^a	0,006 ^c	0,118 ^c	0,006 ^c	0,132 ^a	0,006 ^c	0,101 ^a	-0,022 ^c
						0,104 ^b				0,104 ^b		0,090 ^b	
	322,29 °C	0,082 ^c	-0,009 ^c	0,228 ^c	0,109 ^c	0,336 ^a	0,109 ^c	0,228 ^c	0,109 ^c	0,336 ^a	0,109 ^c	0,048 ^a	-0,030 ^c
CO ₂ + C ₈ H ₁₈	348,25 °C	0,100 ^c	0,000 ^c	0,332 ^c	0,196 ^c	0,509 ^a	0,196 ^c	0,332 ^c	0,196 ^c	0,509 ^a	0,196 ^c	0,023 ^a	-0,083 ^c
						0,154 ^b				0,154 ^b		0,108 ^b	
	372,53 °C	0,103 ^c	-0,004 ^c	0,318 ^c	0,190 ^c	0,490 ^a	0,190 ^c	0,318 ^c	0,190 ^c	0,490 ^a	0,190 ^c	0,149 ^a	0,014 ^c
CO ₂ + C ₁₀ H ₂₂	319,11 °C	0,071 ^c	-0,023 ^c	0,098 ^c	-0,007 ^c	0,177 ^a	-0,007 ^c	0,098 ^c	-0,007 ^c	0,177 ^a	-	0,089 ^a	-0,018 ^c
						0,078 ^b				0,078 ^b	0,007 ^c	0,073 ^b	
	344,74 °C	0,068 ^c	0,024 ^c	0,377 ^c	0,299 ^c	0,616 ^a	0,229 ^c	0,377 ^c	0,229 ^c	0,616 ^a	0,229 ^c	0,088 ^a	0,031 ^c
CO ₂ + C ₃ H ₁₀	323,15 °C	0,113 ^c	0,120 ^c	0,431 ^c	0,462 ^c	0,633 ^a	0,463 ^c	0,431 ^c	0,463 ^c	0,633 ^a	0,463 ^c	0,145 ^a	0,140 ^c
						0,230 ^b				0,230 ^b		0,119 ^b	
	333,15 °C	0,117 ^c	0,175 ^c	0,659 ^c	0,732 ^c	0,875 ^a	0,640 ^c	0,652 ^c	0,728 ^c	0,989 ^a	0,719 ^c	0,020 ^a	0,074 ^c
CO ₂ + C ₆ H ₁₂	344,65 °C	0,166 ^c	0,228 ^c	-0,011 ^c	0,045 ^c	0,126 ^a	0,202 ^c	0,080 ^c	0,121 ^c	0,101 ^a	0,194 ^c	0,112 ^a	0,153 ^c
						0,123 ^b				0,120 ^b		0,196 ^b	
	323,15 °C	0,103 ^c	-0,032 ^c	-0,071 ^c	-0,226 ^c	-0,195 ^a	-0,226 ^c	-0,071 ^c	-0,226 ^c	-0,195 ^a	-	0,042 ^a	-0,083 ^c
CO ₂ + C ₆ H ₁₂	353,15 °C	0,109 ^c	0,029 ^c	0,253 ^c	0,187 ^c	0,359 ^a	0,187 ^c	0,253 ^c	0,187 ^c	0,359 ^a	0,187 ^c	0,147 ^a	0,051 ^c
						0,147 ^b				0,147 ^b		0,159 ^b	
AARD%	-	7,40		3,75		4,06		4,06		5,75		4,06	

^a k_{12} e l_{12} ; ^b k_{21} e l_{21} para $k_{12} \neq k_{21}$ e $l_{12} \neq l_{21}$

^c k_{12} e l_{12} ; ^c k_{21} e l_{21} para $k_{12} = k_{21}$ e $l_{12} = l_{21}$

Avaliando a Figura 1 é possível verificar que as combinações da EoS de PT com as regras de mistura apresentaram uma capacidade de predição do comportamento da fase líquida adequado, sendo os maiores desvios observados na região intermediária, os pontos mais destoantes para a região superior da curva são referentes aos sistemas CO₂+ciclopentano e CO₂+ciclohexano, o que pode indicar alguma tendência na obtenção dos dados experimentais obtidos em Sima et al. (2016). A Figura 2 apresenta mais uma comparação, mas dessa vez para o comportamento dos dados obtidos pela EoS de PT com as regras de mistura e os dados experimentais obtidos na literatura para a fase vapor. Mais uma vez a análise totalizou 167 pontos experimentais. É possível observar uma maior concentração dos dados experimentais na região de composições mais elevadas, esse comportamento se deve a menor solubilidade do CO₂ nos hidrocarbonetos de cadeia carbônica superior a 4 testados pelo presente trabalho.

De forma geral, e de acordo com o esperado para esse tipo de modelo termodinâmico, a habilidade da EoS de PT combinada com as regras de mistura desse trabalho na representação do comportamento da fase vapor dos sistemas binários avaliados foi superior a observada para a fase

líquida. Mais uma vez, os dados que apresentaram maiores desvios foram os dos sistemas de hidrocarbonetos cíclicos.

Figura 1 - Comparação entre os dados experimentais e preditos pela EoS PT com as regras de mistura de (\square) vdW, (\diamond) AS, (\triangle) M, (\diamond) MKP, (\circ) PR e (+) SV para os sistemas avaliados - fase líquida.

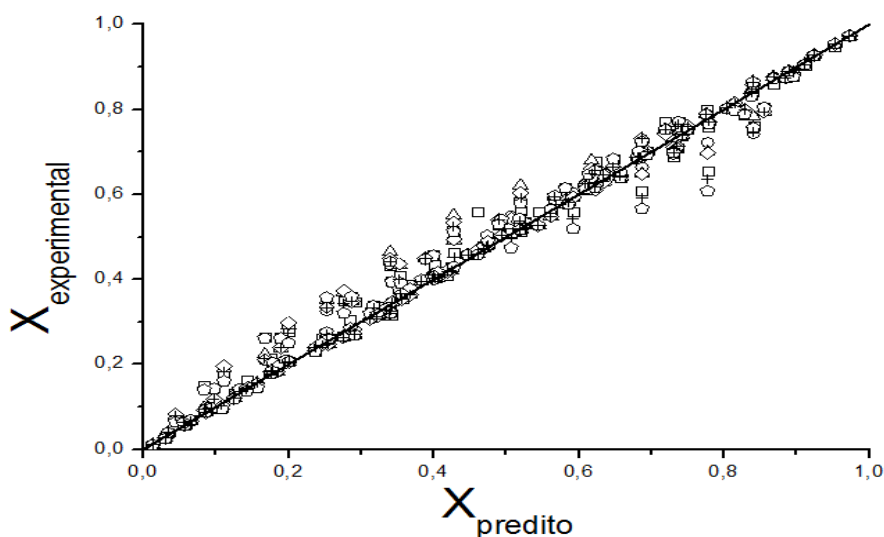
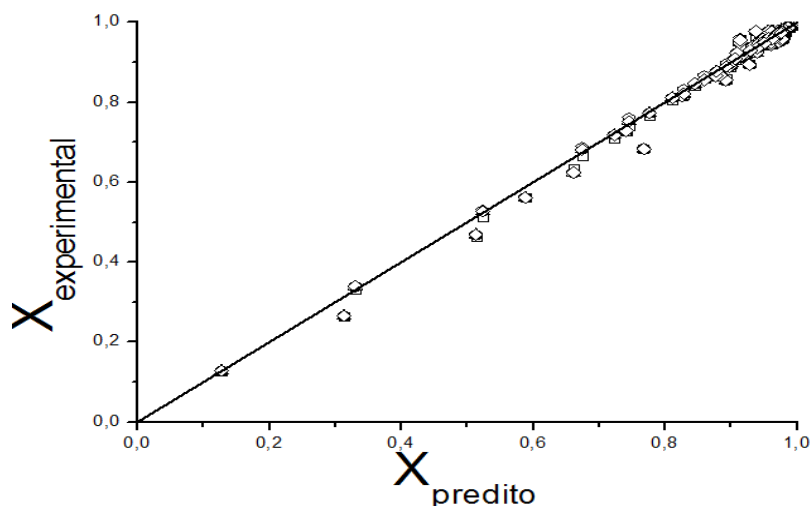


Figura 1 - Comparação entre os dados experimentais e preditos pela EoS PT com as regras de mistura de (\square) vdW, (\diamond) AS, (\triangle) M, (\diamond) MKP, (\circ) PR e (+) SV para os sistemas avaliados - fase vapor.



Com base nos dados obtidos é possível evidenciar que a combinação PT com as regras de mistura principalmente a de Adachi-Sugie, apresentaram uma boa capacidade de representação de dados de equilíbrio líquido vapor para esse tipo de sistema.

4. CONCLUSÃO

No presente trabalho, os parâmetros de interações binárias para a EoS de PT (k_{ij} e l_{ij}), além do desvio %AARD em combinação com seis regras de mistura foram otimizados para 6 misturas binárias compostas por dióxido de carbono e hidrocarbonetos. Os dados experimentais foram obtidos na literatura totalizando 136 pontos experimentais e os parâmetros de interações foram estimados pela minimização de uma função objetivo utilizando o algoritmo *Simplex-Nelder-Mead* implementado no *software* livre *PE2000*. Bons resultados e baixos tempos computacionais (inferiores a 5 minutos) foram observados para todos os sistemas analisados. O modelo que teve o menor desvio foi o de Adachi-Sugie.

5. REFERÊNCIAS

- FREITAS, A. C. D.; GUIRARDELLO, R. Thermodynamic Characterization of Hydrocarbon Synthesis from Syngas using Fischer-Tropsch Type Reaction. *Chemical Engineering Transactions*. v. 49, p. 1831-1836, 2015.
- GALLEGOS, R. J.; GALICIA-LUNA, L. A.; ELIZALDE-SOLIS, O. Experimental Vapor Liquid Equilibria for the Carbon Dioxide + Octane and Carbon Dioxide + Decane Systems. *J. Chem. Eng. Data*, v. 51, p. 1624-1628, 2006.
- NAGAHAMA, K.; KONISHI, H.; HOSHINO, D.; HIRATA, M. Binary Vapor-Liquid Equilibria of Carbon Dioxide-Light Hydrocarbons at Low Temperature. *Bulletin of the Japan Petroleum Institute*, v. 11, p. 10-15, 1969.
- NASIR Q.; SABIR, K. M.; LAU, K. K. Measurement of isothermal (vapor+liquid) equilibria (VLE) for binary (CH_4+CO_2) from $T=(240.35 \text{ to } 293.15) \text{ K}$ and CO_2 rich synthetic natural gas systems from $T=(248.15 \text{ to } 279.15) \text{ K}$. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 27, p. 158-167, 2015.
- NELDES, J. A.; MEAD, R. A. Simplex method for function minimization. *Comput. J.*, v. 7, p. 308-313, 1965.
- NOGUEIRA, L. S. C.; MEHL, A.; PESSOA, F. L. P.; SILVA, S. M. C. da. Estimação dos parâmetros de interação binária do sistema CO_2 + n-hexadecano. *VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*. Uberlândia, Minas Gerais, 2009.
- PATEL, N. C.; TEJA, A. S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. *Chemical Engineering Science*, v. 37, n. 3, p. 463-473, 1982.
- PFOHL, O.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. *PE2000: A Powerful Tool to Correlate Phase Equilibrium*. Herbert Utz Verlag, Munchen, 2000.
- SIMA, S.; MILANESIO, J. M.; RAMELLO, J. I.; CISMONTI, M.; SECUIANU, C.; FERIOU, V.; GEANA, D. The effect of the naphthenic ring on the VLE of (carbon dioxide + alkane) mixtures. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 93, p.374–385, 2016.
- STAUDT, P. B. *Nova Equação Cúbica de Estado para Predição de Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas Complexas envolvendo Polímeros e Óleos*. 2010. 138 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.