

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Teste da equação de estado CPA na descrição do comportamento de fases e volumétrico da água e do dióxido de carbono.

AUTORES:

Monteiro M. F.; Moura-Neto M. H.; Pereira C. G.¹; Chiavone-Filho O.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

TESTE DA EQUAÇÃO DE ESTADO CPA NA DESCRIÇÃO DO COMPORTAMENTO DE FASES E VOLUMÉTRICO DA ÁGUA DO DIÓXIDO DE CARBONO

Abstract

Phase equilibrium modeling of aqueous systems containing carbon dioxide is required for the simulation and design of natural gas exploitation and processing. Experimental data of phase equilibrium is necessary for the proper equations of state (EoS) parameterization allowing the description of systems behavior. Experimental data of vapor pressure and density of pure water and carbon dioxide were collected from literature. For the thermodynamic modeling CPA EoS was applied. For CPA EoS, the influence of the carbon dioxide association scheme on the model descriptive capacity was evaluated. The results showed that CPA EoS satisfactorily describes the phase equilibrium and volumetric data of pure water and CO₂ ($\Delta T_{\text{water}} = 0.076\%$ and $\Delta T_{\text{CO}_2} = 0.55\%$; $\Delta \rho_{\text{water}} = 0.76\%$ and $\Delta \rho_{\text{CO}_2} = 2.44\%$).

Introdução

A modelagem de equilíbrios líquido-gás e líquido-líquido de sistemas constituídos por hidrocarbonetos e outras substâncias apolares ou fracamente polares é usualmente feita através de equações de estado (EdEs) do tipo cúbicas, tais como a Soave-Redlich-Kwong (SRK) ou Peng-Robinson (PR). Embora estas equações apresentem bom resultado na descrição de sistemas predominantemente apolares, como misturas de hidrocarbonetos, seu desempenho é bastante limitado na descrição de misturas que apresentam maior polaridade (Pedersen & Christensen, 2007). O estudo do comportamento nas condições da ordem de 423 K e 70 MPa é de relevância para o desenvolvimento da exploração de óleo na camada Pre-sal (COPPE, 2009).

A utilização de EdEs fundamentadas na mecânica estatística vem crescendo, principalmente para a modelagem de equilíbrio de fases que contenham substâncias muito polares, uma vez que nesses casos a descrição dos fenômenos envolvidos é significativamente mais complexa. Nesse novo nicho de EdEs a CPA (*Cubic Plus Association*) vem apresentando sucesso na modelagem de sistemas aquosos contendo espécies polares (Kontogeorgis *et al.* (1996) e Kontogeorgis *et al.* (1999)).

A equação CPA foi proposta por Kontogeorgis *et al.* (1996) sendo direcionada para sistemas que possuam alto grau de associação. Sua estrutura combina um termo não-associativo, constituído pela própria equação SRK, com um termo de associação originário da Teoria da Perturbação SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*). A estrutura geral da CPA é dada pela Equação 1.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b)} + \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^N x_i \sum_{j=1}^N \rho_j \sum_{A_j} \left[\frac{1}{x^{A_j}} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^{A_j}}{\partial \rho_i} \quad (1)$$

Onde ρ é a densidade molar da mistura, ρ_i a densidade molar do componente i e X^{Ai} representa a fração molar do componente i que não está associada através do sítio A. Nesse modelo, cada molécula de um composto associativo contém um ou mais sítios por meio do qual pode se ligar com outras moléculas do sistema.

Os parâmetros α e β da mistura são definidos de forma semelhante a EdE SRK. Para compostos com associação, além desses são necessários mais dois parâmetros: a energia de associação entre os sítios de sua molécula (ϵ) e o parâmetro de volume de associação (β). Para substâncias puras, o parâmetro ϵ^{AB} é definido como a energia de interação entre os sítios A e B da mesma substância e o parâmetro β está relacionado a entropia de formação de ligações de hidrogênio por esse composto. β^A representa o volume de associação de um composto quando ele se auto associa através do sítio A.

A fração de moléculas i não conectadas através do sítio A é função da composição do sistema e da energia de interação entre os sítios, conforme Equação 2.

$$X^{Ai} = \frac{1}{1 + \rho \sum_{j=1}^N \sum_B X^{Bj} \Delta^{AiBj}} \quad (2)$$

O somatório em B deve ser feito por todos os sítios de cada componente e Δ^{AiBj} é uma grandeza denominada de intensidade de associação, relacionada com a energia de associação entre sítios pela Equação 3.

$$\Delta^{AiBj} = g \left[\exp \left(\frac{\epsilon^{AiBj}}{RT} \right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{AiBj} \quad (3)$$

Onde g representa a função de distribuição radial no ponto de contato, normalmente aproximada pela equação de Carnahan-Starling para esferas rígidas (Equação 4).

$$g = \frac{2 - \frac{b}{4V}}{1 - \frac{b}{4V}} \quad (4)$$

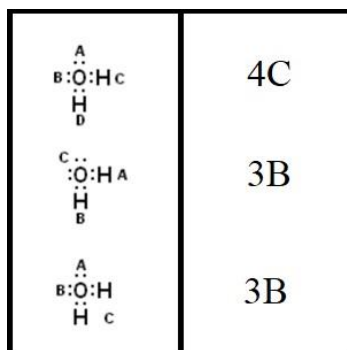
Foi proposto por Kontogeorgis e colaboradores (1999) uma função simplificada para g . Trabalhos recentes indicam que não há perda de acurácia em razão da simplificação proposta. A expressão simplificada para g é dada pela Equação 5.

$$g = \frac{1}{1 - 1,9 \frac{b}{4V}} \quad (5)$$

A caracterização de um sistema utilizando a EdE CPA é dependente da forma como são determinados os sítios de associação para cada componente, sendo essencial a escolha correta do número e tipo de

sítios em cada molécula. De acordo com Huang e Radosz (1990) os sítios são classificados em doadores e receptores de elétrons. Os principais esquemas de associação adotados para a água estão descritos na Figura 1.

Figura 1. Principais esquemas de associação para a água segundo a terminologia de Huang e Radosz (Kontogeorgis *et al*, 2006)



O esquema de associação aplicado ao dióxido de carbono é destacado por Perakis *et al.* (2006) e Perakis *et al.* (2007). Não foi possível obter uma representação satisfatória desse composto com a EdE CPA tratando-o como uma molécula não associada. Isso porque a CPA não contabiliza de forma explícita as interações fracas de natureza quadrupolar que ocorrem na molécula de dióxido de carbono. Isso justifica a opção dos autores em abordar esse componente como associado do tipo 4C.

Metodologia

A parametrização adequada da CPA é fundamental para a descrição adequada das propriedades termodinâmicas dos compostos. Um conjunto de dados de pressão de vapor e densidade foi selecionado e a EdE SRK+CPA aplicada considerando a função simplificada para g . Os dados experimentais selecionados podem ser vistos na Tabela 1.

Tabela 1. Dados experimentais de pressão de vapor e densidade para água e CO₂.

	Número de Pontos	Intervalo de T (K)	Intervalo de P (MPa)	Ref.
Água ^A	8	412 - 503	0,3 - 2,8	Chukanov e Skripov (1971)
	8	507 - 570	3,0 - 8,3	Evstefeev <i>et al.</i> (1977)
	6	293 - 343	0,0024 - 0,031	Gudkov <i>et al.</i> (1964)
	3	648	21	Rivkin <i>et al.</i> (1964)
	78	273 - 647	0,00061 - 21,9	Ambrose <i>et al.</i> (1972)
	12	273 - 647	0,00061 - 21,9	Douslin (1971)
Água ^B	67	293 - 338	0,09 - 904	Borzunov <i>et al.</i> (1970)
	7	633	21 - 33	Rivkin <i>et al.</i> (1962)
	306	423 - 773	0,1 - 36	Kell <i>et al.</i> (1989)

	Número de Pontos	Intervalo de T (K)	Intervalo de P (MPa)	Ref.
CO ₂ ^A	9	229 - 270	0,8 - 3,2	Yucelen e Kidnay (1999)
	7	273 - 304	3,4 - 7,2	Matvienko e Yarym-Agaev (1999)
	15	222 - 305	0,7 - 7,4	Roebuck <i>et al.</i> (1942)
	21	184 - 216	0,09 - 0,6	Fernandez-Fassnacht e Del Rio (1984)
	18	228 - 289	0,82 - 5,1	Harris e Yung (1995)
	3	185	0,1	Giauque e Egan (1937)
	7	216	0,5	Di Nicola <i>et al.</i> (2006)
	66	222 - 302	0,6 - 6	Ely <i>et al.</i> (1987)
CO ₂ ^B	10	373	2,5 - 25,3	Tsiklis <i>et al.</i> ^a (1974)
	9	423	2,5 - 30,4	Tsiklis <i>et al.</i> ^b (1974)
	32	293 - 303	0,1 - 5,6	Khazanova <i>et al.</i> (1976)
	39	273 - 423	3,6 - 125	Lemmon <i>et al.</i> (2007)
	44	280 - 320	4,1 - 31	Diller e Ball (1985)

^A Pressão de Vapor^B Densidade

O desvio médio relativo ($\Delta = (\text{calc-exp})/\text{exp} \cdot 100$) entre os valores da literatura e os preditos pela CPA são reportados. Para a água foi utilizado o esquema de associação do tipo 4C. Foi adotado o tipo de associação 4C como forma de contabilizar as interações fracas de natureza quadrupolar que ocorrem na molécula de dióxido de carbono, uma vez que essas interações não são consideradas de forma explícita pela EdE CPA. Os cálculos foram executados no simulador SPECS V5.63 (*Separation and Phase Equilibrium Calculations*). Os parâmetros da CPA correlacionados para o intervalo de temperatura reduzida $T_r = 0,55 - 0,9$ estão na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros da EdE CPA para água e dióxido de carbono disponíveis na literatura.

	a_0 (bar l ² mol ⁻²)	b (l/mol)	c_1	ϵ^{AB} (bar l mol ⁻¹)	$\beta^{AB} \cdot 10^3$	T_c (K)	ΔP (%)	$\Delta \rho$ (%)
Água*	1,228	0,01452	0,6736	166,55	69,2	647,29	0,8	0,5
CO ₂ **	110,49	0,02841	0,66	42,65	25,7	304,19	0,07	0,10

* Kontogeorgis, G.M.; Yakoumis, I.V.; Meijer, E.M; Moor-wood, H. (1999)

** Bjørner, M. G.; Kontogeorgis, G. M. (2016)

Resultados e Discussão

Para água foi observado que a CPA descreve a curva de pressão de vapor ($\Delta T = 0,076\%$) não apresentando desvios significativos para o conjunto de dados avaliadas, conforme mostrado na Figura 1 na qual T_b é a temperatura de bolha. Também foi constatada uma descrição satisfatória do comportamento volumétrico do componente ($\Delta \rho = 0,76\%$) conforme apresentado na Figura 2A. Foi demonstrado que para pressões mais elevadas (c.a. 400 MPa) o desvio entre os valores experimentais e

preditos é mais acentuado. Também foi demonstrada uma capacidade preditiva satisfatória na região de fluido supercrítico. Foram utilizados 41 pontos experimentais nesta condição e obtido $\Delta\rho^{S.C.} = 2,9\%$.

Figura 1. Diagrama pressão temperatura para água: dados experimentais e preditos pela EdE CPA.

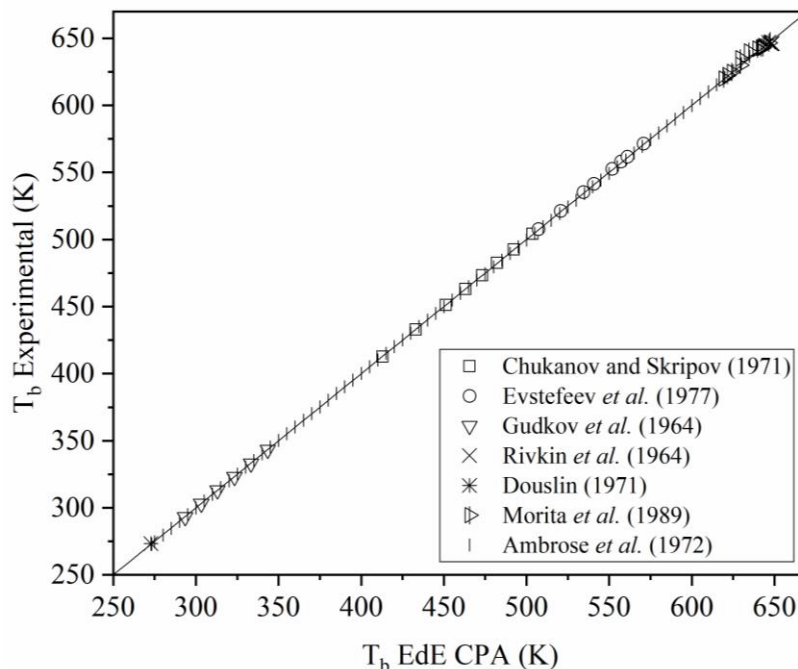
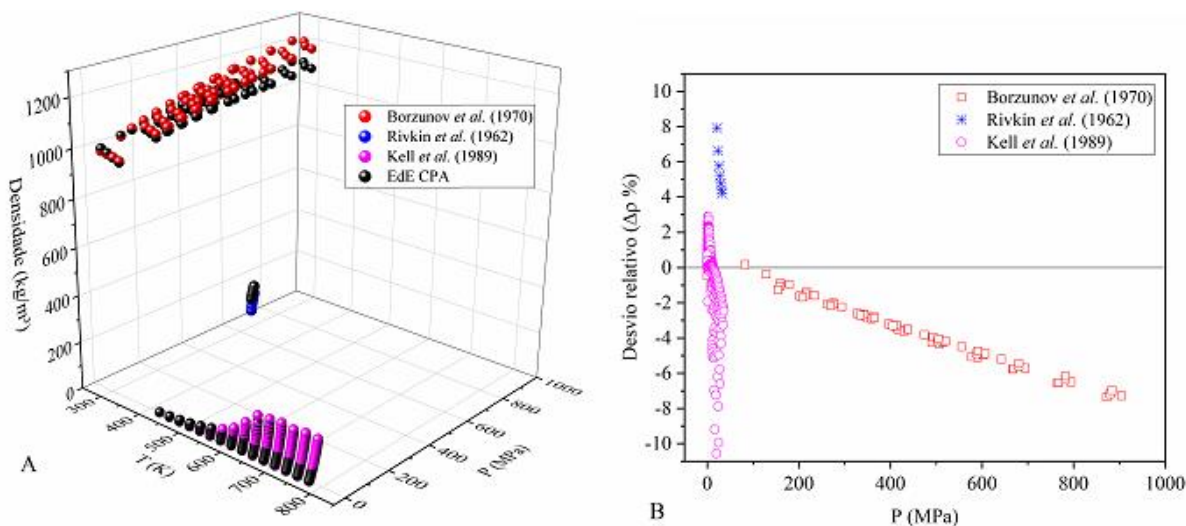
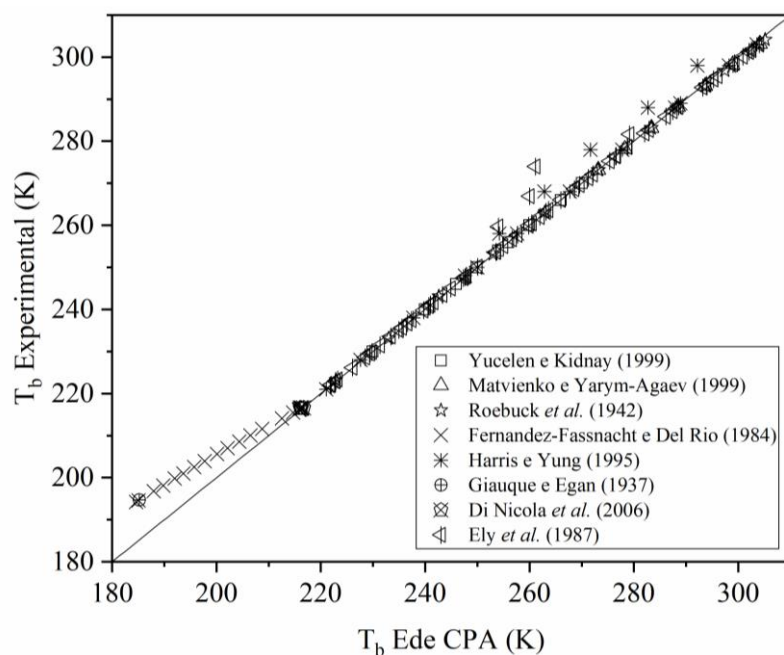


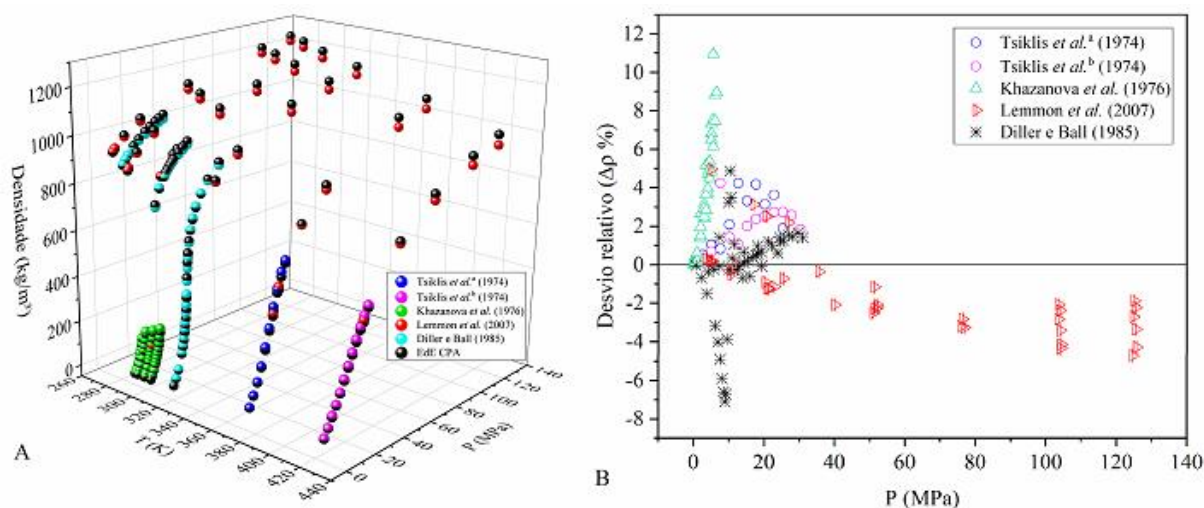
Figura 2. Curvas de densidade experimental e predito pela EdE CPA (A) e desvio percentual de densidade (B) para a água.



Para o CO_2 foi constatado que o esquema de associação do tipo 4C pode ser utilizado como uma aproximação das interações de natureza quadrupolar. Isso é endossado pela descrição da curva de pressão de vapor ($\Delta T = 0,55\%$), conforme apresentada na Figura 3. É evidenciado que na região de baixas temperaturas (inferiores a 220 K), os valores de temperatura de bolha preditos pela CPA são significativamente superiores aos constatados experimentalmente.

Figura 3. Diagrama pressão temperatura para CO₂: dados experimentais e preditos pela EdE CPA.

Também foi observada uma descrição satisfatória da curva de densidade ($\Delta\rho = 2,44\%$), conforme apresentado nas Figuras 4A e 4B. É observada uma inversão no comportamento do desvio em densidade com a pressão: para pressões menores a densidade predita pela CPA é inferior a experimental, enquanto que para pressões mais elevadas, a densidade predita se torna superior.

Figura 4. Curva de densidades para CO₂ puro: dados experimentais e preditos pela EdE CPA (A) e desvio relativo (B).

Conclusões

A equação de estado CPA se mostrou adequada para os cálculos da pressão de vapor e densidade da água e dióxido de carbono puros. O esquema de associação do tipo 4C é adequado para representar as interações de natureza quadrupolar presentes na molécula de CO₂, apesar de não haver um termo

específico para contabilizar estas interações na equação de estado. Esses resultados corroboram a utilização da CPA para predição do comportamento de sistemas contendo esses componentes.

Agradecimentos

Ao suporte financeiro provido pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e Petrobras. Ao NUPEG (Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás Natural) pela infraestrutura disponibilizada.

Referências Bibliográficas

- Ambrose D. e Lawrenson, J. *Chem. Thermodynamics*, 4, 755-761, 1972.
- Bjørner, M. G.; Kontogeorgis, G. M. *Fluid Phase Equilib.*, 408, 151-169, 2016.
- Borzunov V.A., Razumikhin V.N., Stekolnikov V.A., *Teplofiz.Svoistva Vesh.Mater.*, 146-152, 1970.
- Chukanov V.N., Skripov V.P., *Teplofiz.Vys.Temp.*, 9(4), 739-745, 1971.
- COPPE. Revista COPPE “Corrida para o mar.” Revista coppe, p. 52, 2009.
- Di Nicola G., Giuliani G., Polonara F., Stryjek R., *J.Chem.Eng.Data*, 51(6), 2209-2214, 2006.
- Diller D. E.; Ball M. J.; *Int. J. of Thermophysics* 6(6), 619-629, 1985.
- Douslin D.R., *J.Chem.Thermodyn.*, 3, 187-193, 1971.
- E. W. Lemmon, M. L. Huber, and M. O. McLinden, “NIST standard reference database, 2007.
- Ely J.F., Magee J.W., Haynes W.M., GPA Research Rep., Rep.No. RR-110, 1-161, 1987.
- Evstefeev V.N., Chukanov V.N., Skripov V.P., *Teplofiz.Vys.Temp.*, 15(3), 659-661, 1977.
- Fernandez-Fassnacht E., Del Rio F., *J.Chem.Thermodyn.*, 16, 469-474, 1984.
- G. S. Kell, G. E. McLaurin and E. Whalley (1989). *Proc. R. Soc. Lond. A*. 425, 49-71.
- Giauque W.F., Egan C.J., *J.Chem.Phys.*, 5, 45-54, 1937.
- Gudkov A.N., Fermor N.A., Smirnov N.I., *Zh.Prikl.Khim.*, 37(10), 2204-2210, 1964.
- Harris J.G., Yung K.H., *J.Phys.Chem.*, 99(31), 12021-12024, 1995.
- Huang, S. H.; Radosz, M. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, p. 2284-2294, 1990.
- Khazanova N.E., Sominskaya E.E., Zakharova A.V., Rozovski M.B., *Teplofiz.Svoistva Vesh.Mater.*, 10, 213-219, 1976.
- Kontogeorgis, G. M.; Voutsas E. C.; Yakoumis, I. V.; Tassios, D. P. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 4310-4318, 1996.
- Kontogeorgis, G. M.; Yakoumis, I. V.; Meijer, E. M.; Moor-wood, H.; *Fluid Phase Equilib.* 158–160, 201–209, 1999.
- Matvienko V.G., Yarym-Agaev N.L., *Zh.Prikl.Khim.*, 72(7), 1085-1089, 1999.
- Pedersen, K. S.; Christensen, P. L. *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. CRC Press. 2007.
- Perakis, C. A., Voutsas, E. C., Magoulas, K. G., & Tassios, D. P. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46(3), 932–938, 2007.
- Perakis, C., Voutsas, E., Magoulas, K.; Tassios, D. *Fluid Phase Equilib.*, 243(1–2), 142–150, 2006.
- Rivkin S.L., Akhundov T.S., *Teploenergetika*, 57-65, 1962.
- Rivkin S.L., Troyanovskaya G.V., Akhundov T.S., *Teplofiz.Vys.Temp.*, 2(2), 219-229, 1964.
- Roebuck J.R., Murrell T.A., Miller E.E., *J.Am.Chem.Soc.*, 64, 400-411, 1942.
- Tsiklis D.S., Linshits L.R., Rodkina I.B., *Zh.Fiz.Khim.*, 48(6), 1544-1546, 1974^a.
- Tsiklis D.S., Linshits L.R., Rodkina I.B., *Zh.Fiz.Khim.*, 48(6), 1544-1546, 1974^b.
- Yucelen B., Kidnay A.J., *J.Chem.Eng.Data*, 44(5), 926-931, 199.