

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Cálculos de Equilíbrio de Fases de Misturas Alcano-Álcoois usando uma Equação de Estado Formulada a partir da Teoria do Gás Reticulado.

AUTORES:

J.P.L. Santos¹, F.W. Tavares¹, M. Castier²

INSTITUIÇÃO:

¹ Departamento de Engenharia de Engenharia Química, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Horacio Macedo, 30, CT-Bloco E, 21949-900 Rio de Janeiro, Brasil.

² Department of chemical and Petroleum Engineering, United Arab Emirates University, P.O.Box 17555, United Arab Emirates

Cálculos de Equilíbrio de Fases de Misturas Alcano-Álcoois usando uma Equação de Estado Formulada a partir da Teoria do Gás Reticulado.

Abstract

Mixtures with strong specific interactions such as those containing hydrogen bonding are not well modeled with classical cubic equations of state. Usually, G^E models, as UNIQUAC, are applied to describe complex systems. Based on a lattice model and on the generalized van der Waals partition function, we propose an equation of state that takes hydrogen bonding into account. The binary mixtures of propane-ethanol, pentane-ethanol, and hexane-ethanol at several pressures and temperatures are studied here. The performance suggests that the new equation of state, along with the strategy used to obtain its parameters, is a good model to describe binary mixtures formed by polar and nonpolar compounds.

Introdução

O conhecimento do equilíbrio de fases (ELV e ELL) de misturas água/álcoois/alcanos é de grande interesse para muitas aplicações práticas tais como a extração de álcoois a partir de soluções aquosas usando como solvente, hidrocarbonetos leves (Voutsas *et al.*, 1999). Além disso, na indústria de petróleo, álcoois são amplamente empregados como aditivos em combustíveis e, também, como agentes inibidores da formação de hidratos. O comportamento de muitos desses sistemas desvia consideravelmente do comportamento de solução ideal, principalmente, aqueles que apresentam fortes interações específicas tais como a formação de ligações de hidrogênio. Esses sistemas são difíceis de serem modelados com as clássicas equações de estado cúbicas. Geralmente, os modelos de energia livre de Gibbs em excesso (G^E) têm sido amplamente utilizados para descrever sistemas complexos, seja no desenvolvimento de novas regras de mistura (Wong-Sandler, Huron-Vidal, entre outras (Ghosh, 1999)) para equações de estado (EdE) cúbicas, seja na modelagem das mais fases densas (UNIQUAC e UNIFAC)(Ghosh, 1999). No entanto, esses modelos tradicionais de G^E não contabilizam o efeito da pressão, pois uma das hipóteses para as suas formulações é considerar o espaço configuracional completamente preenchido. Além disso, as EdE baseadas em modelos de G^E não contabilizam explicitamente as interações específicas entre os sítios participantes da ligação de hidrogênio. Assim, o objetivo do presente trabalho é estender a EdE MTC (Mattedi-Tavares-Castier (Mattedi *et al.*, 2002)) para descrever as misturas binárias álcoois/hidrocarbonetos usando grupos para representar as diferentes áreas de interação das moléculas.

A EdE MTC foi formulada a partir da função de partição generalizada de van der Waals. Uma característica marcante da EdE MTC, ao contrário de modelos de G^E , é a presença de sítios vazios no espaço configuracional (Mattedi *et al.*, 2002). Esses têm como função contabilizar o efeito da pressão sobre a densidade. Além disso, diferentemente dos outros modelos de rede, na EdE MTC não há necessidade de se resolver um conjunto de equações não-lineares (equações quase-químicas) para descrever as ligações de hidrogênio e, também, uma molécula poderá ser dividida em diferentes grupos para representar as diferentes regiões de interação da molécula.

Os parâmetros da EdE MTC, tanto para componentes puros quanto para misturas binárias, foram estimados usando uma metodologia de otimização híbrida, ou seja, inicialmente, emprega-se o método de enxame de partículas para realizar uma busca inicial no espaço paramétrico e, em seguida, o método de otimização Simplex. Os resultados obtidos com a EdE MTC para as misturas binárias Álcoois/hidrocarbonetos foram excelentes. As próximas seções mostram com maiores detalhes o modelo e as estratégias empregadas para estimar os parâmetros.

Metodologia

EdE MTC (Mattedi-Castier-Tavares)

A EdE MTC faz parte de uma classe de modelos obtidos a partir da teoria de rede (*lattice*) da termodinâmica estatística. Na teoria de rede, o espaço configuracional é subdividido em sítios ou células, com isso, os segmentos das moléculas não estão livres para ocupar qualquer posição do espaço configuracional, mas apenas os sítios do reticulado. No nosso modelo, diferentemente dos modelos como UNIQUAC e UNIFAC, contabiliza-se o efeito da pressão sobre a densidade, devido a presença de sítios vazios. Isto é uma grande vantagem, principalmente, na descrição de sistemas a altas pressões. Outra característica interessante da EdE MTC é a possibilidade de representar as moléculas como constituídas por diferentes grupos. Diferentemente do modelo UNIFAC, aqui, uma molécula polar (álcool) é representada por três grupos (áreas): um grupo doador (α) e um grupo receptor de elétrons (β) e um grupo disperso (D). Enquanto que uma molécula apolar (hidrocarbonetos) é representada por apenas um grupo disperso, como mostra a Figura 1.

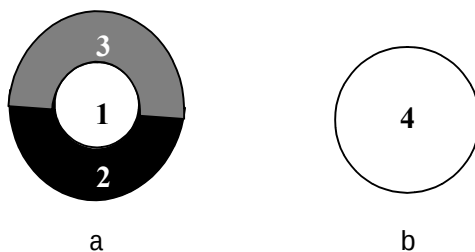


Figura 1: Ilustração da área superficial de dois diferentes tipos de componentes. **a**- componente polar (1-grupo disperso, 2-grupo β e 3- grupo α), **b**- componente apolar (4-grupo disperso).

Os grupos α e β representam as regiões da molécula que podem participar de uma possível formação de uma ligação de hidrogênio, para o exemplo específico dos alcoóis, seria os representantes dos elétrons e do hidrogênio da hidroxila, respectivamente. O grupo D representa as forças de van der Waals comum a todas as moléculas. É evidente que a formação de uma ligação de hidrogênio se dá pelo contato entre grupos doadores (α) e receptores (β) de elétrons. Os outros possíveis contatos são considerados interações dispersas. A EdE MTC foi deduzida usando a teoria de van der Waals generalizada cuja função de partição é formada pelo produto de uma contribuição atômica (entrópica) com uma contribuição residual (residual). Para contabilizar a função de partição atômica, empregou-se o modelo de Staverman-Guggenheim que contabiliza os efeitos entrópicos configuracionais de diferenças de tamanho e geometria entre as moléculas enquanto que a teoria de multi-fluidos foi empregada no desenvolvimento da contribuição residual, para a função de partição. Assim, com o conhecimento das contribuições atômica e residual, obtêm-se a função de partição total. Como descrito em livros textos de mecânica estatística, todas as propriedades termodinâmicas podem ser determinadas. Para o modelo proposto, as formulas de pressão e de coeficiente de fugacidade são tais:

$$Z = \frac{\Pr v^* \tilde{v}}{RT} = \frac{\Pr V^* \tilde{v}}{kT} = \tilde{v} r \cdot \ln \left[\frac{\tilde{v}}{(\tilde{v}-1)} \right] + \frac{Zc}{2} \cdot \tilde{v} r \cdot \ln \left[\frac{(\tilde{v}-1+q/r)}{\tilde{v}} \right] + \ell - \frac{\tilde{v} \cdot \Psi \cdot (q/r)}{\tilde{v}-1+(q/r)} \cdot \sum_{i=1}^{nc} \sum_{a=1}^{ng} x_i v_i^a Q^a \cdot \frac{(\Gamma^a - 1)}{\tilde{v}-1+(q/r) \cdot \Gamma^a}. \quad (1)$$

$$\ln \hat{\phi}_i = -r_i \ln \left[\frac{\tilde{v}-1}{\tilde{v}-1+(q/r)} \right] + (1-\ell_i) \ln \left[\frac{\tilde{v}}{\tilde{v}-1+(q/r)} \right] + \frac{\Psi \cdot (q/r) \cdot (q_i - r_i)}{\tilde{v}-1+(q/r)} + \Psi \sum_{a=1}^{ng} v_i^a \cdot Q^a \cdot \ln \left[\frac{\tilde{v}-1+(q/r)}{\tilde{v}-1+(q/r) \cdot \Gamma^a} \right] - \frac{\Psi}{r} \cdot \sum_{k=1}^{nc} \sum_{a=1}^{ng} x_k \cdot v_k^a \cdot Q^a \cdot \frac{\left(\sum_{c=1}^{ng} v_i^c \cdot Q^c \cdot \gamma^{ca} - r_i \right)}{\tilde{v}-1+(q/r) \cdot \Gamma^a} \quad (2)$$

$-\ln Z$.

na qual v_i^a é o número de grupos do tipo a em um molécula do tipo i, Q^a é a área superficial de um grupo do tipo a, para uma molécula linear, como as consideradas aqui, o parâmetro ℓ_i é considerado igual a zero. Zc é o número de coordenação da rede, considerado igual a 10, e Ψ é uma constante característica da rede, cujo valor se admite igual a 1. O número médio de vizinhos próximos (Zcq), o número médio de segmentos ocupados por uma molécula na rede (r), e o volume molar reduzido ($\tilde{v}$) são dados por:

$$Zcq = \sum_{i=1}^{nc} x_i \sum_{a=1}^{ng} v_i^a ZcQ^a, \quad r_i = \sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{\left(\frac{Zcq_i}{2} - 1 \right)}{\left(\frac{Zc}{2} - 1 \right)} \quad \text{e} \quad \tilde{v} = \frac{V}{rv^*}, \text{ respectivamente.}$$

v^* é o volume de célula na rede, considerado igual a $5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [3]. Definem-se também:

$$\Gamma^a = \sum_{m=1}^{ng} S^m \gamma^{ma}, \quad S^m = \frac{\sum_{i=1}^{nc} v_i^m x_i Q^b}{q} \quad \text{e} \quad \gamma^{ma} = \exp \left(\frac{-u^{ma}}{RT} \right), \text{ na qual } u^{ma} \text{ é o parâmetro de energia de}$$

interação entre os grupos m e a e é dado por:

$$\frac{u^{ma}}{R} = \frac{u_0^{ma}}{R} \left(1 + \frac{B^{ma}}{T} \right). \quad (3)$$

Estratégias para Estimativas de Parâmetros

Os parametros da EdE MTC necessários para caracterizar uma molécula polar são: Q^α , Q^β , Q^D , $\frac{u_0^{\alpha\beta}}{R}$, B^{DD} e $\frac{u_0^{DD}}{R} = \frac{u_0^{\alpha D}}{R} = \frac{u_0^{\beta D}}{R} = \frac{u_0^{\alpha\alpha}}{R} = \frac{u_0^{\beta\beta}}{R}$ (foi considerado que $B^{\alpha\beta} = 0.0$). Os parâmetros

necessários para caracterizar uma molécula apolar são: Q^D , $\frac{u_0^{DD}}{R}$ e B^{DD} . Esses parâmetros foram estimados a partir de dados de pressão de vapor obtidos do banco de dados pelo DIPPR (2007). Para uma mistura binária constituída por um composto polar e outro apolar, os parâmetros binários a serem estimados são: $\frac{u_0^{D_1D_2}}{R} = \frac{u_0^{D_2\alpha_1}}{R} = \frac{u_0^{D_2\beta_1}}{R} = \frac{u_0^{dis}}{R}$ e $B^{D_1D_2} = B^{dis}$ e para o caso de ambos apolares, os parâmetros são: $\frac{u_0^{dis}}{R}$ e B^{dis} . Esses parâmetros binários foram estimados a partir de dados experimentais de ELV (Equilíbrio Líquido-Vapor). As ferramentas de otimização empregadas para a estimação de parâmetros foi o método estocástico de enxame de partículas (Ebenhart e Kennedy, 1995) juntamente com o método do Simplex (Nelder e Mead, 1965).

Resultados e Discussões

Os resultados obtidos com a EdE MTC estão reportados a seguir. A Tabela 1 mostra os parâmetros da EdE MTC para os componentes puros junto com erros relativos de correlações de pressão de vapor. Os resultados mostram que os erros relativos alcançados com a EdE são pequenos, principalmente na região de trabalho, como podem ser vistos na Figura 2. Erros relativos aparentemente elevados para o isobutano, n-pentano e n-hexano são na região de baixíssimas pressões, onde quase todas as EdE apresentam dificuldades de descrição. Um ponto que vale ressaltar aqui é o baixo erro relativo da pressão de vapor obtido para o componente etanol. Isso mostra que a estratégia utilizada para representar uma molécula polar como constituída por três grupos, um doador e um receptor de elétrons, além de um grupo disperso, pode ser uma alternativa para se evitar a resolução de um conjunto de equações não-lineares, como na EdE CPA (*Cubic-Plus-Association*), quando se incorporam ligações de hidrogênio (KAARSHOLM *et al.*, 2005). A Tabela 2 mostra os parâmetros binários da EdE MTC para as misturas binárias de etanol com alguns alcanos. O erro relativo tanto de pressão quanto de composição da fase vapor é bastante pequeno e com ordem de grandeza compatível com os obtidos com outras EdEs existentes na literatura. As Figuras 3 e 4 mostram as curvas Pxy a diferentes temperaturas das misturas binárias, n-hexano + etanol e n-propano + etanol, respectivamente. As Figuras mostram que os resultados obtidos com a EdE MTC apresenta uma boa correlação com os resultados experimentais. Os parâmetros binários da EdE para as misturas estudadas, exceto para n-hexano + etanol, apresentam pouca variação com a temperaturas. Isto mostra que a MTC também pode ser empregada em predições, ou seja, o mesmo conjunto de parâmetros binários pode ser empregado em condições diferentes da qual foi estimado.

Tabela 1: Parametros da MTC para os compostos puros

Compostos	Q^α	Q^β	Q^D	$U^{DD}/R(K)$	$B^{DD}(K)$	$U^{\alpha\beta}/R(K)$	$\langle \Delta P/P \rangle^1$
n-Propano	----	----	3.234	-560.761	17.434	----	2.813805
isobutano	----	----	5.866	-460.07	-7.835	----	11.581
n-Pentano	----	----	3.894	-681.91	18.635	----	4.60
n-Hexano	----	----	3.119	-874.624	35.700	----	3.226002
Ethanol	0.232	0.360	2.816	-415.041	325.088	-2344.3	0.386175

$$^1\langle \Delta P/P \rangle = \frac{1}{N_{ex}} \sum_{i=1}^{N_{ex}} \left(\frac{|P_{cal}^i - P_{exp}^i|}{P_{exp}^i} \right)$$

Conclusões

A EdE MTC foi estendida para descrever misturas polares, contendo moléculas que apresentam interações fortemente localizadas. Os resultados obtidos para correlações de pressão de vapor de substâncias puras e misturas de etanol e alcanos foram excelentes.

Tabela 2: Parâmetros da MTC para misturas binárias constituídas por um composto polar e outro apolar ou ambos apolares.

T(K)	$u_0^{\text{dis}}/R(\text{K})$	$B^{\text{disp}}(\text{K})$	$^2\langle DP/P \rangle$	$^3\langle Dy \rangle$
Hexano + Etanol				
298.15	-418.505	304.710	1.513053	1.460156
313.15	-713.683	49.736	1.107203	0.906662
333.15	-597.215	114.729	2.01084	1.269817
n-Propano + Etanol				
325.15	-423.490	151.087	1.688953	0.321533
350.10	-424.774	155.665	0.623361	0.265633
375.10	-428.137	158.567	0.904569	1.02502
n-Pentano + Etanol				
303.15	-608.250	52.808	3.029756	0.79492
Isobutano + Etanol				
308.6	-385.870	141.076	3.443677	0.42731
318.4	-385.730	140.788	2.817578	0.79128
363.5	-388.376	144.323	1.290406	2.881283

$$^2\langle \Delta P/P \rangle = \frac{1}{N_{\text{ex}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{ex}}} \left(\frac{|P_{\text{cal}}^i - P_{\text{exp}}^i|}{P_{\text{exp}}^i} \right) \quad ^3\langle \Delta y \rangle = \frac{1}{N_{\text{ex}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{ex}}} |y_i^{\text{cal}} - y_i^{\text{exp}}|$$

Agradecimentos

Agradeço a FAPERJ e ao PRH-ANP/MTC no.13 pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- American Institute of Chemical Engineers, Design Institute for Physical Properties, DIADDEM, 2007.
- EBENHART, R., KENNEDY, J., Particle swarm optimization, *International Conference on Neural Networks*, Perth, Australia, 1995.
- GHOSH, P., Prediction of Vapor-Liquid Equilibria Using Peng-Robinson and Soave-Redlich-Kwong Equations of State, *Chemical Engineering & Technology*, v. 22, p.379–399. 1999.
- GÓRAL, M.; ORACZ, P.; SKRZECZ, A. *et al.* “Recommended Vapor–Liquid Equilibrium Data. Part 1: Binary n-Alkanol–n-Alkane Systems”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v.31, p.701-748. 2002.
- KAARSHOLM, M.; DERAWI, S.O.; MICHELSEN, M.L. *et al.*, Extension of the Cubic-plus-Association (CPA) Equation of State to Amines, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 4406-4413. 2005.

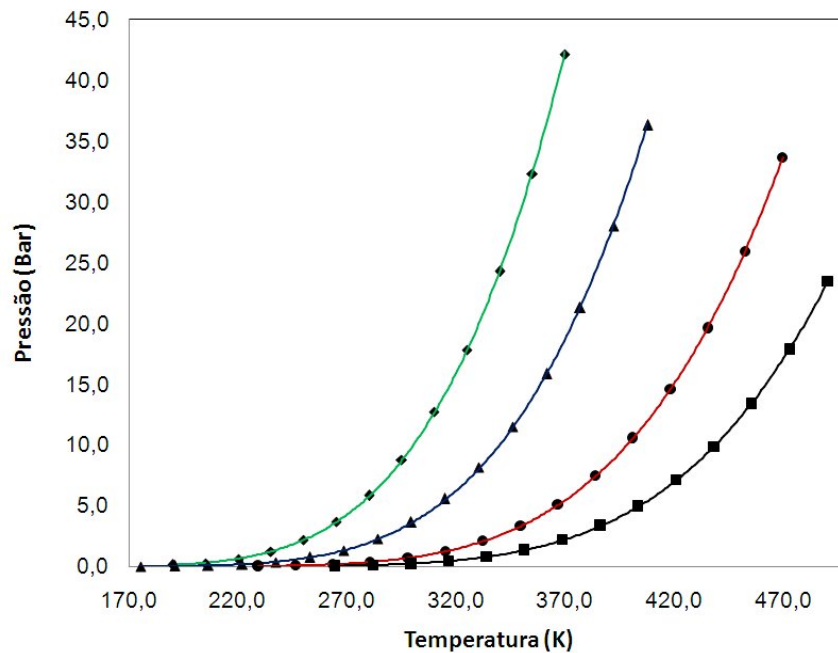


Figura 2: Curvas de pressão de vapor de diferentes compostos: n-Propano(♦ DIPPR, - calc), isobutano (▲ DIPPR, - calc), n-pentano (● DIPPR, - calc) e n-hexano (■ DIPPR, -calc).

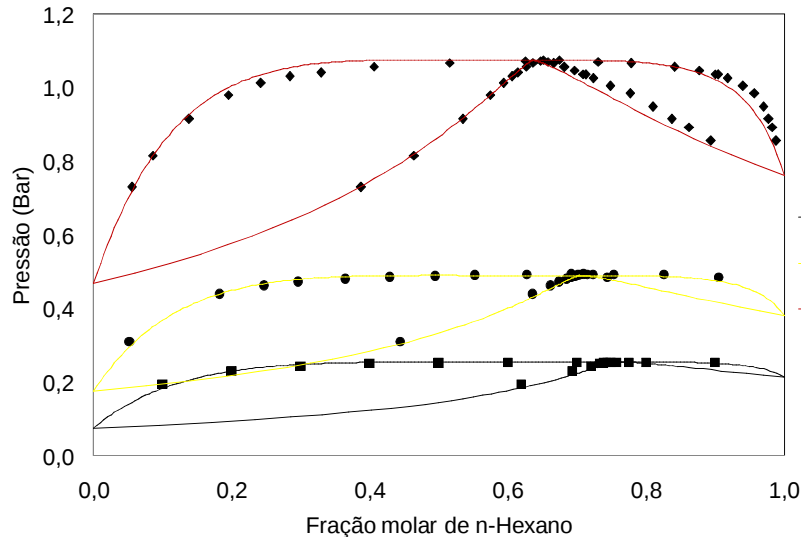


Figura 3: Resultados de correlações de ELV para hexano (1) + etanol (2) a diferentes temperaturas. Os dados experimentais estão a T iguais a 298.15 (■ Góral et al.(2002), - calc), a 313.15 (● Góral et al.(2002), - calc) e a 333.15 K (♦ Góral et al.(2002), -calc).

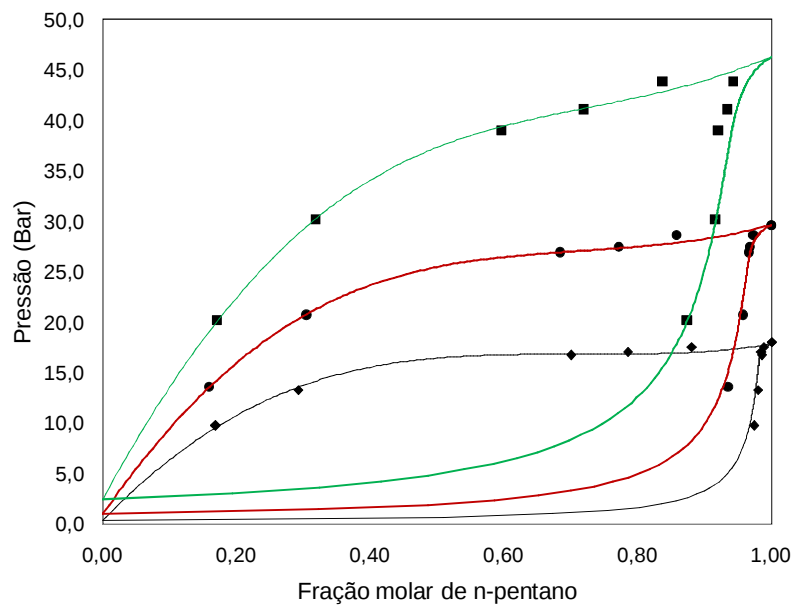


Figura 4: Resultados de correlações de ELV para n-propano (1) + etanol (2) a diferentes temperaturas (Zabaloy *et al.* (1994)), iguais a 325.15 (♦ exp, – calc); 350.15 (● exp, – calc) e a 375.15 K (■ exp, – calc).