



Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

PREDIÇÃO DO FENÔMENO DE VAPORIZAÇÃO RETRÓGRADA DUPLA EM MISTURAS DE HIDROCARBONETOS

Marcelo Ferreira Alfradique¹, Marcelo Castier¹

¹ Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68542, Rio de Janeiro, RJ, 21949-900, Brazil, e-mail: castier@eq.ufrj.br

Resumo – O fenômeno de vaporização retrógrada dupla ocorre em equilíbrio de fases a altas pressões de misturas binárias nas quais existe grande diferença de volatilidade entre os compostos constituintes. Este fenômeno é caracterizado por um inesperado comportamento retrógrado da curva de pontos de orvalho, em composições próximas ao componente mais volátil puro e em temperaturas na vizinhança da temperatura crítica do componente mais volátil. Este fenômeno mostra três ou quatro pontos de orvalho numa mesma composição em um diagrama de fases P-x-y. O objetivo deste trabalho é a predição deste fenômeno em misturas binárias de hidrocarbonetos, como misturas de n-alcanos e n-alcanos contendo aromáticos, utilizando uma equação de estado cúbica. Os resultados obtidos estão de acordo com dados experimentais e outras simulações disponíveis na literatura.

Palavras-chave: Comportamento retrógrado, equação de estado, hidrocarbonetos.

Abstract – The phenomenon of double retrograde vaporization occurs in high pressures phase equilibria in binary mixtures in which the two components differ largely in volatile. This phenomenon is characterized by an unexpected retrograde behavior in dew-point curve, at compositions close to the more volatile pure component and at temperature close to the critical temperature of more volatile component. This phenomenon shows triple or quadruple-valued dew points at the same composition in the P-x-y phase diagrams. The objective of this work is the prediction of this phenomenon in binary hydrocarbon mixtures, like n-alkanes and n-alkanes containing aromatics, using a cubic equation of state. The results present good agreement with experimental data and other simulations in the literature available.

Keywords: Retrograde behavior, equation of state, hydrocarbons

1. Introdução

O cálculo de equilíbrio de fases em sistemas binários compostos por hidrocarbonetos em altas pressões tem interesse tanto teórico quanto prático. Tais sistemas apresentam um comportamento complexo quando compostos por moléculas assimétricas em condições próximas da região crítica. Chen et al. (1974a,b) mediram o equilíbrio líquido-vapor das misturas metano+n-butano e metano+n-pentano e observaram que as curvas de ponto de orvalho nestes sistemas no plano P-x,y em composições próximas do metano puro e a temperaturas próximas da temperatura crítica do metano, apresentam três pontos de orvalho a temperaturas abaixo, porém muito próximas da temperatura crítica e quatro pontos de orvalho a temperaturas na vizinhança superior da temperatura crítica do metano. Este último comportamento recebeu o nome de vaporização retrógrada dupla (VRD). A Figura 1 mostra esquematicamente as transições envolvidas na VRD de uma mistura binária quando a temperatura é variada. A VRD é demonstrada na Figura 1d.

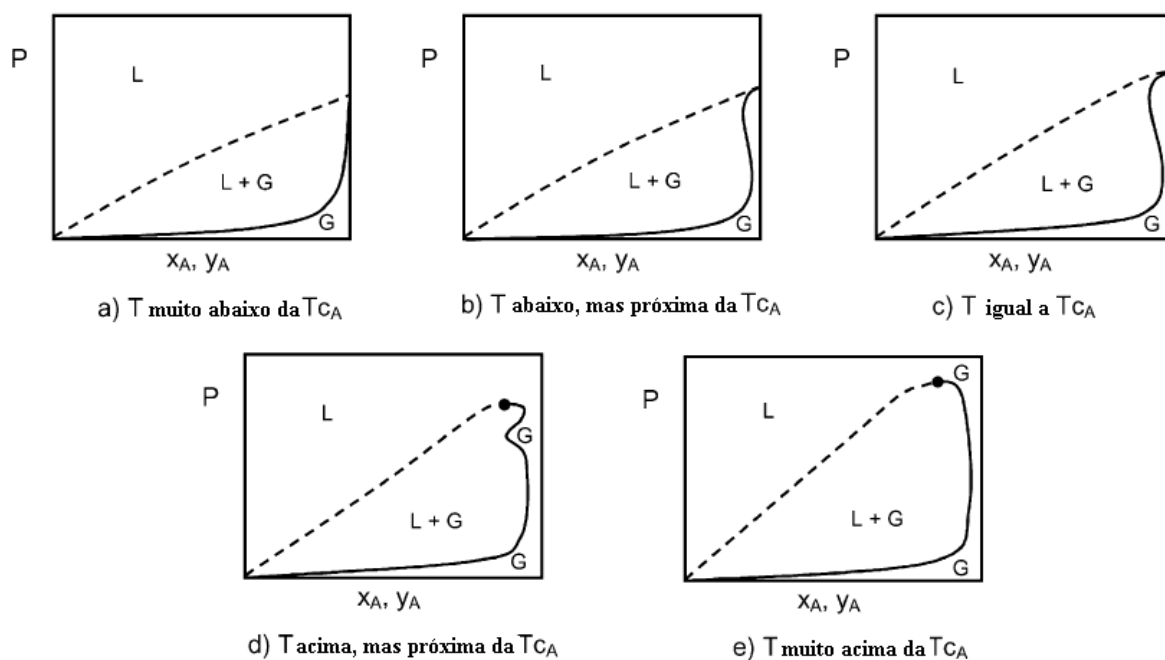


Figura 1. Mudanças nas isotermas dos diagramas P-x-y com o aumento da temperatura. “A” representa o componente mais volátil e T_{CA} sua temperatura crítica. As curvas sólidas e as tracejadas representam as curvas de pontos de orvalho e de bolha, respectivamente e (•) o ponto crítico (adaptado de Raeissi e Peters, 2001).

O fenômeno de VRD foi verificado experimentalmente em pouco sistemas como metano+n-butano (Chen et al., 1974a), metano+n-pentano (Chen et al., 1974b), NaCl+H₂O (Bichoff et al., 1986), etano+limoneno (Raeissi and Peters, 2001) e etano+linalol (Raeissi and Peters, 2002). Possivelmente, a razão de pouca informação experimental se deve ao fato que este fenômeno ocorre em um intervalo muito pequeno de temperatura e composição. Entretanto, Raeissi e Peters (2003) sugerem que, a VRD é um fenômeno comum em misturas binárias altamente assimétricas. Recentemente, Raeissi e Peters (2005) mostraram que a aplicação da VRD pode contribuir para a melhoria da separação com fluidos supercríticos.

O objetivo deste trabalho é modelar este fenômeno utilizando uma equação de estado e representá-lo em misturas de hidrocarbonetos. Pretende-se estudar a VRD em misturas binárias de n-alcenos e de hidrocarbonetos contendo aromáticos. O estudo do comportamento retrógrado tem relevância em processos de produção, transporte e armazenagem de gás e processos de desasfaltação usando solvente supercrítico, importantes para a indústria do petróleo.

2. Formulação

As condições de equilíbrio de fases são determinadas resolvendo as equações de igualdade de fugacidades para ambas as especificações de pontos de bolha e orvalho, numa série de cálculos isotérmicos. A estabilidade das fases nos cálculos de pontos de bolha e orvalho é testada usando o critério global do plano tangente proposto por Michelsen (1982) para verificar se uma terceira fase está presente, como será discutido na seção de resultados. A equação de estado de Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976) foi usada:

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

onde as constantes a e b são calculadas a partir de seus valores para compostos puros, a_i e b_i :

$$a_i = 0.45724 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \alpha_i \quad (2)$$

$$\alpha_i = \left\{ 1 + \kappa_i \left[1 - \left(T / T_{c,i} \right)^{1/2} \right] \right\}^2 \quad (3)$$

$$\kappa_i = 0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2 \quad (4)$$

$$b_i = 0.07780 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (5)$$

Nestas equações $T_{c,i}$, $P_{c,i}$ e ω_i são a temperatura crítica, a pressão crítica, e o fator acêntrico de cada componente, respectivamente. As regras de misturas clássicas amplamente utilizadas para os parâmetros a e b desta equação de estado são:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (6)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (7)$$

As regras de combinação clássicas para os parâmetros de energia (a_{ij}) e co-volume (b_{ij}) usadas neste trabalho são:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (8)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - \lambda_{ij}) \quad (9)$$

Nestas regras de combinação, k_{ij} e λ_{ij} são parâmetros ajustáveis a partir de dados experimentais. Neste trabalho, eles são considerados iguais a zero em todas os cálculos, desde que nosso interesse é a habilidade de prever a vaporização retrógrada dupla sem parâmetros correlacionados.

Os coeficientes de fugacidade e suas derivadas analíticas obtidas da equação de estado e suas regras de mistura e combinação, foram automaticamente calculadas usando o programa de computação algébrica Thermath (Castier, 1999).

3. Resultados

3.1 – Misturas de n-alcanos

A fim de analisar a predição da VRD em misturas de n-alcanos, escolhemos os sistemas metano+n-butano e metano+n-pentano e comparamos com dados experimentais disponíveis na literatura como mostra a Figura 2. As propriedades críticas dos componentes usadas na simulação podem ser encontradas em O'Connell et al. (2001). Pode-se verificar que a equação de estado consegue prever os principais fenômenos que envolvem a VRD e além de apresentar boa concordância com os dados experimentais. A Figura 3 mostra a predição qualitativa da VRD de uma série homóloga de n-alcanos, onde os solventes variam de C_2 a C_5 e os solutos são cadeias longas de n-alcanos. Note que todos apresentam a VRD em uma faixa estreita de composição.

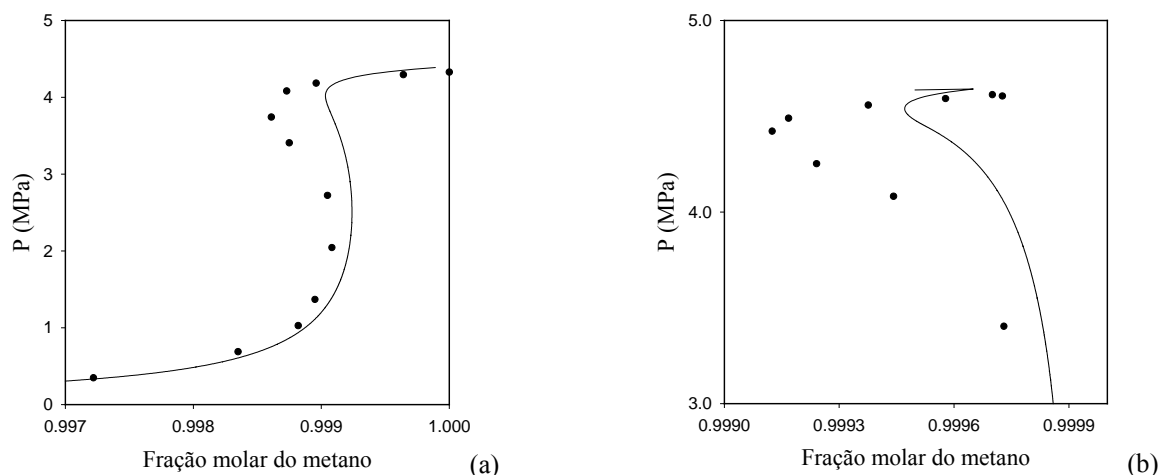


Figura 2. Curvas de ponto de orvalho para misturas de n-alcenos. (a) metano+n-butano a 189.06 K, (•) dados experimentais de Chen et al. (1974a). (b) metano+n-pentano a 191.08 K, (•) dados experimentais de Chen et al. (1974b).

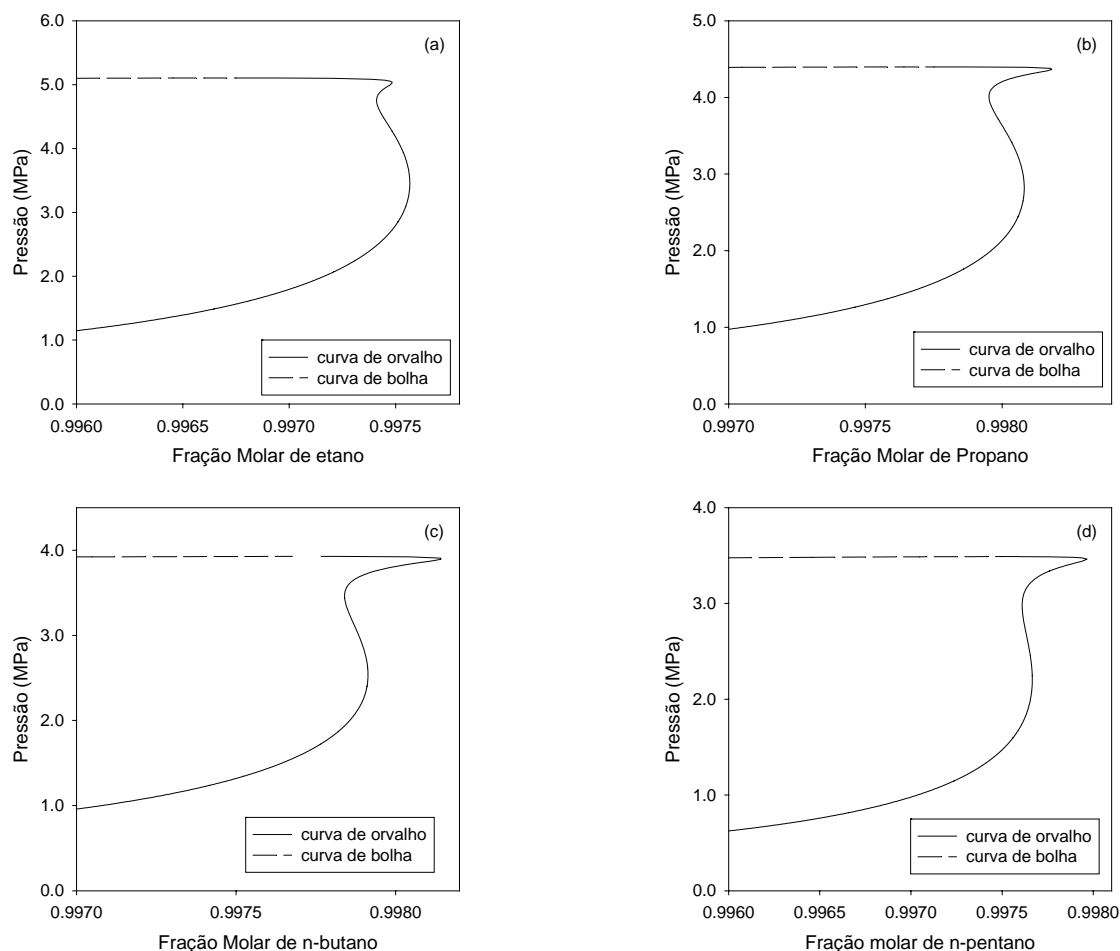


Figura 3. Diagramas P-x-y para misturas de n-alcenos. (a) etano+n-octano a 309.0 K, (b) propano+dodecano a 373.0 K, (c) n-butano+hexadecano a 428.6 K, (d) n-pentano+icosano a 473.6 K.

3.2 – Misturas de hidrocarbonetos contendo aromáticos

Nesta seção, pretende-se verificar qualitativamente a existência de VRD usando a formulação apresentada anteriormente em sistemas de hidrocarbonetos contendo aromáticos. Adota-se o propano como solvente (muito usado em processos de desasfaltação) e, como soluto, algumas espécies da família dos aromáticos como o naftaleno, o 1-

metil-naftaleno, a bifenila e o difenil-metano (substâncias presentes em óleos pesados). As propriedades críticas destes compostos foram obtidas no livro de O'Connell et al. (2001). A Figura 4 mostra os resultados obtidos para misturas binárias destes compostos. Note que, como nos casos anteriores, todos apresentaram a VRD numa faixa estreita de composição.

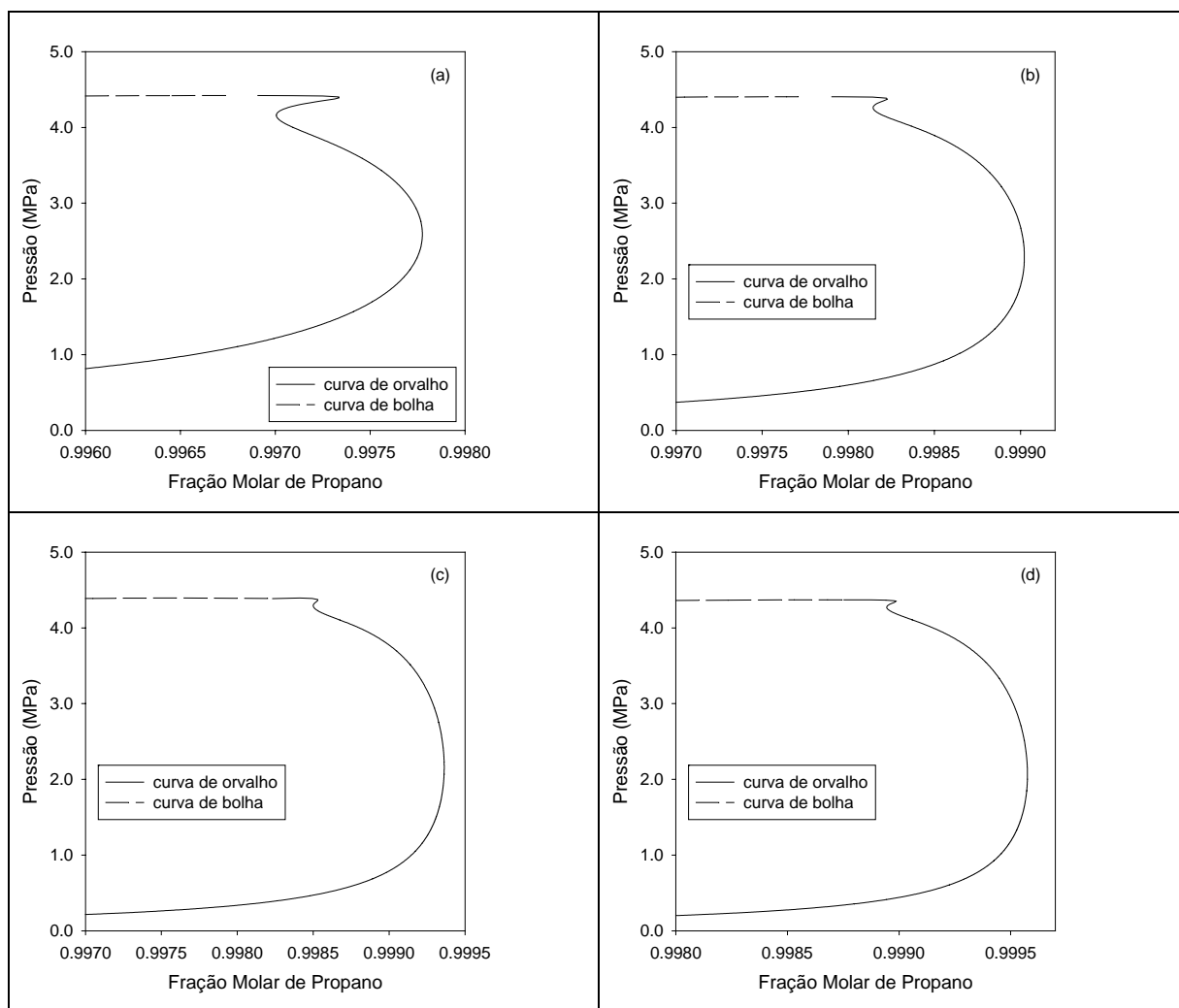


Figura 4. VRD para os sistemas: (a) propano+naftaleno a 373,5K, (b) propano+1-metil-naftaleno a 373,0K, (c) propano+bifenil a 372,8K, (d) propano+difenil-metano a 372,2K.

4. Conclusões

A predição do fenômeno da VRD em hidrocarbonetos utilizando a equação de estado de Peng-Robinson foi formulada e implementada com sucesso. Os resultados encontrados apresentaram boa concordância com os dados experimentais disponíveis na literatura. Outra observação interessante é a predição deste fenômeno em misturas binárias com estruturas moleculares distintas, o que pode indicar a generalidade do fenômeno da VRD.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRH-ANP/MCT pelo apoio financeiro.

6. Referências

- BISCHOFF, J.L.; ROSENBAUER, R.J.; The system NaCl-H₂O: relations of vapor-liquid near the critical temperature of water and of vapor-liquid-halite from 300 °C to 500°C, *Geochem. Cosmochem. Acta*, v. 50, p. 1437, 1986.
- CASTIER, M. Automatic implementation of thermodynamic models using computer algebra. *Comp. Chem. Eng.*, v. 23, n. 9, p. 1229-1245, nov. 1999.
- CHEN, R.J.J.; CHAPPELEAR, P.S.; KOBAYASHI, R. Dew point loci for methane-n-butane binary system, *J. Chem. Eng. Data*, v. 19 (1), p.53, 1974a.

- CHEN, R.J.J.; CHAPPELEAR, P.S.; KOBAYASHI, R. Dew point loci for methane-n-pentane binary system, *J. Chem. Eng. Data*, v.19 (1), p.58, 1974b.
- MICHELSSEN, M.L. The Isothermal Flash Problem. I. Stability Analysis. *Fluid Phase Equil.*, v. 9, p. 1-19, 1982.
- O'CONNELL, J.M.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E. *The Properties of Gases and Liquids*. New York: McGraw-Hill, 5 ed., 2001.
- PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 15, p. 59-64, 1976.
- RAEISSI, S.; PETERS, C.J. Application of double retrograde vaporization as an optimizing factor in supercritical fluid separations, *J. Supercrit. Fluids*, v. 33 (2), p. 115-120, 2005.
- RAEISSI, S.; PETERS, C.J. Double retrograde vaporization in the binary system ethane + linalool, *J. Supercrit. Fluids*, v.23, p. 1, 2002.
- RAEISSI, S.; PETERS, C.J. On the phenomena of double retrograde vaporization: multi dew point behavior in the binary system ethane +limonene, *Fluid Phase Equil.*, v. 191, p. 33, 2001.
- RAEISSI, S.; PETERS, C.J. Simulation of double retrograde vaporization using the Peng–Robinson equation of state, *J. Chem. Thermodyn.*, v. 35, p. 573, 2003.