

ESTIMATIVA DO PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE DE HILDEBRAND PARA O CO₂ A PARTIR DE EQUAÇÕES DE ESTADO

FLAVIANE AGUSTINI STEDILLE¹; ANTÔNIO CARLOS DA SILVA RAMOS²

¹Universidade Federal de Pelotas – flavianeagustinsitedille@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – akarloss@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

O parâmetro de solubilidade consiste em uma propriedade física aplicada na avaliação do poder de solvência, sendo que duas substâncias quaisquer apresentam maior solubilidade mútua na medida em que os valores numéricos de seus respectivos parâmetros de solubilidade são próximos (RAMOS, 2001). É definido como a raiz quadrada da densidade de energia coesiva (HILDEBRAND; SCOTT, 1950, 1962), conforme a Equação 1.

$$\delta = \left(\frac{\Delta E_{coes}}{v} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Em que v é o volume molar do solvente (m³/mol), ΔE_{coes} é a variação de energia coesiva (MPa.m³/mol), e δ é o parâmetro de solubilidade de Hildebrand (MPa^{1/2}).

Esse parâmetro é de fundamental importância em inúmeros processos industriais nos quais se faz necessário selecionar um ou uma mistura de solventes adequados a uma operação física e/ou química (HANSEN, 1969). Na indústria do petróleo, por exemplo, o parâmetro de solubilidade é importante na avaliação da compatibilidade de petróleos, a fim de predizer a melhor estratégia de misturas nas refinarias (RAMOS et al., 2013). Outro aspecto importante é na avaliação de fluidos (gases) injetados aos reservatórios em processos de recuperação de petróleos e, nesse caso, a solubilidade entre os gases injetados e os petróleos pode provocar danos pela precipitação de componentes pesados e, consequentemente acarretar prejuízos às operações de extração dos petróleos (CAO; GU, 2013). A determinação experimental dos parâmetros de solubilidades para gases é difícil, sobretudo, considerando condições de pressão e temperatura próximas as que se encontram submetidas um reservatório de óleo. Nesses casos, métodos preditivos vêm a ser uma alternativa viável a fim de estimar os parâmetros de solubilidade dos gases (SOUZA, 2015). Nesse trabalho buscou-se estimar os parâmetros de solubilidade do gás CO₂, um gás frequentemente aplicado em processos de recuperação avançada, através de um desenvolvimento teórico baseado na termodinâmica e aplicando equações de estado reais (EOS). Os resultados serão comparados com valores obtidos a partir de dados PVT de referência.

2. METODOLOGIA

Para atingir os objetivos deste trabalho foi utilizada a equação modificada do parâmetro de solubilidade de Hildebrand (Equação 2).

$$\delta = [T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

A derivada parcial da pressão (P) em função da temperatura (T), a v constante na Equação 2 foi substituída pelas derivadas das equações de estado de Van der Waals (VDW), Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR).

O volume molar do CO₂ foi determinado com o programa *online* Patrick Barrie's, da Universidade de Cambridge.

O parâmetro de solubilidade foi estimado na faixa de 110 – 900 x10⁵ Pa de pressão e 39,85 – 89,85°C de temperatura, condição na qual o CO₂ está na região supercrítica. Essa mesma faixa de P e T foi utilizada no trabalho de ESLAMIMANESH; ESMAEILZADEH (2010), o qual serviu de base para comparação dos resultados.

A validação do método foi realizada com o modelo de referência NIST Chemistry WebBook. Foram considerados a densidade do CO₂ na região supercrítica de 14.245,014 mol/m³ e a faixa de temperatura entre 31,85 e 47,85°C. O NIST fornece a curva PT que foi derivada e calculado o valor para os pontos de temperatura no intervalo de interesse. Esses valores foram substituídos na Equação 2.

As mesmas pressões e temperaturas fornecidas pelo NIST foram usadas para calcular o parâmetro de solubilidade com as EOS.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As EOS foram derivadas e incorporadas na equação do parâmetro de solubilidade (Equação 2). Em seguida são apresentadas as novas equações (equações 3, 4 e 5) para calcular o parâmetro de solubilidade.

A Equação 3 corresponde ao parâmetro de solubilidade para VDW.

$$\delta = \frac{\sqrt{a}}{v} \quad (3)$$

A Equação 4 corresponde ao parâmetro de solubilidade para SRK.

$$\delta = \sqrt{T \left(\frac{R}{v-b} + \frac{\frac{a-m}{(TT_c)^2} \left[1+m \left(1 - \frac{1}{1-\frac{T}{T_c}} \right) \right]}{v(v+b)} \right)} - P \quad (4)$$

A Equação 5 corresponde ao parâmetro de solubilidade para PR.

$$\delta = \sqrt{T \left(\frac{R}{v-b} - \frac{\frac{a-m}{(TT_c)^2} \left[1+m \left(1 + \frac{1}{1-\frac{T}{T_c}} \right) \right]}{v(v+b)+b(v-b)} \right)} - P \quad (5)$$

As três equações propostas neste trabalho (Equações 3, 4 e 5) requerem as propriedades volumétricas e parâmetros críticos, particulares de cada substância. Esses dados são facilmente obtidos para substâncias puras, pois já estão tabelados na literatura, dispensando a realização de experimentos para determinar a variação da energia coesiva, principal limitação da Equação 1.

Na Tabela 1 são apresentados os valores de parâmetro de solubilidade para o CO₂ obtidos com as Equações 3, 4 e 5 para as mesmas condições de T e P consideradas no trabalho de ESLAMIMANESH; ESMAEILZADEH (2010) – Allada, Willians e mER.

Analizando os valores do parâmetro de solubilidade para o CO₂ apresentados na Tabela 1, algumas observações gerais podem ser feitas. As equações de SRK e PR resultaram em valores muito próximos quando comparados aos fornecidos pela equação de VDW. Além disso, o aumento da pressão para uma temperatura constante resulta no aumento significativo do parâmetro de solubilidade do CO₂, enquanto que o aumento da temperatura para

uma pressão constante gera o efeito contrário. Esse comportamento claramente é comum às três equações de estado e aos dados da literatura.

Tabela 1 – Parâmetro de solubilidade do CO₂ gerados com as equações 12, 13 e 14 e dados da literatura (ESLAMIMANESH; ESMAEILZADEH, 2010).

P (x10 ⁵ Pa)	T (°C)	δ (MPa ^{1/2})					
		Allada	Williams	mER	VDW	SRK	PR
200	39,85	13,14	12,69	12,39	8,51	12,22	12,19
300		14,75	14,02	13,82	9,24	13,60	13,61
500		15,59	15,44	15,44	10,06	15,37	15,42
900		17,47	16,83	17,21	10,92	17,67	17,76
200	69,85	9,06	9,66	8,78	7,60	9,99	9,83
300		12,40	11,84	10,58	8,59	12,01	11,91
500		13,81	13,86	12,29	9,60	14,23	14,20
900		15,59	15,68	13,92	10,61	16,86	16,88
200	89,85	6,89	7,84	7,28	6,93	8,66	8,50
300		10,82	10,44	9,33	8,15	11,00	10,85
500		12,31	12,84	11,21	9,30	13,51	13,42
900		14,36	14,93	12,92	10,40	16,33	16,32

Apesar da proximidade dos dados gerados neste trabalho com os dados da literatura, o fato de não serem experimentais não permite usá-los para validar o método. Para isso foi utilizado o modelo de referência NIST, que reproduz com fidelidade dados experimentais de substâncias puras.

A curva PT foi perfeitamente representada ($R^2=1$) pela Equação 6.

$$P = 279177T - 77301399 \quad (6)$$

A Equação 6 foi derivada e substituída na Equação 2 para calcular o parâmetro de solubilidade do CO₂. Os valores encontrados para o modelo de referência e para as EOSs são apresentadas na Figura 1.

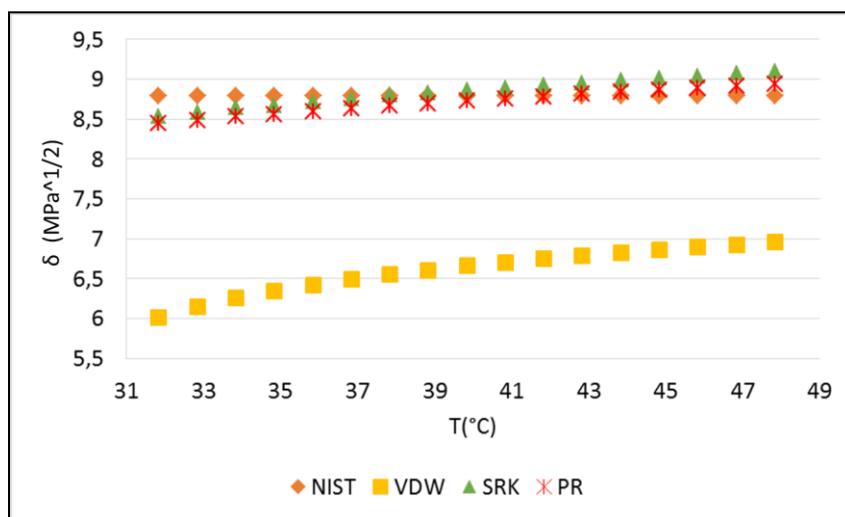


Figura 1 – Parâmetro de solubilidade do CO₂ calculado com EOS e modelo de referência.

Na Figura 1, a curva de VDW foi a que teve o maior afastamento da curva do NIST, e as curvas SRK e PR mantiveram um afastamento máximo de 0,5 MPa^{1/2} entre todas as temperaturas avaliadas, interceptando a curva do NIST nas temperaturas de 311 e 316°C, respectivamente.

4. CONCLUSÕES

A metodologia proposta se mostrou efetiva na reprodução de valores de parâmetro de solubilidade do CO₂ em condições de T e P semelhantes às encontradas em reservatórios de óleo e gás. As equações de PR e SRK foram as que produziram dados mais próximos aos da literatura e do modelo de referência NIST.

Em etapas futuras se recomenda a aplicação da mesma metodologia para outras substâncias puras e utilizar diferentes faixas de pressão e temperatura, de forma a avaliar a efetividade da equação de estado para estimar o parâmetro de solubilidade para fluidos e vapores.

Também se recomenda a abordagem de substâncias com estruturas moleculares complexas, como é o caso de petróleo, e do uso de regras de misturas para estimar a estabilidade dos mesmos em condições de superfície e reservatório.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAO, M.; GU, Y. Temperature effects on the phase behavior, mutual interactions and oil recovery of a light crude oil – CO₂ system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 356, p. 78-89, 2013.

ESLAMIMANESH, A.; ESMAEILZADEH, F.; Estimation of solubility parameter by the modified ER equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 291, n. 2, p. 141-150, 2010.

HANSEN, C. A. The Universality of the Solubility Parameter. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**. v. 8, n. 1, p. 2-11, 1969.

HILDEBRAND, J.; SCOTT, R. L., **The Solubility of Nonelectrolytes**. 3 ed., New York: Reinhold, 1950.

HILDEBRAND, J.; SCOTT, R. L., **Regular Solutions**. New Jersey: Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1962.

RAMOS, A. C. S. **Asfaltenos em petróleos brasileiros: agregação em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões**. 2001. 284f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

RAMOS, A. C.S.R.; ROLEMBERG, M. P.; MOURA, L. G. M.; ZILIO, E. L.. SANTOS, M. F. P.; GONZÁLEZ, G. Determination of solubility parameters of oils and prediction of oil compatibility. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 102, p. 36-40, 2013.

SOUSA, J. M. M. V. **Efeitos químicos na solubilidade de gases em líquidos**. 2015. 198f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra.