



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



CAMILLA MARIA SANTOS SILVA

**AVALIAÇÃO DO USO DE EQUAÇÕES DE ESTADO PARA O CÁLCULO DE
MISTURAS RELEVANTES AO PROCESSO DE CAPTURA E ESTOCAGEM DE
CO₂**

UBERLÂNDIA

2019

CAMILLA MARIA SANTOS SILVA

**AVALIAÇÃO DO USO DE EQUAÇÕES DE ESTADO PARA O CÁLCULO DE
MISTURAS RELEVANTES AO PROCESSO DE CAPTURA E ESTOCAGEM DE
CO₂**

Relatório final, apresentado a Universidade Federal de Uberlândia, como parte das exigências para a obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lucienne Lobato Romanielo

UBERLÂNDIA

2019

CAMILLA MARIA SANTOS SILVA

**AVALIAÇÃO DO USO DE EQUAÇÕES DE ESTADO PARA O
CÁLCULO DE MISTURAS RELEVANTES AO PROCESSO DE
CAPTURA E ESTOCAGEM DE CO₂**

Relatório final, apresentado a Universidade Federal de Uberlândia, como parte das exigências para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Uberlândia, 18 de Janeiro de 2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Lucienne Lobato Romanielo
Orientadora (FEQUI-UFU)

Prof^a. Dr^a. Carla Eponina Hori
(FEQUI-UFU)

Dr^a. Sarah Arvelos

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, que me deu o dom da vida e me abençoa todos os dias com o seu infinito amor. Obrigada, Senhor, por ser minha força nos momentos de angústia e desespero e por colocar esperança, amor e fé no meu coração.

Aos meus pais, Romer e Catiana, que juntos enfrentaram tantas dificuldades para que eu pudesse me formar. Obrigada por cada oração e cada lágrima derramada que me mantiveram seguindo em frente. Ao meu irmão, Roger, meus avós, tios e primos, obrigada pelo apoio e torcida. Agradeço, em especial, os meus tios, Leonel e Rose, por terem me recebido em sua casa nos primeiros meses de minha graduação.

Ao Ministério Universidades Renovadas, especial ao GOU Dominus, por me acolher como família, fortalecer a minha fé e me fazer Sonhar e crer no amor. Agradeço também, pela oportunidade de me desenvolver como pessoa e profissional. Graças à confiança que depositaram em mim, pude trabalhar a comunicação, a liderança, a timidez, entre outras habilidades que são relevantes ao meu crescimento. Obrigada por serem os melhores amigos que eu poderia pedir a Deus, pelo companheirismo, pelas orações, por sofrerem as minhas dores e estarem comigo a cada tribulação.

Por fim, manifesto a minha gratidão à Universidade Federal de Uberlândia e a Faculdade de Engenharia Química pela oportunidade de fazer o curso de Engenharia Química. Sou grata a todos os professores que contribuíram para a minha formação acadêmica e também, ao pessoal do administrativo, da limpeza e demais colaboradores da instituição.

RESUMO

Com uma preocupação cada vez maior a respeito do aquecimento global, faz-se necessário o estudo de novas tecnologias para diminuir a emissão de gases do efeito estufa, como o CO₂, que é a principal causa para este problema. Uma dessas tecnologias é a Captura e estocagem de Carbono (CCS), que consiste em capturar e estocar o CO₂ proveniente da queima de combustíveis fósseis e da atividade industrial. O dióxido de carbono capturado nesse método contém impurezas que prejudicam o transporte e o armazenamento do mesmo. Assim, o estudo do equilíbrio líquido-vapor (ELV) das misturas de CO₂ com impurezas é importante para determinar as condições de operação deste processo. Este trabalho teve por objetivo avaliar 3 equações de estado, Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng-Robinson (PR) e PC-SAFT, para descrever o ELV de 5 misturas que são relevantes ao processo de captura e estocagem de carbono, sendo elas: CO₂/H₂S, CO₂/CH₄, CO₂/CO, CO₂/N₂ e CO₂/H₂, utilizando o *software* GPEC. Para isso, obteve-se o diagrama global de fases e as isotermas dessas misturas, comparando as mesmas com dados experimentais reportados na literatura. Foi possível verificar que os sistemas contendo CO e N₂ foram melhores representados por PC-SAFT enquanto que para as demais misturas, as equações cúbicas apresentaram menores desvios médios relativos. Não foi possível obter o ELV do sistema CO₂/H₂ para PC-SAFT por falta de parâmetros no banco de dados do *software*. As equações não apresentaram uma boa precisão das misturas, segundo a literatura, uma forma de melhoria das previsões realizada seria pela adoção de um parâmetro de interação binário.

Palavras-chave: CCS; equilíbrio líquido-vapor; equações de estado

ABSTRACT

With a growing concern about global warming, it is necessary to study new technologies to reduce the emission of greenhouse gases, such as CO₂, which is the main cause for this problem. One of these technologies is the Carbon Capture and Storage (CCS), which consists of capturing and storing CO₂ from combustion fossil fuels and industrial activities. The carbon dioxide captured in this method contains impurities that hinder transportation and storage from CO₂. Thus, the study of the vapour-liquid equilibrium (VLE) of the CO₂ with impurities is important to determine the conditions of operation of this process. The objective of this work was to evaluate three equations of state, Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng-Robinson (PR) and PC-SAFT, to describe the VLE of 5 mixtures that are relevant to the carbon capture and storage process: CO₂/H₂S, CO₂/CH₄, CO₂/CO, CO₂/N₂ and CO₂/H₂, using GPEC software. For this, the global phase diagram and the isotherms of these mixtures were obtained, comparing them with experimental data reported in the literature. It was possible to verify that the systems containing CO and N₂ were better represented by PC-SAFT, whereas for the other mixtures, the cubic equations presented smaller average deviations. It was not possible to obtain the VLE of the CO₂/H₂ system for PC-SAFT due to lack of parameters in the software database. The equations did not show a good accuracy of the mixtures, according with the literature, a form of improvement of the forecasts realized would be by the adoption of a parameter of binary interaction.

Keywords: CCS; vapour-liquid equilibrium; equations of state

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama líquido-vapor (P-T) de uma mistura binária	3
Figura 2.2. - Projeção P-T de uma superfície P-T-z	4
Figura 2.3 – Demonstração dos seis tipos de comportamento de fases de misturas binárias	5
Figura 4.1 – Diagrama de densidade [mol/l] por temperatura [K] para (a) CO ₂ . (b) H ₂ S. (c) CH ₄ . (d) CO. (e) N ₂ . (f) H ₂ . Linha tracejada preta: dados de SRK. Linha ponto-traço azul: dados de PR. Linha contínua verde: dados de PC-SAFT. (+), dados do <i>NIST</i>	18
Figura 4.2 – Diagrama de fases para o sistema CO ₂ + H ₂ S. (a) Diagrama global. (b) Linha Crítica. Linha tracejada preta: dados de SRK. Linha ponto-traço azul: dados de PR. Linha contínua verde: dados de PC-SAFT. (●), dados de Bierlein e Kai (1953). (○), dados de Sobocinski e Kurata (1959)	19
Figura 4.3 – Diagrama de pressão [bar] por composição do sistema CO ₂ (1) + H ₂ S (2). (a) T = 258,41 K. (b) T = 273,15 K. (c) T = 293,47 K. (d) T = 313,02 K. Linha tracejada preta: dados de SRK. Linha ponto-traço azul: dados de PR. Linha contínua verde: dados de PC-SAFT. (◆), dados de Chapoy <i>et al</i> (2013)	21
Figura 4.4 – Diagrama global de fases para o sistema CO ₂ + CH ₄ . (a) até 90,15 bar. (b) de 0,1 a 1,42 bar. Linha contínua preta: pressão de vapor das espécies puras. Linha tracejada azul: linha crítica ELV. Linha ponto-traço vermelha: linha crítica ELLV. Linha tracejada verde: linha crítica ELL.....	22
Figura 4.5 – Diagrama de pressão [bar] por composição do sistema CO ₂ (1) + CH ₄ (2). (a) T = 240,35 K. (b) T = 257,15 K. (c) T = 265,35 K. (d) T = 272,15 K. (e) T = 285,70. (f) T = 291,35. Linha tracejada preta: dados de SRK. Linha ponto-traço azul: dados de PR. Linha contínua verde: dados de PC-SAFT. (●), dados de Nasir <i>et al</i> (2015)	23
Figura 4.6 – Diagrama global de fases para o sistema CO ₂ + CO. (a) até 300 bar. (b) de 10 a 37 bar. Linha contínua preta: pressão de vapor das espécies puras. Linha tracejada azul: linha crítica ELV. Linha ponto-traço vermelha: linha crítica ELLV	24
Figura 4.7 – Diagrama de pressão [bar] por composição do sistema CO ₂ (1) + CO (2). (a) T = 253,153 K. (b) T = 273,159 K. (c) T = 283,295 K. (d) T = 298,163 K. Linha	

tracejada preta: dados de SRK. Linha ponto-traço azul: dados de PR. Linha contínua verde: dados de PC-SAFT. (●), dados de Westman <i>et al</i> (2018)	25
Figura 4.8 – Diagrama de pressão [bar] por composição do sistema CO ₂ (1) + CO (2). (a) T = 218,15 K. (b) T = 233,15 K. (c) T = 243,15 K. (d) T = 258,15 K. (e) T = 273,15. (f) T = 288,15. Linha tracejada preta: dados de SRK. Linha ponto-traço azul: dados de PR. Linha contínua verde: dados de PC-SAFT. (●), dados de Souza <i>et al</i> (2018)	26
Figura 4.9 – Diagrama global de fases para o sistema CO ₂ + N ₂ . (a) até 300 bar. (b) de 10 a 35 bar. Linha contínua preta: pressão de vapor das espécies puras. Linha tracejada azul: linha crítica ELV. Linha ponto-traço vermelha: linha crítica ELLV	28
Figura 4.10 – Diagrama de pressão [bar] por composição do sistema CO ₂ (1) + H ₂ S (2). (a) T = 223,14 K. (b) T = 270,0 K. (c) T = 298,17 K. (d) T = 303,16 K. Linha tracejada preta: dados de SRK. Linha ponto-traço azul: dados de PR. Linha contínua verde: dados de PC-SAFT. (●), dados de Westman <i>et al</i> (2016). (○), dados de Yucelen <i>et al.</i> (1999)	29
Figura 4.11 – Diagrama global de fases para o sistema CO ₂ + H ₂ . Linha contínua preta: pressão de vapor das espécies puras. Linha tracejada azul: linha crítica ELV.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Especificações dos parâmetros das equações de estado cúbicas	10
Tabela 3.1 – Referências dos dados experimentais para misturas de CO ₂	15
Tabela 3.2 – Dados termodinâmicos das espécies puras	16
Tabela 4.1 – Desvio Médio Relativo (%) para as pressões de saturação (P_v) e as densidades das fases líquida (ρ_L) e vapor (ρ_V) das espécies puras para SRK, PR e PC-SAFT	17
Tabela 4.2 – Desvio Médio Relativo (%) para as composições molares das fases líquidas (x_1) e vapor (y_1) para as diferentes temperaturas da mistura CO ₂ (1) e H ₂ S (2) para SRK, PR e PC-SAFT	20
Tabela 4.3 – Desvio Médio Relativo (%) para as composições molares das fases líquidas (x_1) e vapor (y_1) para as diferentes temperaturas da mistura CO ₂ (1) e CH ₄ (2) para SRK, PR e PC-SAFT	22
Tabela 4.4 – Desvio Médio Relativo (%) para as composições molares das fases líquidas (x_1) e vapor (y_1) para as diferentes temperaturas da mistura CO ₂ (1) e CO (2) para SRK, PR e PC-SAFT	25
Tabela 4.5 – Desvio Médio Relativo (%) para as composições molares das fases líquidas (x_2) e vapor (y_2) para as diferentes temperaturas da mistura CO ₂ (1) e CO (2) para SRK, PR e PC-SAFT	27
Tabela 4.6 – Desvio Médio Relativo (%) para as composições molares das fases líquidas (x_1) e vapor (y_1) para as diferentes temperaturas da mistura CO ₂ (1) e N ₂ (2) para SRK, PR e PC-SAFT	29

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Equilíbrio de Fases a alta pressão	3
2.2. Tipos de Diagramas ELV	4
2.3. Cálculo do equilíbrio líquido-vapor	7
2.4. Equações de estado cúbicas	8
2.5. Equação de estado PC-SAFT	10
2.6. Estudo do ELV de misturas relevantes a CCS	14
3. METODOLOGIA	15
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
4.1. Avaliação das espécies puras	17
4.2. Mistura CO ₂ /H ₂ S	19
4.3. Mistura CO ₂ /CH ₄	21
4.4. Mistura CO ₂ /CO	24
4.5. Mistura CO ₂ /N ₂	27
4.6. Mistura CO ₂ /H ₂	30
5. CONCLUSÃO	31
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32

1. INTRODUÇÃO

Um dos problemas enfrentados pela população atualmente, é o aquecimento global. Este problema é causado, principalmente, devido ao aumento dos gases do efeito estufa a partir da Revolução Industrial, no século XVIII. Segundo dados da *National Aeronautics and Space Administrations* (NASA, 2018), a temperatura média da Terra aumentou 1,8 K desde 1880. Com isso, é necessário o estudo de novas tecnologias que diminuam a emissão dos gases causadores do efeito estufa e, conseqüentemente, evitam o aumento da temperatura média global.

Entre os gases do efeito estufa, um dos principais contribuidores para o aquecimento global é o dióxido de carbono (CO₂), sendo suas maiores fontes de emissão a queima de combustíveis fósseis, o desmatamento e a atividade industrial. A medida que a população vai crescendo e se desenvolvendo, a demanda por energia continua a aumentar, sendo que a maior parte desta demanda é pelos combustíveis fósseis.

Para reduzir o CO₂ presente na atmosfera, uma das alternativas é a Captura e Estocagem de CO₂ (CCS). A CCS é uma tecnologia que permite a captura do dióxido de carbono proveniente da queima de combustíveis fósseis ou processos industriais, o transporte do CO₂ por meio de dutos, navios, caminhões, dentre outros meios e sua estocagem, que pode ser um armazenamento subterrâneo, em petróleo esgotado e campos de gás e formações salinas profundas. A *International Energy Agency* (IEA), afirma que o CCS pode reduzir as emissões de dióxido de carbono em 19% e que combater as mudanças climáticas poderia custar 70% a mais sem a CCS.

A captura do carbono pode ocorrer por três métodos: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão. Na pós-combustão, o CO₂ é separado da corrente gasosa proveniente da queima de combustíveis fósseis por meio de técnicas de separação. No processo de pré-combustão, o combustível primário é gaseificado, produzindo uma mistura de CO₂ e H₂, na qual recupera-se o CO₂ e utiliza-se o H₂ para produção de energia. A oxi-combustão consiste na combustão do combustível primário utilizando o oxigênio ao invés de ar, resultando em uma mistura gasosa constituída principalmente de vapor de água e CO₂ (GASPAR, 2014; DIAS, 2013).

A separação do gás na captura do carbono não é 100% eficiente, o que resulta em uma mistura de CO₂ com diversas impurezas, dependendo de sua fonte

de captura. Estas impurezas podem, dependendo da sua composição e concentração, influenciar, significativamente, as propriedades físicas do fluido em comparação com o CO₂ puro. As impurezas têm importantes implicações de projeto, segurança e custo para a compressão e transporte de CO₂ e seu local de armazenamento, por exemplo, no sequestro geológico (DEMETRIADES *et al*, 2016).

O presente trabalho busca estudar as misturas de CO₂ com algumas impurezas presentes na sua captura, que são relevantes para ao processo de captura e estocagem do CO₂, tais como, sulfeto de hidrogênio (H₂S), metano (CH₄), monóxido de carbono (CO), gás nitrogênio (N₂) e gás hidrogênio (H₂). O objetivo do projeto é avaliar as equações de estado Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng-Robinson (PR) e PC-SAFT, para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor (ELV) destas misturas, utilizando o *software* GPEC para os cálculos do ELV.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Estudar as propriedades de saturação dos componentes puros para as equações de estado avaliadas;
- Definir o tipo de diagrama global apresentado pelas misturas estudadas;
- Avaliar as equações de estado para as misturas à temperatura constante.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Equilíbrio de fases a alta pressão

Numerosos processos químicos são realizados em altas pressões, tais como destilação e adsorção, sendo assim, o estudo do equilíbrio de fases nessas condições é de grande interesse para as indústrias. No entanto, o termo “alta pressão” é bastante relativo. Prausnitz *et al.* (1999), designa como alta pressão, qualquer pressão suficientemente grande para ter um efeito apreciável nas propriedades termodinâmicas das fases em consideração. Para o equilíbrio líquido-vapor, considera-se alta pressão entre 20 e 1000 bar, dependendo do sistema e de sua temperatura.

Denomina-se como Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) de misturas, o estado onde as fases líquida e vapor coexistem, atendendo aos critérios do equilíbrio termodinâmico. O estudo do ELV é fundamental para prever a condição de um sistema de acordo com sua temperatura, pressão e composição (BARROS, 2016). A Figura 2.1 mostra um típico diagrama ELV de temperatura (T) *versus* pressão (P) de sistemas binários com composição fixa, onde observa-se três condições do sistema: acima da curva superior, tem-se líquido sub resfriado, abaixo da curva inferior, o vapor superaquecido e entre as duas curvas, há a mistura das duas fases líquida e vapor.

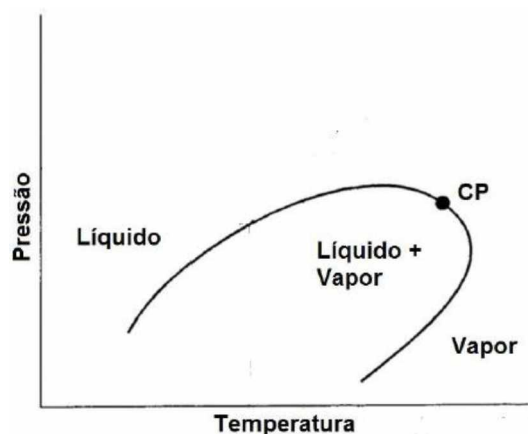


Figura 2.1 – Diagrama líquido-vapor (P-T) de uma mistura binária. [FONTE: Barros (2016)]

Quando o sistema inicialmente encontra-se na fase vapor, se mantidas temperatura e composição (z) constantes, o aumento da pressão, pode levar o

sistema a condição de ponto de orvalho. Neste ponto forma-se a primeira gota e o sistema em fase vapor se transforma em fase líquida. Inversamente, se o sistema se encontra em fase líquida, mantendo a temperatura e a composição constantes e reduzindo a pressão, pode-se atingir a condição de ponto de bolha, onde é formada a primeira bolha da transformação da fase líquida em fase vapor. O ponto entre as curvas de bolha e orvalho é definido como ponto crítico (CP), no qual as composições da fase líquida e vapor são idênticas.

Segundo Prausnitz *et al.* (1999), para descrever um sistema de mistura binária são precisos diagramas trifásicos P-T-z, onde são mostradas as regiões de duas, três e quatro fases coexistentes. A Figura 2.2, mostra a projeção P-T de uma superfície P-T-z de uma mistura binária de comportamento simples. No diagrama P-T, as linhas contínuas representam a curva de pressão de saturação dos componentes puros enquanto a linha tracejada refere-se a curva dos pontos críticos da mistura. C_1 e C_2 são os pontos críticos dos componentes puros.

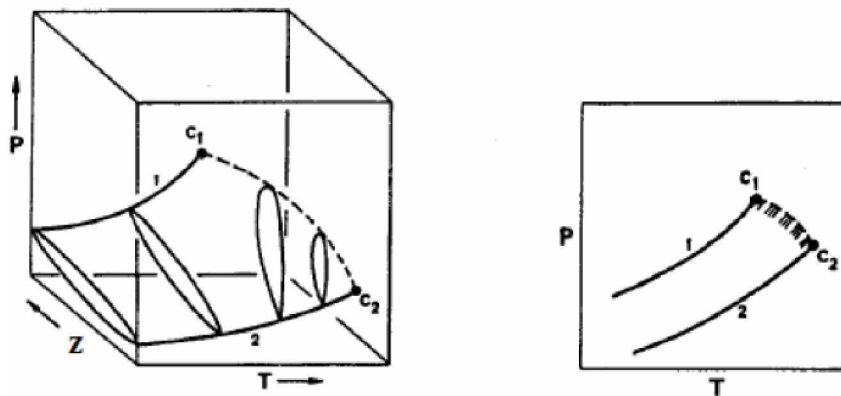


Figura 2.2 – Projeção P-T de uma superfície P-T-z. [FONTE: PRAUSNITZ *et al.* (1999)]

2.2. Tipos de Diagramas ELV

Van Konynenburg e Scott (1980) classificaram o comportamento das fases fluidas de uma mistura binária em seis tipos, baseado na forma da curva crítica do equilíbrio líquido-vapor e na presença ou ausência de linhas trifásicas que caracterizam o equilíbrio líquido-líquido-vapor (LLV). Para essa definição, os autores utilizaram a equação de estado de van der Waals e a regra de mistura quadrática. Por meio dessa equação de estado, os autores conseguiram gerar apenas cinco diagramas dos seis tipos definidos.

Os seis tipos de comportamentos listados por Van Konynenburg e Scott (1980) são representados nos diagramas P-T apresentados na Figura 2.3. Na sequência, é apresentada as principais características de cada tipo de comportamento.

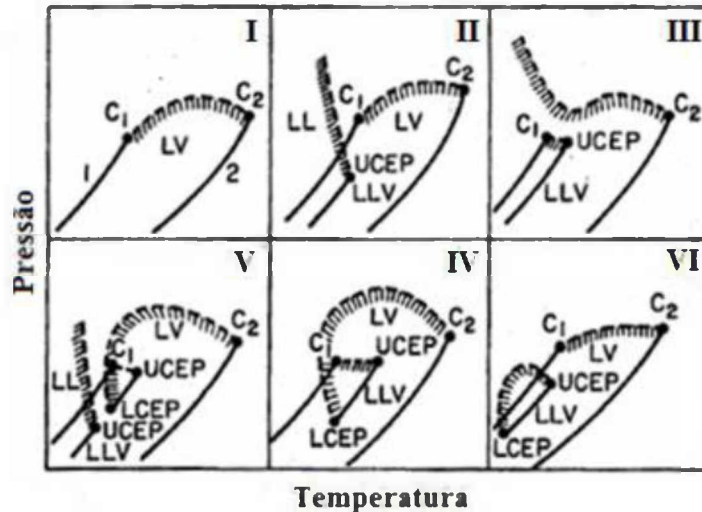


Figura 2.3 – Demonstração dos seis tipos de comportamento de fases de misturas binárias. [FONTE: PRAUSNITZ *et al.* (1999)]

Tipo I

O sistema do diagrama tipo I é caracterizado por apenas uma linha crítica (linha tracejada) que conecta de forma contínua os pontos críticos dos dois componentes puros (C_1 e C_2). Esse comportamento representa misturas de componentes que são quimicamente similares ou não diferem muito em suas propriedades críticas. Entre os exemplos de misturas podemos citar: metano e etano, CO_2 e n-butano, benzeno e tolueno.

Tipo II

O diagrama do tipo II representa o equilíbrio de uma mistura binária onde a baixas temperaturas observa-se uma região de imiscibilidade na fase líquida, formando uma linha crítica adicional. Nesta nova linha coexistem duas fases líquidas em equilíbrio com uma fase vapor (LLV) e ela termina no ponto superior crítico final (UCEP – *Upper Critical End Point*), no qual as espécies tornam-se miscíveis formando apenas uma única fase líquida em equilíbrio com a fase vapor. Alguns

exemplos de sistemas que apresentam esse comportamento são CO_2 e n-octano e amônia com tolueno.

Tipo III

O tipo III não apresenta uma única linha crítica de equilíbrio líquido-vapor ligando os pontos críticos dos dois componentes devido a curva crítica do LLV se mover de baixas temperaturas para as mais altas, interferindo na curva crítica de ELV. Ao invés disso, possui duas linhas desconectadas, sendo que a primeira conecta o ponto crítico do componente mais volátil (C_1) ao UCEP e a segunda provem do ponto crítico C_2 e desloca-se para a região de altas pressões. Esse comportamento pode ser observado em misturas que apresentam alta imiscibilidade, como água e n-alcanos.

Tipo IV

Este tipo de diagrama se caracteriza por apresentar uma região LLV muito próxima do ponto crítico do componente mais volátil. Além disso, assim como no tipo V, a linha crítica líquido-vapor inicia-se no ponto crítico do componente menos volátil (C_2) e se une ao ponto inferior crítico final (LCEP – *Lower Critical End Point*) que indica o término da linha trifásica (LLV). Entretanto, no tipo IV, a linha LLV se divide em duas partes, uma semelhante ao tipo II, onde a imiscibilidade da fase líquida termina em um UCEP e a segunda liga LCEP com outro UCEP que está em uma pressão e temperatura mais elevadas. Misturas de etano e 1-propanol e CO_2 e nitrobenzeno são exemplos de misturas que apresentam este tipo de comportamento.

Tipo V

O sistema do tipo V, diferentemente do tipo IV, não apresenta duas partes da linha do equilíbrio LLV, o que significa que não apresenta imiscibilidade líquido-líquido em temperaturas inferiores ao LCEP. Semelhante ao tipo III, há uma linha que liga C_1 à UCEP da linha LLV. Este comportamento é encontrado em misturas de

n-alcanos com grande diferença de tamanho e também em misturas contendo álcoois, como etileno e metanol.

Tipo VI

O sistema do diagrama tipo VI apresenta uma linha crítica ligando os pontos críticos dos componentes puros, assim como os diagramas I e II. No entanto, a linha crítica de imiscibilidade líquido-líquido conecta os pontos terminais, LCEP e UCEP, da linha de equilíbrio LLV. Como exemplo de mistura que apresenta esse comportamento, podemos citar a mistura água e 2-butanol.

2.3. Cálculo do equilíbrio líquido-vapor

Para prever o comportamento das fases líquida (l) e vapor (v) em equilíbrio, utiliza-se se o critério de fugacidade (f), conforme mostra a Equação 2.1.

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (2.1)$$

na qual i representa um componente em mistura.

Em geral, são estudadas duas abordagens para solucionar a equação 2.1. A primeira é a configuração assimétrica (*phi-gamma*), na qual a fugacidade dos componentes em fase gasosa é calculada por equações de estado enquanto que, a fugacidade dos componentes em fase líquida é calculada por modelos de G^E . No entanto, os modelos de G^E disponíveis desprezam o efeito da pressão sobre a fugacidade dos líquidos, o que torna inviável a utilização dessa abordagem para o cálculo do ELV de misturas a altas pressões. O segundo método é a configuração simétrica (*phi-phi*), que utiliza a mesma equação de estado para o cálculo da fugacidade dos componentes em ambas as fases sendo essa, a abordagem mais adequada para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor a altas pressões.

Aplicando a configuração simétrica à Equação 2.1, tem-se:

$$y_i \hat{\phi}_i^v P = x_i \hat{\phi}_i^l P \quad (2.2)$$

onde,

y_i é a fração do componente i na fase vapor

x_i é a fração do componente i na fase líquida

$\widehat{\phi}_i$ é o coeficiente de fugacidade do componente i , que pode ser calculado em função do coeficiente de compressibilidade (Z) do sistema por meio da Equação 2.3:

$$\ln \widehat{\phi}_i = - \int_0^v \left\{ \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} \right]_{T,nV,n_{j \neq i}} - 1 \right\} \frac{dV}{V} - \ln Z \quad (2.3)$$

sendo,

V = volume molar

n = número total de mols

Para correlacionar o coeficiente de compressibilidade da mistura com as variáveis de temperatura, pressão e composição, são utilizadas as equações de estado. Dentre as equações de estado, destacam-se as equações cúbicas que são as mais simples capazes de representar o comportamento tanto de líquidos quanto de vapores (SMITH *et al.*, 2007).

2.4. Equações de Estado Cúbicas

A primeira equação cúbica foi proposta por van der Waals em 1873. Desde então, surgiram várias outras equações as quais propunham modificações para se obter melhores resultados. Em 1949, Redlich e Kwong (RK) melhoram a precisão dos resultados de van der Waals, adicionando um termo dependente da temperatura, o qual diminui com o aumento da temperatura.

Posteriormente, Soave (1972) aprimorou as previsões da equação de RK, acrescentando ao termo relacionado à temperatura uma dependência com o fator acêntrico (ω) para levar em conta o tipo de composto (GHANBARI *et al.*, 2017). Essa equação de estado é conhecida como equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK).

Embora essas equações tenham uma alta precisão para descrever a fase vapor, desvios significativos foram observados para a previsão da densidade da fase líquida. Entre as alterações propostas para melhorar a previsão do comportamento da fase líquida, a proposta Peng e Robinson (PR) é uma das mais populares. Eles introduziram o termo $b(V - b)$ que melhora a representação das forças de pressão e atração e conseqüentemente, a capacidade da equação de estado em prever melhores densidades líquidas (LOPEZ-ECHEVERRY *et al.*, 2017).

A forma geral das equações de estados descritas anteriormente é apresentada a seguir:

$$Z = \frac{V}{V - b} - \frac{a(T)V}{RT(V + \varepsilon b)(V + \sigma b)} \quad (2.4)$$

na qual, para uma dada equação de estado, ε e σ , são números, os mesmos para todas as substâncias, enquanto os parâmetros $a(T)$ e b são dependentes da substância e definidos conforme as equações abaixo:

$$a(T) = \psi \frac{\alpha(T_r)R^2T_c^2}{P_c} \quad (2.5)$$

$$b = \Omega \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.6)$$

sendo,

T_c = temperatura crítica

P_c = pressão crítica

R = constante universal dos gases

T_r = temperatura reduzida ($T_r = T/T_c$)

$\alpha(T_r)$ é uma expressão empírica específica para cada equação de estado

ψ e Ω são números, independentes da substância e determinados para uma

dada equação de estado, a partir dos valores especificados para ε e σ .

As especificações dos parâmetros utilizados nas Equações 2.4, 2.5 e 2.6, estão apresentadas na Tabela 2.1 para os principais tipos de equações cúbicas.

Tabela 2.1 – Especificações dos parâmetros das equações de estado cúbicas [FONTE: SMITH *et al.* (2007)]

Eq. De Estado	$\alpha(T_r)$	σ	ϵ	Ω	ψ	Z_c
vdW (1873)	1	0	0	1/8	27/64	3/8
RK (1949)	$T_r^{-1/2}$	1	0	0,08664	0,42748	1/3
SRK (1972)	$\alpha_{SRK}(T_r; \omega)^*$	1	0	0,08664	0,42748	1/3
PR (1976)	$\alpha_{PR}(T_r; \omega)^{**}$	$1 + \sqrt{2}$	$1 - \sqrt{2}$	0,07780	0,45724	0,30740

* $\alpha_{SRK}(T_r; \omega) = [1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$

** $\alpha_{PR}(T_r; \omega) = [1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$

sendo,

ω = fator acêntrico de uma espécie pura, definido em relação à sua pressão de vapor

Z_c = fator de compressibilidade crítico

Quando se utiliza equações de estado para o estudo do equilíbrio de fases de misturas, é necessário usar regras de misturas para se calcular os termos $a(T)$ e b . A regra de mistura mais utilizada para equações de estado cúbicas é a proposta por van der Waals, na qual o parâmetro de interação binário (k_{ij}) é ajustado e estimado através de dados experimentais de equilíbrio de fases (BARROS, 2016):

$$a = \sum_i \sum_j a_{ij} x_i x_j \quad (2.7)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.8)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.9)$$

2.5. Equação de Estado PC-SAFT

A equação PC-SAFT (*Perturbed Chain – Statistical Associating Fluid theory*), proposta por Gross e Sadowski (2001), utilizada neste trabalho é uma modificação da equação SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*) originalmente proposta por

Chapman *et al.*, em 1990. As equações de estado do tipo SAFT, são baseadas na teoria de perturbação termodinâmica, responsável pelas forças de associação e dispersão. Elas são expressas em termos da energia residual de Helmholtz com base na diferença entre a energia total de Helmholtz e a energia de Helmholtz de um gás ideal.

A forma geral da equação SAFT é apresentada abaixo:

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} + \tilde{a}^{assoc} \quad (2.10)$$

na qual,

res = propriedade residual

hc = contribuição da cadeia molecular rígida para a propriedade

disp = contribuição dispersiva

assoc = contribuição de associação entre as moléculas

\tilde{a} = energia livre de Helmholtz adimensional ($\tilde{a} = A/RT$)

Neste modelo, as interações repulsivas estão representadas na contribuição da cadeia (*hc*), enquanto que as interações atrativas são mostradas nos outros dois termos. O termo dispersivo (*disp*) apresenta as forças geradas por indução, como forças de London e o termo de associação (*assoc*) é responsável por representar interações altamente direcionadas e de pequeno alcance como pontes de hidrogênio (BENDER, 2011).

As equações SAFT e PC-SAFT contabilizam a contribuição das interações repulsivas como proposto por Chapman *et al.* (1990) através da Equação 2.11 :

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} - \sum_{i=1}^{n_{comp}} x_i(m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs} \quad (2.11)$$

na qual,

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^{n_{comp}} x_i m_i \quad (2.12)$$

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{1 - \zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1 - \zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) \right] \quad (2.13)$$

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{i=1}^{n_{comp}} x_i m_i d_i^n \quad n \in \{0,1,2,3\} \quad (2.14)$$

$$g_{ii}^{hs} = \frac{1}{(1 - \zeta_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left(\frac{3\zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} \right) \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \left(\frac{2\zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} \right) \quad (2.15)$$

Sendo,

\tilde{a}^{hs} = contribuição da esfera livre à energia livre de Helmholtz residual adimensional

m_i = parâmetro que representa o número de segmentos formadores de cadeia

g_{ii}^{hs} = função média de distribuição do potencial de ligação dos segmentos esféricos do componente i

\bar{m} = média ponderada dos segmentos de cada tipo de molécula

d = diâmetro de colisão efetiva entre os segmentos esféricos

Enquanto que as moléculas não-esféricas são representadas no modelo SAFT como cadeias de segmentos esféricos livremente articulados, a PC-SAFT leva-se em conta os efeitos de forma e tamanho das moléculas nas interações (BENDER *et al.*, 2013).

Assim, na equação PC-SAFT, o diâmetro de colisão efetiva é calculado pela Equação 2.16:

$$d(T) = \sigma_i \left[1 - 0,12 \exp\left(-\frac{3\varepsilon_i}{kT}\right) \right] \quad (2.16)$$

sendo,

σ = diâmetro do segmento

ε = parâmetro do modelo que representa a intensidade do potencial de interação entre segmentos

A Equação 2.17 apresenta o termo de dispersão da equação PC-SAFT, desenvolvido por Gross e Sadowski (2001):

$$\begin{aligned} \tilde{a}^{disp} = & -2\pi\rho I_1 \sum_{i=1}^{n_{comp}} \sum_{j=1}^{n_{comp}} x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right) \sigma_{ij}^3 \\ & - \pi\rho\bar{m} \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} I_2 \sum_{i=1}^{n_{comp}} \sum_{j=1}^{n_{comp}} x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right)^2 \sigma_{ij}^3 \end{aligned} \quad (2.17)$$

Na qual,

$$I_1 = \sum_{i=0}^6 a_i \eta^i \quad (2.18)$$

$$I_2 = \sum_{i=0}^6 b_i \eta^i \quad (2.19)$$

$$a_i = l_{oi} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} l_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} l_{2i} \quad (2.20)$$

$$b_i = q_{oi} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} q_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} q_{2i} \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned} & \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} \\ & = \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4}\right. \\ & \quad + (1 \\ & \quad \left. - \bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1 - \eta)(2 - \eta)]}\right)^{-1} \end{aligned} \quad (2.22)$$

sendo,

η = fração de empacotamento molecular

l e q = constantes universais do modelo PC-SAFT

Considerando que as moléculas utilizadas neste estudo não formam ponte de hidrogênio, o termo de associação não é apresentado neste trabalho.

Para determinar as propriedades de misturas por meio deste modelo, também é necessário utilizar regras de mistura. As Equações 2.23, 2.24 e 2.25 apresentam a combinação dos parâmetros pela regra similar a proposta por van der Waals, para aplicação em equações cúbicas.

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^{n_{comp}} x_i m_i \quad (2.23)$$

$$\sigma_{ij} = 0,5(\sigma_i + \sigma_j) \quad (2.24)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.25)$$

2.6. Estudo do ELV de misturas relevantes a CCS

Em 2011, um estudo realizado por Li *et al.* resumiu os dados experimentais e os modelos termodinâmicos para as propriedades PVT_{xy} das misturas de CO₂ com impurezas, disponíveis na literatura até o momento de sua publicação. Foi verificado que existe muitos dados experimentais para algumas misturas como CO₂/H₂S, CO₂/CH₄ e CO₂/N₂ que abrange uma grande faixa de temperatura e pressão. No entanto, para misturas como CO₂/H₂ e CO₂/CO os dados experimentais são limitados.

O trabalho de Li *et al.* (2011) também verificou as equações de estados que são utilizadas para descrever o comportamento do equilíbrio líquido-vapor destas misturas na literatura. Várias equações de estado cúbicas tais como, SRK e PR, têm sido utilizadas para descrever os sistemas CO₂/H₂S, CO₂/CH₄ e CO₂/N₂. Não foram apresentados trabalhos que utilizavam as equações de estado do tipo SAFT para descrever as misturas avaliadas neste trabalho. Outras equações que podem ser encontradas na literatura para modelar o ELV destas misturas são as do tipo virial e as equações do tipo GERG (*Group Européen de Recherch Gazières*).

Nos anos seguintes vários estudos sobre o ELV das misturas de CO₂ contendo impurezas foram desenvolvidos. Dentre eles, pode-se destacar o trabalho de Perez *et al.* (2017) que estudou 108 sistemas binários usando 29 componentes típicos de gases de combustão como, CO₂, N₂, H₂S, CO e CH₄. Perez *et al.* avaliou 4 equações de estado para essas misturas, SRK, PR, PC-SAFT e SAFT-VR (*Statistical Associating Fluid Theory for potentials of Variable Range*).

3. METODOLOGIA

O software GPEC (*Global Phase Equilibrium Calculations*) foi utilizado para obter o equilíbrio de fases de sistemas binários relevantes ao processo de captura e estocagem do carbono. Entre as vantagens de se utilizar o GPEC, podemos citar a sua facilidade de uso, a visualização interativa em 3D, a geração automática de diagramas de equilíbrio de fase isotérmico, isobárico e isopleta e a opção de avaliar diferentes equações de estado.

Neste trabalho, avaliou-se as equações de SRK, PR e PC-SAFT, sem o uso de parâmetros de interação binário, para simulações até 500 bar. Os sistemas avaliados foram misturas binárias contendo CO₂ + impureza. As impurezas estudadas são: H₂S, CH₄, CO, N₂ e H₂. Todas essas impurezas são possíveis de serem encontradas no processo de captura por pré-combustão, podendo também serem encontradas em diferentes outros métodos de captura de CO₂ (LI *et al.*, 2011).

Na primeira fase do estudo, avaliou-se a descrição do equilíbrio líquido-vapor das espécies puras, comparando-as com os dados experimentais pertencentes ao banco de dados do *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 2018).

No segundo momento, o comportamento do equilíbrio líquido-vapor das misturas binárias, predito pelas equações estudadas, foi comparado com dados experimentais encontrados na literatura, cujas referências estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 –Referências dos dados experimentais para misturas de CO₂ com T entre 218,15 e 370 K.

Mistura	Referência	T (K)
CO ₂ /H ₂ S	Bierlein e Kai (1953)	273-370
	Sobociski e Kurata (1959)	224,8-363,71
	Chapoy <i>et al</i> (2013)	258-313
CO ₂ /CH ₄	Nasir <i>et al</i> (2015)	240,35-293,15
CO ₂ /CO	Westman <i>et al</i> (2018)	253-298
	Souza <i>et al</i> (2018)	218,15-302,93
CO ₂ /N ₂	Yucelen <i>et al</i> (1999)	240-330
	Westman <i>et al</i> (2016)	223-303
CO ₂ /H ₂	Fandiño <i>et al</i> (2015)	218,15-303,15
	Tenorio <i>et al</i> (2015)	252,8-273

A precisão dos resultados simulados foi avaliada comparando-se os resultados obtidos pelas equações de estado com os dados da literatura através do desvio médio relativo (DMR) definido pela equação abaixo:

$$DMR (\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{|X^{exp} - X^{cal}|}{X^{exp}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

sendo,

N = número de pontos avaliados

X^{exp} = valor experimental da variável

X^{cal} = valor da variável calculado pela equação de estado

Os dados termodinâmicos das espécies puras foram tomados do banco de dados do *software* GPEC e são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Dados termodinâmicos das espécies puras.

Espécie	T_c [K]	P_c [bar]	ω	m	ϵ/k	σ
CO ₂	304,210	73,8300	0,223621	2,6970	146,5637	2,6011
H ₂ S	373,530	89,6291	0,094167	1,7087	224,3144	1,7087
CH ₄	190,564	45,9900	0,01155	1,0582	145,5257	3,6316
CO	132,920	34,9900	0,04816	1,3571	89,7650	3,2101
N ₂	126,200	34,0000	0,03772	1,2752	87,9575	3,2583
H ₂	33,190	13,1300	-0,21599	-	-	-

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação das espécies puras

As espécies puras foram avaliadas em relação a sua pressão de saturação e suas densidades nas fases líquida e vapor. A Tabela 4.1 apresenta o desvio médio relativo percentual obtido para todas as equações de estado estudadas.

Tabela 4.1 – Desvio Médio Relativo (%) para a pressão de saturação (P_V) e as densidades das fases líquida (ρ_L) e vapor (ρ_V) das espécies puras para SRK, PR e PC-SAFT.

Espécie	SRK			PR			PC-SAFT		
	P_V [bar]	ρ_L [mol/l]	ρ_V [mol/l]	P_V [bar]	ρ_L [mol/l]	ρ_V [mol/l]	P_V [bar]	ρ_L [mol/l]	ρ_V [mol/l]
CO ₂	0,43	16,39	2,91	0,28	8,21	1,31	1,49	13,54	1,19
H ₂ S	0,34	7,98	2,80	0,70	6,16	1,21	0,29	5,37	2,51
CH ₄	1,99	5,95	2,72	0,64	9,44	1,76	0,70	2,74	1,07
CO	0,53	5,38	1,06	1,28	9,30	2,68	0,60	1,71	0,91
N ₂	1,18	3,96	1,98	0,99	9,97	2,10	0,54	1,72	1,14
H ₂	7,93	9,86	9,34	4,52	20,81	6,55	-	-	-

De forma geral, a equação de estado PC-SAFT é a que melhor prevê as propriedades destas espécies, apresentando os menores desvios médios. Isso porque esse modelo exige o uso de dados experimentais de pressões de vapor, densidades de líquido saturado e dados de PT_p para ajustar os parâmetros moleculares. Cabe ressaltar que o H₂ não apresenta os valores para PC-SAFT devido à falta de parâmetros deste modelo nos bancos de dados do software para essa substância.

Comparando as duas equações cúbicas, verifica-se que PR é a melhor equação para representar as densidades líquidas do CO₂ e H₂S, no entanto, as demais espécies, são melhores representadas por SRK. Perez *et al.* (2017), aponta que substâncias de moléculas menores, como CH₄, N₂ e CO, têm suas densidades líquidas melhores previstas por SRK do que PR, enquanto que o CO₂, alcanos de cadeia longa e compostos aromáticos são melhores previstos por PR.

A Figura 4.1 apresenta os diagramas de densidade em função da temperatura para cada espécie. É possível notar que a equação de PR prevê melhor o comportamento da densidade da fase líquida em temperaturas próximas a

temperatura crítica dessas substâncias. SRK e PC-SAFT, por sua vez, apresentam melhores resultados à medida que a temperatura vai diminuindo.

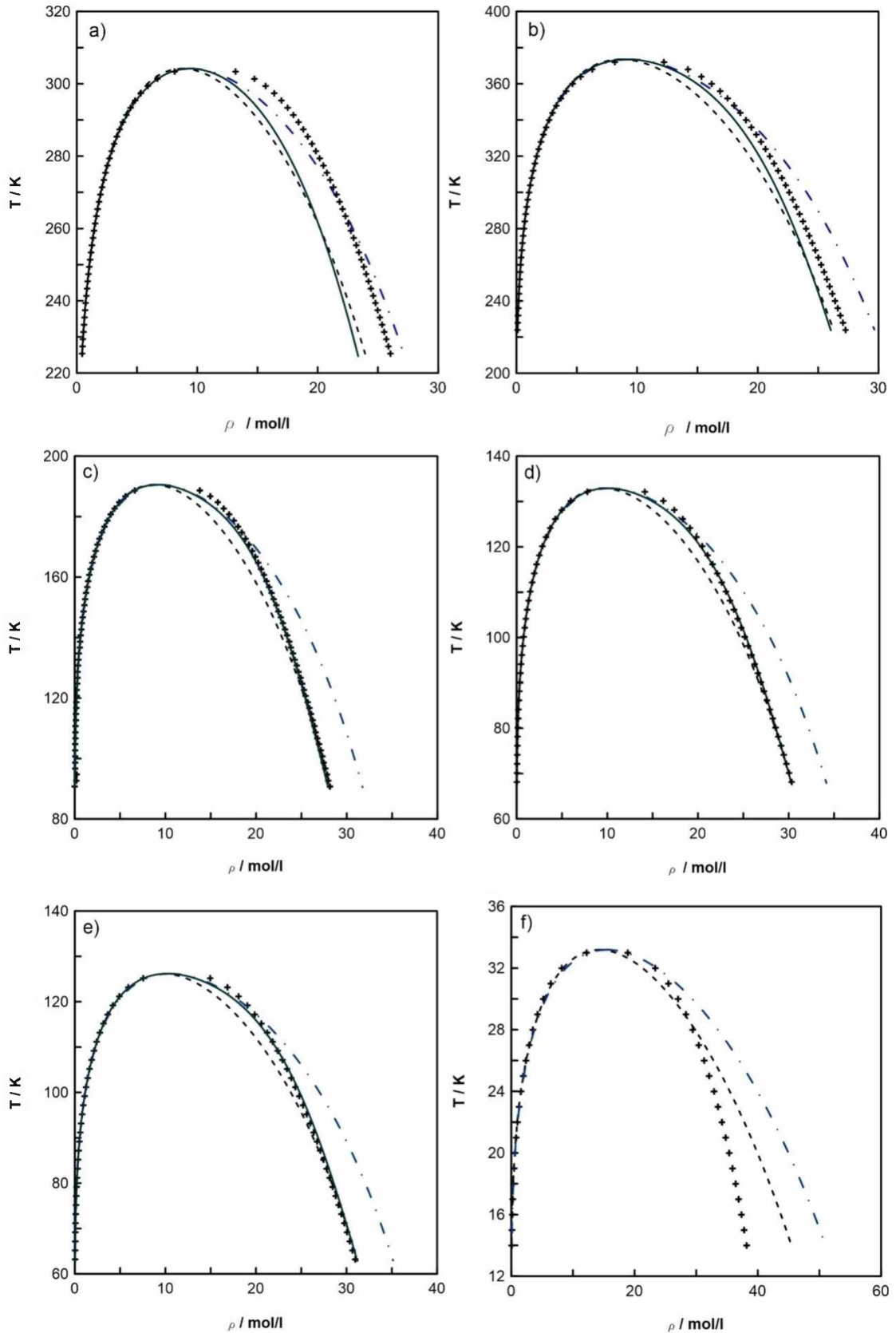


Figura 4.1 – Diagrama de densidade [mol/L] versus temperatura [K] para (a) CO₂. (b) H₂S. (c) CH₄. (d) CO. (e) N₂. (f) H₂. Linha tracejada preta: dados de SRK. Linha ponto-traço azul: dados de PR. Linha contínua verde: dados de PC-SAFT. (+), dados do NIST.

4.2. Mistura CO₂/H₂S

O diagrama de fases global para a mistura de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio para os três tipos de equações de estado simuladas no software GPEC é apresentado na Figura 4.2 (a). Observa-se que a mistura se comporta como um sistema do tipo I, segundo a classificação de Van Konynenburg e Scott (1980), contendo apenas uma linha crítica conectando os pontos críticos das duas substâncias puras. A Figura 4.2 (b) mostra a linha crítica desta mistura.

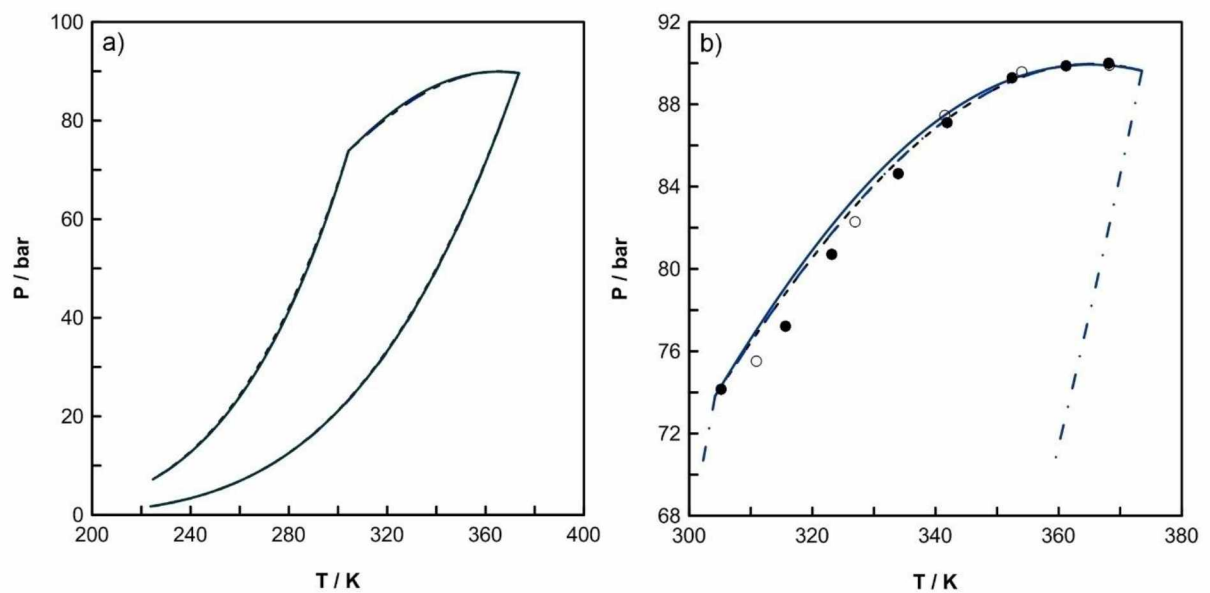


Figura 4.2 – Diagrama de fases para o sistema CO₂ + H₂S. (a) Diagrama global. (b) Linha Crítica. Linha tracejada preta: dados de SRK. Linha ponto-traço azul: dados de PR. Linha contínua verde: dados de PC-SAFT. (●), dados de Bierlein e Kai (1953). (○), dados de Sobocinski e Kurata (1959).

Como pode ser observado na Figura 4.2 (b), as equações cúbicas representam melhor a linha crítica deste sistema. O H₂S foi modelado em PC-SAFT como uma molécula não associativa. Porém, segundo PEREZ *et al.* (2017), espera-se que a equação PC-SAFT apresente melhores resultados se essa espécie for modelada como uma molécula associativa. O desvio médio relativo entre os dados experimentais da literatura de Bierlein e Kai (1953) e as simulações mostra que a

equação de SRK é ligeiramente melhor para representar essa linha, com um desvio de 0,60 %, enquanto que PR e PC-SAFT apresentam desvios de 0,62 e 0,75 %, respectivamente. Chapoy *et al.* (2013), relatam que este sistema apresenta menores desvios quando não se utiliza o parâmetro de interação binário (k_{ij}), o que é uma surpresa considerando o comportamento altamente não-ideal dessa mistura.

As simulações das equações de estado para diferentes condições isotérmicas podem ser vistas na Figura 4.3. Observa-se que as equações não são eficientes para descrever o comportamento da mistura, especialmente na fase líquida onde se encontram os maiores desvios, como pode ser verificado na Tabela 4.2. Essa mistura apresenta uma inflexão na curva P-y na extremidade rica em dióxido de carbono, sem formação de azeótropo, a temperaturas abaixo da temperatura crítica do CO₂, conforme relatado nos trabalhos de Bierlein e Kai (1953) e Chapoy *et al.* (2013), o que não pode ser observado nessas simulações. Isso pode ser explicado devido ao fato de nenhum parâmetro de interação binário entre dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio ter sido utilizado, como pode ser visto no trabalho de Chapoy *et al.* (2013), onde ao se adicionar tal parâmetro à equação de PR, observou-se um comportamento que descreve com melhor precisão os dados experimentais.

Tabela 4.2 – Desvio Médio Relativo (%) para as composições molares das fases líquidas (x_1) e vapor (y_1) para as diferentes temperaturas da mistura CO₂ (1) e H₂S (2) para SRK, PR e PC-SAFT.

T [K]	SRK		PR		PC-SAFT	
	x_1	y_1	x_1	y_1	x_1	y_1
258,41	104,38	21,21	110,87	22,63	133,99	27,63
273,15	87,43	26,27	92,93	27,79	110,3	32,21
293,47	64,82	22,15	70,67	24,59	82,88	27,31
313,02	84,27	21,54	97,62	22,2	97,62	26,41

Nesse caso, também se observa que a equação de SRK possui maior precisão que as demais equações estudadas, enquanto que PC-SAFT é a menos precisa delas, o que pode ser explicado pela mesma razão apresentada para a linha crítica. Perez *et al.* (2017), aponta que SRK prevê melhor o comportamento desse sistema quando $k_{ij} = 0$, enquanto que PR apresenta menores desvios no cálculo do equilíbrio líquido vapor quando $k_{ij} \neq 0$.

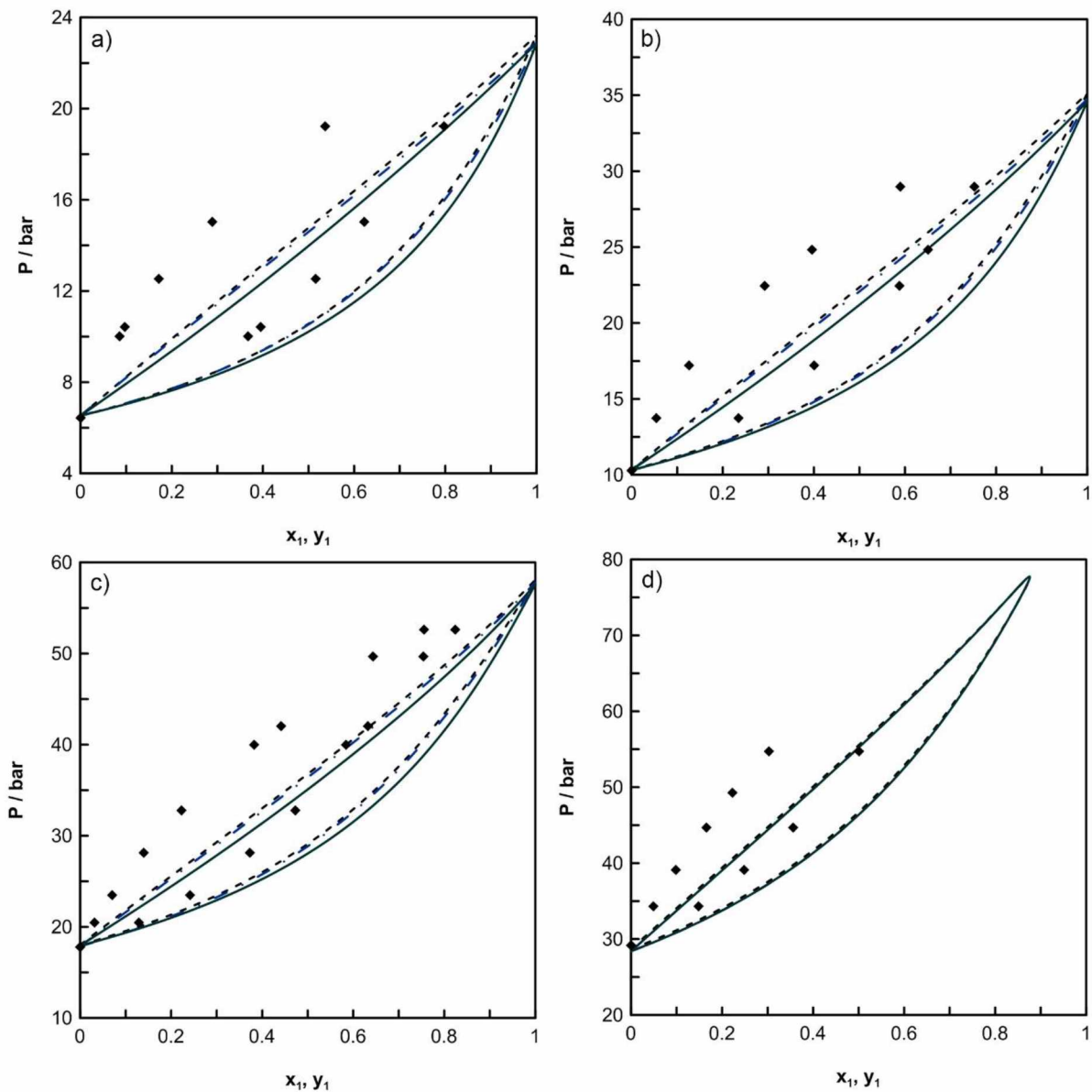


Figura 4.3 – Diagrama de pressão [bar] por composição do sistema CO_2 (1) + H_2S (2). (a) $T = 258,41$ K. (b) $T = 273,15$ K. (c) $T = 293,47$ K. (d) $T = 313,02$ K. Linha tracejada preta: dados de SRK. Linha ponto-traço azul: dados de PR. Linha contínua verde: dados de PC-SAFT. \blacklozenge , dados de Chapoy *et al* (2013).

4.3. Mistura CO_2/CH_4

O sistema composto pela mistura de dióxido de carbono e metano quando simuladas apresenta um diagrama do tipo II, segundo a classificação de Van Konynenburg e Scott (1980), o qual possui uma curva crítica de equilíbrio líquido-vapor conectando os pontos críticos das duas substâncias e uma curva crítica com

duas fases líquidas em equilíbrio com uma fase vapor. O diagrama de fases global deste sistema pode ser visto na Figura 4.4, modelado utilizando SRK.

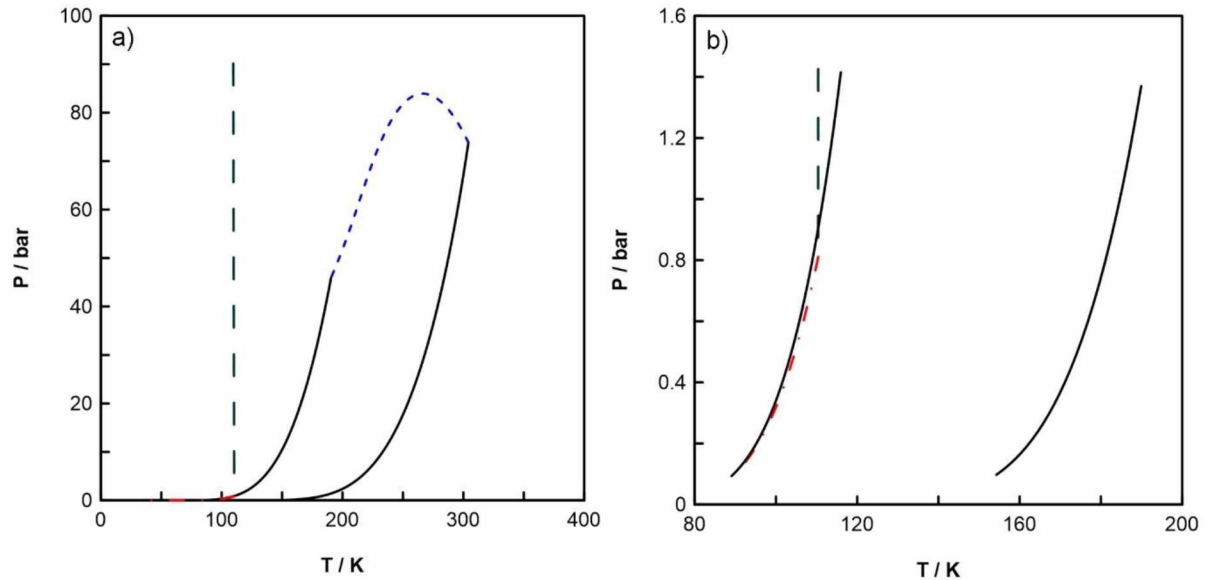


Figura 4.4 – Diagrama global de fases para o sistema $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$. (a) até 90,15 bar. (b) de 0,1 a 1,42 bar. Linha contínua preta: pressão de vapor das espécies puras. Linha tracejada azul: linha crítica ELV. Linha ponto-traço vermelha: linha crítica ELLV. Linha tracejada verde: linha crítica ELL.

A Figura 4.5 apresenta as isotermas referentes a este sistema. É possível perceber que as equações não são eficientes para descrever esta mistura, sendo PC-SAFT a que apresenta um desvio médio relativo superior em relação as equações cúbicas, como visto na Tabela 4.3. O estudo de Perez *et al.* (2017) mostra que quando se utiliza o parâmetro de interação binário nestes modelos, especialmente nas equações cúbicas, eles apresentam uma boa concordância com dados reportados na literatura.

Tabela 4.3 – Desvio Médio Relativo (%) para as composições molares das fases líquidas (x_1) e vapor (y_1) para as diferentes temperaturas da mistura CO_2 (1) e CH_4 (2) para SRK, PR e PC-SAFT.

T [K]	SRK		PR		PC-SAFT	
	x_1	y_1	x_1	y_1	x_1	y_1
240,35	12,02	13,24	12,5	13,70	13,78	16,72
257,15	13,02	8,24	13,26	8,48	14,22	11,07
265,35	4,86	6,30	8,76	6,62	10,47	8,71
272,15	7,04	3,49	7,28	3,78	8,86	5,14
285,70	3,69	2,67	3,83	2,88	4,90	4,11
291,35	2,45	1,60	2,50	1,65	3,14	2,37

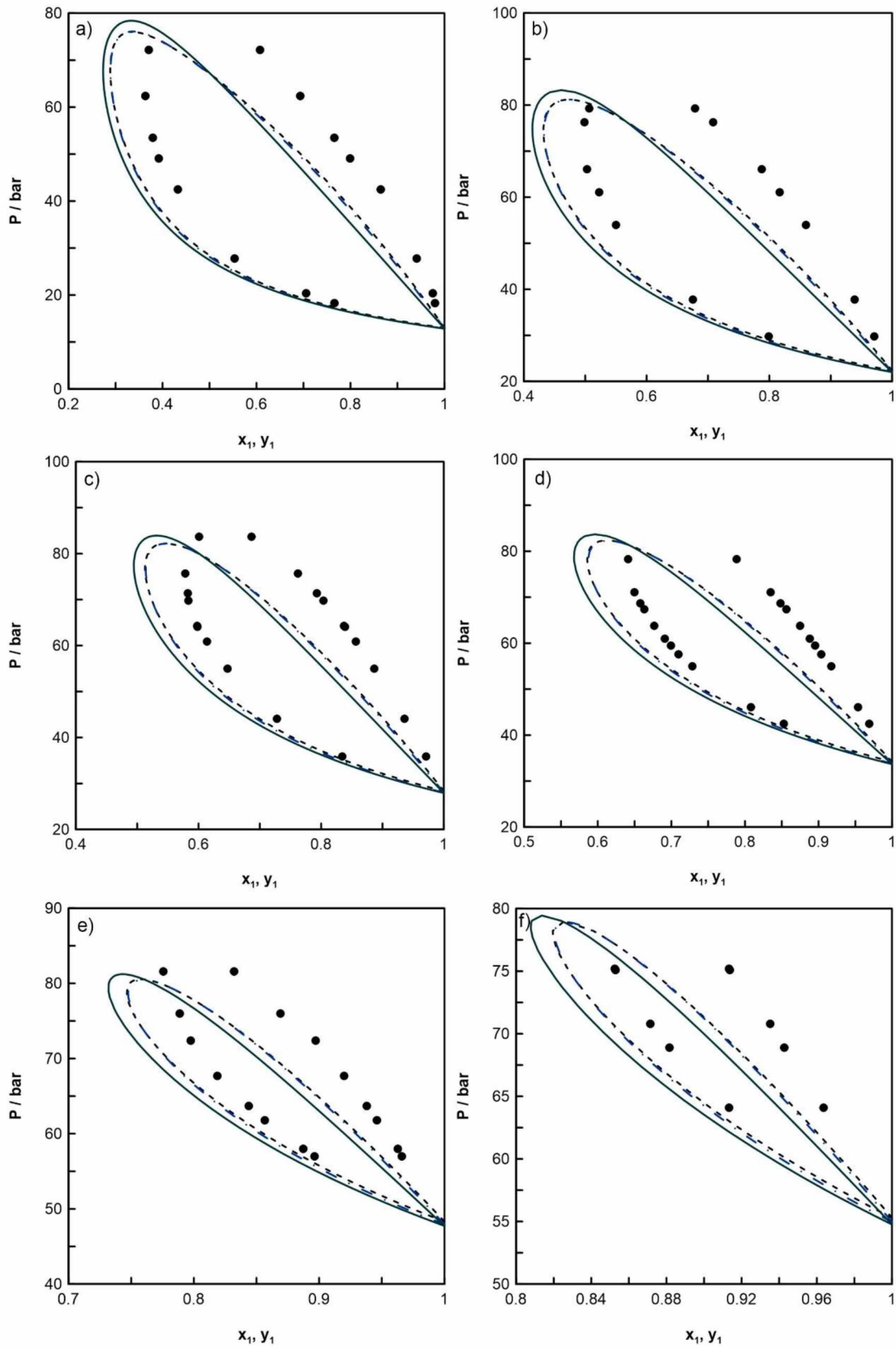


Figura 4.5 – Diagrama de pressão [bar] por composição do sistema CO_2 (1) + CH_4 (2). (a) $T = 240,35$ K. (b) $T = 257,15$ K. (c) $T = 265,35$ K. (d) $T = 272,15$ K. (e) $T = 285,70$. (f) $T = 291,35$. Linha tracejada preta: dados de SRK. Linha ponto-traço azul: dados de PR. Linha contínua verde: dados de PC-SAFT. (\bullet), dados de Nasir *et al* (2015).

4.4. Mistura CO₂/CO

O sistema composto pela mistura de dióxido de carbono e monóxido de carbono quando simuladas apresenta um diagrama do tipo III, segundo a classificação de Van Konynenburg e Scott (1980), o qual possui uma curva crítica de equilíbrio líquido-vapor desconecta e uma curva crítica de equilíbrio líquido-líquido-vapor. A Figura 4.6 mostra o comportamento desse sistema, usando SRK.

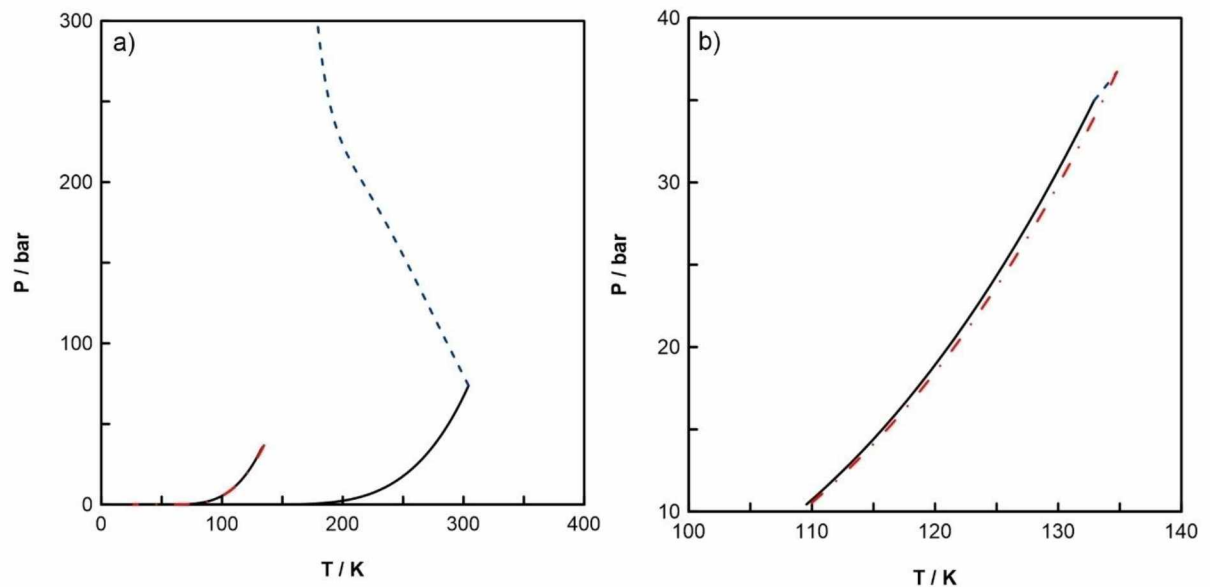


Figura 4.6 – Diagrama global de fases para o sistema CO₂ + CO. (a) até 300 bar. (b) de 10 a 37 bar. Linha contínua preta: pressão de vapor das espécies puras. Linha tracejada azul: linha crítica ELV. Linha ponto-traço vermelha: linha crítica ELLV.

O estudo das isotermas dessa mistura foi realizado com base em dois dados de literatura diferentes. O primeiro, de Westman *et al.* (2018), utiliza os dados da composição de CO₂ para a avaliação da composição das fases líquida e vapor. Por sua vez, o trabalho de Souza *et al.* (2018), faz uso da composição de CO em seu estudo. As simulações das isotermas podem ser verificadas nas Figuras 4.7 e 4.8.

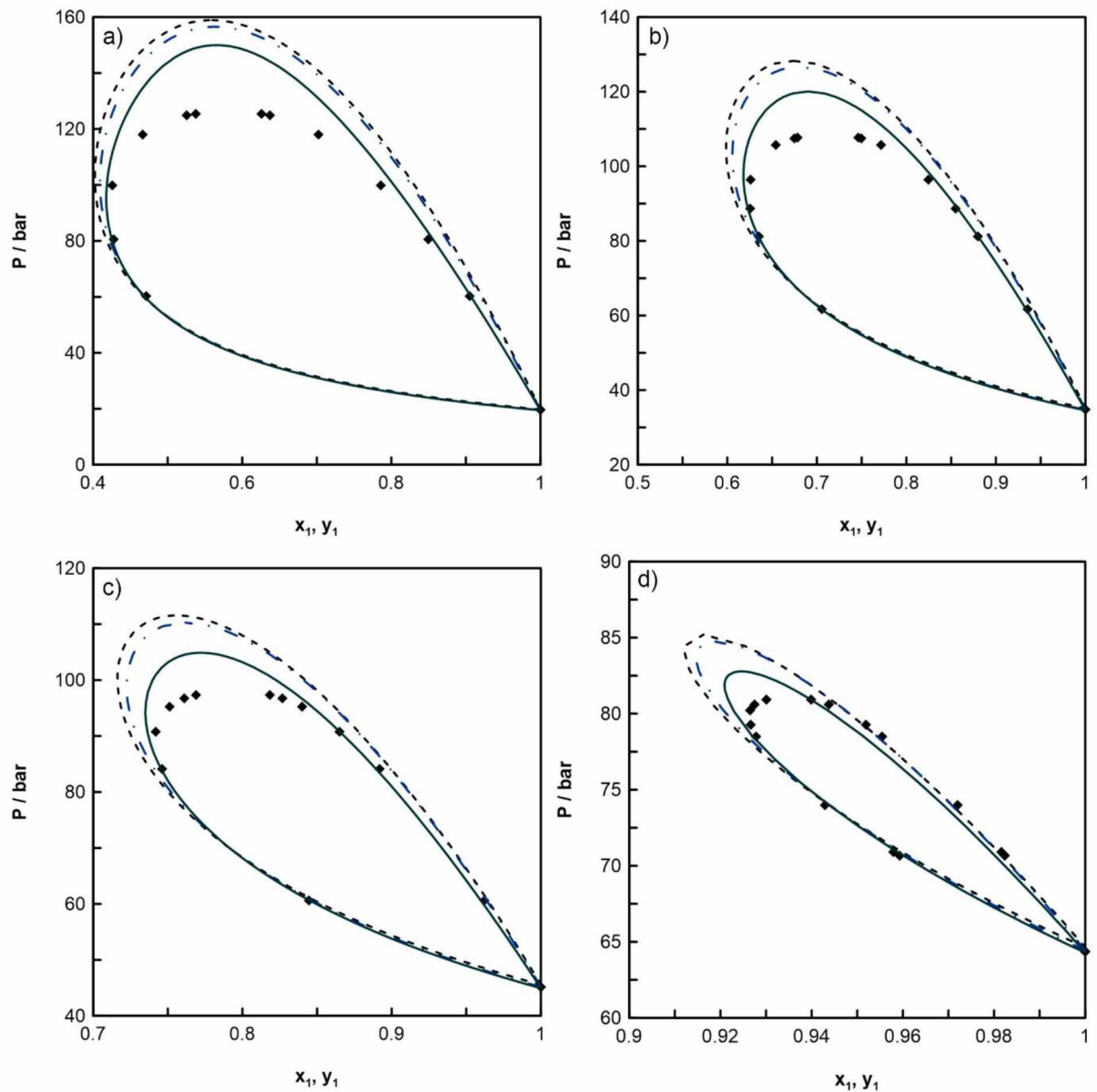


Figura 4.7 – Diagrama de pressão [bar] por composição do sistema CO_2 (1) + CO (2). (a) $T = 253,153$ K. (b) $T = 273,159$ K. (c) $T = 283,295$ K. (d) $T = 298,163$ K. Linha tracejada preta: dados de SRK. Linha ponto-traço azul: dados de PR. Linha contínua verde: dados de PC-SAFT. (●), dados de Westman *et al* (2018).

Tabela 4.4 – Desvio Médio Relativo (%) para as composições molares das fases líquidas (x_1) e vapor (y_1) para as diferentes temperaturas da mistura CO_2 (1) e CO (2) para SRK, PR e PC-SAFT.

T [K]	SRK		PR		PC-SAFT	
	x_1	y_1	x_1	y_1	x_1	y_1
253,153	11,47	10,6	9,81	9,39	6,5	7,09
273,159	4,31	5,51	4,11	4,71	2,17	3,13
283,295	2,14	3,45	2,05	2,9	0,84	1,75
298,163	0,14	0,54	0,15	0,96	0,26	0,3

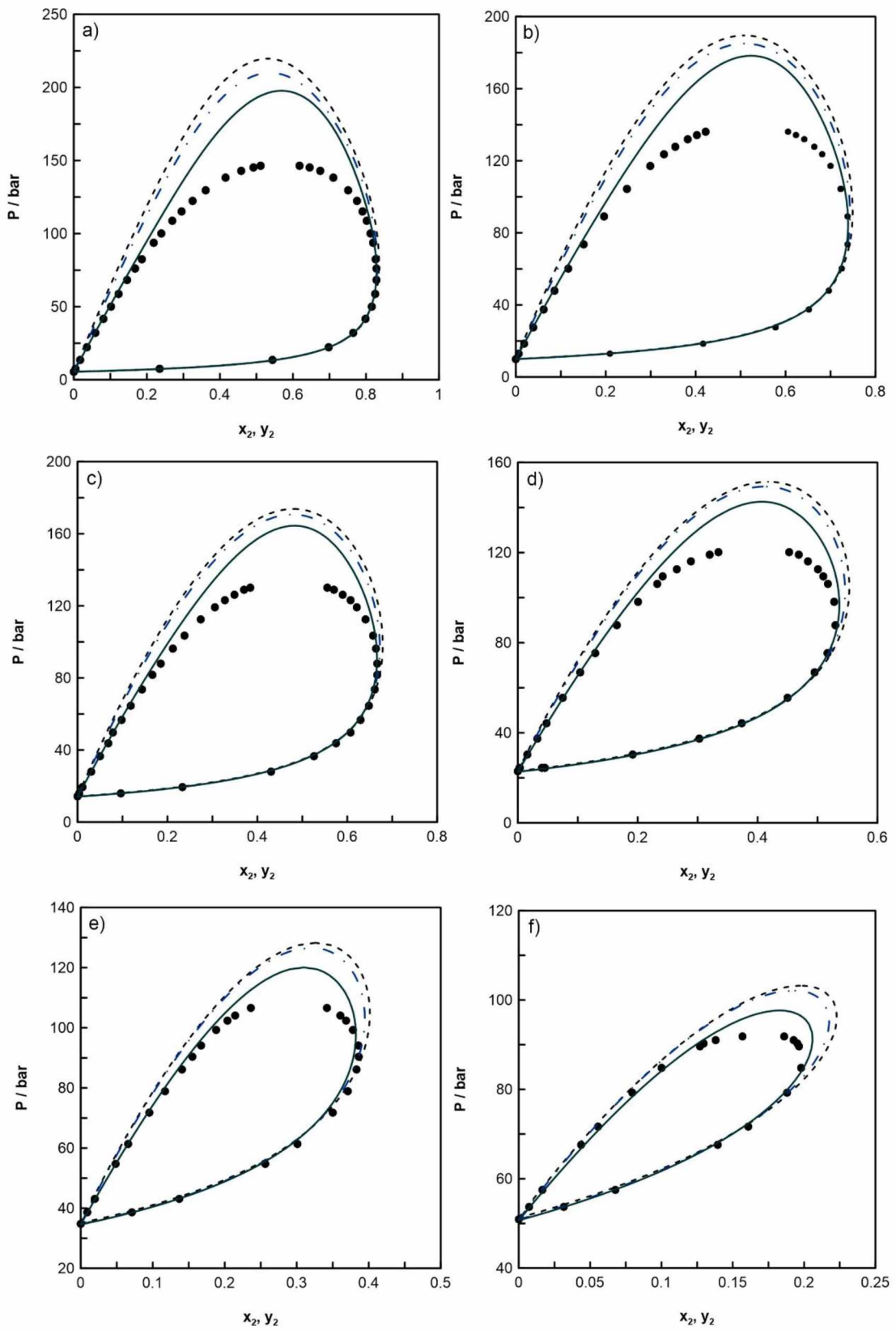


Figura 4.8 – Diagrama de pressão [bar] por composição do sistema CO_2 (1) + CO (2). (a) $T = 218,15$ K. (b) $T = 233,15$ K. (c) $T = 243,15$ K. (d) $T = 258,15$ K. (e) $T = 273,15$ K. (f) $T = 288,15$ K. Linha tracejada preta: dados de SRK. Linha ponto-traço azul: dados de PR. Linha contínua verde: dados de PC-SAFT. (●), dados de Souza *et al* (2018).

Tabela 4.5 – Desvio Médio Relativo (%) para as composições molares das fases líquidas (x_2) e vapor (y_2) para as diferentes temperaturas da mistura CO_2 (1) e CO (2) para SRK, PR e PC-SAFT.

T [K]	SRK		PR		PC-SAFT	
	x_2	y_2	x_2	y_2	x_2	y_2
218,15	32,14	5,65	27,31	5,12	13,43	4,38
233,15	28,35	5,43	24,48	4,59	11,42	3,55
243,15	24,59	4,79	20,91	4,1	9,36	3,1
258,15	19,54	5,87	17,18	5,14	7,68	3,55
273,15	15,26	5,72	12,93	4,13	4,9	3,13
288,15	10,23	8,4	8,38	5,75	5,97	3,33

As equações de estado analisadas encontram dificuldades para representar a mistura, não possuindo uma boa precisão. Assim como o CO puro é melhor descrito por PC-SAFT, o mesmo acontece para a mistura com o dióxido de carbono, como pode ser observado nas Tabelas 4.4 e 4.5. Nota-se também que as equações se divergem mais dos dados experimentais da literatura, quando se utiliza as composições do CO do que quando são utilizadas as do CO_2 . Em ambos trabalhos usados como referência, a equação de PR foi acrescida de um parâmetro de interação binário dessa mistura, o que proporcionou uma melhor predição dos dados experimentais, o que pode explicar o porquê dessa dificuldade encontrada no presente trabalho, tendo em vista que não foi utilizado nenhum parâmetro.

4.5. Mistura CO_2/N_2

O sistema composto pela mistura de dióxido de carbono e nitrogênio também apresenta um diagrama do tipo III, segundo a classificação de Van Konynenburg e Scott (1980), conforme verificado na Figura 4.9.

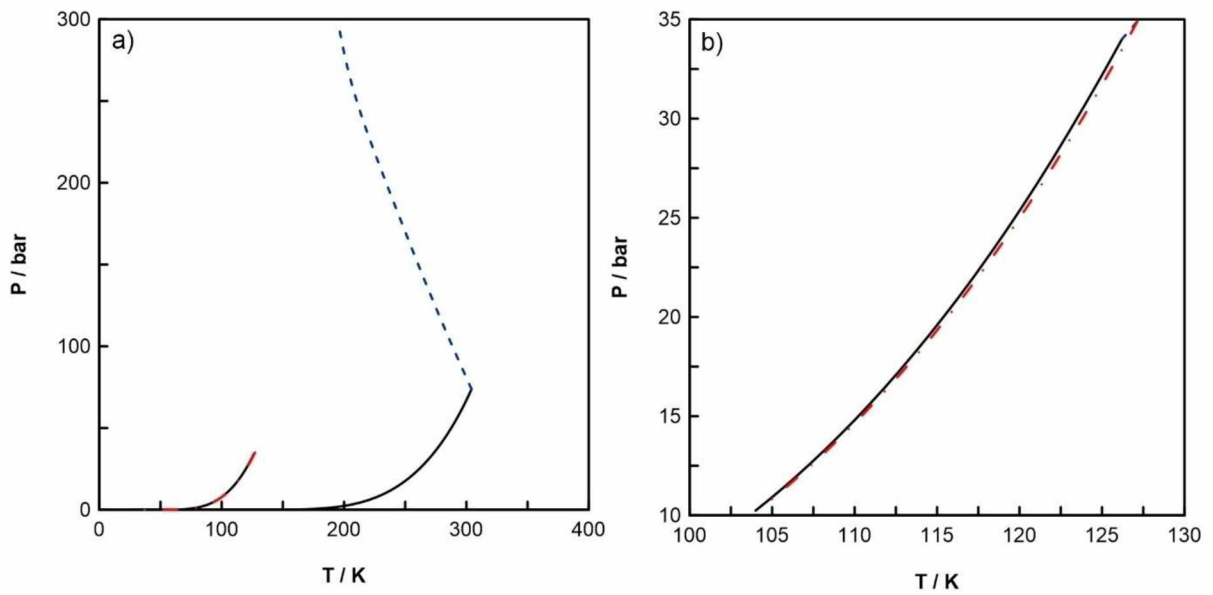


Figura 4.9 – Diagrama global de fases para o sistema CO₂ + N₂, com SRK. (a) até 300 bar. (b) de 10 a 35 bar. Linha contínua preta: pressão de vapor das espécies puras. Linha tracejada azul: linha crítica ELV. Linha ponto-traço vermelha: linha crítica ELLV.

A Figura 4.10 apresenta as isotermas deste sistema. Observa-se que a equação PC-SAFT é a mais precisa. Perez *et al.* (2017) apontam que esse fato ocorre porque as equações cúbicas subestimam a pressão do ponto de bolha e que utilizando um parâmetro de interação binário o equilíbrio de fases é melhor predito por esses modelos. No entanto, o que se nota nas simulações realizadas no presente trabalho é que as equações cúbicas sobestimaram o ponto de bolha dessa mistura. O desvio médio relativo percentual é mostrado na Tabela 4.6, na qual é possível notar que as equações possuem uma razoável precisão para descrever esse sistema em temperaturas próximas a temperatura crítica do CO₂, apresentando baixos valores de DMR. Para melhorar a precisão das equações em temperaturas mais distantes da temperatura crítica, pode-se utilizar um parâmetro de interação binário, como evidencia Fandiño *et al.* (2015) em seu estudo. Para calcular a DMR da temperatura de 270 K, utilizou-se os dados experimentais de Yucelen *et al.* (1999) devido ao trabalho de Westman *et al.* (2016) apresentar pouco pontos experimentais para essa temperatura.

Tabela 4.6 – Desvio Médio Relativo (%) para as composições molares das fases líquidas (x_1) e vapor (y_1) para as diferentes temperaturas da mistura CO₂ (1) e N₂ (2) para SRK, PR e PC-SAFT.

T [K]	SRK		PR		PC-SAFT	
	x_1	y_1	x_1	y_1	x_1	y_1
223,14*	4,20	7,74	3,02	5,35	2,69	5,00
270,00**	1,80	2,50	0,78	1,19	0,53	0,89
298,17*	0,27	0,96	0,27	0,61	0,66	0,35
303,16*	0,16	0,12	0,16	0,11	0,23	0,07

*Dados experimentais referente a Westman *et al.* (2016)

**Dados experimentais referente a Yucelen *et al.* (1999)

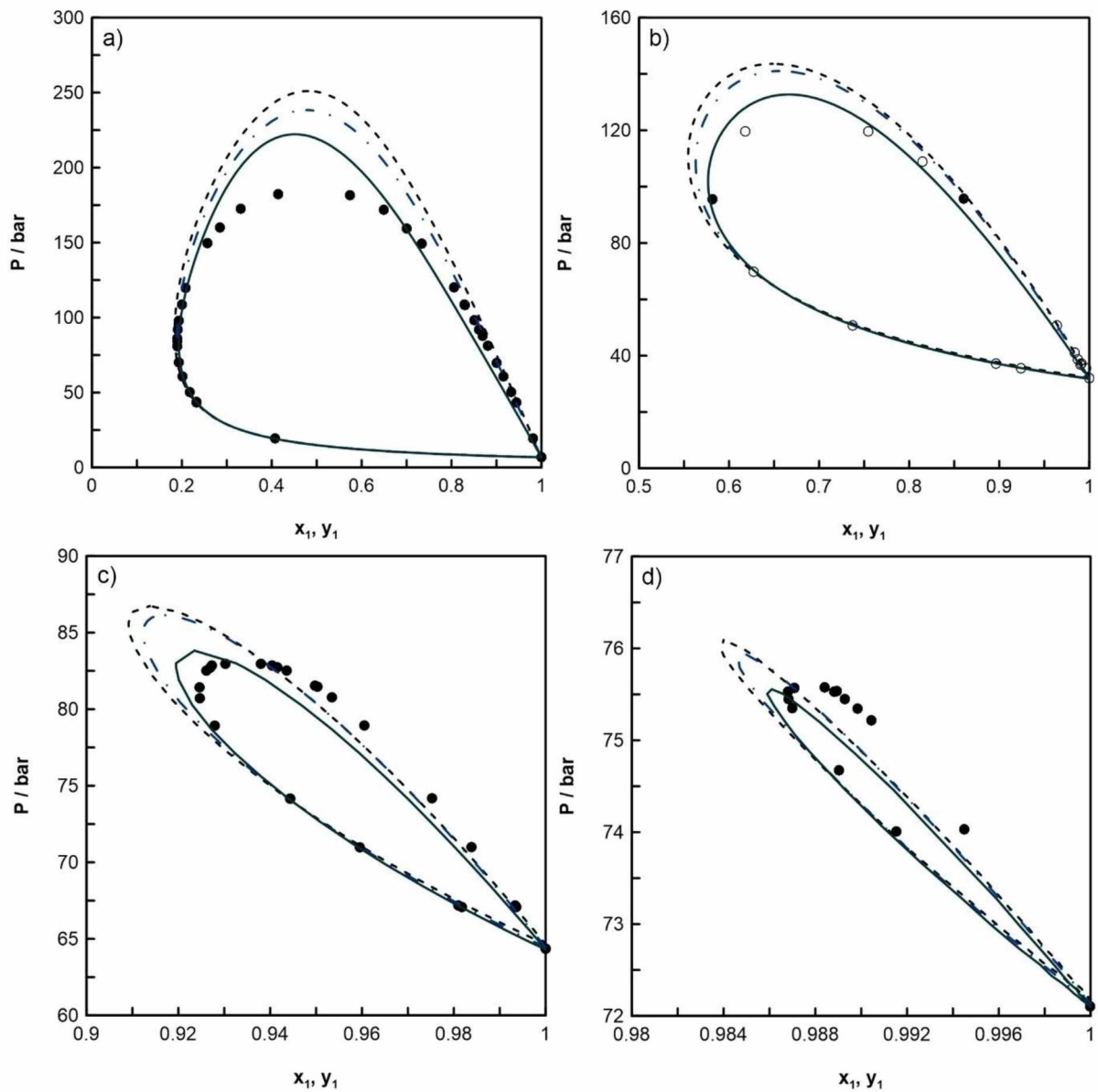


Figura 4.10 – Diagrama de pressão [bar] por composição do sistema CO₂ (1) + N₂ (2). (a) T = 223,14 K. (b) T = 270,0 K. (c) T = 298,17 K. (d) T = 303,16 K. Linha tracejada preta: dados de SRK. Linha ponto-traço azul: dados de PR. Linha contínua verde: dados de PC-SAFT. (●), dados de Westman *et al.* (2016). (○), dados de Yucelen *et al.* (1999).

4.6. Mistura CO₂/H₂

O *software* GPEC não possui os parâmetros necessários da equação PC-SAFT para o hidrogênio, motivo pelo qual não foi possível realizar a simulação dessa mistura, utilizando-se esta equação. O *software*, também encontrou problemas de convergência utilizando as equações SRK e PR. Apenas resultados parciais foram obtidos. De acordo, com os resultados obtidos há indicação de que esta mistura apresenta comportamento do tipo III, representado na Figura 4.11.

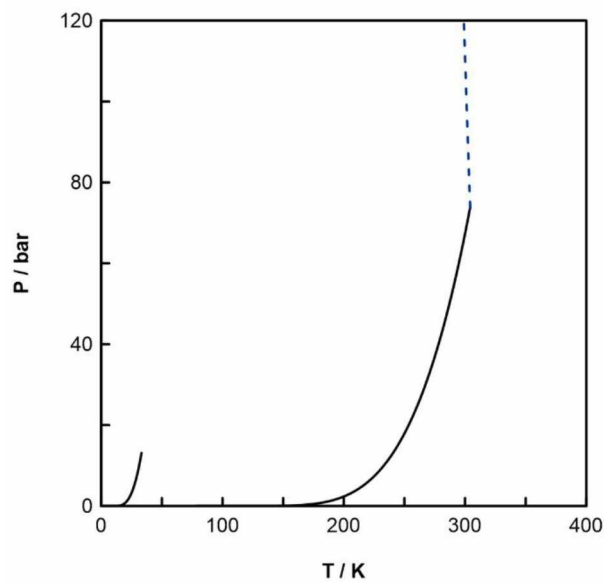


Figura 4.11 – Diagrama global de fases para o sistema CO₂ + H₂, usando SRK. Linha contínua preta: pressão de vapor das espécies puras. Linha tracejada azul: linha crítica ELV.

O *software* também apresentou problemas de convergência na determinação dos diagramas de fase a temperatura constante, ao apresentar os dados referentes as isotermas da mistura para nenhuma das equações avaliadas.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, avaliou-se as equações de estado, SRK, PR e PC-SAFT para previsão do ELV das misturas $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$, CO_2/CH_4 , CO_2/CO , CO_2/N_2 e CO_2/H_2 , que são relevantes à CCS. Analisando inicialmente os componentes puros destes sistemas, a PC-SAFT é de maneira geral, a melhor equação para representar as propriedades de saturação. Entre as duas equações cúbicas, tem-se que SRK é a melhor para prever o comportamento das moléculas menores, enquanto que para o CO_2 e o H_2S são melhores representados por PR.

Verificou-se que a mistura composta por $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ se comporta como um sistema do tipo II e CO_2/CH_4 como tipo II enquanto que as demais são do tipo III, de acordo com a classificação de Van Konynenburg e Scott (1980). As equações cúbicas obtiveram menores desvios médios relativos comparadas a PC-SAFT, nas misturas de CO_2 com H_2S e CH_4 . Para as misturas contendo CO e N_2 , PC-SAFT foi a que obteve melhores resultados.

No entanto, essas equações não apresentam uma boa precisão para descrever o ELV desses sistemas. Para melhorar a precisão das mesmas, deve se acrescentar um parâmetro de interação binário, fazendo com que essas equações possam ser utilizadas para representar o ELV desses sistemas.

Por fim, tem-se que o *software* utilizado, GPEC, é muito útil para se obter o ELV de misturas binárias por ser de fácil utilização e apresentar a completa descrição das misturas através dos diagramas de fases global, isotermas, isopletras, entre outros. Além disso, ele possui em seu banco de dados, as três equações estudadas, sendo que pode se acrescentar o parâmetro de interação binário para sua melhor eficiência. É importante lembrar de se atentar ao banco de dados das misturas que podem não ter todos os parâmetros necessários para a sua utilização, como foi o caso do sistema CO_2/H_2 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROS, K. S. Modelagem do ponto crítico de misturas multicomponentes presentes na produção de biodiesel. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química: UFU. Uberlândia, 2016, 16p.

BENDER, N. PC-SAFT com associação: Implementação e análise do seu desempenho no estudo do equilíbrio de fases em sistemas complexos. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química: UFRGS. Porto Alegre, 2011, 10p.

BENDER, N.; STAUDT, P. B.; SOARES, R. P.; CARDOZO, N. S. M. Performance of predictive models in phase equilibria of complex associating systems: PC-SAFT and CEoS/GE. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30, 75-82, 2013.

BIERLEIN, J. A.; KAY, W. B. Phase-Equilibrium Properties of System Carbon Dioxide-Hydrogen Sulfide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 618-624, 1953.

CCS ASSOCIATION. Disponível em: <<http://www.ccsassociation.org/>>. Acesso em: 16 de julho de 2018.

CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K. E.; JACKSON, G.; RADOSZ, M. New reference equation of state for associating liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1709-1721, 1990.

CHAPOY, A.; COQUELET, C.; LIU, H. VALTZ, A.; TOHIDI, B. Vapour-liquid equilibrium data for the hydrogen sulfide (H₂S) + carbon dioxide (CO₂) system at temperatures from 258 to 313 K. *Fluid Phase Equilibria*, 356, 223-228, 2013.

DEMETRIADES, T. A.; GRAHAM, R. S. A new equation of state for CCS pipeline transport: Calibration of mixing rules for binary mixtures of CO₂ with N₂, O₂ and H₂. *J. Chem. Thermodynamics*, 93, 294-304, 2016.

DIAS, F. S. Captura e Armazenamento Geológico de Carbono (CCGS) como projeto de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) aplicado à Bacia de Campos.

Projeto de Graduação para a obtenção do grau em Engenheiro Ambiental: UFRJ. Rio de Janeiro, 2013. 4p.

FANDIÑO, O.; TRUSLER, J. P. M.; MAZA, D. V. Phase behavior of (CO₂ + H₂) and (CO₂ + N₂) at temperatures between (218.15 at 303.15)K at pressures up to 15 MPa. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 36, 78-92, 2015.

GASPAR, H. A. C. Captura e armazenagem de CO₂. Dissertação para obtenção do Grau em Mestre em Energia e Bioenergia: Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 2014. 31p.

GEORGE, M. W. Measurement of the vapour-liquid equilibrium of binary and ternary mixtures of CO₂, N₂ and H₂, systems which are of relevance to CCS technology. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 41, 68-81, 2015.

GHANBARI, M.; AHMADI, M.; LASHANIZADEGAN, A. A comparison between Peng-Robinson and Soave-Redlick-Kwong cubic equations of state from modification perspective. *Cryogenics*, 84, 13-19, 2017.

GROSS, J.; SADOWSKI, G. Perturbed-chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1244-1260, 2001.

LI, H.; JAKOBSEN, J. P.; WILHELMSSEN, O.; YAN, J. PVT_{xy} properties of CO₂ capture, transport and storage: review of available experimental data and theoretical models. *Applied Energy*, 88, 3567-3579, 2011.

LOPEZ-ECHEVERRY, J. S.; REIF-ACHERMAN, S.; ARAUJO-LOPEZ, E. Peng-Robinson equation of state: 40 years through cubics. *Fluid Phase Equilibria*. 447, 39-71, 2017.

NASIR, Q.; SABIL, K. M.; LAU, K. K. Measurement of isothermal (vapor + liquid) equilibria, (VLE) for binary (CH₄ + CO₂) from T = (240.35 to 293.15) K and CO₂richsynthetic natural gas systems from T = (248.15 to 279.15) K. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 27, 158-167, 2015.

NASA. *Global Climate Changes: Vital Signs of the Planet*. Disponível em: <<https://climate.nasa.gov/>>. Acesso em: 16 de julho de 2018.

NIST. *Livro de química da web*. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: dezembro de 2018.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 15, 59-64, 1976.

PEREZ, A. G.; COQUELET, C.; PARICAUD, P.; CHAPOY, A. Comparative study of vapour-liquid equilibrium and density modelling of mixtures related to carbon capture and storage with the SRK, PR, PC-SAFT and SAFT-VR Mie equations of state for industrial uses. *Fluid Phase Equilibria*. 440, 19-35, 2017.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*. 3. Ed., Prentice Hall, New Jersey, 1999, 677p.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the thermodynamics of solutions. In: An Equation of State. Fugacities of gaseous solutions. *Chem. Rev.*, 44, 233-244, 1949.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. 7. ed. LTC editora, Rio de Janeiro, 2007.

SOAVE, G. Equilibrium constants from modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197-1203, 1972.

SOBOCINSKI, D. P.; KURATA, F. Heterogeneous phase equilibrium of the hydrogen sulphide-carbon dioxide systems. *AI. Ch. E. Journal*, 5, 545-551, 1959.

SOUZA, L. F. S.; AL GHAFRI, S. Z. S.; TRUSLER, J. P. M. Measurement and modelling of the vapor-liquid equilibrium of (CO₂ + CO) at temperatures between

(218.15 and 302.93) K at pressures up to 15 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, 126, 63-73, 2018.

TENORIO, M. J.; PARROTT, A. J.; CALLADINE, J. A.; VICENTE, Y. S.; CRESSWELL, A. J.; GRAHAM, R. S.; DRAGE, T. C.; POLIAKOFF, M.; KE, J.; VAN KONYNENBURG, P. H.; SCOTT, R. L. Critical lines and Phase Equilibria in Binary van der Waals Mixtures. *Philos. Trans.* 298, 245-540, 1980.

WESTMAN, S. F.; AUSTEGARD, A.; STANG, H.G. J.; LOVSETH, S. W. Vapor-liquid equilibrium data for the carbon dioxide and carbon monoxide (CO₂ + CO) system at the temperatures 253, 273, 283 and 298 K and pressures up to 13 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, 473, 37-49, 2018.

WESTMAN, S. F.; STANG, H. G. J.; LOVSETH, S. W.; SNUSTAD, I.; STORSET, S. O.; ESTERVAG, I. S. Vapor-liquid equilibrium data for the carbon dioxide + nitrogen (CO₂ + N₂) system at the temperatures 223, 270, 298 and 303 K and pressures up to 18 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, 409, 207-241, 2016.

YUCELEN, B.; KIDNAY, A. J. Vapor-liquid equilibria in nitrogen + carbon dioxide + propane system from 240 to 303 K at pressures to 15 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, 44, 926-931, 1999.