

Definição matemática do Equilíbrio Líquido/Vapor do Sistema CO₂-H₂O através da formação de H₂CO₃

Gabriel Malgaresi¹; Lilian Lefol Nani Guarieiro²; Fernando Luiz Pellegrini Pessoa³

¹ Pós-doutorando – PRH27.1- ANP; gabriel.malgaresi@fbter.org.br

² Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; lilian.guarieiro@fieb.org.br

³ Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; fernando.pessoa@fieb.org.br

RESUMO

O aumento da emissão de dióxido de carbono (CO₂) nas últimas décadas tem se tornado um problema socioambiental em todo o mundo e, portanto, várias políticas de mitigação de emissão CO₂ tem sido consideradas. A estocagem de CO₂, em aquíferos ou em reservatórios de petróleo depletados, é considerada uma forte alternativa para diminuir a quantidade de CO₂ na atmosfera. Para realizar esta estocagem de forma eficiente é necessário entender e estimar as propriedades do CO₂ ao interagir com os fluidos oriundos dos reservatórios. Desta forma, este trabalho estimou o equilíbrio líquido/vapor (ELV) do sistema CO₂-H₂O em cenários de alta pressão e temperatura, considerando contribuições físicas através de equações de estado termodinâmico e contribuições químicas devido a formação de ácido carbônico (H₂CO₃).

PALAVRAS-CHAVE: Equilíbrio Termodinâmico; Equilíbrio Químico Reacional; CCSU.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a emissão de CO₂ na atmosfera tem crescido significativamente e tornou-se um dos principais fatores para o aumento da temperatura global do planeta.¹ Atualmente, tem-se buscado meios alternativos para mitigar a emissão de CO₂ na atmosfera. A CCSU (do inglês: *Carbon Capture Storage and Utilization*), na forma de estocagem de CO₂, tem se mostrado uma alternativa plausível tanto do ponto de vista econômico, quanto ambiental. Grande parte das companhias petrolíferas injetam CO₂ para aumentar o fator de recuperação de óleo e estocar CO₂ que normalmente é produzido pelo próprio reservatório de petróleo.²⁻⁴ Apesar das indústrias petrolíferas utilizarem esta técnica por aproximadamente 20 anos, ainda há diversos problemas em relação a injeção de CO₂ no que tange escoamento, precipitação de carbonato de cálcio, dano a formação e estimativa de propriedades quando o CO₂ interage com fluidos do reservatório (hidrocarbonetos e água).⁵

Para estimar de forma eficiente as propriedades de um sistema, a estimativa do equilíbrio líquido/vapor (ELV) é de suma importância e tem sido estudado por diversos autores para melhor caracterização de um sistema. Neste contexto, vêm sendo desenvolvidas equações de estado com termos associativos para englobar a formação de dimerização, pontes de hidrogênio, solvatação e contribuição química das espécies iônicas.⁶⁻⁸ No entanto, esses modelos com termos associativos, normalmente são considerados complicados e apresentam baixo grau de liberdade, uma vez que necessitam de grande quantidade de parâmetros a serem ajustados.

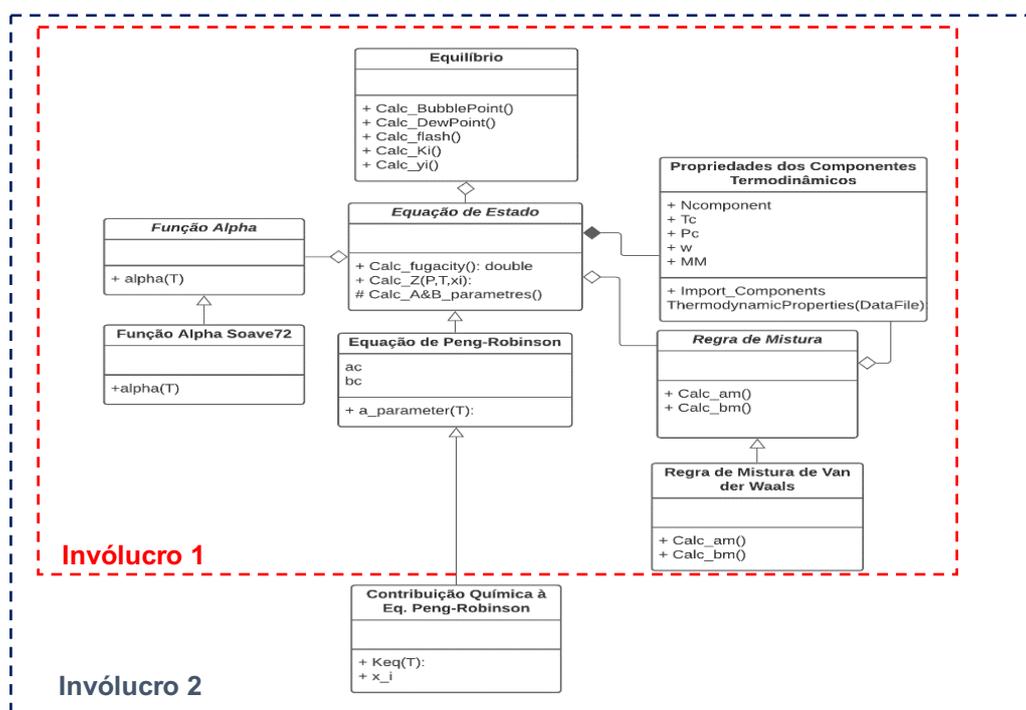
A teoria química desenvolvida por Priori & Defay (1958)⁹ também refere-se as interações químicas entre os componentes em cada fase, no entanto, a abordagem adotada pelos autores é mais simples quando comparada às equações de estado com termos associativos, porém possui forte fundamentação teórica baseado em reações químicas. Para desenvolver a teoria química, Priori & Defay (1958)⁹ consideraram o sistema em duas abordagens diferentes: sistema com espécies aparentes (espécies coexistem sem que haja interação, associação ou reação entre elas) e o sistema composto por espécies verdadeiras (tanto as espécies que foram adicionadas ao sistema, quanto as espécies que foram formadas ou associadas durante a interação das espécies adicionadas ao sistema são contabilizadas). No geral, esta teoria tem como objetivo calcular a porcentagem das espécies adicionadas ao sistema que sofreram reação (ξ), através da estimativa da constante de equilíbrio reacional, para calcular a contribuição química destas reações para o sistema. Vale ressaltar que esta teoria já foi aplicada e equacionada por Abbott & Van Ness (1992)¹⁰, porém, ainda não foi utilizada para o sistema CO₂-H₂O.

Desta forma, com o objetivo de entender melhor a interação CO₂-H₂O com respeito ao ELV, este trabalho considerou a reação dos componentes em solução (fase líquida) e, conseqüentemente, a formação de ácido carbônico (H₂CO₃). Esta abordagem inclui uma correção da contribuição química (reação das espécies) à contribuição física (interação apenas entre as espécies do sistema).

2. METODOLOGIA

Para estimar as propriedades do sistema binário CO₂-H₂O, um modelo matemático foi desenvolvido em Python para os cálculos de ELV. O desenvolvimento deste modelo foi realizado de acordo com o fluxograma da Figura 1. Este fluxograma apresenta duas metodologias diferentes para a estimativa do ELV. O primeiro invólucro do fluxograma apresenta uma abordagem simples e considerada consolidada na literatura, utilizando a equação de estado de Peng-Robinson e regra de mistura clássica de Van der Waals. O segundo invólucro, além de englobar a mesma abordagem inicial, faz uma correção da estimativa de ELV considerando a contribuição química da formação de ácido carbônico durante a interação CO₂-H₂O, o que tonar o modelo mais robusto.

Figura 1: Fluxograma base para criação do modelo e estimativa de ELV do sistema CO₂-H₂O. O Invólucro 1 representa um sistema de cálculo simples (contribuições físicas), enquanto que o invólucro 2 adiciona a contribuição química reacional para a estimativa do ELV.



Os dois modelos (Figura 1) apresentam apenas um parâmetro de ajuste (a constante de interação binária $k_{ij}(T)$, que é função da temperatura do sistema). Porém, o modelo descrito no invólucro 2 calcula a constante de equilíbrio reacional através de propriedades termodinâmicas e estima a porcentagem do componente limitante, neste caso o CO₂, que participa da reação. Através destes dois parâmetros pode-se acoplar a contribuição química à contribuição física (equação de estado) para melhor estimativa do ELV. No trabalho em questão, é considerado a seguinte reação química:



A constante de interação binária $k_{ij}(T)$ é estimada através da seguinte correlação:

$$k_{ij}(T) = k_{ij}^o + k_{ij}^\alpha T \quad (E1)$$

Para estimativa da constante de equilíbrio reacional é utilizada a correlação termodinâmica abaixo:

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta G^o}{RT} = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (E2)$$

A abordagem de coeficiente de fugacidade para a fase líquida será considerada inicialmente, e o caso mais simples para a fase vapor, que é um sistema com mistura ideal. Após o cálculo do coeficiente de fugacidade devido a contribuição química, o coeficiente de fugacidade total é corrigido de acordo com a Eq. E3 abaixo:

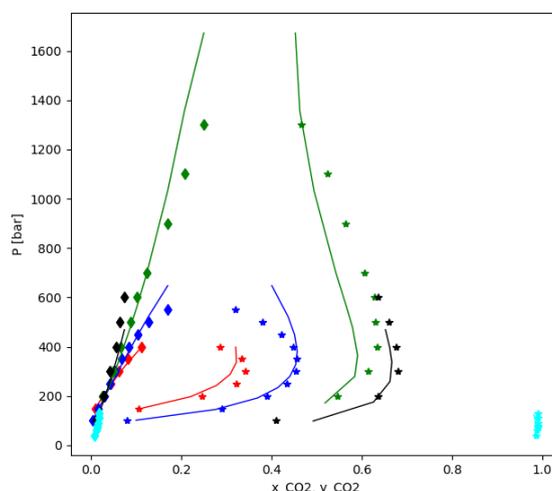
$$\phi = \phi^{CF} \phi^{CQ} \quad (E3)$$

Onde ϕ^{CF} refere-se ao coeficiente de fugacidade da contribuição física, calculado através da Equação de Estado de Peng-Robinson, com regra de mistura de Van der Waals, e ϕ^{CQ} refere-se ao coeficiente de fugacidade da contribuição química, calculado pela teoria química.⁹

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Até o presente momento, o modelo do invólucro 1 da Figura 1 foi implementado, devidamente testado e aplicado para estimar o ELV dos dados experimentais de diversos artigos científicos¹¹ conforme apresentado na Figura 2. Os resultados se mostraram satisfatórios quando comparado com o trabalho desenvolvido por Monteiro *et al.* (2020)¹¹, que utilizou uma equação de estado com termo associativo do tipo CPA (muito mais complexo).

Figura 2: Curvas isotermas do sistema CO₂-H₂O: (●) pontos de bolha experimentais e (★) pontos de orvalho experimentais. As curvas contínuas representam modelo 1. As diferentes temperaturas estão representadas em diferentes cores: T=598.15K (vermelho), T=573.15K (azul), T=543.15K (verde), T=523.15K (preto) e T=353.15K (ciano).



Os parâmetros ajustados para o modelo do invólucro 1 foram $k_{ij}^o = 2,929 \times 10^{-1}$ e $k_{ij}^\alpha = 6,511 \times 10^{-4}$, o que fornece a constante de interação binária $k_{ij}(T) = 2,929 \times 10^{-1} + 6,511 \times 10^{-4}T$.

O modelo do invólucro 2 ainda está sendo implementado e será testado e aplicado em breve.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O modelo descrito no invólucro 1 mostrou-se promissor e conseguiu estimar de forma satisfatória dados de ELV com baixas temperaturas e altas pressões ajustando apenas um único parâmetro que é função da temperatura. Espera-se que o modelo descrito no invólucro 2 consiga ter resultados ainda melhores tanto para baixas quanto para altas pressões e temperaturas.

Agradecimentos

Ao Programa de formação de recursos humanos PRH 27.1 ANP/FINEP pela bolsa de pesquisa.

5. REFERÊNCIAS

- Ritchie, H. & Roser, M. CO₂ and greenhouse gas emissions. *Our world data* (2017).
- Sminchak, J. R., Mawalkar, S. & Gupta, N. Large CO₂ Storage Volumes Result in Net Negative Emissions for Greenhouse Gas Life Cycle Analysis Based on Records from 22 Years of CO₂-Enhanced Oil Recovery Operations. *Energy & Fuels* **34** (2020).
- Middleton, R. S. *et al.* Shale gas and non-aqueous fracturing fluids: Opportunities and challenges for supercritical CO₂. *Appl. Energy* **147**, 500–509 (2015).
- Carvalho, A. S., Nunes Costa, G. M. & Vieira de Melo, S. A. B. Simulation of Enhanced Oil Recovery in Pre-Salt Reservoirs: The Effect of High CO₂ Content on Low Salinity Water Alternating Gas Injection. *SPE Reservoir Characterisation and Simulation Conference and Exhibition* 11 (2019) doi:10.2118/196684-MS.
- Li, Y., Ranjith, P. G., Perera, M. S. A. & Yu, Q. Residual water formation during the CO₂ storage process in deep saline aquifers and factors influencing it: A review. *J. CO₂ Util.* **20**, 253–262 (2017).
- Anderko, A. Calculation of vapor–liquid equilibria at elevated pressures by means of an equation of state incorporating association. *Chem. Eng. Sci.* **44**, 713–725 (1989).
- Hofman, T. & Casanova, C. Application of the extended real associated solution model to predict thermodynamic properties of n-alcohol+ linear monoether mixtures. *Fluid Phase Equilib.* **133**, 193–211 (1997).
- Kontogeorgis, G. M., Voutsas, E. C., Yakoumis, I. V & Tassios, D. P. An equation of state for associating fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 4310–4318 (1996).
- Prigogine, I. & Defay, R. *Chemical thermodynamics*. (1958).
- Abbott, M. M. & Van Ness, H. C. Thermodynamics of solutions containing reactive species: a guide to fundamentals and applications. *Fluid Phase Equilib.* **77**, 53–119 (1992).
- Monteiro, M. F., Moura-Neto, M. H., Pereira, C. G. & Chiavone-Filho, O. Description of phase equilibrium and volumetric properties for CO₂+water and CO₂+ethanol using the CPA equation of state. *J. Supercrit. Fluids* **161**, 104841 (2020).