



AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DE MODELOS TERMODINÂMICOS PARA
SISTEMAS A ALTAS PRESSÕES CONTENDO CO₂

Pedro Cabral Nin Ferreira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares
Argimiro Resende Secchi

Rio de Janeiro
Dezembro de 2016

AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DE MODELOS TERMODINÂMICOS PARA
SISTEMAS A ALTAS PRESSÕES CONTENDO CO₂

Pedro Cabral Nin Ferreira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc

Prof. Jorge Eduardo da Silva Ourique, D.Sc

Prof. Charles Rubber de Almeida Abreu, D.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

DEZEMBRO DE 2016

Nin Ferreira, Pedro Cabral

Avaliação de Desempenho de Modelos Termodinâmicos para Sistemas a Altas Pressões Contendo CO₂/Pedro Cabral Nin Ferreira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XXX, 135 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares

Argimiro Resende Secchi

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 112 – 129.

1. CO₂. 2. Alta Pressão. 3. Compressão. 4. Modelos Termodinâmicos. I. Tavares, Frederico Wanderley *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço aos meus orientadores, professores Fred e Argimiro, pela oportunidade que me deram e pela orientação prestada.

Este trabalho também não seria possível sem todos os professores com os quais tive o privilégio de aprender. Seja do PEQ ou da EQ, do ensino médio ou do fundamental, estarei eternamente em dívida com todos vocês!

Quero agradecer também aos membros da banca, professores Charles Rubber e Jorge Ourique, que aceitaram desempenhar um importante papel neste trabalho: avaliá-lo! Especialmente, agradeço ao professor Jorge Ourique por sempre estar disposto a tirar minhas dúvidas, mesmo não sendo formalmente meu orientador de Mestrado. Nunca esquecerei a contribuição que você tem, professor, no meu caminho até aqui.

Faço, também, um agradecimento aos meus amigos, os quais foram responsáveis por me escutarem nas horas difíceis e me animarem quando achava que tudo daria errado. Agradeço especialmente ao Gustavo, à Lívia e ao Yuri, com os quais tive conversas diárias durante as viagens Niterói/Fundão, e foram os principais ouvidos às minhas reclamações nestes dois anos e dez meses de Mestrado. E também ao Rodrigo, pela companhia constante na hora do almoço e nos jogos do Glorioso Botafogo.

Também deixo meu muito obrigado aos amigos Daniel, Filipe, Fred, Letícia, Luiz Felipe, Ricardo Terra e Ricardo Wanderley, amigos da graduação e que o serão por toda a vida. Mesmo que não nos vejamos mais com a mesma frequência, sempre estiveram ao meu lado quando precisei. Muito obrigado!

Não poderia esquecer-me do pessoal dos laboratórios LASAP e LADES, os quais sempre se dispuseram a ajudar quando foi necessário. Sou muito grato a todos vocês! Particularmente, agradeço ao Rafael, ao Ataíde, ao Léo, ao Caio e ao Thiago pelas conversas esclarecedoras e ideias salvadoras. Ao Thiago também agradeço pelos incontáveis “memes” do Dollynho, da Pomba e do Catiore Reflexivo.

Por último, e mais importante, agradeço à minha família de sangue e da vida por sempre me incentivarem a continuar, mesmo nos momentos nos quais quis desistir. Meu pai André, minha mãe Lindaura, meus irmãos Rafael e Kato e os amigos Heider, Marcos, Douglas, Saulo, Luiza e Martha. Vocês foram fundamentais para que este trabalho fosse concluído, e, portanto, destino a vocês o meu maior obrigado!

*“Você pode encontrar as coisa que perdeu, mas
nunca as que abandonou.”*

(Gandalf – O Senhor dos Anéis)

*“Oh, I get by with a little help from my friends,
Hm, I get high with a little help from my friends,
Hm, Gonna try with a little help from my friends”*
(The Beatles – With a Little Help from my Friends)

*A ela, que me tirou do equilíbrio
Para o qual não desejo mais retornar!*

*Cuja mera existência é a força motriz
Que alterou meu estado.*

*Que me colocou num processo irreversível,
E fez minha entropia aumentar!*

*A ela
Eu dedico este Mestrado!*

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

AValiação de desempenho de modelos termodinâmicos para sistemas a altas pressões contendo CO₂

Pedro Cabral Nin Ferreira

Dezembro/2016

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares

Argimiro Resende Secchi

Programa: Engenharia Química

A descrição do comportamento termodinâmico de sistemas físicos é de grande relevância para projeto e análise de processos industriais e para estudos a nível de laboratório. Para tanto, diversos modelos termodinâmicos estão presentes na literatura, os quais podem ser classificados pela acurácia, capacidade preditiva, custo computacional e abrangência de sistemas físicos. Particularmente, a descrição do comportamento termodinâmico de misturas contendo CO₂ de forma acurada é de bastante interesse atualmente. Diversos modelos específicos para a previsão de sistemas contendo CO₂ podem ser encontrados na literatura. Neste trabalho, são avaliados três modelos termodinâmicos: SRK; GERG-2008; e qSRK. Para tanto, utilizam-se dados PVT da literatura para comparação com resultados previstos por estes modelos. Adicionalmente, foram realizadas simulações de compressores industriais com objetivo de comparar o desempenho destes modelos ao descrever o comportamento destes equipamentos. Os resultados mostraram que, de forma geral, o modelo GERG-2008 apresenta resultados satisfatórios, assim como o modelo qSRK. O modelo SRK apresenta desvios consideráveis para algumas das misturas consideradas.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

PERFORMANCE EVALUATION OF THERMODYNAMIC MODELS FOR
SYSTEMS AT HIGH PRESSURES WITH CO₂

Pedro Cabral Nin Ferreira

December/2016

Advisors: Frederico Wanderley Tavares

Argimiro Resende Secchi

Department: Chemical Engineering

The description of thermodynamic behavior of physical systems is of great relevance for design and analysis of industrial processes and for studies at laboratory level. Several thermodynamic models are present in the literature, which can be classified by accuracy, predictive capacity, computational cost and comprehensiveness of physical systems. Particularly, the description of the thermodynamic behavior of CO₂-containing mixtures accurately is of considerable interest today. Several specific models for prediction of systems containing CO₂ can be found in the literature. In this work, three thermodynamic models are evaluated: SRK; GERG-2008; and qSRK. For that, PVT data of the literature are used for comparison with results predicted by these models. Additionally, simulations of industrial compressors were carried out in order to compare the performance of these models when describing the behavior of these equipments. The results showed that, in general, the GERG-2008 model presents satisfactory results, as well as the qSRK model. The SRK model presents considerable deviations for some of the mixtures considered.

Sumário

Índice de Figuras	xii
Índice de Tabelas	xviii
Lista de Símbolos	xix
Lista de Abreviaturas	xxix
1. Introdução	1
1.1 Motivação e Importância do Trabalho	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Estrutura e Organização do Texto	2
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1 Modelos Termodinâmicos	3
2.1.1 Equações de Estado Cúbicas	5
2.1.2.1 Equação de Estado de van der Waals	5
2.1.2.2 Equação de Estado de Redlich-Kwong e Soave-Redlich-Kwong	6
2.1.2.3 Equação de Estado de Peng-Robinson	8
2.1.2.4 Outras Equações de Estado	11
2.1.2 Regras de Mistura e Combinação	12
2.1.3 Equações de Estado CPA	14
2.1.4 Energia Livre de Quadrupolo	15
2.1.5 O Modelo GERG-2008	20
2.1.6 Breve Resumo dos Modelos Termodinâmicos	22
2.2 Equilíbrio Termodinâmico	26
2.2.1 O Cálculo de <i>Flash</i> Bifásico	27
2.2.2 O Cálculo de <i>Flash</i> Multifásico	28

2.2.3	Limitações no Cálculo de <i>Flash</i>	28
2.2.4	Estabilidade Termodinâmica	29
2.3	Simulação Computacional de Sistemas Contendo CO ₂	32
2.4	Dados Experimentais	37
3.	Metodologia.....	41
3.1	Cálculos Computacionais e Comparação com Dados PVT da Literatura	41
3.1.1	Simulações Computacionais em MATLAB	44
3.1.1.1	Algoritmo para Cálculo de Estabilidade em Coordenadas (<i>p,T</i>).....	47
3.1.1.2	Cálculo da Contribuição da Energia Livre de Quadrupolo.....	49
3.1.1.3	Algoritmo para Cálculo de <i>Flash</i> em Coordenadas (<i>p,T</i>).....	49
3.1.1.4	Algoritmos para Cálculos de Pontos de Bolha e Orvalho.....	51
3.1.1.5	Validação das Rotinas Implementadas em MATLAB para Cálculo da Energia Livre de Quadrupolo.....	53
3.1.2	Configurações para Simulações em ASPEN HYSYS e ASPEN PLUS...	53
3.1.3	Simulações em Ambiente EMSO Utilizando o Modelo GERG-2008	55
3.2	Simulações de Sistemas de Compressão de Gás em <i>Softwares</i> ASPEN PLUS e EMSO	55
3.3	Metodologia para Avaliação dos Resultados Obtidos nas Simulações	56
4.	Resultados e Discussão	58
4.1	Validação das Rotinas em MATLAB	58
4.2	Simulações Computacionais a Partir de Dados PVT e Discussão dos Resultados	59
4.2.1	Resultados para os Sistemas do Grupo 1 e Discussão Preliminar.....	59
4.2.2	Resultados para os Sistemas do Grupo 2 e Discussão Preliminar.....	65
4.2.3	Resultados para os Sistemas do Grupo 3 e Discussão Preliminar.....	87
4.2.4	Resultados para os Sistemas do Grupo 4 e Discussão Preliminar.....	90
4.2.5	Comparação dos Desempenhos dos Modelos Utilizados nos Quatro Grupos de Sistemas	96

4.3	Simulações em Ambiente EMSO Utilizando o Modelo GERG-2008.....	97
4.3.1	Simulações via Modelo GERG-2008 em Dois Simuladores de Processos e Discussão Preliminar.....	97
4.3.2	Comparação de Resultados via Modelo GERG-2008 em Dois Simuladores de Processos	105
4.4	Simulações de Sistemas de Compressão e Discussão dos Resultados	105
5.	Conclusões e Sugestões.....	109
	Referências Bibliográficas	112
	Apêndice A – Cálculo de Propriedades Termodinâmicas com o Termo de Contribuição de Energia Livre de Quadrupolo.....	130
A.1	Determinação do Coeficiente de Fugacidade para Sistemas Multicomponentes com o Termo de Quadrupolo	130

Índice de Figuras

Figura 2.1: Diagrama de Carlson para escolha de modelos termodinâmicos de acordo com o sistema em estudo. Parte 1. Adaptado de <i>Don't Gamble with Physical Properties for Simulations</i> (CARLSON, 1996).	23
Figura 2.2: Diagrama de Carlson para escolha de modelos termodinâmicos de acordo com o sistema em estudo. Parte 2. Adaptado de <i>Don't Gamble with Physical Properties for Simulations</i> (CARLSON, 1996).	23
Figura 3.1: Algoritmo para o cálculo de estabilidade termodinâmica em coordenadas (p,T) conforme a metodologia desenvolvida por MICHELSEN (1982a).	48
Figura 3.2: Algoritmo para <i>flash</i> bifásico em coordenadas (p,T)	50
Figura 3.3: Algoritmo para cálculo de pontos de bolha e orvalho.	52
Figura 3.4: Configurações adotadas nas simulações em ASPEN HYSYS (SRK).	54
Figura 3.5: Simulação de compressor estacionário em ASPEN PLUS.	56
Figura 4.1: Comparação dos resultados obtidos em MATLAB para os modelos SRK e qSRK com os obtidos por BJØRNER e KONTOGEOGIS (2016) pelo modelo qCPA e com os dados experimentais reportados por BREWER <i>et al.</i> (1999) para um sistema constituído por CO ₂ em duas temperaturas.	58
Figura 4.2: Dados experimentais publicados por PAN <i>et al.</i> (1995) e resultados para o Sistema 1, constituído apenas por metano, em duas temperaturas.	60
Figura 4.3: Dados experimentais publicados por BARRUFET e RAHMAN (1997) e resultados computacionais para o Sistema 4, constituído por 54,04% de propano, 20,32% de n-pentano e 25,64% de n-octano (em base molar), em quatro temperaturas.	61
Figura 4.4: Dados experimentais publicados por SALEH e WENDLAND (2005) e resultados computacionais para o Sistema 19, constituído apenas por nitrogênio, em três temperaturas.	64
Figura 4.5: Dados experimentais publicados por PAN <i>et al.</i> (1995) e resultados computacionais para o Sistema 2, constituído por 52,32% de metano, 31,48% de CO ₂ e 16,20% de n-butano (em base molar), em três temperaturas.	65
Figura 4.6: Dados experimentais publicados por BARRUFET e RAHMAN (1997) e resultados para o Sistema 3, constituído por CO ₂ , em três temperaturas.	66

Figura 4.7: Dados experimentais publicados por BARRUFET e RAHMAN (1997) e resultados para o Sistema 5, constituído por 31,08% de CO ₂ , 41,39% de propano, 18,04% de n-pentano e 9,49% de n-octano (em base molar), em quatro temperaturas. Parte 1 (densidades da fase líquida).	67
Figura 4.8: Dados experimentais publicados por BARRUFET e RAHMAN (1997) e resultados para o Sistema 5, constituído por 31,08% de CO ₂ , 41,39% de propano, 18,04% de n-pentano e 9,49% de n-octano (em base molar), em quatro temperaturas. Parte 2 (densidades da fase vapor).	68
Figura 4.9: Dados experimentais publicados por BARRUFET e RAHMAN (1997) e resultados para o Sistema 5, constituído por 31,08% de CO ₂ , 41,39% de propano, 18,04% de n-pentano e 9,49% de n-octano (em base molar), em quatro temperaturas. Parte 3 (composições da fase líquida).	69
Figura 4.10: Dados experimentais publicados por BARRUFET e RAHMAN (1997) e resultados para o Sistema 5, constituído por 31,08% de CO ₂ , 41,39% de propano, 18,04% de n-pentano e 9,49% de n-octano (em base molar), em quatro temperaturas. Parte 4 (composições da fase vapor).	69
Figura 4.11: Dados experimentais publicados por BEZANEHTAK <i>et al.</i> (2002) e resultados computacionais para o Sistema 9, constituído por hidrogênio e CO ₂ em equilíbrio líquido/vapor, em duas temperaturas. Parte 1 (densidade da fase líquida). ...	73
Figura 4.12: Dados experimentais publicados por BEZANEHTAK <i>et al.</i> (2002) e resultados computacionais para o Sistema 9, constituído por hidrogênio e CO ₂ em equilíbrio líquido/vapor, em duas temperaturas. Parte 2 (composição da fase líquida). ...	74
Figura 4.13: Dados experimentais publicados por BEZANEHTAK <i>et al.</i> (2002) e resultados computacionais para o Sistema 9, constituído por hidrogênio e CO ₂ em equilíbrio líquido/vapor, em duas temperaturas. Parte 2 (composição da fase vapor). ...	75
Figura 4.14: Dados experimentais publicados por CHEN <i>et al.</i> (2003) e resultados computacionais para o Sistema 11, constituído por n-pentano e CO ₂ em duas concentrações (em base molar), com temperatura constante de 323,15 K. Parte 1 (baixas concentrações de CO ₂).....	76
Figura 4.15: Dados experimentais publicados por CHEN <i>et al.</i> (2003) e resultados computacionais para o Sistema 11, constituído por n-pentano e CO ₂ em três concentrações (em base molar), com temperatura constante de 323,15 K. Parte 2 (altas concentrações de CO ₂).....	76

Figura 4.16: Dados experimentais publicados por CHEN <i>et al.</i> (2003) e resultados computacionais para o Sistema 11, constituído por n-pentano e CO ₂ em duas temperaturas, com concentração constante de CO ₂ . Parte 3 (concentração de 90,1 % em base molar para o CO ₂).....	77
Figura 4.17: Dados experimentais publicados por TSUJI <i>et al.</i> (2004) e resultados computacionais para o Sistema 16, constituído por n-decano e CO ₂ em uma temperatura. Parte 1 (pressão de bolha).....	79
Figura 4.18: Dados experimentais publicados por TSUJI <i>et al.</i> (2004) e resultados computacionais para o Sistema 16, constituído por n-decano e CO ₂ em uma temperatura. Parte 2 (densidade de líquido).	79
Figura 4.19: Dados experimentais publicados por SALEH e WENDLAND (2005) e resultados computacionais para o Sistema 20, constituído apenas por CO ₂ em três temperatura. Parte 1 (densidade de vapor).	81
Figura 4.20: Dados experimentais publicados por SALEH e WENDLAND (2005) e resultados computacionais para o Sistema 20, constituído apenas por CO ₂ . Parte 2 (pressão de bolha).....	81
Figura 4.21: Dados experimentais publicados por SALEH e WENDLAND (2005) e resultados computacionais para o Sistema 20, constituído apenas por CO ₂ . Parte 2 (densidade de líquido em ponto de bolha).....	82
Figura 4.22: Dados experimentais publicados por YU <i>et al.</i> (2006) e resultados computacionais para o Sistema 21, constituído por n-octano e CO ₂ . Parte 1 (densidade de líquido).....	83
Figura 4.23: Dados experimentais publicados por YU <i>et al.</i> (2006) e resultados computacionais para o Sistema 21, constituído por n-octano e CO ₂ . Parte 2 (densidade de vapor).....	84
Figura 4.24: Dados experimentais publicados por YU <i>et al.</i> (2006) e resultados computacionais para o Sistema 21, constituído por n-octano e CO ₂ . Parte 3 (fração molar de CO ₂ no líquido).	85
Figura 4.25: Dados experimentais publicados por YU <i>et al.</i> (2006) e resultados computacionais para o Sistema 21, constituído por n-octano e CO ₂ . Parte 4 (fração molar de CO ₂ no gás).	85

Figura 4.26: Dados experimentais publicados por ZHOU <i>et al.</i> (2006) e resultados computacionais para o Sistema 22, constituído por 2,031 % de N ₂ , 0,403 % de CO ₂ , 90,991 % de metano, 2,949 % de etano, 1,513 % de propano, 0,755 % de n-butano, 0,755 % de i-butano, 0,304 % de n-pentano e 0,299 % de i-pentano em base molar. ...	86
Figura 4.27: Dados experimentais publicados por GIL <i>et al.</i> (2008) e resultados computacionais para o Sistema 23, constituído por 49,99 % de CO ₂ e 50,01 % de etano em base molar.....	87
Figura 4.28: Dados experimentais publicados por NIEUWOUDT e RAND (2002) e resultados computacionais para o Sistema 10, constituído por CO ₂ e n-dodecano em condições de envelope de fases.	88
Figura 4.29: Dados experimentais publicados por ELBACCOUCH <i>et al.</i> (2002) e resultados computacionais para o Sistema 12, constituído por CO ₂ e n-nonadecano em equilíbrio líquido/vapor. Parte 1 (composição da fase líquida).....	89
Figura 4.30: Dados experimentais publicados por ELBACCOUCH <i>et al.</i> (2002) e resultados computacionais para o Sistema 12, constituído por CO ₂ e n-nonadecano em equilíbrio líquido/vapor. Parte 2 (volume molar da fase líquida).....	89
Figura 4.31: Dados experimentais publicados por LI <i>et al.</i> (2004) e resultados computacionais para o Sistema 15, constituído por CO ₂ e água. Parte 1 (densidade de líquido).	91
Figura 4.32: Dados experimentais publicados por LI <i>et al.</i> (2004) e resultados computacionais para o Sistema 15, constituído por CO ₂ e água. Parte 2 (composição da fase líquida).	91
Figura 4.33: Dados experimentais publicados por RIVOLLET <i>et al.</i> (2005) e resultados computacionais para o Sistema 17, constituído por etano e H ₂ S. Parte 1 (3,80 % de H ₂ S em base molar).....	92
Figura 4.34: Dados experimentais publicados por RIVOLLET <i>et al.</i> (2005) e resultados computacionais para o Sistema 17, constituído por etano e H ₂ S. Parte 2 (14,30 % de H ₂ S em base molar).	93
Figura 4.35: Dados experimentais publicados por SALEH e WENDLAND (2005) e resultados computacionais para o Sistema 18, constituído apenas por água.....	94
Figura 4.36: Dados experimentais publicados por GUO <i>et al.</i> (2014) e resultados computacionais para o Sistema 24, constituído por água e CO ₂ em equilíbrio líquido/vapor. Parte 1 (pressões mais baixas).	95

Figura 4.37: Dados experimentais publicados por GUO <i>et al.</i> (2014) e resultados computacionais para o Sistema 24, constituído por água e CO ₂ em equilíbrio líquido/vapor. Parte 2 (pressões mais elevadas).....	95
Figura 4.38: Dados publicados por BARRUFET e RAHMAN (1997) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 5 via modelo GERG-2008, constituído por 31,08% de CO ₂ , 41,39% de propano, 18,04% de n-pentano e 9,49% de n-octano (em base molar), em quatro temperaturas. Parte 1 (densidades da fase líquida).....	98
Figura 4.39: Dados publicados por BARRUFET e RAHMAN (1997) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 5 via modelo GERG-2008, constituído por 31,08% de CO ₂ , 41,39% de propano, 18,04% de n-pentano e 9,49% de n-octano (em base molar), em quatro temperaturas. Parte 2 (densidades da fase vapor).....	98
Figura 4.40: Dados publicados por BARRUFET e RAHMAN (1997) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 5 via modelo GERG-2008, constituído por 31,08% de CO ₂ , 41,39% de propano, 18,04% de n-pentano e 9,49% de n-octano (em base molar), em quatro temperaturas. Parte 3 (composição da fase líquida).	99
Figura 4.41: Dados publicados por BARRUFET e RAHMAN (1997) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 5 via modelo GERG-2008, constituído por 31,08% de CO ₂ , 41,39% de propano, 18,04% de n-pentano e 9,49% de n-octano (em base molar), em quatro temperaturas. Parte 4 (composição da fase vapor).	99
Figura 4.42: Dados experimentais publicados por BEZANEHTAK <i>et al.</i> (2002) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 9 via modelo GERG-2008, constituído por hidrogênio e CO ₂ em equilíbrio líquido/vapor, em duas temperaturas. Parte 1 (densidade da fase líquida).....	100
Figura 4.43: Dados experimentais publicados por BEZANEHTAK <i>et al.</i> (2002) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 9 via modelo GERG-2008, constituído por hidrogênio e CO ₂ em equilíbrio líquido/vapor, em duas temperaturas. Parte 2 (composição da fase líquida).....	101
Figura 4.44: Dados experimentais publicados por BEZANEHTAK <i>et al.</i> (2002) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 9 via modelo GERG-2008, constituído por hidrogênio e CO ₂ em equilíbrio líquido/vapor, em duas temperaturas. Parte 3 (composição da fase vapor).....	101
Figura 4.45: Dados experimentais publicados por YU <i>et al.</i> (2006) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 21 via modelo GERG-2008, constituído por n-octano e CO ₂ . Parte 1 (densidade de líquido).....	102

Figura 4.46: Dados experimentais publicados por YU <i>et al.</i> (2006) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 21 via modelo GERG-2008, constituído por n-octano e CO ₂ . Parte 2 (densidade de vapor).....	102
Figura 4.47: Dados experimentais publicados por YU <i>et al.</i> (2006) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 21 via modelo GERG-2008, constituído por n-octano e CO ₂ . Parte 3 (composição da fase líquida).....	103
Figura 4.48: Dados experimentais publicados por YU <i>et al.</i> (2006) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 21 via modelo GERG-2008, constituído por n-octano e CO ₂ . Parte 4 (composição da fase vapor).....	103
Figura 4.49: Dados experimentais publicados por GUO <i>et al.</i> (2014) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 24 via modelo GERG-2008, constituído por água e CO ₂ em equilíbrio líquido/vapor. Parte 1 (pressões mais baixas).....	104
Figura 4.50: Dados experimentais publicados por GUO <i>et al.</i> (2014) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 24 via modelo GERG-2008, constituído por água e CO ₂ em equilíbrio líquido/vapor. Parte 2 (pressões mais elevadas).	104
Figura 4.51: Temperatura de descarga medida e calculada via modelos SRK e GERG-2008 nos simuladores EMSO e ASPEN PLUS.....	107
Figura 4.52: Pressão de descarga medida e calculada via modelos SRK e GERG-2008 nos simuladores EMSO e ASPEN PLUS.....	108

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Resumo dos modelos termodinâmicos abordados na Seção 2.1 do capítulo de Revisão Bibliográfica (Capítulo 2), suas validades, vantagens e desvantagens.	24
Tabela 3.1: Sistemas utilizados para simulação computacional.	42
Tabela 3.2: Grupos de sistemas e modelos computacionais utilizados nas simulações.	43
Tabela 3.3: Constantes físicas utilizadas durante as simulações em MATLAB.	45
Tabela 3.4: Propriedades críticas e fator acêntrico utilizados nas simulações em MATLAB.	45
Tabela 3.5: Parâmetros de interação binária retirados da base de dados do <i>software</i> ASPEN HYSYS para o parâmetro a da equação SRK ($10^3 \times k_{ij}$).	46
Tabela 3.6: Momentos quadrupolares utilizados nos cálculos.	49
Tabela 4.1: Dados experimentais publicados FENGHOUR <i>et al.</i> (2002) e resultados computacionais para o Sistema 8, constituído por n-butano, n-heptano e n-hexadecano em três diferentes concentrações e diversas temperaturas. As concentrações são dadas em base molar.	62
Tabela 4.2: Dados experimentais publicados LIU <i>et al.</i> (2003) e resultados computacionais para o Sistema 14, constituído por n-hexano em condição crítica.	63
Tabela 4.3: Dado experimental publicado por DEIFENBACHER <i>et al.</i> (1998) e resultados para o Sistema 6, constituído por CO ₂ , em condições críticas.	70
Tabela 4.4: Dados experimentais publicados por FENGHOUR <i>et al.</i> (2002) e resultados computacionais para o Sistema 7, constituído por CO ₂ e n-heptano em três composições distintas.	71
Tabela 4.5: Dado experimental publicado por LIU <i>et al.</i> (2003) e resultados computacionais para o Sistema 13, constituído por CO ₂ , em condições críticas.	78
Tabela 4.6: Composições em base molar da corrente de sucção do compressor em quatro dias de operação.	106
Tabela 4.7: Condições de pressão, temperatura e vazão molar na sucção do compressor em quatro dias de operação.	106
Tabela 4.8: Erros relativos obtidos durante as simulações para os modelos GERG-2008 e SRK nos simuladores de processos ASPEN PLUS e EMSO.	107

Lista de Símbolos

Letras Latinas

- a Parâmetro atrativo para misturas.
- a_i Parâmetros dependentes da temperatura (Equação 2.190);
parâmetros para as Equações 2.192 e 2.195.
- a_i, a_j Parâmetro atrativo para espécies puras.
- a_{ij} Parâmetro atrativo cruzado para o par (i,j) .
- a_1, a_2, a_3 Parâmetros para a Equação 2.183; parâmetros dependentes da temperatura para a Equação 2.193 (apenas a_1 e a_2).
- A Energia livre de Helmholtz; parâmetro relativo à equação de estado utilizada para a regra de mistura VTPR; parâmetro do modelo de Margules.
- A_D Contribuição de vibração para a energia livre de Helmholtz.
- A_i Energia livre de Helmholtz da espécie i ; parâmetros para a Equação 2.192; contribuição de harmônico para a energia livre de Helmholtz..
- A_i, B_j Sítios presentes nas moléculas i e j .
- A_{ij} Energia livre de Helmholtz do par (i,j) .
- A_{int} Contribuição de vibrações moleculares internas para a energia livre de Helmholtz..
- A_{kl}, B_{kl} Parâmetros referentes aos grupos funcionais para o modelo PPR78.
- A_m Coeficiente de Redlich-Kister.
- A_0 Energia livre de Helmholtz no zero absoluto.
- A_1 Parâmetro para a regra de mistura PSRK; parâmetro para a Equação 2.188.
- A_2 Parâmetro para a Equação 2.188.
- A_2, A_3 Contribuições da energia livre de Helmholtz para os termos de segunda e terceira ordens da expansão em série de Taylor.

$A_{3,2}, A_{3,3}$	Contribuições de dois e três corpos para o termo de terceira ordem da energia livre de Helmholtz.
$A^{(0)}, A^{(1)}, A^{(2)}, \dots$	Termos da expansão em série de Taylor da energia livre de Helmholtz.
b	Parâmetro repulsivo para misturas (co-volume).
b_i	Parâmetros para a Equação 2.192.
b_i, b_j	Parâmetro repulsivo para espécies puras (co-volume).
b_{ij}	Parâmetro repulsivo cruzado para o par (i,j) (co-volume).
b_1, b_2	Parâmetros para a Equação 2.184.
b_1, \dots, b_8	Parâmetros para a Equação 2.185.
B	Segundo coeficiente do virial para misturas.
B_i	Parâmetros para a Equação 2.192.
B_{ij}	Segundo coeficiente do virial cruzado para o par (i,j) .
B_1, B_2, B_3	Parâmetros para a Equação 2.188.
c	Parâmetro de translação de volume para misturas; parâmetro dependente da temperatura para a Equação 2.189.
c_i	Parâmetro de translação de volume para espécies puras.
c_k	Parâmetros do modelo GERG-2008.
c_1, c_2, c_3	Parâmetros ajustáveis para a função $\beta(T_r)$; parâmetros relacionados ao módulo de <i>bulk</i> para a Equação 2.196.
c_{21}, \dots, c_{27}	Parâmetros para a Equação 2.185.
C^*	Parâmetro para a regra de mistura LCVM.
C_i	Parâmetros para a Equação 2.192.
d	Diâmetro de partícula; parâmetro dependente da temperatura para a Equação 2.189.
dA	Diferencial da energia livre de Helmholtz.
dG	Diferencial da energia livre de Gibbs.
dH	Diferencial da entalpia.
dM	Diferencial de propriedade termodinâmica genérica (dG, dU, dS, dH ou dA).
dn	Diferencial do número de mols total.
dn_i	Diferencial do número de mols da espécie i .
dS	Diferencial de entropia.

dT	Diferencial da temperatura.
dV	Diferencial do volume.
dU	Diferencial da energia interna.
d_i	Parâmetros para a Equação 2.192.
d_i, d_j	Diâmetro dependente da temperatura para espécies puras.
d_{ij}	Diâmetro cruzado dependente da temperatura para o par (i,j) .
d_k	Parâmetros do modelo GERG-2008.
D	Distância ao hiperplano tangente.
D_i	Parâmetros para a Equação 2.192.
D_{ij}	Mudança de variável em função do parâmetro de solubilidade (Teoria de Solução Regular); constantes tabeladas para o modelo CK-SAFT.
D_3	Função de Debye.
E	Erro em relação a uma variável experimental.
E_k	Parâmetro do modelo GERG-2008.
f	Fugacidade.
f_c	Parâmetro ajustável de modo a se obter o volume crítico real.
$f(m_i)$	Função do número de segmentos da molécula i .
F	Vazão volumétrica.
F_{ij}	Parâmetro de interação binária.
$g, g^{HS}(x;y)$	Funções de distribuição radial.
$g_{123}^{HS}(x;y_{12};y_{23};y_{31})$	Função de correlação de pares de esfera rígida.
g_{ii}, g_{ji}	Energias de interação entre i e i e j e i ; função de distribuição radial.
G	Energia livre de Gibbs.
h	Head do compressor.
H	Entalpia.
i, j, k, l, m, n	Índices referentes aos componentes presentes no sistema.
$I_n^{HS}(x)$	Integral para a contribuição de dois corpos como esferas rígidas.

$I_{triplo}^{HS}(x)$	Integral para contribuição de três corpos como esferas rígidas.
J_i	Coefficientes para a aproximação da integral $I_{triplo}^{HS}(x)$.
$J_{i,n}$	Coefficientes para a aproximação da integral $I_n^{HS}(x)$.
k_b	Constante de Boltzmann.
k_{ij}	Parâmetro de interação binária para o par (i,j) na regra de combinação do parâmetro atrativo a .
K	Constante de equilíbrio termodinâmico.
K_{Exp}	Parâmetros do modelo GERG-2008.
K_{Pol}	Parâmetros do modelo GERG-2008.
$K_2, K_{3,2}, K_{3,3}$	Variáveis para simplificação das equações 2.168 a 2.170.
l_{ij}	Parâmetro de interação binária para o par (i,j) na regra de combinação do parâmetro repulsivo b .
m	Parâmetro dependente do fator acêntrico; tamanho médio de segmento; índice referente aos componentes do sistema.
m_i	Número de segmentos da molécula.
M	Propriedade termodinâmica genérica (G, U, S, H ou A).
M_i	Número de sítios de associação na molécula i .
n	Número de mols total do sistema; índice referente aos componentes do sistema.
n_i	Parâmetros para a Equação 2.192.
n_i, n_j	Número de mols das espécies i e j .
$n_{GERG,k}$	Parâmetros do modelo GERG-2008.
N_A	Número de Avogadro.
N_c	número de componentes presentes no sistema.
N_{fases}	Número de fases do sistema.
N_g	Número de grupos funcionais diferentes presentes no sistema.
$O(x^4)$	Temos de ordem maior ou igual a quatro.
p	Pressão.
p_0	Pressão na qual a equação de estado SRK deixa de descrever satisfatoriamente o sistema (Equação 2.189).
q_i, q_j	Área superficial molecular.

q_0, q_1, q_2	Parâmetros para a aproximação da função $q(\alpha)$.
q_1	Parâmetros para a regra de mistura UMR-PR.
Q	Calor fornecido ao sistema.
Q_i, Q_j, Q_k	Momentos de quadrupolo das espécies i, j e k .
Q_{ij}, Q_{ijk}	Momentos de quadrupolo cruzados do par (i,j) e da terna (i,j,k) .
Q_k	Parâmetro de área superficial do grupo funcional k .
r, r_{12}, r_{23} e r_{31}	Distâncias.
r_i, r_j	Volume molecular.
R, R^*	Constante universal dos gases.
R_k	Parâmetro de volume do grupo funcional k .
S	Entropia.
t_i	Parâmetros para a Equação 2.192.
t_k	Parâmetros do modelo GERG-2008.
T	Temperatura.
u	Função algébrica linear universal que relaciona b e V ; energia de segmento dependente da temperatura.
u_{ij}	Energia de segmento cruzada dependente da temperatura para o par (i,j) .
u_0	Energia de segmento.
$\nu_k^{(i)}$	Número de grupos funcionais k na molécula i .
V	Volume.
V_i, V_k	Volume das espécies i e k .
V_s	Volume de segmento.
$W_{tríplo}(y_{12}; y_{23}; y_{31})$	Potencial angular médio individual para três corpos.
x	Mudança de variável para a energia livre de quadrupolo; variável genérica.
x_i, x_j, x_k	Composição molar global.
x_{ij}, x_{jj}	Composição molar local.
X_{Ai}, X_{Bj}	Fração de moléculas i não ligadas no sítio A e moléculas j não ligadas no sítio B .
X_m	Fração molar do grupo funcional m na mistura.
$y, y_{12}, y_{23}, y_{31}$	Distâncias adimensionais.

y	Composição molar global.
y_i	Fração molar da espécie i .
Y_i	Mudança de variável na estabilidade termodinâmica.
z	Composição molar global.
z_i	Fração molar da espécie i .
Z	Fator de compressibilidade; número de coordenação.
Z_M	Número máximo de coordenação.

Letras Gregas

$\alpha(T), \alpha$	Função da temperatura para equações de estado.
α_i	Parâmetros para a Equação 2.192.
$\alpha_{ik}, \alpha_{jk}, \alpha_{il}, \alpha_{jl}$	Fração da molécula k (ou l) ocupada pelo grupo i (ou j).
α_{ji}	Parâmetro de não aleatoriedade.
$\alpha^{(0)}, \alpha^{(1)}$	Funções da temperatura para equações de estado.
$\beta(T_r)$	Função da temperatura reduzida para equações de estado.
$\beta(T_r; p_r)$	Função da temperatura e da pressão reduzidas.
β_i	Parâmetros para a Equação 2.192.
β_k	Parâmetros do modelo GERG-2008.
β_T	Parâmetros do modelo GERG-2008.
β_V	Parâmetros do modelo GERG-2008.
β_1, \dots, β_6	Parâmetros para a Equação 2.202.
β^{AiBj}	Volume entre os sítios A da molécula i e o B da molécula j .
$\beta^{(j)}$	Fração da fase j .
γ	Parâmetro para a função $\beta(T_r)$ de JI e LEMPE (1997).
γ_i	Coeficiente de atividade; parâmetros para a Equação 2.192.
γ_k	Parâmetros do modelo GERG-2008.
γ_T	Parâmetros do modelo GERG-2008.
γ_V	Parâmetros do modelo GERG-2008.
Γ_k	Contribuição residual do grupo funcional k para o sistema.

$\Gamma_k^{(i)}$	Contribuição residual do grupo k para o coeficiente de atividade do fluido puro i .
Γ_{11}, Γ_{22}	Potenciais intermoleculares de componentes puros.
Γ_{12}	Potencial intermolecular cruzado.
δ	Parâmetro da regra de mistura CHV; módulo de <i>bulk</i> ; parâmetro para a equação de estado VTPR.
δ_i, δ_j	Mudança de variável na equação de estado PR ₂ SRK; parâmetros de solubilidade na Teoria de Solução Regular.
Δ^{AiBj}	Força de associação entre os sítios A da molécula i e o B da molécula j .
Δ	Operador variação (ΔG , por exemplo); função definida na Equação 2.192 para a Equação 2.191.
$\Delta\rho_R$	Variável definida em função da densidade reduzida.
ΔT_R	Variável definida em função da temperatura reduzida.
ε	Tolerância numérica.
ε_k	Parâmetros do modelo GERG-2008.
ε	Parâmetro de energia; energia de segmento; eficiência.
ε_i	Parâmetros para a Equação 2.192.
ε/k_b	Constante geralmente definida como 10 K.
ε^{AiBj}	Energia de associação entre os sítios A da molécula i e o B da molécula j .
ζ_k	Parâmetros para o modelo SAFT Original e CK-SAFT.
$\beta(T_r)$	Parâmetro para a função $\beta(T_r)$ de JI e LEMPE (1997);
η	parâmetro para o modelo SAFT Original e CK-SAFT; fração de empacotamento.
η_k	Parâmetros do modelo GERG-2008.
$\theta_D, \theta_i, \theta_{int}$	Temperaturas características.
θ_i, θ_j	Fração volumétrica das espécies i e j .
θ_m	Área superficial do grupo funcional m em mistura.
$\mathcal{G}_{GERG,k}$	Parâmetros do modelo GERG-2008.
\mathcal{G}_i	Fração de área superficial.

λ	Parâmetro utilizado para fazer a combinação linear entre as regras de mistura de Vidal e Michelsen; força da perturbação.
λ_{ij}	Energia de interação entre as moléculas i e j .
Λ_{ij}	Parâmetro do modelo de Wilson.
μ_i	Potencial químico da espécie i .
ξ	Parâmetro da equação de estado PR ₂ SRK.
ξ_{ji}	Distribuição local da molécula j próxima à molécula i .
π	Relação entre o perímetro de uma circunferência e seu diâmetro (3,14159265...).
ρ	Densidade molar.
ρ_j	Densidade molar da espécie j .
ρ_R	Mudança de variável no modelo SAFT Original; densidade reduzida.
σ	Diâmetro molecular.
τ	Fração de empacotamento máxima para esferas rígidas; inverso da temperatura reduzida.
τ_{ij}	Energia de interação adimensional.
φ	Coefficiente de fugacidade da solução.
φ_i	Coefficiente de fugacidade da espécie pura i .
Φ_i	Fração de volume.
χ	Parâmetro para a equação de estado VTPR.
Ψ_{mn}	Função da energia de interação λ_{mn} e da temperatura.
ω	Fator acêntrico.

Índices Subscritos

<i>associação</i>	Contribuição de associação para a propriedade calculada.
<i>A</i>	Absoluto (erro absoluto).
<i>c</i>	Propriedade em condições críticas.
<i>cadeia</i>	Contribuição de cadeia para a propriedade calculada.
<i>dispersão</i>	Contribuição de dispersão para a propriedade calculada.

$disp_{01}, disp_{02}$	Parâmetros para o cálculo da contribuição de dispersão.
$experimental$	Variável obtida experimentalmente.
i, j, k, l, m, n	Índices referentes aos componentes presentes no sistema.
ij, kl, mn, \dots	Índice referente ao respectivo par de componentes.
ijk	Referente a terna (i, j, k) .
k	Índice para procedimentos iterativos.
<i>Politrópico</i> (a)	Referente à operação politrópica de um compressor.
$qCPA$	Relativo à equação de estado CPA com termo de energia livre de quadrupolo.
<i>quadrupolo</i> , $quad$	Referente à contribuição de quadrupolo.
r	Propriedade reduzida.
R	Relativo (erro relativo).
<i>segmento</i>	Contribuição de segmento para a propriedade calculada.
s	Segmento.
<i>simulação</i>	Variável calculada por simulação.
SRK	Relativo à equação de estado SRK.
<i>triplo</i>	Contribuição de três corpos.
TQ	Triplo quadrupolo.
x_i	Indica derivada parcial em relação à variável x_i
0	Propriedade calculada no limite de pressão nula; propriedade calculada para segmentos não associados.
00	Indica limites de pressão e temperatura nulas.
$0, 1, 2, 3, \dots$	Índices referentes aos componentes presentes no sistema; índices referentes a parâmetros usados; índices referentes a termos de respectiva ordem da série de Taylor.
∞	Propriedade calculada no limite de pressão infinita.
$-$	Variável vetorial.

Índices Sobrescritos

<i>associativo</i>	Referente a sistemas associativos.
<i>combinatorial</i>	Relativo à contribuição combinatorial.

<i>corr</i>	Propriedade corrigida.
<i>exp</i>	Valor experimental.
<i>E</i>	Propriedade em excesso.
<i>GI</i>	Referente a gás ideal.
<i>HS</i>	Esfera rígida (<i>hard sphere</i>).
<i>i, j, k, l, m, n</i>	Índices referentes aos componentes ou fases presentes no sistema.
<i>inicial</i>	Referente a um sistema inicial hipoteticamente instável.
<i>L</i>	Propriedade de líquido.
<i>p</i>	Referente à polarizabilidade das moléculas presentes no sistema.
<i>PR</i>	Referente à equação de estado PR.
<i>ref</i>	Indica fase de referência.
<i>residual, res, r</i>	Propriedade residual.
<i>sat</i>	Propriedade calculada em condições de saturação.
<i>SRK</i>	Referente à equação de estado SRK.
<i>total</i>	Propriedades de todo o sistema (contribuição de todas as espécies presentes).
<i>vap</i>	Vaporização.
$\alpha, \beta, \gamma, \dots$	Índices referentes às fases presentes no sistema.
<i>0</i>	Substância pura.
<i>(j), (l)</i>	Índice referente às fases presentes no sistema.
<i>(0), (1), ...</i>	Índices referentes a funções da temperatura para cálculo de α (equações de estado); referentes aos termos da expansão em séries de Taylor.
\wedge	Propriedade calculada em mistura.
$-$	Propriedade molar ou mássica.
$'$	Indica derivada da variável.

Lista de Abreviaturas

BWRS	Benedict-Webb-Rubin-Starling (equação de estado).
CHV	<i>Corrected Huron-Vidal</i> (regra de mistura).
CK-SAFT	Modelo SAFT cujo diâmetro é dependente da temperatura e segue o desenvolvimento de Chen e Kreglewski.
CPA	<i>Cubic Plus Association</i> (equação de estado).
DDQ	Interação dipolo-dipolo-quadrupolo.
DQQ	Interação dipolo-quadrupolo-quadrupolo.
DVGW	<i>Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V.</i> Modelo desenvolvido em 2004 por empresas europeias
GERG-2004	membros do <i>Groupe Européen de Recherches Gazières</i> (equação de estado).
GERG-2008	Extensão do modelo GERG-2004 (equação de estado).
HVOS	Huron-Vidal-Orbey-Sandler (regra de mistura).
HS	<i>Hard sphere</i> (esfera rígida).
LCVM	<i>Linear Combination of the Vidal and Michelsen Mixing Rules</i> (regra de mistura).
MHV1	<i>Modified Huron-Vidal First Order</i> (regra de mistura).
MHV2	<i>Modified Huron-Vidal Second Order</i> (regra de mistura).
NRTL	<i>Non-Random Two-Liquid</i> (modelo de energia livre em excesso).
PAG-1	Polialquileno glicol.
PC-SAFT	<i>Perturbed Chain – Statistical Associating Fluid Theory</i> (equação de estado).
PPR78	<i>Predictive 1978, Peng-Robinson EoS</i> (equação de estado).
PR	Peng-Robinson (equação de estado).
PR ₂ SRK	<i>Predictive Peng-Robinson to Soave-Redlich-Kwong</i> (equação de estado).
PSRK	<i>Predictive Soave-Redlich-Kwong</i> (regra de mistura).
PVT	Pressão, volume e temperatura.
P ρ T	Pressão, densidade e temperatura.

qCPA	<i>Quadrupolar Cubic Plus Association</i> (equação de estado).
qSRK	Equação SRK com contribuição de energia livre do momento de quadrupolo
RK	Redlich-Kwong (equação de estado).
ROP	Aparato experimental para medição de dados PVT.
R134a	1,1,1,2-tetrafluoroetano (CH_2FCF_3).
SAFT	<i>Statistical Associating Fluid Theory</i> (equação de estado).
SAFT-VR	<i>Statistical Associating Fluid Theory for Potentials of Variables Attractive Range</i> (equação de estado).
SI	Sistema Internacional de Unidades.
SRK	Soave-Redlich-Kwong (equação de estado).
TD	Interação triplo dipolo.
TQ	Interação triplo quadrupolo.
UMR-PR	<i>Universal Mixing Rule – Peng-Robinson</i> (regra de mistura).
UNIFAC	<i>Universal Quasi-Chemical Functional Group Activity Coefficient</i> (modelo de energia livre em excesso).
UNIQUAC	<i>Universal Quasi Chemical</i> (modelo de energia livre em excesso).
vdW	Van der Waals (equação de estado).
vdW1f	<i>Van der Waals one-fluid mixing rule</i> (regra de mistura).
VTPR	<i>Volume Translated Peng-Robinson</i> (equação de estado).
Water-UNIFAC	UNIFAC modificado para sistemas contendo água e hidrocarbonetos (modelo de energia livre em excesso).
WS	Wong e Sandler (regra de mistura).

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação e Importância do Trabalho

Equações de estado são bastante empregadas em simulações computacionais de plantas de processos químicos. O conhecimento prévio acerca do comportamento de um sistema de interesse, acadêmico ou industrial, é de grande importância para elaboração de projetos de pesquisa ou de implantação de plantas de processos, por exemplo, em processos de separação. Portanto, é desejável que as equações de estado disponíveis em simuladores sejam capazes de, a partir de alguns parâmetros tabelados para cada componente do sistema em análise, descreverem satisfatoriamente o comportamento de misturas complexas. Particularmente, as misturas que contenham CO_2 em pressões elevadas são um desafio a mais em termos de modelagem computacional.

Recentemente, com a descoberta do pré-sal, tornou-se importante que se tenha um modelo termodinâmico eficiente para descrever o comportamento de sistemas contendo CO_2 , pois este componente se apresenta em altas concentrações em alguns reservatórios de petróleo. Além disso, para a simulação de plantas de compressão de gás se faz necessário o uso de um modelo termodinâmico capaz de tratar sistemas contendo CO_2 em pressões elevadas para que se obtenham resultados mais confiáveis.

1.2 Objetivos

O presente trabalho visa a avaliar o desempenho de modelos termodinâmicos frente a dados experimentais disponíveis na literatura que apresentem características próximas às encontradas em reservatórios da região dos campos brasileiros de petróleo do pré-sal, ou seja, altas pressões e quantidades elevadas de CO₂.

São conduzidos cálculos com alguns modelos termodinâmicos escolhidos, conforme apresentado no Capítulo 3, e os resultados são comparados a dados experimentais da literatura. Além disso, são realizadas simulações de compressores para verificação do desempenho destes modelos em simulações de processos químicos.

1.3 Estrutura e Organização do Texto

Este texto é apresentado em quatro capítulos, uma seção de Referências Bibliográficas e Apêndices.

- Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica: apresenta uma revisão acerca do tema tratado neste texto, ou seja, modelos termodinâmicos, incluindo regras de mistura e combinação, equilíbrio de fases e estabilidade termodinâmica;
- Capítulo 3 – Metodologia: apresenta a metodologia empregada neste trabalho para obtenção dos resultados, como algoritmos de cálculo e condições utilizadas para cálculos de *flash* e em simulações de processos de compressão;
- Capítulo 4 – Resultados e Discussão: apresenta os resultados computacionais obtidos e as comparações com dados experimentais;
- Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões: conclusões obtidas a partir dos resultados e sugestões para trabalhos futuros;
- Referências Bibliográficas: lista toda a bibliografia empregada neste trabalho; e
- Apêndice A: obtenção de uma expressão para o coeficiente de fugacidade para sistemas multicomponentes com a contribuição do momento de quadrupolo.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Modelos Termodinâmicos

O projeto de plantas de processos químicos requer dados termodinâmicos dos componentes envolvidos, como dados de equilíbrio de fases. O conhecimento *a priori* de tais informações é fundamental para a determinação da viabilidade de um processo. Sendo assim, modelos termodinâmicos que sejam capazes de prever o comportamento do sistema em análise, a partir de propriedades físicas e químicas dos componentes presentes, previamente medidas ou encontradas na literatura, são bastante necessários.

Diversas classes de modelos termodinâmicos podem ser encontrados na literatura. Algumas das mais conhecidas são: equações de estado cúbicas; modelos de energia livre em excesso (Gibbs ou Helmholtz); equações de estado SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*); e equações de estado CPA (*Cubic Plus Association*). Entretanto, alguns modelos, como GERG-2008, de base mais empírica, não se enquadram nestas classificações. Existem também outras equações de estado baseadas em teoria de rede, mas que não serão abordadas neste texto.

Equações de estado cúbicas são polinômios de terceiro grau em relação ao volume ou fator de compressibilidade. Normalmente, são compostas por duas parcelas, uma atrativa e outra repulsiva. Geralmente, apresentam bons resultados para sistemas de hidrocarbonetos e componentes inorgânicos apolares. Algumas das equações de estado mais conhecidas são: van der Waals; Peng-Robinson; e Soave-Redlich-Kwong.

Modelos de energia livre em excesso são equações que, somadas à energia livre de mistura ideal, descrevem a energia livre total do sistema. Normalmente, essas equações podem ser derivadas para a obtenção de uma equação para o cálculo do coeficiente de atividade. Geralmente, apresentam bons resultados para fases incompressíveis (líquidos afastados da região crítica e sólidos). Alguns dos modelos de energia livre em excesso mais conhecidos são: NRTL; UNIQUAC; e UNIFAC.

Equações de estado SAFT são modelos baseados na Teoria de Perturbação de Wertheim. Essas equações descrevem a energia livre de Helmholtz residual como a soma de três componentes: energias livres residuais de segmento, de cadeia e de associação. O primeiro termo inclui as energias livres residuais de esfera rígida e de dispersão, e diz respeito a segmentos de moléculas. O segundo termo mensura a contribuição da formação da cadeia molecular, através da união dos diversos segmentos. O terceiro termo se refere à energia livre de associação entre moléculas diferentes por interações polares. Geralmente, são empregados em sistemas que contenham substâncias polares, polímeros (ou moléculas longas) e moléculas de tamanhos muito diferentes (sistemas assimétricos). Algumas das equações SAFT mais conhecidas são: SAFT original; CK-SAFT; e PC-SAFT.

Equações de estado CPA são variações oriundas das equações SAFT, nas quais os termos de energia livre residual de dispersão e de cadeia foram substituídos por termos de energia livre provenientes de equações de estado SRK ou PR (KONTOGEORGIS e FOLAS, 2010). Normalmente, emprega-se a equação de estado SRK com um termo adicional, proveniente da teoria de perturbação, o qual quantifica a contribuição de moléculas polares ou associativas. Esses modelos apresentam uma maior simplicidade que as equações SAFT, porém uma maior acurácia que as equações de estado cúbicas tradicionais (quando há componentes associativos), sendo utilizados quando não há a necessidade de todo o rigor imposto pela equação de estado SAFT. Geralmente, apresentam bons resultados em sistemas que contenham substâncias polares (ou com presença de sítios de associação), e se reduzem a equações cúbicas tradicionais quando apenas substâncias apolares estão presentes. A equação de estado CPA mais utilizada é aquela baseada na equação SRK, com adição do termo de associação.

Neste texto, serão abordadas as equações de estado cúbicas tradicionais, assim como a equação de estado CPA baseada na equação SRK, além do modelo GERG-

2008. Os demais modelos citados não foram utilizados neste trabalho e, portanto, não serão abordados.

2.1.1 Equações de Estado Cúbicas

Equações de estado cúbicas são modelos termodinâmicos que relacionam pressão, volume molar e temperatura através de uma expressão polinomial cúbica em relação ao volume (ou fator de compressibilidade). Geralmente, são as primeiras escolhas de modelos para diversas aplicações, como na indústria petroquímica (CHEN e MATHIAS, 2002 e DE HEMPTINNE e BÉHAR, 2006). Existem diversas equações presentes na literatura, desenvolvidas por diferentes autores e para diferentes propósitos. Quatro delas destacam-se por seu valor histórico e/ou por sua aplicabilidade em sistemas industriais: van der Waals (vdW); Redlich-Kwong (RK); Soave-Redlich-Kwong (SRK); e Peng-Robinson (PR).

2.1.1.1 Equação de Estado de van der Waals

A equação de estado vdW consiste em duas parcelas, uma atrativa e outra repulsiva (SCHMID e GMEHLING, 2010).

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (2.1)$$

Na qual \bar{V} é o volume molar e a é o parâmetro atrativo de van der Waals.

A equação de estado de van der Waals, da forma como foi concebida, é capaz de descrever a transição líquido/vapor, embora, quantitativamente, apresente resultados ruins para densidades de líquidos e pressão de vapor (SCHMID e GMEHLING, 2010).

Os parâmetros a e b podem ser obtidos através de propriedades críticas para componentes puros, já que a isoterma à temperatura crítica apresenta um ponto de inflexão no ponto crítico da mistura. Desta forma:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial p}{\partial \bar{V}}\right)_{T_c} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \bar{V}^2}\right)_{T_c} = 0 \end{cases} \quad (2.2)$$

Nas quais T_c é a temperatura crítica.

Portanto, a partir da derivação da equação de estado vdW no ponto crítico, podem-se obter:

$$a = \frac{27 (RT_c)^2}{64 p_c} \quad (2.3)$$

$$b = \frac{1 RT_c}{8 p_c} \quad (2.4)$$

Nas quais p_c é a pressão crítica.

A partir da equação de estado de van der Waals, diversos autores obtiveram equações de estado, através de modificações para uma melhor descrição de sistemas termodinâmicos.

2.1.1.2 Equações de Estado de Redlich-Kwong e Soave-Redlich-Kwong

REDLICH e KWONG (1949) propuseram uma simples alteração no termo atrativo da equação de van der Waals, a qual proporcionou melhorias significativas na predição de propriedades da fase vapor (TSONOPOULOS e HEIDMAN, 1985), embora ainda apresente resultados ruins para a densidade da fase líquida (SCHMID e GMEHLING, 2010).

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\sqrt{T}[\bar{V}(\bar{V} + b)]} \quad (2.5)$$

As modificações propostas pelos autores garantem uma melhor predição da isoterma crítica e do segundo coeficiente do virial (TSONOPOULOS e HEIDMAN, 1985). Além disso, uma melhor descrição de dados PVT leva a melhores resultados de entalpia e coeficiente de fugacidade da fase vapor.

A derivação da equação de estado em condições críticas leva a:

$$a = 0,42748 \frac{(R^2 T_c^{2,5})}{p_c} \quad (2.6)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{p_c} \quad (2.7)$$

WILSON (1964b) propôs que o parâmetro a da equação de estado RK fosse escrito como uma função dependente da temperatura, como segue:

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a\alpha(T)}{[\bar{V}(\bar{V} + b)]} \quad (2.8)$$

$$\alpha(T) = T_r [1 + m(T_r^{-1} - 1)], \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad (2.9)$$

$$m = 1,57 + 1,62\omega \quad (2.10)$$

Nas quais $\alpha(T)$ é uma função da temperatura, T_r é a temperatura reduzida ($T_r = T/T_c$), ω é o fator acêntrico e m é um parâmetro dependente do fator acêntrico.

O fator acêntrico foi originalmente proposto por Pitzer, como uma medida da não-esfericidade da molécula (KONTOGEOORGIS e FOLAS, 2010).

$$\omega = -[\log(p_r^{sat}|_{T_r=0,7})] - 1, \quad p_r^{sat} = \frac{p^{sat}}{p_c} \quad (2.11)$$

Na qual p_r^{sat} é a pressão de saturação reduzida e p^{sat} é a pressão de saturação.

Embora WILSON (1964b) tenha demonstrado os benefícios de se ter o parâmetro atrativo dependente da temperatura, sua recomendação foi ignorada (TSONOPOULOS e HEIDMAN, 1985).

SOAVE (1972) modificou a equação de estado RK para incluir a dependência da temperatura no parâmetro atrativo, similar ao que foi proposto por WILSON (1964b), dando origem à equação SRK. Segundo SOAVE (1972):

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (2.12)$$

$$m = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (2.13)$$

Ambas as modificações realizadas por WILSON (1964b) e SOAVE (1972) levam a melhorias na predição de propriedades para a fase gasosa. Entretanto, WILSON (1964b) priorizou hidrocarbonetos leves, tornando a sua proposta mais efetiva para substâncias com fatores acêntricos até, aproximadamente, 0,2 (TSONOPOULOS e HEIDMAN, 1985).

PÉNELOUX *et al.* (1982) propõem uma translação no volume da equação SRK de forma a prever com maior acurácia densidades de líquidos puros e misturas (exceto nas proximidades da região crítica).

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{[(\bar{V} + c)(\bar{V} + b + 2c)]} \quad (2.14)$$

$$c = \sum_{i=1}^{N_c} c_i x_i \quad (2.15)$$

Nas quais c_i são constantes para cada componente e c é o parâmetro de translação de volume.

TWO *et al.* (1995b) propõem uma função α generalizada de primeira ordem em relação ao fator acêntrico.

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \omega(\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad (2.16)$$

$$\begin{cases} \alpha^{(0)} = T_r^{-0,201158} e^{[0,141599(1-T_r^{2,29528})]} \\ \alpha^{(1)} = T_r^{-0,660145} e^{[0,500315(1-T_r^{2,63165})]} \end{cases} \quad (2.17)$$

Nas quais $\alpha^{(0)}$ e $\alpha^{(1)}$ são funções da temperatura.

2.1.1.3 Equação de Estado de Peng-Robinson

PENG e ROBINSON (1976) propuseram uma nova forma para o termo atrativo, obtendo a seguinte equação de estado:

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a\alpha(T)}{[\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)]} \quad (2.18)$$

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (2.19)$$

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (2.20)$$

A adição de $b(\bar{V} - b)$ ao denominador do termo atrativo levou a uma melhor descrição da densidade de líquidos sem a necessidade de transformar o parâmetro b num parâmetro dependente da temperatura (TSONOPOULOS e HEIDMAN, 1985).

A obtenção dos a e b pode ser feita pela derivação da equação de estado em condições críticas, como segue:

$$a = 0,45724 \frac{(RT_c)^2}{p_c} \quad (2.21)$$

$$b = 0,0778 \frac{RT_c}{p_c} \quad (2.22)$$

MATHIAS e COPEMAN (1983) propuseram uma função $\beta(T_r)$ para substituir a função $\alpha(T_r)$ na equação de estado PR, a qual apresenta melhores resultados para predição de pressão de vapor para componentes polares.

$$\beta(T_r) = \left[1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3 \right]^2 \quad (2.23)$$

Na qual $\beta(T_r)$ é uma função da temperatura e c_1 , c_2 e c_3 são parâmetros ajustáveis.

É fácil notar que valores de c_2 e c_3 iguais a zero regeneram a função $\alpha(T_r)$.

MATHIAS *et al.* (1989) apresentam uma função para correção do volume calculado pela equação de estado, baseando-se no trabalho de PÉNELOUX *et al.* (1982).

$$\bar{V}^{corr} = \bar{V}^{PR} + c + f_c \left(\frac{0,41}{0,41 + \delta} \right) \quad (2.24)$$

Na qual \bar{V}^{corr} é o volume corrigido (transladado), \bar{V}^{PR} é o volume calculado pela equação de estado PR, f_c é um parâmetro ajustável de modo a se obter o volume crítico real e δ é o módulo de *bulk*.

$$\delta = -\frac{\bar{V}^2}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial \bar{V}} \right)_T \quad (2.25)$$

$$f_c = \bar{V}_c^{exp} - (\bar{V}_c^{PR} + c) = \bar{V}_c^{exp} - (3,946b + c) \quad (2.26)$$

Nas quais \bar{V}_c^{exp} é o volume molar crítico experimental e \bar{V}_c^{PR} é o volume molar crítico calculado pela equação de estado PR.

Os autores propõem regra de mistura linear para o volume crítico e o parâmetro c .

TWO *et al.* (1995a) propuseram uma função α generalizada de primeira ordem em relação ao fator acêntrico (com a forma da Equação 2.16). Segundo os autores, esta característica possibilita a extrapolação para hidrocarbonetos pesados, frações de

petróleo e gases condensados. Esta função prevê acuradamente a pressão de vapor de hidrocarbonetos na região entre os pontos triplo e crítico, segundo TWO *et al.* (1995b).

$$\begin{cases} \alpha^{(0)} = T_r^{-0,171813} e^{[0,125283(1-T_r^{1,77634})]} \\ \alpha^{(1)} = T_r^{-0,607352} e^{[0,511614(1-T_r^{2,20517})]} \end{cases} \quad (2.27)$$

AHLERS e GMEHLING (2001) aplicaram o conceito de translação de volume de PÉNELOUX *et al.* (1982) à equação de estado PR, obtendo uma nova equação, chamada de VTPR (*Volume Translated Peng-Robinson*):

$$p = \frac{RT}{\bar{V} + c - b} - \frac{a\alpha(T)}{[(\bar{V} + c)(\bar{V} + c + b) + b(\bar{V} + c - b)]} \quad (2.28)$$

O parâmetro c pode ser obtido a partir da seguinte expressão:

$$c = \delta \frac{RT_c}{p_c} (\chi - Z_c), \quad Z_c = \frac{p_c \bar{V}_c}{RT_c} \quad (2.29)$$

Na qual δ e χ são parâmetros ajustáveis, Z_c é o fator de compressibilidade em condições críticas e \bar{V}_c é o volume molar crítico.

AHLERS e GMEHLING (2001) estabelecem que:

$$\begin{cases} \delta = 0,252 \\ \chi = 2,5448Z_c - 0,4024 \end{cases} \quad (2.30)$$

AHLERS e GMEHLING (2001) reportam que uma translação de volume constante produz resultados bastante satisfatórios para a densidade da fase líquida em temperaturas baixas (temperaturas reduzidas até, aproximadamente, 0,8), mas falham conforme o sistema se aproxima da região crítica. Portanto, os autores propuseram uma dependência da temperatura para o parâmetro c , como segue:

$$\begin{cases} c(T) = c_c \beta(T_r) \\ c_c = (0,3074 - Z_c) \frac{RT_c}{p_c} \end{cases} \quad (2.31)$$

Nas quais $c(T)$ é o parâmetro de translação de volume dependente da temperatura, c_c é o parâmetro de translação de volume em condições críticas e $\beta(T_r)$ é uma função da temperatura obtida por JI e LEMPE (1997), conforme mostrado a seguir:

$$\beta(T_r) = \frac{0,35}{0,35 + [\eta|T_r - \alpha(T_r)]^\gamma} \quad (2.32)$$

$$\begin{cases} \eta = -74,458Z_c + 26,966 \\ \gamma = 246,78Z_c^2 - 107,21Z_c + 12,67 \end{cases} \quad (2.33)$$

Nas quais η e γ são parâmetros ajustáveis da função $\beta(T_r)$.

2.1.1.4 Outras Equações de Estado

JAUBERT e MUTELET (2004) propuseram um modelo termodinâmico, baseado na equação de estado PR, no qual o valor do parâmetro de interação binária (k_{ij}) é obtido a partir de propriedades críticas dos componentes puros, seus fatores acêntricos e da temperatura do sistema. A este modelo foi dado o nome de PPR78 (*Predictive 1978, Peng-Robinson EoS*). Para tanto, os autores utilizaram um método de contribuição de grupos, além de regras de mistura e combinação clássicas para calcular *a priori* os parâmetros de interações binárias.

$$k_{ij} = \frac{1}{2 \frac{\sqrt{a_i a_j}}{b_i b_j}} \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{l=1}^{N_g} \left[(\alpha_{ik} - \alpha_{jk})(\alpha_{il} - \alpha_{jl}) A_{kl} \left(\frac{298,15}{T} \right)^{\left(\frac{B_{kl}}{A_{kl}} - 1 \right)} \right] - \left(\frac{\sqrt{a_i}}{b_i} - \frac{\sqrt{a_j}}{b_j} \right)^2 \right\} \quad (2.34)$$

Na qual N_g é o número de grupos diferentes presentes, α_{ik} é a fração da molécula k ocupada pelo grupo i e A_{kl} e B_{kl} são parâmetros referentes aos grupos (tabelados).

$$\begin{cases} A_{kl} = A_{lk} \\ B_{kl} = B_{lk} \\ A_{kk} = 0 \\ B_{kk} = 0 \end{cases} \quad (2.35)$$

JAUBERT e MUTELET (2004) fornecem os valores dos parâmetros A_{kl} e B_{kl} para seis grupos (CH_3 , CH_2 , CH , C , CH_4 e C_2H_6), entretanto é possível encontrar outros trabalhos na literatura com valores destes parâmetros para outros grupos. Por exemplo, JAUBERT *et al.* (2005) e VITU *et al.* (2006) fornecem os parâmetros para grupos de compostos aromáticos ($\text{CH}_{\text{aromático}}$ e $\text{C}_{\text{aromático}}$), naftênicos ($\text{CH}_{2,\text{cíclico}}$, $\text{CH}_{\text{cíclico}}$ e $\text{C}_{\text{cíclico}}$), respectivamente. VITU *et al.* (2008), QIAN *et al.* (2013) e PLEE *et al.* (2015) também fornecem dados para diversos outros grupos, tais como CO_2 , N_2 , H_2S , Ar , He , etc.

JAUBERT e PRIVAT (2010) estenderam o trabalho de JAUBERT e MUTELET (2004) para a equação de estado SRK. Os autores relacionaram o parâmetro k_{ij} do modelo SRK com o do modelo PR, sendo, portanto, capazes de calculá-lo a partir do método de contribuição de grupos desenvolvido para o modelo PPR78. O novo modelo obtido foi nomeado de PR₂SRK (*Predictive Peng-Robinson to Soave-Redlich-Kwong*).

$$k_{ij}^{SRK} = \frac{2\xi k_{ij}^{PR} \delta_i^{PR} \delta_j^{PR} + \xi(\delta_i^{PR} - \delta_j^{PR})^2 - (\delta_i^{SRK} - \delta_j^{SRK})^2}{2\delta_i^{SRK} \delta_j^{SRK}}, \quad \delta_i = \frac{\sqrt{a_i}}{b_i} \quad (2.36)$$

Na qual k_{ij}^{SRK} e k_{ij}^{PR} são os parâmetros binários para os modelos SRK e PR, δ_i está definida acima e ξ é um parâmetro ($\xi \approx 0,807341$).

Além das equações de estado discutidas até aqui, outras são encontradas na literatura, para variadas aplicações. Cada um delas apresenta características que garantem melhor desempenho para diferentes sistemas (eletrolíticos, poliméricos, etc).

2.1.2 Regras de Mistura e Combinação

O uso de equações de estado para substâncias puras demanda o conhecimento de propriedades críticas e do fator acêntrico do componente para cálculo dos parâmetros a e b necessários. Para misturas, também são necessários estes parâmetros, mas estes devem mensurar a contribuição de cada componente presente para a mistura em estudo. Segundo a Teoria de Um Fluido de van der Waals, a equação de estado será, portanto, a mesma, tanto para substâncias puras quanto para misturas. O que varia de um caso para outro é a forma de se calcular os parâmetros a e b .

Regras de mistura e combinação são usadas para se determinar os parâmetros de equações de estado para misturas a partir dos parâmetros para componentes puros. Diversas regras de mistura podem ser encontradas na literatura. Neste trabalho foram utilizadas as regras clássicas de mistura e combinação (média aritmética para o parâmetro b e geométrica para o parâmetro a , com regra de mistura quadrática e linear, respectivamente), conforme proposto por van der Waals, embora diversas outras possam ser encontradas na literatura.

As regras de combinação usadas para os parâmetros a e b propostas por van der Waals são:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.37)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (2.38)$$

Nas quais a_i e b_i são os parâmetros atrativo e repulsivo da equação de estado, respectivamente, k_{ij} e l_{ij} são parâmetros de interação binária e a_{ij} e b_{ij} são os parâmetros cruzados do par (ij) .

A justificativa para utilização de média geométrica para o parâmetro atrativo e aritmética para o repulsivo provém da Teoria de London (KONTOGEOGRIS e FOLAS, 2010).

As regras de mistura de van der Waals são dadas por:

$$a = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} x_i x_j a_{ij} \quad (2.39)$$

$$b = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} x_i x_j b_{ij} \quad (2.40)$$

Essas regras de mistura encontram justificativa na regra de mistura originada da mecânica estatística para o segundo coeficiente do Virial (KONTOGEOGRIS e FOLAS, 2010):

$$B = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} x_i x_j B_{ij} \quad (2.41)$$

Na qual B é o segundo coeficiente do virial.

Utilizando-se a definição de b_{ij} dada pela regra de combinação, mas com $l_{ij} = 0$, pode-se obter a regra linear de mistura para o parâmetro de co-volume:

$$b = \sum_{i=1}^{N_c} x_i b_i \quad (2.42)$$

2.1.3 Equações de Estado CPA

Equações de estado CPA combinam a equação de estado cúbica SRK (ou outra cúbica) com um termo de associação, similar ao presente nas equações SAFT (KONTOGEORGIS e FOLAS, 2010). Desta forma, as equações CPA são capazes de descrever sistemas que contenham componentes polares ou que façam pontes de hidrogênio de uma forma mais acurada que as equações cúbicas tradicionais. Além disso, na falta de componentes polares, os termos de associação serão zero e as equações CPA se reduzem às cúbicas que lhes deram origem. A equação de estado CPA proposta por KONTOGEORGIS *et al.* (1996) e KONTOGEORGIS *et al.* (1999), baseada na equação de estado cúbica SRK, é dada por:

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}(\bar{V} + b)} - \frac{RT}{2\bar{V}} \left\{ 1 + \rho \left[\frac{\partial \ln(g)}{\partial \rho} \right] \right\} \sum_{i=1}^{N_c} x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (2.43)$$

$$\rho = \frac{1}{\bar{V}} \quad (2.44)$$

Nas quais u_{ij} é a densidade molar, g é a função de distribuição radial e X_{A_i} é a fração de sítios A da molécula i que não estão associados.

Os autores definem que:

$$X_{A_i} = \left[1 + \sum_{j=1}^{N_c} \sum_{B_j} (\rho_j X_{B_j} \Delta^{A_i B_j}) \right]^{-1} \quad (2.45)$$

$$\Delta^{A_i B_j} = g(\rho) \left[e^{\left(\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{RT} \right)} - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (2.46)$$

$$g(\rho) = \frac{1}{1 - 1,9\eta}, \quad \eta = \frac{b\rho}{4} \quad (2.47)$$

Nas quais B_j representa os sítios presentes na molécula j e $\epsilon^{A_i B_j}$ e $\beta^{A_i B_j}$ são, respectivamente, a energia e o volume de associação entre os sítios A da molécula i e B da molécula j , η é a fração de empacotamento, ρ_j é a densidade molar da espécie j e $\Delta^{A_i B_j}$ é a força de associação entre o sítio A da molécula i e o B da molécula j .

Quanto às regras de mistura e combinação, geralmente são usadas as regras clássicas para os parâmetros a e b (Equações 2.37 a 2.39 e 2.42). Os parâmetros $\epsilon^{A_i B_j}$, $\beta^{A_i B_j}$ e $\Delta^{A_i B_j}$ são obtidos a partir de regras de combinação a seguir:

$$\epsilon^{A_i B_j} = \frac{\epsilon^{A_i B_i} + \epsilon^{A_j B_j}}{2} \quad (2.48)$$

$$\beta^{A_i B_j} = \sqrt{\beta^{A_i B_i} \beta^{A_j B_j}} \quad (2.49)$$

$$\Delta^{A_i B_j} = \sqrt{\Delta^{A_i B_i} \Delta^{A_j B_j}} \quad (2.50)$$

KONTOGEOORGIS e FOLAS (2010) afirmam que o tratamento de misturas nas quais ocorra solvatação pode ser realizado a partir do ajuste de $\beta^{A_i B_j}$ com o uso de dados experimentais (estimação de parâmetro), enquanto que o parâmetro $\epsilon^{A_i B_j}$ é calculado da forma já apresentada anteriormente, e, posteriormente, dividido por dois.

$$\epsilon^{A_i B_j} = \frac{\epsilon^{\text{associativo}}}{2} \quad (2.51)$$

2.1.4 Energia Livre de Quadrupolo

A contribuição de quadrupolo via Teoria de Perturbação foi desenvolvida para fluidos puros utilizando o potencial de Stockmayer ou o modelo de esferas rígidas com um ponto central de dipolo ou quadrupolo (BJØRNER e KONTOGEOORGIS, 2016). O tratamento de sistemas polares é feito a partir de sistemas apolares de referência, adicionando as interações polares como perturbações a esse sistema (LARSEN *et al.*, 1977). Desta forma, a expansão da energia livre de Helmholtz leva a:

$$\bar{A} = \bar{A}^{(0)} + \bar{A}^{(1)} \lambda + \bar{A}^{(2)} \lambda^2 + \bar{A}^{(3)} \lambda^3 + \dots \quad (2.52)$$

Na qual \bar{A} é a energia livre de Helmholtz por partícula, $\bar{A}^{(0)}$, $\bar{A}^{(1)}$, $\bar{A}^{(2)}$ e $\bar{A}^{(3)}$ são termos de zero, primeira, segunda e terceira ordens, respectivamente, da expansão em série de Taylor e λ é a força da perturbação (LARSEN *et al.*, 1977).

LARSEN *et al.* (1977) propuseram o uso da aproximação de Padé para cálculo da energia livre de Helmholtz por partícula relativa à polarizabilidade das moléculas presentes no sistema (\bar{A}^P).

$$\bar{A}^P = \bar{A}^{(0)} + \frac{\bar{A}_2}{1 - \frac{\bar{A}_3}{\bar{A}_2}} \quad (2.53)$$

Na qual $\bar{A}^{(0)}$ é a energia livre de Helmholtz por partícula do sistema de referência e \bar{A}_2 e \bar{A}_3 são as contribuições da energia livre de Helmholtz para os termos de segunda e terceira ordens da expansão em série de Taylor, respectivamente.

Conforme LARSEN *et al.* (1977), a interação de dois corpos é dada por:

$$I_n^{HS}(x) = 4\pi \int_0^\infty g^{HS}(x; y) y^{2-n} dy \quad (2.54)$$

$$\begin{cases} x = \rho_r d^3 \\ y = \frac{r}{d} \end{cases} \quad (2.55)$$

Nas quais $I_n^{HS}(x)$ representa a contribuição de dois corpos como esferas rígidas (*HS* significa *hard sphere*), $g^{HS}(x; y)$ é a função de distribuição radial de esfera rígida, x e y são mudanças de variáveis definidas acima, ρ_r é a densidade reduzida, r é a distância entre as duas partículas e d o diâmetro.

A integral pode ser expandida em termos da variável x , como segue:

$$I_n^{HS}(x) = \sum_{i=1}^3 (J_{i,n} x^i) + O(x^4) \quad (2.56)$$

Na qual $O(x^4)$ representa os termos de quarta ordem ou mais e $J_{i,n}$ são coeficientes, calculados conforme segue:

$$J_{0,n} = \frac{4\pi}{n-3}, \quad n > 4 \quad (2.57)$$

$$J_{1,n} = \pi^2 \left[\frac{19}{6} - 4 \ln(2) \right], \quad n = 4 \quad (2.58)$$

$$J_{1,n} = \frac{\pi^2}{3} \left[\frac{1}{6} + \ln(2) \right], \quad n = 6 \quad (2.59)$$

$$J_{1,n} = 4\pi^2 \left[\frac{2^{6-n} - 1}{12(6-n)} - \frac{2^{4-n} - 1}{4-n} + \frac{4(2^{3-n} - 1)}{3(3-n)} \right], \quad n = 5 \text{ ou } n > 6 \quad (2.60)$$

Segundo LARSEN *et al.* (1977), a interação de três corpos é dada por:

$$I_{triplo}^{HS}(x) = \iiint_0^\infty g_{123}^{HS}(x; y_{12}; y_{23}; y_{31}) W_{triplo}(y_{12}; y_{23}; y_{31}) dy_{12} dy_{23} dy_{31} \quad (2.61)$$

$$\begin{cases} y_{12} = \frac{r_{12}}{d} \\ y_{23} = \frac{r_{23}}{d} \\ y_{31} = \frac{r_{31}}{d} \end{cases} \quad (2.62)$$

Nas quais $I_{triplo}^{HS}(x)$ representa a integral para contribuição de três corpos como esferas rígidas, $g_{123}^{HS}(x; y_{12}; y_{23}; y_{31})$ é a função de correlação de pares de esfera rígida, y_{12} , y_{23} e y_{31} são distâncias adimensionais entre os três possíveis pares de corpos, $W_{triplo}(y_{12}; y_{23}; y_{31})$ é o potencial angular médio individual para três corpos e r_{12} , r_{23} e r_{31} são as distâncias entre os três possíveis pares de corpos presentes. O subíndice *triplo* refere-se a interações dos seguintes tipos: triplo dipolo (TD); triplo quadrupolo (TQ); dipolo-dipolo-quadrupolo (DDQ); e dipolo-quadrupolo-quadrupolo (DQQ).

De forma análoga, os autores propõem a expansão da integral de três corpos:

$$I_{triplo}^{HS}(x) = \sum_{i=1}^3 (J_i x^i) + O(x^4) \quad (2.63)$$

Os coeficientes da expansão apresentada na Equação 2.63 (J_i) são dados por:

$$J_0 = \frac{5\pi^2}{3}, \text{ para TD} \quad (2.64)$$

$$J_0 = \frac{424\pi^2}{25}, \text{ para DDQ e DQQ} \quad (2.65)$$

$$J_0 = 54\pi^2, \text{ para TQ} \quad (2.66)$$

Outros coeficientes J_i são apresentados pelos autores em seu trabalho.

BJØRNER e KONTOGEOGRIS (2016) adicionaram um termo para contabilizar a influência do momento de quadrupolo à equação de estado CPA. O termo adicionado é baseado no trabalho de LARSEN *et al.* (1977), considerando apenas a presença de um quadrupolo. O resultado obtido desta combinação é o modelo qCPA. A energia livre de Helmholtz residual é dada então pela contribuição de três parcelas:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{A}_{qCPA}^r(T; V; \underline{x})}{RT} &= \frac{\bar{A}_{SRK}^r(T; V; \underline{x})}{RT} + \frac{\bar{A}_{associação}^r(T; V; \underline{x})}{RT} + \\ &+ \frac{\bar{A}_{quadrupolo}^r(T; V; \underline{x})}{RT} \end{aligned} \quad (2.67)$$

Na qual \bar{A}_{qCPA}^r é a energia livre de Helmholtz residual por mol e \underline{x} o vetor número de mols. Os subíndices indicam as parcelas levadas em conta.

Em termos diferenciais, a energia livre de Helmholtz residual é dada por:

$$d\bar{A} = -pd\bar{V} - \bar{S}dT + \sum_{i=1}^{N_c} (\mu_i dx_i) \quad (2.68)$$

Portanto, a pressão pode ser determinada pela seguinte equação:

$$p = - \left(\frac{\partial \bar{A}}{\partial \bar{V}} \right)_{T, x_i} \quad (2.69)$$

Nas quais S é a entropia e μ_i o potencial químico da espécie i .

Portanto, uma equação de estado pode ser obtida a partir da energia livre de Helmholtz molar residual. A energia de Helmholtz correspondente à equação de estado SRK (Equação 2.8), subtraindo-se a parcela referente ao modelo de gás ideal (conforme a definição de propriedade residual), é dada por BJØRNER e KONTOGEORGIS (2016), conforme apresentado a seguir:

$$\frac{\bar{A}_{SRK}^r(T; V; \underline{x})}{RT} = - \ln \left(1 - \frac{b}{\bar{V}} \right) - \frac{a}{RTb} \ln \left(1 + \frac{b}{\bar{V}} \right) \quad (2.70)$$

Os autores apresentaram também o termo associativo, dado por:

$$\frac{\bar{A}_{associação}^r(T; V; \underline{x})}{RT} = \sum_{i=1}^{N_c} \left\{ \sum_{A_i} \left[\ln(X_{A_i}) - \frac{X_{A_i}}{2} \right] + \frac{1}{2} M_i \right\} \quad (2.70)$$

Em que M_i é o número de sítios de associação na molécula i .

KONTOGEORGIS *et al.* (1999) propõem uma forma aproximada e mais simples para o cálculo da função de distribuição radial, como segue:

$$g(\underline{x}; \bar{V}) = \frac{1}{1 - 1,9\eta} \quad (2.71)$$

$$\eta = \frac{b}{4\bar{V}} \quad (2.72)$$

BJØRNER e KONTOGEORGIS (2016) afirmaram que são necessárias regras de combinação para os parâmetros $\epsilon^{A_i B_j}$ e $\beta^{A_i B_j}$, caso haja mais de um componente capaz

de associação no sistema. As regras de combinação utilizadas são as mesmas mostradas nas Equações 2.48 e 2.49, média aritmética para $\epsilon^{A_i B_j}$ e média geométrica para $\beta^{A_i B_j}$.

BJØRNER e KONTOGEOGRIS (2016) utilizaram a aproximação de Padé para obter uma expressão para a energia livre de Helmholtz residual para o quadrupolo:

$$\frac{\bar{A}_{quadrupolo}^r(T; \bar{V}; \underline{x})}{RT} = \frac{\left[\frac{\bar{A}_{2,quadrupolo}^r(T; \bar{V}; \underline{x})}{RT} \right]}{1 - \left[\frac{\bar{A}_{3,quadrupolo}^r(T; \bar{V}; \underline{x})}{\bar{A}_{2,quadrupolo}^r(T; \bar{V}; \underline{x})} \right]} \quad (2.73)$$

Na qual $\bar{A}_{2,quadrupolo}^r(T; \bar{V}; \underline{x})$ e $\bar{A}_{3,quadrupolo}^r(T; \bar{V}; \underline{x})$ denotam os termos de perturbação de segunda e terceira ordem, respectivamente.

Além disso, o termo de terceira ordem é resultado da contribuição de duas parcelas, interações combinadas de dois corpos e interações diretas de três corpos.

$$\frac{\bar{A}_{3,quadrupolo}^r(T; \bar{V}; \underline{x})}{RT} = \frac{\bar{A}_{3,2,quadrupolo}^r(T; \bar{V}; \underline{x})}{RT} + \frac{\bar{A}_{3,3,quadrupolo}^r(T; \bar{V}; \underline{x})}{RT} \quad (2.74)$$

A partir do trabalho de LARSEN *et al.* (1977) para esferas rígidas simétricas e substâncias puras, BJØRNER e KONTOGEOGRIS (2016) apresentaram as seguintes expressões para misturas, as quais possibilitam o cálculo da parcela da energia livre de Helmholtz residual adimensional referente ao momento de quadrupolo:

$$\frac{\bar{A}_{2,quadrupolo}^r(T; \bar{V}; \underline{x})}{RT} = -\frac{7}{10} \frac{N_A}{\bar{V}(k_b T)^2} \sum_{i=1}^{N_c} x_i \sum_{j=1}^{N_c} \left(x_j \frac{Q_{ij}^4}{\sigma_{ij}^7} I_{10}^{HS} \right) \quad (2.75)$$

$$\frac{\bar{A}_{3,2,quadrupolo}^r(T; \bar{V}; \underline{x})}{RT} = \frac{36}{245} \frac{N_A}{\bar{V}(k_b T)^3} \sum_{i=1}^{N_c} x_i \sum_{j=1}^{N_c} \left(x_j \frac{Q_{ij}^6}{\sigma_{ij}^{12}} I_{15}^{HS} \right) \quad (2.76)$$

$$\begin{aligned} \frac{\bar{A}_{3,3,quadrupolo}^r(T; \bar{V}; \underline{x})}{RT} &= \frac{1}{6400} \frac{N_A^2}{\bar{V}^2 (k_b T)^3} \times \\ &\times \sum_{i=1}^{N_c} x_i \sum_{j=1}^{N_c} x_j \sum_{k=1}^{N_c} \left(x_k \frac{Q_{ijk}^6}{\sigma_{ij}^3 \sigma_{ik}^3 \sigma_{jk}^3} I_{TQ}^{HS} \right) \end{aligned} \quad (2.77)$$

Nas quais k_b é a constante de Boltzmann, N_A é o número de Avogadro, Q é o momento de quadrupolo, σ é o diâmetro de esfera rígida e I_{10}^{HS} , I_{15}^{HS} e I_{TQ}^{HS} são integrais, conforme apresentadas por LARSEN *et al.* (1977).

BJØRNER e KONTOGEORGIS (2016) truncaram as integrais apresentadas por LARSEN *et al.* (1977) nos termos de ordem zero, o que leva a:

$$I_n^{HS} \approx J_{0,n} = \frac{4\pi}{n-3} \quad (2.78)$$

$$I_{TQ}^{HS} \approx J_{0,TQ} = 54\pi^2 \quad (2.79)$$

Além disso, são necessárias apenas regras de combinação para o momento de quadrupolo, caso haja mais de um componente quadrupolar.

$$Q_{ij} = \sqrt{Q_i Q_j} \quad (2.80)$$

$$Q_{ijk} = \sqrt[3]{Q_i Q_j Q_k} \quad (2.81)$$

Por fim, os autores relacionaram o diâmetro de esfera rígida com o co-volume:

$$b = \frac{1}{3} N_A \pi \sigma^3 \quad (2.82)$$

2.1.5 O Modelo GERG-2008

O modelo GERG-2008 é resultado de uma expansão do modelo GERG-2004, formulado por KUNZ *et al.* (2007), realizada por KUNZ e WAGNER (2012) de forma a abranger mais substâncias (o modelo GERG-2004 apresenta parâmetros para 18 componentes, enquanto que o modelo GERG-2008 compreende 21 substâncias). O modelo GERG-2004 é resultado de uma cooperação entre diversas empresas europeias que atuam no ramo de Gás Natural (E.ON Ruhrgas – Alemanha –, Enagás – Espanha –, Gasunie – Holanda –, Gaz de France – França –, Snam Rete Gas – Itália – e Statoil – Noruega) e da *Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V.* – DVGW – (Associação Técnica e Científica Alemã sobre Gás e Água, em tradução livre).

O modelo GERG-2008 é baseado na aproximação de múltiplos fluidos e é explícito em energia livre de Helmholtz reduzida, como segue:

$$\frac{\bar{A}}{RT} = \frac{\bar{A}^{GI}}{RT} + \frac{\bar{A}^r}{RT} \quad (2.83)$$

Na qual os sobrescritos *GI* e *r* indicam gás ideal e propriedade residual.

$$\frac{\bar{A}^{-GI}}{RT} = \sum_{i=1}^{N_c} x_i \left[\frac{\bar{A}_i^{-GI,0}}{RT} + \ln(x_i) \right] \quad (2.84)$$

$$\frac{\bar{A}^{-r}}{RT} = \sum_{i=1}^{N_c} \left(x_i \frac{\bar{A}_i^{-r,0}}{RT} \right) + \sum_{i=1}^{N_c-1} \sum_{j=i+1}^{N_c} \left(x_i x_j F_{ij} \frac{\bar{A}_{ij}^{-r}}{RT} \right) \quad (2.85)$$

Nas quais o sobrescrito 0 indica substância pura e F_{ij} são parâmetros binários.

A energia livre de Helmholtz para substâncias puras como gás ideal é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{A}_i^{-GI,0}}{RT} = & \ln\left(\frac{\rho}{\rho_{c_i}}\right) + \frac{R^*}{R} \left\{ n_{GERG,1_i}^{GI,0} + n_{GERG,2_i}^{GI,0} \frac{T_{c_i}}{T} + n_{GERG,3_i}^{GI,0} \ln\left(\frac{T_{c_i}}{T}\right) + \right. \\ & + \sum_{k=4,6} n_{GERG,k_i}^{GI,0} \ln \left[\left| \sinh\left(\vartheta_{GERG,k_i}^{GI,0} \frac{T_{c_i}}{T}\right) \right| \right] - \\ & \left. - \sum_{k=5,7} n_{GERG,k_i}^{GI,0} \ln \left[\cosh\left(\vartheta_{GERG,k_i}^{GI,0} \frac{T_{c_i}}{T}\right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.86)$$

Na qual ρ_{c_i} é a densidade molar crítica do componente i , R e R^* são a constante universal dos gases e $n_{GERG,1_i}^{GI,0}$ e $\vartheta_{GERG,k_i}^{GI,0}$ são parâmetros ajustados e tabelados do modelo GERG-2008. A razão R^*/R aparece na equação devido a uma diferença no valor da constante universal dos gases quando o modelo GERG-2004 foi concebido ($R = 8,314472 \frac{J}{mol \cdot K}$) e numa equação usada pelos autores proveniente do trabalho de JAESCHKE e SCHLEY (1995) ($R = 8,314510 \frac{J}{mol \cdot K}$) ($R^* = 8,314510 J/mol \cdot K$).

$$\begin{aligned} \frac{\bar{A}_i^{-r,0}}{RT} = & \sum_{k=1}^{K_{Pol_i}} \left[n_{GERG,k_i}^0 \rho_r^{(d_{k_i}^0)} T_r^{(-t_{k_i}^0)} \right] + \\ & + \sum_{k=K_{Pol_i}+1}^{K_{Pol_i}+K_{Exp_i}} \left\{ n_{GERG,k_i}^0 \rho_r^{(d_{k_i}^0)} T_r^{(-t_{k_i}^0)} e^{\left[-\rho_r^{(c_{k_i}^0)} \right]} \right\} \end{aligned} \quad (2.87)$$

Na qual ρ_r é a densidade reduzida de mistura, T_r é a temperatura reduzida de mistura e n_{GERG,k_i}^0 , K_{Pol_i} , K_{Exp_i} , $c_{k_i}^0$, $d_{k_i}^0$ e $t_{k_i}^0$ são parâmetros do modelo GERG-2008.

Para a contribuição residual dos sistemas binários, a seguinte expressão para a energia livre de Helmholtz é apresentada:

$$\frac{\bar{A}_{ij}^{-r}}{RT} = \sum_{k=1}^{K_{Pol_i}} \left[n_{GERG,k_{ij}} \rho_r^{(d_{k_{ij}})} T_r^{(-t_{ij})} \right] + \quad (2.88)$$

$$+ \sum_{k=K_{Pol_i}+1}^{K_{Pol_i}+K_{Exp_i}} \left\{ n_{GERG,k_{ij}} \rho_r^{(d_{k_{ij}})} T_r^{(-t_{ij})} E_{k_{ij}} \right\}$$

$$E_{k_{ij}} = e \left[\eta_{k_{ij}} (\rho_r - \varepsilon_{k_{ij}})^2 - \beta_{k_{ij}} (\rho_r - \gamma_{k_{ij}}) \right] \quad (2.89)$$

Nas quais $n_{GERG,k_{ij}}$, c_{k_i} , d_{k_i} , t_{k_i} , $\eta_{k_{ij}}$, $\varepsilon_{k_{ij}}$, $\beta_{k_{ij}}$ e $\gamma_{k_{ij}}$ são parâmetros ajustados e tabelados do modelo GERG-2008 e $E_{k_{ij}}$ está definida acima.

Por fim, a temperatura e a densidade reduzidas de mistura são determinadas por:

$$\frac{1}{\rho_r} = \sum_{i=1}^{N_c} \left(\frac{x_i^2}{\rho_{c_i}} \right) + \sum_{i=1}^{N_c-1} \sum_{j=i+1}^{N_c} \left[2x_i x_j \beta_{V_{ij}} \gamma_{V_{ij}} \left(\frac{x_i + x_j}{\beta_{V_{ij}}^2 x_i + x_j} \right) \times \right. \quad (2.90)$$

$$\left. \times \frac{1}{8} \left(\frac{1}{\sqrt[3]{\rho_{c_i}}} + \frac{1}{\sqrt[3]{\rho_{c_j}}} \right)^3 \right]$$

$$T_r = \sum_{i=1}^{N_c} (x_i^2 T_{c_i}) + \sum_{i=1}^{N_c-1} \sum_{j=i+1}^{N_c} \left[2x_i x_j \beta_{T_{ij}} \gamma_{T_{ij}} \left(\frac{x_i + x_j}{\beta_{T_{ij}}^2 x_i + x_j} \right) \sqrt{T_{c_i} T_{c_j}} \right] \quad (2.91)$$

Nas quais $\beta_{V_{ij}}$, $\gamma_{V_{ij}}$, $\beta_{T_{ij}}$ e $\gamma_{T_{ij}}$ são parâmetros do modelo GERG-2008.

KUNZ e WAGNER (2012) reportam que o modelo GERG-2008 é válido para amplas faixas de temperatura (60-700 K), pressão (0-70 MPa) e composição, as quais compreendem as regiões supercrítica, de líquido, gás e de equilíbrio líquido vapor.

2.1.6 Breve Resumo dos Modelos Termodinâmicos

Para facilitar a visualização dos modelos discutidos neste texto, elaborou-se a Tabela 2.2 a seguir, cujo conteúdo sintetiza as principais informações dos modelos abordados até este ponto do trabalho. Além disso, as Figuras 2.1 e 2.2 apresentam o diagrama elaborado por CARLSON (1996) para escolha de um modelo termodinâmico mais adequado para o caso desejado.

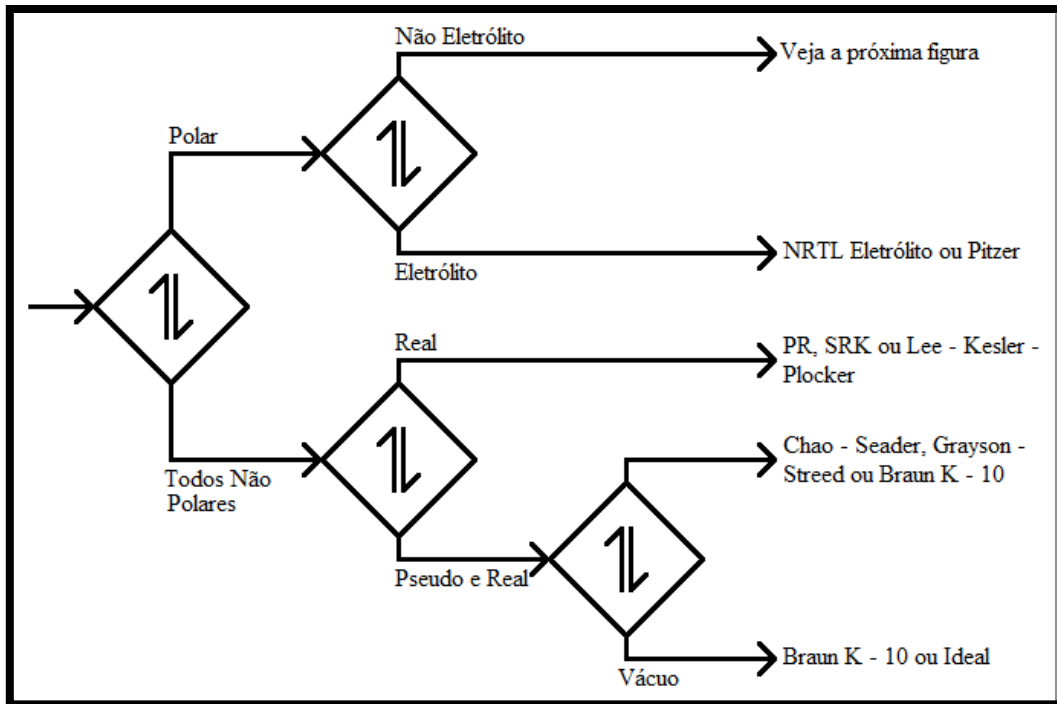


Figura 2.1: Diagrama de Carlson para escolha de modelos termodinâmicos de acordo com o sistema em estudo. Parte 1. Adaptado de *Don't Gamble with Physical Properties for Simulations* (CARLSON, 1996).

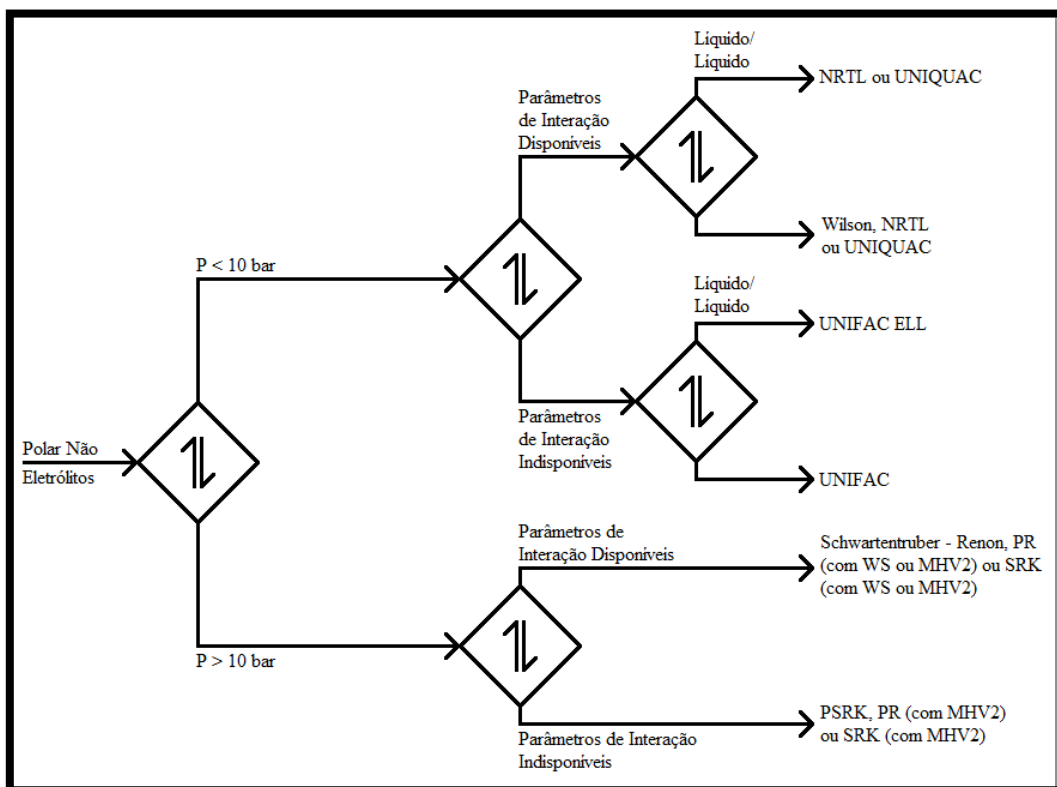


Figura 2.2: Diagrama de Carlson para escolha de modelos termodinâmicos de acordo com o sistema em estudo. Parte 2. Adaptado de *Don't Gamble with Physical Properties for Simulations* (CARLSON, 1996).

Tabela 2.1: Resumo dos modelos termodinâmicos citados na Seção 2.1 do capítulo de Revisão Bibliográfica (Capítulo 2), suas validades, vantagens e desvantagens.

Classes	Modelos	Vantagens	Desvantagens	Validade
Equações de estado cúbicas no volume	Gás ideal ¹ , vdW, PR, RK, SRK, PPR78 e PR ₂ SRK	Simplicidade, grande quantidade de parâmetros disponíveis, a mesma equação descreve as fases líquida de vapor.	Não funcionam para fases sólidas, resultados para sistemas polares e/ou poliméricos podem ser ruins, resultados ruins próximos a pontos críticos.	Fluidos compressíveis (gases e líquidos), sistemas compostos por hidrocarbonetos e outros componentes apolares.
Modelos de energia livre em excesso de mistura randômica	Margules e Teoria de Solução Regular	Simplicidade, grande quantidade de parâmetros disponíveis.	Não funcionam em sistemas compressíveis.	Líquidos incompressíveis e sólidos.
Modelos de energia livre em excesso de composição local	Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC	Simplicidade, grande quantidade de parâmetros disponíveis, capacidade de estimar parâmetros por métodos de contribuição de grupos.	Não funcionam em sistemas compressíveis.	Líquidos incompressíveis e sólidos.

¹Embora a equação de gás ideal (equação de Clapeyron) não seja cúbica no volume, ela foi agrupada nesta classe de modelos por poder ser considerada uma simplificação das mesmas ($a = 0$ e $b = 0$).

Tabela 2.1: Continuação.

Classes	Modelos	Vantagens	Desvantagens	Validade
Equações de estado SAFT	SAFT Original, CK-SAFT e SAFT Simplificado	A mesma equação descreve as fases líquida e vapor, bons resultados em sistemas poliméricos, polares, e/ou assimétricos.	Não funcionam para fases sólidas, complexidade do modelo, quantidade limitada de parâmetros disponíveis (se comparadas às equações de estado cúbicas).	Fluidos compressíveis (gases e líquidos), sistemas apolares, sistemas poliméricos, assimétricos e polares.
Equação de estado CPA		A mesma equação descreve as fases líquida de vapor, maior rigor que as equações de estado cúbicas e maior simplicidade que as equações de estado SAFT.	Não funciona para fases sólidas, quantidade limitada de parâmetros disponíveis (se comparada às equações de estado cúbicas).	Fluidos compressíveis (gases e líquidos), sistemas apolares, sistemas poliméricos, assimétricos e polares.
GERG-2008		A mesma equação descreve as fases líquida de vapor, bons resultados para sistemas contendo CO ₂ em amplas faixas de temperatura e pressão	Não funciona para fases sólidas, quantidade limitada de parâmetros disponíveis, complexidade do modelo.	Fluidos compressíveis (gases e líquidos), sistemas contendo CO ₂ em altas pressões.

2.2 Equilíbrio Termodinâmico e Estabilidade

A partir de balanços de massa e energia, pode-se obter uma formulação para o cálculo de equilíbrio de fases (*flash*). Suponha-se um sistema genérico com N_c componentes químicos, sem reações químicas e em regime estacionário. Podem-se escrever as equações de balanço de massa global, balanço de massa por componente e balanço de energia para este sistema, respectivamente, como segue:

$$n^{total} = n^\alpha + n^\beta + n^\gamma + \dots = \sum_{j=1}^{N_{fases}} n^{(j)} \quad (2.92)$$

$$\underline{x}^{total} n^{total} = \underline{x}^\alpha n^\alpha + \underline{x}^\beta n^\beta + \underline{x}^\gamma n^\gamma + \dots = \sum_{j=1}^{N_{fases}} [\underline{x}^{(j)} n^{(j)}] \quad (2.93)$$

$$\overline{H}^{total} n^{total} + Q = \overline{H}^\alpha n^\alpha + \overline{H}^\beta n^\beta + \overline{H}^\gamma n^\gamma + \dots = \sum_{j=1}^{N_{fases}} [\overline{H}^{(j)} n^{(j)}] \quad (2.94)$$

Nas quais n é o número de mols, \underline{x} o vetor de frações molares, \overline{H} a entalpia molar, Q o calor fornecido ao sistema, α , β e γ são fases presentes no sistema, j representa um índice genérico para fases ($j = \alpha, \beta, \gamma, \dots$) e N_{fases} é o número de fases presentes no sistema.

Ainda, podem-se escrever N_{fases} equações adicionais para o somatório das composições (normalização):

$$\sum_{i=1}^{N_c} x_i^{(j)} = 1 \quad \forall j \quad (2.95)$$

Adicionalmente, introduz-se a variável fração de fase, $\beta^{(j)}$, da seguinte forma:

$$\beta^{(j)} = \frac{n^{(j)}}{n^{total}} \quad (2.96)$$

A partir de $\beta^{(j)}$, as equações de balanço podem ser reescritas, como seguem:

$$\sum_{j=1}^{N_{fases}} \beta^{(j)} = 1 \quad (2.97)$$

$$\underline{x}^{total} = \sum_{j=1}^{N_{fases}} [\underline{x}^{(j)} \beta^{(j)}] \quad (2.98)$$

$$\overline{H}^{total} + \overline{Q} = \sum_{j=1}^{N_{fases}} [\overline{H}^{(j)} \beta^{(j)}] \quad (2.99)$$

Partindo-se da igualdade das fugacidades, e supondo que todas as fases podem ser representadas por uma equação de estado, pode-se definir a constante de equilíbrio termodinâmico, $K_i^{(j)}$, a partir da escolha de uma fase de referência:

$$K_i^{(j)} = \frac{x_i^{(j)}}{x_i^{ref}} = \frac{\hat{\phi}_i^{ref}}{\hat{\phi}_i^{(j)}} \quad (2.100)$$

Na qual o sobrescrito *ref* indica a fase de referência.

2.2.1 Cálculo de *Flash* Bifásico

A partir do equacionamento anterior e de manipulação algébrica adequada, é possível se obter a equação de Rachford-Rice, cuja solução é o resultado para o problema de *flash*.

$$\sum_{i=1}^{N_c} \left[\frac{x_i^{total} (K_i - 1)}{1 + \beta (K_i - 1)} \right] = 0 \quad (2.101)$$

Para o caso de *flash* bifásico com pressão e temperatura especificadas, a equação de Rachford-Rice pode ser facilmente resolvida utilizando-se o método de Newton-Raphson, a partir da inicialização adequada das composições de cada fase e da fração da fase (β). Geralmente, utiliza-se o resultado de um cálculo de *flash* ideal (gás ideal e mistura ideal) como estimativa inicial, pois não há dependência da constante de equilíbrio (K_i) com as composições num sistema ideal, apenas com a pressão e a temperatura, as quais já são conhecidas. Após a resolução da equação de Rachford-Rice, faz-se uso do balanço de energia para determinação da quantidade de calor por mol fornecido ao sistema.

2.2.2 Cálculo de *Flash* Multifásico

A equação de Rachford-Rice (Equação 2.101) pode ser generalizada para um problema de *flash* multifásico, a partir de procedimentos análogos aos realizados para o cálculo de *flash* bifásico, conforme mostrado por SEGTOVICH (2014), como segue:

$$\sum_{i=1}^{N_c} \left(\frac{x_i^{total} [K_i^{(j)} - 1]}{1 + \sum_{l=1, l \neq ref}^{N_{fases}} \{\beta^{(l)} [K_i^{(l)} - 1]\}} \right) = 0 \quad (2.102)$$

Na qual o índice l representa as fases presentes no sistema, exceto a de referência.

Para cada fase j , exceto para a fase de referência, a Equação 2.102 deve ser satisfeita. Tomando-se o exemplo do *flash* em coordenadas (p, T) , é fácil verificar que temos N_{fases} frações de fase (β) para calcular e apenas $N_{fases} - 1$ equações disponíveis. A equação restante será o balanço de massa global, apresentada na Equação 2.97, de forma que o número de graus de liberdade do sistema seja zero.

Desta forma, para um dado número de fases conhecido *a priori*, é possível se determinar a composição de cada fase, bem como a quantidade de cada uma no equilíbrio. Assim como no caso bifásico, o *flash* multifásico com (p, T) especificadas pode ser resolvido a partir do método de Newton-Raphson, partindo-se de estimativas iniciais adequadas.

2.2.3 Limitações no Cálculo de *Flash*

O equacionamento desenvolvido para o cálculo de *flash* através da equação de Rachford-Rice é funcional e amplamente utilizado, porém, duas deficiências nesta formulação devem ser abordadas. O critério de equilíbrio através das igualdades de pressão, temperatura e potencial químico (ou fugacidade) é condição necessária para resolução do problema de *flash*, entretanto, não é condição suficiente. A igualdade dos potenciais químicos das espécies presentes em cada fase garante apenas que a função de estado termodinâmica (energia livre de Gibbs e Helmholtz, energia interna, entalpia ou

entropia) esteja em um ponto crítico (derivada nula), como demonstrado a seguir para um caso bifásico:

$$\left\{ \begin{array}{l} dM^{total} = 0 \\ dM^{total} = dM^{\alpha} + dM^{\beta} = 0 \\ \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} = 0 \\ n_i^{total} = n_i^{\alpha} + n_i^{\beta} \rightarrow 0 = dn_i^{\alpha} + dn_i^{\beta} \\ \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta} dn_i^{\alpha} = 0 \\ \mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \end{array} \right. \quad (2.103)$$

Nas quais M representa uma função de estado termodinâmica (G, U, S, H ou A).

Entretanto, a igualdade dos potenciais químicos nada informa sobre a derivada segunda de M , que deve ser negativa para $M = S$ e positiva nos demais casos, para que ocorra equilíbrio termodinâmico.

Além disso, o cálculo de *flash* realizado anteriormente requer a especificação do número de fases presentes no equilíbrio. Esta informação nem sempre é conhecida *a priori*, e, caso o número de fases seja sub ou superespecificado, a resolução da equação de Rachford-Rice pode falhar ou levar a resultados incorretos (MICHELSEN, 1982a).

2.2.4 Estabilidade Termodinâmica

MICHELSEN (1982a) desenvolveu uma metodologia para o cálculo de estabilidade termodinâmica em coordenadas (p, T), baseado no critério do plano tangente apresentado por BAKER *et al.* (1982). Este algoritmo não necessita da especificação do número de fases e garante que a solução encontrada será um mínimo global da energia livre de Gibbs.

Supondo um sistema inicialmente monofásico, com pressão, temperatura e composição (\underline{z}) especificadas, sua energia livre de Gibbs é dada por:

$$G^{inicial} = \sum_{i=1}^{N_c} (\mu_i^{inicial} n_i^{inicial}) \quad (2.104)$$

Assumindo a formação de uma fase infinitesimal α com composição \underline{y} , tem-se:

$$\Delta G = \bar{G}^\alpha dn + \bar{G}^\beta (n^{inicial} - dn) - G^{inicial} \quad (2.105)$$

Que pode ser rearranjada através da expansão em Séries de Taylor do termo referente à fase β truncada no termo de primeira ordem, como segue:

$$\Delta G = dn \sum_{i=1}^{N_c} [y_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^{inicial})] \quad (2.106)$$

Para que o sistema inicial seja estável, o valor de ΔG deve ser positivo ou nulo para qualquer fase α que se possa tentar. Desta forma, o sistema inicial estaria num mínimo global de energia livre de Gibbs. Caso exista pelo menos uma fase α possível, com composição \underline{y} viável, o sistema inicialmente proposto não é estável e a separação de fases ocorre.

A partir de manipulação matemática adequada, MICHELSEN (1982a) obtém a equação seguinte:

$$\ln(Y_i) + \ln[\hat{\varphi}_i^\alpha(\underline{y})] - \ln(z_i) - \ln[\hat{\varphi}_i^{inicial}(\underline{z})] = 0 \quad (2.107)$$

Cuja solução é a composição da fase infinitesimal α . A variável Y_i é uma mudança de variável na composição da fase infinitesimal e pode ser calculada segundo a equação abaixo:

$$Y_i = e^{-\{\ln[\hat{\varphi}_i^\alpha(\underline{y})] - \ln(z_i) - \ln[\hat{\varphi}_i^{inicial}(\underline{z})]\}} \quad (2.108)$$

Por fim, calculam-se a composição e a distância ao hiperplano tangente a partir das seguintes equações:

$$y_i = \frac{Y_i}{\sum_{i=1}^{N_c} Y_i} \quad (2.109)$$

$$D = -\ln\left(\sum_{i=1}^{N_c} Y_i\right) \quad (2.110)$$

O sistema inicial é estável se o valor calculado da distância ao hiperplano tangente seja não negativo. Caso contrário, o sistema é instável e ocorre formação de outra fase.

MICHELSEN (1982a) apresenta ainda uma proposta de algoritmo para resolução da metodologia apresentada por ele, bem como estimativas iniciais para a resolução numérica do problema.

MICHELSEN (1982b) propõe uma metodologia para resolução de cálculo de *flash* em coordenadas (p,T) a partir do cálculo de estabilidade previamente desenvolvido. O procedimento consiste em, primeiramente, avaliar a estabilidade do sistema de interesse. Caso seja instável, a composição calculada para a fase infinitesimal (y) é utilizada como estimativa inicial no cálculo de *flash*, o qual convergirá rapidamente para uma solução. A solução encontrada é então testada novamente pelo algoritmo do cálculo de estabilidade. Caso seja instável novamente, um novo cálculo de *flash* é realizado, desta vez com três fases. Este procedimento continua até que seja encontrado um sistema estável.

GUPTA *et al.* (1990) desenvolve uma metodologia, a partir do critério do hiperplano tangente, para cálculo simultâneo do problema de *flash* e estabilidade termodinâmica. Tal metodologia é capaz de retirar e inserir fases do cálculo de equilíbrio de fases, conforme elas sejam fisicamente viáveis ou não. GUPTA *et al.* (1991) propõe um algoritmo para resolução da metodologia proposta, a qual foi implementada e utilizada por SEGTOVICH (2014) com sucesso para cálculo de *flashes* multifásicos em sistemas que incluíam fases hidrato e gelo.

NAGARAJAN e CULLICK (1991) reformulam o critério de estabilidade apresentado por MICHELSEN (1982a) de modo a trabalhar com densidades molares, ao invés de frações molares ou número de mols. Além disso, propõem algumas modificações numéricas, as quais facilitariam a convergência para a solução final.

MIKYSKA e FIROOZABADI (2011) formulam uma nova função termodinâmica, análoga à fugacidade, para cálculos de equilíbrio de fases em coordenadas (V,T) . Em seu trabalho, os autores investigam as propriedades desta nova função e verificam as vantagens de se trabalhar com ela quando o volume, e não a pressão, é especificado. Além disso, MIKYSKA e FIROOZABADI (2012) desenvolvem uma metodologia, utilizando esta nova função previamente desenvolvida, para cálculo de estabilidade termodinâmica em coordenadas (V,T) .

2.3 Simulação Computacional de Sistemas Contendo CO₂

O CO₂ encontra aplicação em diversos processos industriais, sendo uma substância largamente utilizada em vários segmentos, como nas indústrias alimentícia, farmacêutica, petroquímica, etc (HEIDARYAN e JARRAHIAN, 2013). Além disso, por ser um gás que causa agravamento no efeito estufa, e devido à crescente preocupação da sociedade com as questões ambientais, o CO₂ tem atraído cada vez mais atenção para si.

No Brasil, a descoberta das reservas de petróleo na região do pré-sal, cujo teor de CO₂ é bastante elevado em alguns casos (pode chegar a, aproximadamente, 70 a 80 %), aumenta ainda mais a necessidade de se ampliar o conhecimento acerca do CO₂. Torna-se extremamente desejável o desenvolvimento de modelos capazes de prever o comportamento de sistemas que contenham altas concentrações de CO₂ de forma acurada e com relativa simplicidade numérica para posterior implementação em simuladores de processos químicos.

Entretanto, devido à sua natureza química, o CO₂ é uma substância de difícil modelagem termodinâmica quando comparado a outros componentes, embora bastante presente em processos industriais relativamente comuns. Isto se deve, em grande parte, ao elevado momento quadrupolar desta molécula (SPAN e WAGNER, 1996).

Portanto, desde a década de 1960, intensificou-se o processo de publicação de correlações e equações de estado para descrever o comportamento do CO₂ em condições específicas, embora alguns modelos já tivessem sido propostos anteriormente. Entretanto apenas poucas destas equações apresentam resultados satisfatórios em toda a região de interesse, isto é, regiões de líquido, de gás e supercrítica (SPAN e WAGNER, 1996). A seguir, são discutidas algumas delas.

BOTTINGA e RICHET (1981) propuseram uma adaptação na equação Redlich-Kwong (Equação 2.5) através da transformação dos parâmetros a e b em funções do volume molecular a partir de dados PVT nas faixas de 223-1273 K e 0-1 GPa.

$$a = a_1 \left[\left(\frac{a_3}{\bar{V}} \right)^3 - \left(\frac{a_3}{\bar{V}} \right)^6 \right] + a_2 \quad (2.111)$$

$$b = \frac{\ln \left(\frac{\bar{V}}{a_3} \right) + b_1}{b_2} \quad (2.112)$$

Nas quais a_1 , a_2 , a_3 , b_1 e b_2 são parâmetros.

Devido à simplicidade da equação proposta por BOTTINGA e RICHET (1981), os autores reportaram que sua equação apresenta resultados satisfatórios para regiões afastadas do envelope de fases e do ponto crítico.

HUANG *et al.* (1985) combinaram termos analíticos e empíricos para elaborar uma equação de estado explícita no fator de compressibilidade, a qual é válida nas faixas de 216-423 K e 0-310,3 MPa.

$$Z = 1 + \sum_{i=1}^5 (b_{i+1} \rho_R^i) + b_7 \rho_R^2 e^{-c_{21} \rho_R^2} + b_8 \rho_R^4 e^{-c_{21} \rho_R^2} + c_{22} \rho_R e^{-c_{27} \Delta T_R^2} + \quad (2.113)$$

$$+ c_{23} \frac{\Delta \rho_R}{\rho_R} e^{-c_{25} \Delta \rho_R^2 - c_{27} \Delta T_R^2} + c_{24} \frac{\Delta \rho_R}{\rho_R} e^{-c_{26} \Delta \rho_R^2 - c_{27} \Delta T_R^2}$$

$$\Delta \rho_R = 1 - \frac{1}{\rho_R} \quad (2.114)$$

$$\Delta T_R = 1 - T_R \quad (2.115)$$

Nas quais b_i são funções da temperatura, c_{21} a c_{27} são parâmetros e $\Delta \rho_R$ e ΔT_R estão definidos acima.

HUANG *et al.* (1985) reportaram que a equação desenvolvida é particularmente acurada em torno da região crítica, devido ao uso de termos não analíticos para modelagem da isoterma crítica.

MOHAN *et al.* (1986) desenvolveram uma equação de estado para três substâncias puras, considerando seus momentos de quadrupolo (CO_2 , C_2H_4 e N_2). Para tanto, consideraram as interações moleculares dos tipos quadrupolo/quadrupolo e quadrupolo induzido provenientes da Teoria de Perturbação. Os autores reportaram resultados satisfatórios a pressões elevadas nas regiões de equilíbrio bifásico e uma fase.

DUSCHEK *et al.* (1990a) realizaram medidas de dados PVT para o CO_2 entre as temperaturas 217 e 340 K e em pressões de até 9 MPa, em condição monofásica, e,

posteriormente, correlacionaram-nos com uso da equação do virial truncada para o fator de compressibilidade.

DUSCHEK *et al.* (1990b) realizaram uma série de medidas de dados PVT para o CO₂ entre as temperaturas de ponto triplo (216,580 K) e de ponto crítico (304,136 K) em condições de saturação, e, posteriormente, correlacionaram-nos através de expressões matemáticas empíricas para as densidades reduzidas de líquido e vapor saturados e para a pressão de vapor.

MÄDER e BERMAN (1991) propuseram uma equação de base empírica para o CO₂, válida nas faixas de 400-1800 K e 0,001-4,2 GPa, conforme segue:

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - \left(B_1 + B_2T - \frac{B_3}{\bar{V}^3 + \frac{B_3}{B_1 + B_2T}} \right)} - \frac{A_1}{T\bar{V}^2} + \frac{A_2}{\bar{V}^4} \quad (2.116)$$

Na qual A_1 , A_2 , B_1 a B_3 são parâmetros ajustáveis.

HOLLAND e POWELL (1991) propuseram uma expansão do tipo virial à equação de estado SRK com objetivo de melhor descrever o comportamento do CO₂ e da água. As faixas de validade para esta equação são de 100-1600 °C e 1-5 GPa.

$$\bar{V} = \bar{V}^{SRK} + c\sqrt{p - p_0} + d(p - p_0) \quad (2.117)$$

Na qual c e d são parâmetros dependentes da temperatura, \bar{V}_{SRK} é o volume calculado pela equação SRK e p_0 é a pressão na qual a equação de estado SRK deixa de descrever satisfatoriamente o comportamento do sistema (deve ser medida experimentalmente).

STERNER e PITZER (1994) desenvolveram uma equação de estado explícita na energia livre de Helmholtz para CO₂ nas faixas de 215-2000 K e 0-10 GPa. Para tanto, os autores utilizaram dados experimentais disponíveis na literatura para estimar parâmetros para sua equação, de forma que ela descrevesse o comportamento experimental observado com os menores erros possíveis. A equação proposta possui a seguinte expressão:

$$\frac{\bar{A}^r}{RT} = a_1\rho + \left\{ \frac{1}{\sum_{i=1}^4 [a_{i+1}\rho^{(i-1)}]} - \frac{1}{a_2} \right\} - \left(\frac{a_7}{a_8} \right) [e^{(a_8\rho)} - 1] - \left(\frac{a_9}{a_{10}} \right) [e^{(-a_{10}\rho)} - 1] \quad (2.118)$$

Na qual a_i são parâmetros dependentes da temperatura e de coeficientes ajustados a partir de dados experimentais.

SPAN e WAGNER (1996) desenvolveram uma equação de estado explícita na energia livre de Helmholtz para CO₂ para sistemas nas faixas de 216-1100 K e 0-800 MPa. Os autores também fizeram uso de dados experimentais disponíveis na literatura para estimar parâmetros para sua equação. A equação proposta possui a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{A}^r}{RT} = & \sum_{i=1}^7 [n_i \rho_R^{d_i} \tau^{t_i}] + \sum_{i=8}^{34} [n_i \rho_R^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\rho_R^{c_i}}] + \\ & + \sum_{i=35}^{39} \left\{ n_i \rho_R^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\rho_R^{[-\alpha_i(\rho_R - \epsilon_i)^2 - \beta_i(\tau - \gamma_i)^2]}} \right\} + \\ & + \sum_{m=1}^3 \left\{ n_i \Delta^{b_i} \rho_R e^{[-C_i(\rho_R - 1)^2 - D_i(\tau - 1)^2]} \right\} \end{aligned} \quad (2.119)$$

$$\Delta = \left\{ (1 - \tau) + A_i [(\rho_R - 1)^2]^{2\beta_i} \right\}^2 + B_i [(\rho_R - 1)^2]^{a_i} \quad (2.120)$$

Na qual ρ_R é a densidade reduzida, τ é o inverso da temperatura reduzida, Δ é uma função definida acima e $a_i, b_i, d_i, n_i, t_i, A_i, B_i, C_i, D_i, \alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ e ϵ_i são parâmetros.

LI *et al.* (2006) modificaram a equação de estado RK através da alteração do parâmetro a de forma a melhor descrever o comportamento do CO₂ puro ou da mistura água/CO₂. Este modelo é válido nas faixas de 220-750 K e 0,1-400 MPa.

$$a = a_1 + a_2 p \quad (2.121)$$

Na qual a_1 e a_2 são funções da temperatura.

KIM (2007) desenvolveu uma equação de estado explícita na energia livre de Helmholtz para CO₂ similar à equação de SPAN e WAGNER (1996). O autor afirma que sua equação é matematicamente mais simples que a equação de SPAN e WAGNER (1996). Entretanto, KIM (2007) reporta que sua equação descreve melhor a região

crítica para o CO₂ que a versão de SPAN e WAGNER (1996), embora apresente resultados piores para as regiões de líquido e gás.

$$\frac{\bar{A}}{RT} = \sum_{i=1}^{30} [a_i \rho_R^{d_i} \tau^{t_i} e^{(-m_i \delta^{n_i})}] \quad (2.122)$$

TRUSLER (2011) desenvolveu uma equação de estado para o CO₂ baseada na aproximação quasi-harmônica capaz de descrever as fases líquida e vapor. O autor também apresentou equações auxiliares para a pressão de sublimação e o volume molar da fase sólida. A equação dada é explícita em energia de Helmholtz e é válida nas faixas 295-764 K e 0-12 GPa.

$$\bar{A} = \bar{A}_0 + \bar{A}_D + \sum_{i=1}^m (a_i \bar{A}_i) + \bar{A}_{int} \quad (2.123)$$

Na qual a_i são parâmetros, \bar{A}_0 é a contribuição de energia livre de Helmholtz a zero Kelvin, \bar{A}_D é a contribuição de vibração para a energia livre dada pela distribuição de Debye, \bar{A}_i é a contribuição de harmônico e \bar{A}_{int} é a contribuição de vibrações moleculares internas.

$$\bar{A}_0 = \bar{V}_{00} \left\{ \frac{c_1}{2} [\ln(\rho_R)]^2 + \frac{c_2}{3} [\ln(\rho_R)]^3 + \frac{c_3}{4} [\ln(\rho_R)]^4 \right\} \quad (2.124)$$

Na qual c_1 a c_3 são parâmetros relacionados ao módulo de *bulk* e \bar{V}_{00} é o volume molar nos limites de temperatura e pressão nulas.

$$\bar{A}_D = RT \left\{ 3 \ln \left[1 - e^{\left(\frac{-\theta_D}{T} \right)} \right] - \frac{\theta_D}{T} D_3 \right\} \quad (2.125)$$

$$D_3 = \left(\frac{3}{\rho_R^3} \right) \int_0^{\rho_R} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (2.126)$$

Na qual θ_D é a temperatura característica relativa à vibração e D_3 é a função de Debye, dada acima.

$$\bar{A}_i = RT \ln \left[1 - e^{\left(\frac{-\theta_i}{T} \right)} \right] \quad (2.127)$$

Na qual θ_i é a temperatura característica relativa à contribuição de harmônico.

$$\bar{A}_{int} = RT \ln \left[1 - e^{\left(\frac{-\theta_{int}}{T} \right)} \right] \quad (2.128)$$

Na qual θ_{int} é a temperatura característica relativa às vibrações moleculares internas.

JÄGER e SPAN (2012) propuseram uma equação empírica, explícita na energia livre de Gibbs para CO₂ em fase sólida, válida nas faixas de 80-300 K e 0-500 MPa.

HEIDARYAN e JARRAHIAN (2013) propuseram uma alteração na equação de Redlich-Kwong para uma melhor descrição de sistemas contendo CO₂, conforme segue:

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a\beta(T_r; p_r)}{\bar{V}(\bar{V} + b)} \quad (2.129)$$

Na qual β é uma função da temperatura e pressão reduzidas, definida a seguir:

$$\beta(T_r; p_r) = \frac{\beta_1 + \beta_2 \ln(T_r) + \beta_3 \ln(p_r)}{1 + \beta_4 \ln(T_r) + \beta_5 \ln(p_r) + \beta_5 [\ln(p_r)]^2} \quad (2.130)$$

Na qual β_1 a β_6 são parâmetros adimensionais.

Os autores reportam que este modelo é válido para as faixas 305-1100 K e 7,465-800 MPa.

MARTYNOV *et al.* (2013) estenderam a equação de estado PR para o CO₂ em equilíbrio sólido/líquido e sólido/gás através da alteração dos parâmetros a e b . As faixas de validade desta equação são de 0,1-100 MPa e 100-300 K.

2.4 Dados Experimentais

Diversos trabalhos da literatura, os quais reportam dados experimentais PVT, foram coletados com o objetivo de possibilitar a simulação através dos modelos termodinâmicos escolhidos e posterior comparação. Os trabalhos utilizados apresentam dados PVT para sistemas contendo hidrocarbonetos, CO₂, outros compostos simples inorgânicos apolares e alguns compostos inorgânicos polares (água e H₂S), em pressões baixas e altas (até 120 MPa) e diversas temperaturas.

PAN *et al.* (1995) usaram uma célula PVT para altas pressões, livre de mercúrio, com um ROP controlado por computador para medir a densidade, pontos críticos e

pontos de bolha e orvalho em região próxima à crítica de duas misturas ternárias contendo metano, CO₂ e n-butano.

BARRUFET e RAHMAN (1997) utilizaram um aparato para medição de dados PVT em sistemas em equilíbrio líquido/líquido/vapor, conectado a um aparato de amostragem infinitesimal para cromatografia gasosa a altas pressões e temperaturas, para medição de composições das fases e densidades no equilíbrio para uma mistura ternária contendo propano, n-pentano e n-octano e uma quartenária contendo os mesmos três componentes, mais CO₂.

DIEFENBACHER *et al.* (1998) realizaram medidas de propriedades críticas para CO₂, trifluor-metano e hexafluoreto de enxofre, além de misturas binárias de trifluor-metano e CO₂ e trifluor-metano e hexafluoreto de enxofre, através de opalescência crítica numa célula estática de equilíbrio.

FENGHOUR *et al.* (2002) utilizaram um instrumento isocórico automatizado para medidas de densidade e determinação do ponto de bolha de misturas binárias contendo CO₂ e n-heptano, em três concentrações, e ternárias contendo n-butano, n-heptano e n-hexadecano, também em três concentrações.

BEZANEHTAK *et al.* (2002) realizaram medidas de equilíbrio de fases líquido/vapor e densidade da fase líquida através de um aparato experimental com recirculação da fase líquida e cromatografia gasosa *on-line*. Foram utilizadas três misturas binárias, contendo CO₂, metanol e hidrogênio.

NIEUWOUDT e RAND (2002) executaram medidas de equilíbrio de fases em altas pressões e em sistemas contendo CO₂ e n-alcanos (n-C₁₂, n-C₁₆, n-C₂₀, n-C₂₄, n-C₂₈ e n-C₃₆).

CHEN *et al.* (2003) realizaram medidas de densidade para misturas de CO₂ e n-pentano e CO₂ e acetona. As medidas foram conduzidas nas regiões subcríticas e supercríticas.

DE LA CRUZ DE DIOS *et al.* (2003) utilizaram o método do densímetro de tubo vibratório para medir o comportamento do sistema CO₂ + propano em várias temperaturas e em pressões de até 70 MPa. Os dados foram comparados com um modelo de energia livre de Helmholtz para misturas, com concordância satisfatória.

ELBACCOUCH *et al.* (2003) usaram uma célula de vidro de alta pressão para medir dados experimentais de volume molar e composição da fase líquida para o sistema binário CO₂ e *Soysolv* e o sistema ternário CO₂, *Soysolv* e surfactante quaternário cloreto de amônio. A acurácia do aparato experimental foi previamente testada com medidas de equilíbrio de fases para o sistema CO₂ e n-nonadecano.

LIU *et al.* (2003) utilizaram um célula de equilíbrio de alta pressão, com observação visual, para medirem propriedades críticas do sistema ternário n-hexano, CO₂ e metanol, e seus possíveis binários.

LI *et al.* (2004) realizaram medidas de densidade e solubilidade de sistemas binários CO₂ e água e CO₂ e salmoura. Os valores de densidade foram obtidos em soluções saturadas ou não e em diferentes pressões. Os autores utilizaram uma correlação presente na literatura para prever a solubilidade do CO₂, e comparam esses resultados com os valores medidos. Os valores de densidade foram correlacionados como uma função da concentração de CO₂ e da pressão.

TSUJI *et al.* (2004) conceberam dois aparatos experimentais para a medida de pressão de bolha para o sistema CO₂ e óleo lubrificante. Um deles baseado num método sintético e o outro num método de recirculação. Um densímetro de oscilação de tubo em U foi acoplado ao equipamento de recirculação para realizar medidas de densidade da fase líquida. Para validação dos equipamentos, medidas de densidade para o sistema CO₂ e n-decano foram realizadas. O óleo lubrificante empregado foi o polialquilenoglicol, cujo nome comercial é PAG-1.

RIVOLLET *et al.* (2005) apresentam dados de pressão, densidade e temperatura para o sistema binário etano e ácido sulfídrico. Um densímetro de tubo vibratório foi utilizado para determinação da densidade. Os dados obtidos foram correlacionados com a equação de estado BWRS (Benedict-Webb-Rubin-Starling), utilizando a regra de mistura generalizada de Starling, e foram comparados com a equação de estado de Peng-Robinson, usando regra de mistura quadrática.

SALEH e WENDLAND (2005) construíram um aparato experimental para medidas de equilíbrio de fases líquido/vapor e densidade de líquido saturado de fluidos puros e misturados. As medidas de densidade foram feitas com base no método do empuxo, utilizando uma saída única e uma balança de suspensão magnética. Foram

realizadas medidas experimentais para água, nitrogênio, CO₂, R134a e além do sistema CO₂ e R134a.

YU *et al.* (2006) utilizaram um autoclave de volume variável para medidas de comportamento de fases e pontos críticos do sistema CO₂ e n-octano. Volumes molares e densidades foram medidas em ambas as regiões supercrítica e subcrítica.

ZHOU *et al.* (2006) desenvolveram um aparato automático, baseado no método isocórico, para medidas de equilíbrio de fases e dados PVT de misturas gasosas. Um segundo equipamento também foi desenvolvido para medidas de densidade. Foram realizadas medidas em sistema de gás natural.

GIL *et al.* (2008) desenvolveram um equipamento capaz de medir propriedades críticas e densidades a partir da pressão e da temperatura. A pressão e a temperatura críticas são medidas através de um aparato de fluxo, e detectadas a partir da opalescência crítica. As propriedades volumétricas foram determinadas através de um densímetro de tubo vibratório a alta pressão.

GUO *et al.* (2014) desenvolveram um método para medição da concentração de gases dissolvidos em fluidos geológicos aquosos em alta pressão, determinando a solubilidade do CO₂ em água.

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Cálculos Computacionais e Comparação com Dados PVT da Literatura

A partir de dados PVT presentes na literatura, foram conduzidas simulações em *softwares* comerciais, de modo a calcular a densidade e composição dos sistemas escolhidos, nas mesmas condições reportadas na literatura. Para tanto, utilizaram-se os *softwares* ASPEN HYSYS, para simulação via equação de estado SRK, e ASPEN PLUS, para simulação via modelo GERG-2008. Adicionalmente, foram utilizadas rotinas implementadas em MATLAB para resolução de teste de estabilidade em coordenadas (p,T) , bem como rotinas para cálculo de *flash*, também em coordenadas (p,T) , além de rotinas para cálculo da energia livre de quadrupolo para sistemas contendo CO₂.

Os testes foram conduzidos em diversos sistemas encontrados na literatura, cujas composições incluíam, de forma geral, hidrocarbonetos (até C₁₉), água, CO₂ e alguns compostos inorgânicos (N₂, H₂ e H₂S). As pressões reportadas variam de 0 a 120 MPa, e as temperaturas de 230 a 574 K.

Posteriormente, os sistemas utilizados foram separados em quatro grupos distintos, de acordo com as espécies químicas presentes e as faixas de pressão. As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam os sistemas utilizados e os grupos formados a partir deles.

Tabela 3.1: Sistemas utilizados para simulação computacional.

Sistema	Autor	Componentes Presentes	Pressão (MPa)	Temperatura (K)
1	PAN <i>et al.</i> (1995)	C ₁	5-21	300-340
2		C ₁ + CO ₂ + n-C ₄	4-36	273-310
3	BARRUFET e RAHMAN (1997)	CO ₂	0-8	299-420
4		C ₃ + n-C ₅ + n-C ₈	2-3	297-395
5		CO ₂ + C ₃ + n-C ₅ + n-C ₈	3-7	310-395
6	DEIFENBACHER <i>et al.</i> (1998)	CO ₂	7-8	304-305
7	FENGHOUR <i>et al.</i> (2002)	CO ₂ + n-C ₇	3-56	301-460
8		n-C ₄ + n-C ₇ + n-C ₁₆	0-25	404-470
9	BEZANEHTAK <i>et al.</i> (2002)	H ₂ + CO ₂	4-20	278-291
10	NIEUWOUDT e RAND (2002)	CO ₂ + n-C ₁₂	7-15	313-344
11	CHEN <i>et al.</i> (2003)	CO ₂ + n-C ₅	2-16	315-329
12	ELBACCOUCH <i>et al.</i> (2003)	CO ₂ + n-C ₁₉	0-9	313,15
13	LIU <i>et al.</i> (2003)	CO ₂	7-8	304-305
14		n-C ₆	3-4	507-508
15	LI <i>et al.</i> (2004)	CO ₂ + Água	0-29	332,15
16	TSUJI <i>et al.</i> (2004)	CO ₂ + n-C ₁₀	2-12	344-346
17	RIVOLLET <i>et al.</i> (2005)	C ₂ + H ₂ S	0-22	254-364
18	SALEH e WENDLAND (2005)	Água	0-5	273-314
19		N ₂	0-6	232-354
20		CO ₂	0-6	232-293
21	YU <i>et al.</i> (2006)	CO ₂ + n-C ₈	1-15	313-394
22	ZHOU <i>et al.</i> (2006)	N ₂ + CO ₂ + C ₁ + C ₂ + C ₃ + i-C ₄ + n-C ₄ + i-C ₅ + n-C ₅	3-20	270-341
23	GIL <i>et al.</i> (2008)	CO ₂ + C ₂	0-20	308,15
24	GUO <i>et al.</i> (2014)	CO ₂ + Água	10-120	273-574

Tabela 3.2: Grupos de sistemas e modelos computacionais utilizados nas simulações.

Grupo	Componentes	Pressão (MPa)	Sistemas	Modelos Utilizados
1	Hidrocarbonetos e inorgânicos apolares (exceto CO ₂)	0-25	1, 4, 8, 14 e 19	SRK e Gás Ideal ²
2	Hidrocarbonetos leves (até n-C ₁₀), CO ₂ e inorgânicos apolares	0-60	2, 3, 5, 6, 7, 9, 11, 13, 16, 20, 21, 22 e 23	SRK, SRK + Quadrupolo e GERG-2008
3	Hidrocarbonetos pesados (acima de n-C ₁₀), CO ₂ e inorgânicos apolares	0-60	10 e 12	SRK, SRK + Quadrupolo
4	Sistemas com componentes polares	0-120	15, 17, 18 e 24	SRK, SRK + Quadrupolo ³ e GERG-2008

Para o Grupo 1, os cálculos foram conduzidos usando a equação de estado SRK e o modelo de gás ideal, pois os sistemas presentes são constituídos somente por hidrocarbonetos e compostos inorgânicos apolares, exceto CO₂. Desta forma, a simulação destes sistemas utilizando modelos SRK com termo de energia livre de quadrupolo ou GERG-2008 se torna desnecessária.

Para os sistemas do Grupo 2, os modelos escolhidos foram SRK, SRK com termo de energia livre de quadrupolo e GERG-2008, porque este grupo contém sistemas com CO₂, portanto, será possível verificar a diferença entre classes distintas de modelos termodinâmicos quando há a presença deste componente.

Os sistemas do Grupo 3 foram simulados apenas com equação de estado SRK e SRK com termo de energia livre de quadrupolo, pois englobam hidrocarbonetos pesados, cujos parâmetros não estão disponíveis para o modelo GERG-2008.

Os sistemas do Grupo 4 foram simulados com os modelos SRK e GERG-2008 (sistemas 17 e 18). Adicionalmente, os sistemas 15 e 24 (que contêm CO₂) foram

²Apenas para sistemas que se apresentarem em estado gasoso.

³Para o grupo 4, as simulações dos sistemas com modelo SRK + Quadrupolo (qSRK) foram realizadas apenas para os sistemas 15 e 24, os quais apresentam CO₂ em sua composição.

simulados também com o modelo qSRK. Neste grupo, é possível avaliar o desempenho destes modelos em sistemas que contêm compostos polares.

Ressalte-se que em todos os grupos foram realizados cálculos usando a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong. Equações de estado cúbicas estão entre os modelos mais simples e mais utilizados na indústria, apresentando resultados satisfatórios de uma forma geral. O motivo de se utilizar o modelo SRK em todos os grupos neste trabalho está em avaliar os benefícios que outras classes de modelos podem fornecer frente aos resultados encontrados a partir da equação de estado SRK.

3.1.1 Simulações Computacionais em MATLAB

Com auxílio do *software* MATLAB, foram desenvolvidas rotinas para cálculo de estabilidade termodinâmica, conforme a metodologia desenvolvida por MICHELSEN (1982a), *flash* em coordenadas (p,T) via equação de Rachford-Rice (Equações 2.101 e 2.102) e contribuição da energia livre de quadrupolo, conforme a metodologia apresentada por BJØRNER e KONTOGEOGRIS (2016), além de rotinas auxiliares.

As simulações em MATLAB foram conduzidas seguindo as etapas:

- Realização de teste de estabilidade para verificar se o sistema é estável ou não;
- Caso seja estável, calcula-se a densidade considerando-se o termo de energia livre de quadrupolo juntamente com a equação de estado SRK;
- Caso seja instável, faz-se um cálculo de *flash* para se determinar as fases presentes no equilíbrio; e
- Novo teste de estabilidade no sistema resultante para se avaliar a necessidade ou não de se inserir uma nova fase para um novo cálculo de *flash*. Caso seja necessário, realiza-se um novo cálculo de *flash*.

As Tabelas 3.3 e 3.4 apresentam as constantes físicas e as propriedades termodinâmicas dos componentes utilizadas durante os cálculos. A Tabela 3.5 apresenta os valores utilizados para os parâmetros binários na regra de mistura para o parâmetro a entre os diversos componentes, obtidos da base de dados do *software* ASPEN HYSYS. Não foram utilizados parâmetros binários para o parâmetro b .

Tabela 3.3: Constantes físicas utilizadas durante as simulações em MATLAB.

Constantes Físicas	Valores e Unidades	Usada em
Constante universal dos gases (R)	8,314 J/(mol×K)	Todas as simulações
Constante de Avogadro (N_A)	$6,02214086 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Simulações de energia livre de quadrupolo
Constante de Boltzmann (k_b)	$1,38064852 \times 10^{-23} \text{ J/mol}$	Simulações de energia livre de quadrupolo

Tabela 3.4: Propriedades críticas e fator acêntrico utilizados nas simulações em MATLAB.

Componentes	Propriedades Termodinâmicas		
	Pressão Crítica	Temperatura Crítica	Fator
	(p_c) (MPa)	(T_c) (K)	Acêntrico (ω)
Metano (C_1)	4,599	190,6	0,012
Etano (C_2)	4,872	305,3	0,100
Propano (C_3)	4,248	369,8	0,152
n-Butano (n- C_4)	3,796	425,1	0,200
i-Butano (i- C_4)	3,648	408,1	0,181
n-Pentano (n- C_5)	3,370	469,7	0,252
i-Pentano (i- C_5)	3,381	460,4	0,228
n-Hexano (n- C_6)	3,025	507,6	0,301
n-Heptano (n- C_7)	2,740	540,2	0,350
n-Octano (n- C_8)	2,490	568,7	0,400
n-Decano (n- C_{10})	2,110	617,7	0,492
n-Dodecano (n- C_{12})	1,830	717,1	0,562
n-Nonadecano (n- C_{19})	1,117	756,0	0,827
Água (H_2O)	22,055	647,1	0,345
Dióxido de Carbono (CO_2)	7,383	304,2	0,224
Hidrogênio (H_2)	1,313	33,2	-0,216
Nitrogênio (N_2)	3,400	126,2	0,038
Sulfeto de Hidrogênio (H_2S)	8,963	373,5	0,094

Tabela 3.5: Parâmetros de interação binária retirados da base de dados do *software* ASPEN HYSYS para o parâmetro a da equação SRK ($10^3 \times k_{ij}$).

i \ j	C₁	C₂	C₃	n-C₄	n-C₅	n-C₆	n-C₇	n-C₈	n-C₁₀	n-C₁₂	n-C₁₉	i-C₄	i-C₅	H₂O
C₁	0	2,241	6,829	12,305	17,925	23,474	28,864	34,159	43,609	51,799	77,045	13,113	17,628	500,00
C₂	2,241	0	1,258	4,096	7,609	11,414	15,324	19,319	26,730	33,376	54,768	4,573	7,413	500,00
C₃	6,829	1,258	0	0,819	2,701	5,142	7,887	10,850	16,630	22,029	40,250	1,041	2,583	481,90
n-C₄	12,305	4,096	0,819	0	0,547	1,866	3,646	5,750	10,161	14,506	30,013	0,013	0,495	518,00
n-C₅	17,925	7,609	2,701	0,547	0	0,393	1,373	2,762	6,028	9,485	22,683	0,390	0,001	500,00
n-C₆	23,474	11,414	5,142	1,866	0,393	0	0,297	1,073	3,354	6,044	17,230	1,565	0,440	510,90
n-C₇	28,864	15,324	7,887	3,646	1,373	0,297	0	0,241	1,659	3,673	13,075	3,221	1,459	500,00
n-C₈	34,159	19,319	10,850	5,750	2,762	1,073	0,241	0	0,636	2,036	9,807	5,214	2,883	500,00
n-C₁₀	43,609	26,730	16,630	10,161	6,028	3,354	1,659	0,636	0	0,398	5,483	9,448	6,205	500,00
n-C₁₂	51,799	33,376	22,029	14,506	9,485	6,044	3,673	2,036	0,398	0	2,939	13,656	9,706	500,00
n-C₁₉	77,045	54,768	40,250	30,013	22,683	17,230	13,075	9,807	5,483	2,939	0	28,808	23,018	500,00
i-C₄	13,113	4,573	1,041	0,013	0,390	1,565	3,221	5,214	9,448	13,656	28,808	0	0,346	518,00
i-C₅	17,628	7,413	2,583	0,495	0,001	0,440	1,459	2,883	6,205	9,706	23,018	0,346	0	500,00
H₂O	500,00	500,00	481,90	518,00	500,00	510,90	500,00	500,00	500,00	500,00	500,00	518,00	500,00	0
CO₂	95,60	140,10	136,80	141,20	134,70	142,00	109,20	135,00	133,90	108,90	108,90	136,80	129,70	39,20
H₂	0,100	0,100	0,100	0,200	0,200	0,200	0,000	0,000	0,000	375,200	0,000	0,200	0,200	-754,4
N₂	31,199	31,899	88,600	59,700	93,598	165,000	79,989	79,989	127,900	100,000	100,000	131,500	93,000	-490,7
H₂S	88,798	86,199	92,500	62,600	70,900	57,000	78,699	54,990	39,990	45,000	45,000	56,000	64,998	83,00

Tabela 3.5: Continuação.

$i \setminus j$	CO ₂	H ₂	N ₂	H ₂ S
C ₁	95,600	0,100	31,199	88,798
C ₂	140,10	0,100	31,899	86,199
C ₃	136,80	0,100	88,600	92,500
n-C ₄	141,20	0,200	59,700	62,600
n-C ₅	134,70	0,200	93,598	70,900
n-C ₆	142,00	0,200	165,000	57,000
n-C ₇	109,20	0,000	79,989	78,699
n-C ₈	135,00	0,000	79,989	54,990
n-C ₁₀	133,90	0,000	127,900	39,990
n-C ₁₂	108,90	375,2	100,000	45,000
n-C ₁₉	108,90	0,000	100,000	45,000
i-C ₄	136,80	0,200	131,500	56,000
i-C ₅	129,70	0,200	93,000	64,998
H ₂ O	39,20	-754,40	-490,70	83,00
CO ₂	0	116,40	-17,10	115,00
H ₂	116,40	0	-1,000	0,000
N ₂	-17,10	-1,000	0	158,800
H ₂ S	115,00	0,000	158,800	0

3.1.1.1 Algoritmo para Cálculo de Estabilidade em Coordenadas (p, T)

Foram implementadas rotinas para cálculo de estabilidade termodinâmica conforme a metodologia desenvolvida por MICHELSEN (1982a). Resumidamente, MICHELSEN (1982a) propõe a formação de uma fase infinitesimal, adicional àquela(s) já presente(s) no sistema, a qual causará uma alteração na energia livre total do sistema.

MICHELSEN (1982a) propõe estimativas iniciais para a composição como fases puras de cada componente presente e uma fase líquida com composição equimolar. Todas estas estimativas devem ser consideradas, sendo o resultado do cálculo de estabilidade aquela que conduzir a um menor valor da distância ao hiperplano tangente.

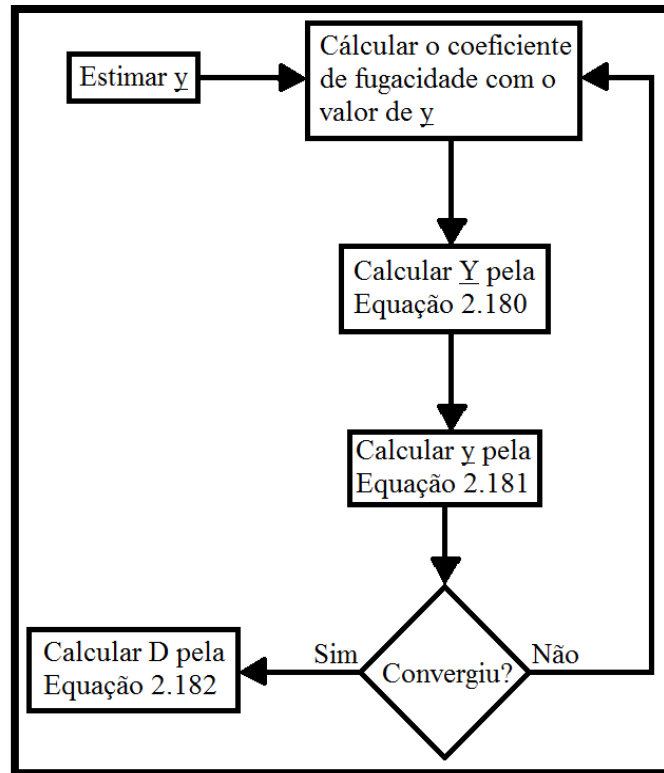


Figura 3.1: Algoritmo para o cálculo de estabilidade termodinâmica em coordenadas (p,T) conforme a metodologia desenvolvida por MICHELSEN (1982a).

A partir de cada estimativa inicial, a rotina de cálculos segue com a avaliação dos coeficientes de fugacidade do sistema em análise e da fase teste. Em seguida, calcula-se a variável \underline{Y} segundo a Equação 2.108. A partir do valor determinado de \underline{Y} , calcula-se a nova composição da fase teste segundo a Equação 2.109. Este procedimento é repetido até que haja convergência. Faz-se uso do método de substituições sucessivas para a convergência. Por fim, calcula-se a distância ao hiperplano tangente, segundo a Equação 2.110. Caso ela seja não negativa, esta solução é descartada.

O algoritmo segue até que todas as estimativas iniciais de fases teste tenham sido avaliadas. Ao final de cada avaliação, os valores de D antigo e atual são comparados e apenas o menor é guardado (com a respectiva composição). Caso haja um valor negativo após a avaliação de todas as estimativas iniciais, segue-se para um cálculo de *flash*. As composições resultantes do teste de estabilidade são usadas como estimativas iniciais para o cálculo de *flash*.

3.1.1.2 Cálculo da Contribuição da Energia Livre de Quadrupolo

Foram implementadas rotinas para o cálculo da contribuição da energia livre de quadrupolo para sistemas contendo CO₂, baseadas na metodologia desenvolvida por BJØRNER e KONTOGEOGRIS (2016). Para o cálculo do volume a partir da equação de estado com adição do termo de energia livre de quadrupolo, faz-se uso do método das secantes. Como estimativa inicial, utiliza-se o volume obtido pela equação de estado sem o termo de quadrupolo. A Tabela 3.6 a seguir apresenta os momentos quadrupolares utilizados durante as simulações que consideraram este termo.

Tabela 3.6: Momentos quadrupolares utilizados nos cálculos.

Componentes	Momento Quadrupolar	
	(D×Å)	(J ^{1/2} ×m ^{5/2})
CO ₂	-4,3	-1,359779 × 10 ⁻³⁴
Demais componentes	0	0

3.1.1.3 Algoritmo para Cálculo de *Flash* em Coordenadas (*p,T*)

Para o cálculo de *flash* em coordenadas (*p,T*), foram implementadas rotinas para solução da equação de Rachford-Rice (Equações 2.101 e 2.102). Estimativas iniciais de composições das fases presentes no equilíbrio para o cálculo de *flash* são necessárias para o cálculo de coeficientes de fugacidade. Obtê-las a partir de um cálculo de *flash* ideal (gás ideal na fase vapor e mistura ideal na fase líquida) prévio pode ser vantajoso quando se sabe *a priori* a quantidade de fases presentes no equilíbrio. Outra forma de se obter estimativas iniciais é aplicando a metodologia de cálculo de estabilidade conforme formulado por MICHELSEN (1982a).

A partir das estimativas iniciais da composição, o algoritmo busca a convergência em β através do método de Newton-Raphson segundo a Equação 2.101 (*flash* bifásico) ou Equação 2.102 (*flash* multifásico). Com o valor final de β , as composições das fases são recalculadas e verifica-se a convergência das mesmas. Caso não haja convergência,

os valores recém-calculados de composição são tomados como estimativas iniciais para uma nova etapa de cálculos, com nova convergência em β . Este procedimento é realizado até que ocorra convergência em todas as composições. A Figuras 3.2 a seguir apresenta um algoritmo para resolução de *flash* bifásico em coordenadas (p,T) (o qual pode ser estendido para situações de *flash* multifásico).

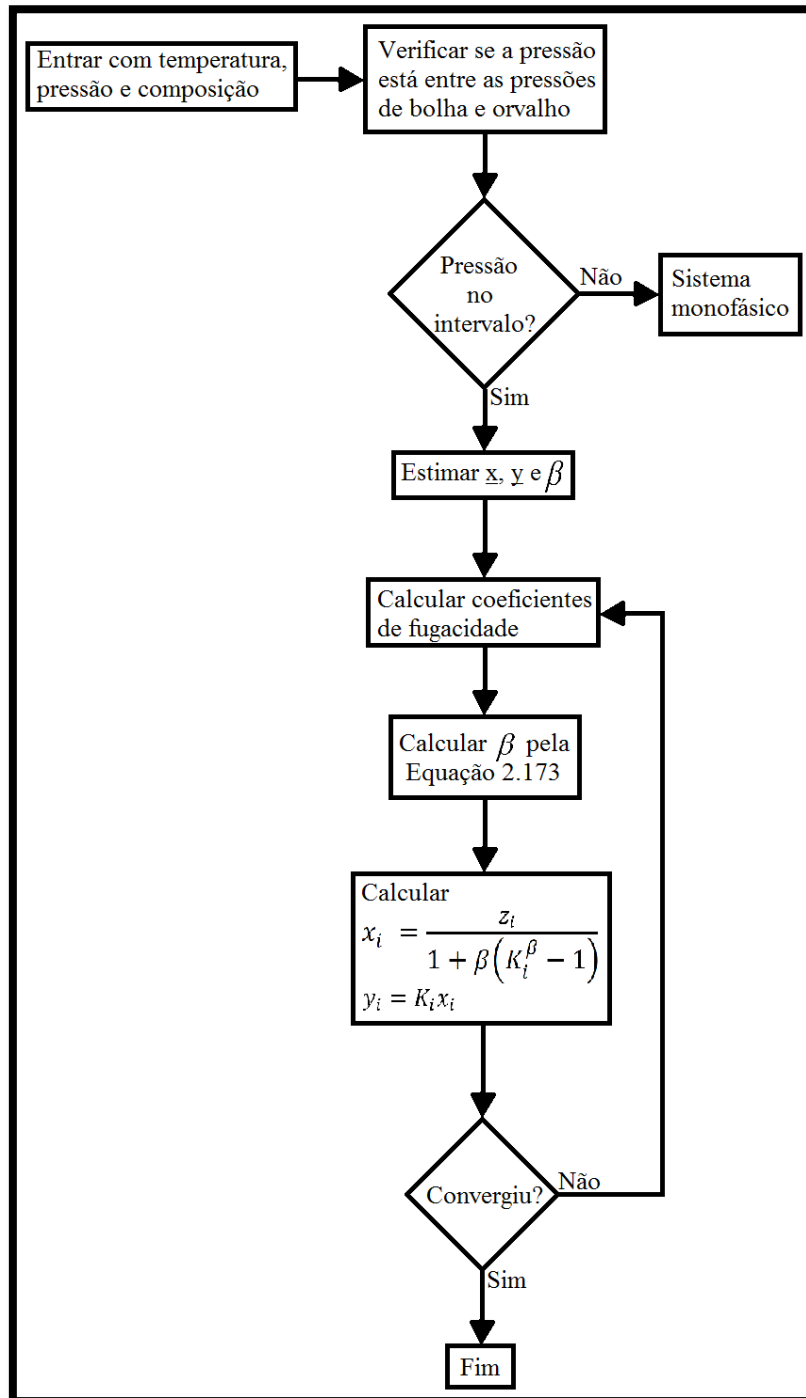


Figura 3.2: Algoritmo para *flash* bifásico em coordenadas (p,T) .

3.1.1.4 Algoritmos para Cálculos de Pontos de Bolha e Orvalho

Foram implementadas rotinas para cálculo de ponto de bolha e orvalho devido a alguns sistemas que se encontravam nestas condições. Foram implementadas rotinas em MATLAB para determinação da pressão dada a temperatura.

$$\begin{cases} x_i = z_i & (\text{ponto de bolha}) \\ y_i = z_i & (\text{ponto de orvalho}) \end{cases} \quad (3.1)$$

Desta forma, a fugacidade de uma das fases é função apenas da pressão, já que a sua composição é conhecida. A formulação ϕ/ϕ para o equilíbrio de fases fornece:

$$p\hat{\phi}_i^L(p, T, \underline{x})x_i = p\hat{\phi}_i^V(p, T, \underline{y})y_i \quad (3.2)$$

A substituição das Equações 3.1 na Equação 3.2 fornece:

$$\begin{cases} \hat{\phi}_i^L(p, T, \underline{z})z_i = \hat{\phi}_i^V(p, T, \underline{y})y_i & (\text{ponto de bolha}) \\ \hat{\phi}_i^L(p, T, \underline{x})x_i = \hat{\phi}_i^V(p, T, \underline{z})z_i & (\text{ponto de orvalho}) \end{cases} \quad (3.3)$$

Aplicando a operação somatório de forma conveniente, podem-se obter equações para o cálculo implícito da pressão a partir de estimativas iniciais para a composição:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^{N_c} \left[\frac{\hat{\phi}_i^L(p, T, \underline{z})}{\hat{\phi}_i^V(p, T, \underline{y})} z_i \right] = 1 & (\text{ponto de bolha}) \\ \sum_{i=1}^{N_c} \left[\frac{\hat{\phi}_i^V(p, T, \underline{z})}{\hat{\phi}_i^L(p, T, \underline{x})} z_i \right] = 1 & (\text{ponto de orvalho}) \end{cases} \quad (3.4)$$

Portanto, a solução dos problemas de ponto de bolha e orvalho passam pela convergência da pressão através das Equações 3.4 e de estimativas para a composição da fase desconhecida. Para tanto, faz-se uso do método das secantes. Ocorrendo convergência, novos valores de composição podem ser calculados pelo método das substituições sucessivas e rearranjando-se as Equações 3.3, como segue:

$$\begin{cases} y_i = \frac{\hat{\phi}_i^L(p, T, \underline{z})}{\hat{\phi}_i^V(p, T, \underline{y})} z_i & (\text{ponto de bolha}) \\ x_i = \frac{\hat{\phi}_i^V(p, T, \underline{z})}{\hat{\phi}_i^L(p, T, \underline{x})} z_i & (\text{ponto de orvalho}) \end{cases} \quad (3.5)$$

Estimativas iniciais para a pressão e a composição da fase desconhecida podem ser obtidas através de cálculos prévios considerando-se mistura ideal na fase líquida e

gás ideal na fase vapor. Repetindo-se o mesmo procedimento anterior, mas partindo da formulação γ/ϕ para o equilíbrio de fases, obtêm-se:

$$\begin{cases} p = \sum_{i=1}^{N_c} (p_i^{sat} z_i) & (\text{ponto de bolha}) \\ p = \frac{1}{\sum_{i=1}^{N_c} \left(\frac{z_i}{p_i^{sat}} \right)} & (\text{ponto de orvalho}) \end{cases} \quad (3.6)$$

$$\begin{cases} y_i = \frac{p_i^{sat} z_i}{\sum_{i=1}^{N_c} (p_i^{sat} z_i)} & (\text{ponto de bolha}) \\ x_i = \frac{\left(\frac{z_i}{p_i^{sat}} \right)}{\sum_{i=1}^{N_c} \left(\frac{z_i}{p_i^{sat}} \right)} & (\text{ponto de orvalho}) \end{cases} \quad (3.7)$$

A Figura 3.3 esquematiza o algoritmo para o cálculo de ponto de bolha e orvalho.

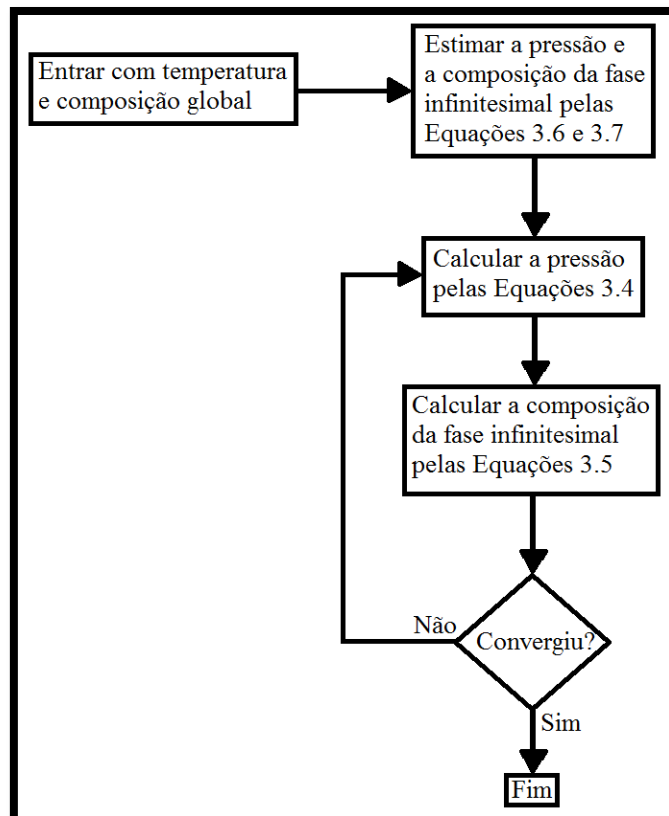


Figura 3.3: Algoritmo para cálculo de pontos de bolha e orvalho.

3.1.1.5 Validação das Rotinas Implementadas em MATLAB para Cálculo da Energia Livre de Quadrupolo

A partir das rotinas implementadas em MATLAB, apresentadas na Seção 3.1, foram realizados cálculos computacionais para comparação com resultados reportados por BJØRNER e KONTOGEOGRIS (2016). Para tanto, foi escolhido um dos resultados obtidos pelos autores, e apresentados em forma de gráfico. Utilizando-se o *software* PLOT DIGITIZER, pôde-se obter os dados PVT para comparação com os valores obtidos neste trabalho.

Além disso, para demonstrar o efeito do termo de contribuição de energia livre de quadrupolo, também foram realizados cálculos computacionais a partir do modelo SRK implementado em MATLAB, mas sem considerar o momento de quadrupolo.

O sistema escolhido para os cálculos é constituído por CO₂, na faixa de 200-410 bar e em temperaturas reduzidas de 0,90 e 0,93, conforme reportado pelos autores.

3.1.2 Configurações para Simulações em ASPEN HYSYS e ASPEN PLUS

Com auxílios dos *softwares* ASPEN HYSYS e ASPEN PLUS, foram construídas simulações para cálculo de densidades dos sistemas reportados pela literatura, nas mesmas condições de pressão e temperatura. As simulações em ASPEN HYSYS foram utilizadas para avaliação da equação de estado SRK, enquanto que as simulações em ASPEN PLUS foram feitas com o modelo GERG-2008.

Para o cálculo de equilíbrio de fases, o procedimento prático é o seguinte: inserem-se as composições globais, pressões e temperaturas dos sistemas escolhidos no simulador, o qual calcula a densidade e composições das fases em equilíbrio. Estas variáveis são então comparadas aos valores experimentais reportados.

Para o cálculo de pontos de bolha e orvalho, faz-se o seguinte: inserem-se as composições globais e temperaturas dos sistemas escolhidos no simulador, o qual

calcula a pressão, a composição da fase infinitesimal e a densidade. Estas variáveis são então comparadas aos valores experimentais reportados.

Para as simulações conduzidas em ASPEN HYSYS, após a inserção dos componentes desejados e a escolha do pacote termodinâmico (SRK), é possível estabelecer algumas configurações do simulador (conforme a Figura 3.4 a seguir).

Enthalpy	Property Package EOS
Density	Use EOS Density
Modify Tc, Pc for H2, He	Un-modified Tc, Pc for H2, He
Indexed Viscosity	HYSYS Viscosity
EOS Solution Methods	Cubic EOS Analytical Method
Phase Identification	Default
Surface Tension Method	HYSYS Method
Thermal Conductivity	API 12A3.2-1 Method

Figura 3.4: Configurações adotadas nas simulações em ASPEN HYSYS (SRK).

O *software* ASPEN HYSYS permite a escolha do método de cálculo da densidade através da própria equação de estado, via modelo de Rackett ou pelo modelo de Costald. Segundo a documentação do simulador, o modelo de Rackett é mais indicado para petróleo e misturas líquidas de hidrocarbonetos a pressões baixas ou moderadas. Entretanto, como o objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho dos modelos em si, optou-se pela utilização do valor calculado pela própria equação de estado.

Além disso, o simulador permite escolher entre utilizar as propriedades críticas para o hidrogênio como constantes ou funções da temperatura. Optou-se pela utilização de valores constantes para que se possa avaliar apenas o modelo termodinâmico.

Para as simulações conduzidas em ASPEN PLUS, após a inserção dos componentes desejados e a escolha do pacote termodinâmico (GERG-2008), nenhuma outra alteração é necessária para a execução dos cálculos.

3.1.3 Simulações em Ambiente EMSO Utilizando o Modelo GERG-2008

De posse dos resultados para todas as simulações de dados PVT e com o objetivo de melhor avaliar o desempenho do modelo GERG-2008, foram conduzidos cálculos utilizando o simulador de processos EMSO para fins de comparação com resultados obtidos para o mesmo modelo pelo simulador ASPEN PLUS. Quatro sistemas foram escolhidos para estas comparações: Sistema 5; Sistema 9; Sistema 21; e Sistema 24.

Para realização dos cálculos via EMSO, necessita-se definir uma corrente de processos, fornecendo pressão, temperatura, composição e uma vazão arbitrária, de modo que o simulador seja capaz de calcular as demais propriedades termodinâmicas.

3.2 Simulações de Sistemas de Compressão de Gás em *Softwares* ASPEN PLUS e EMSO

Utilizando a ferramenta ASPEN PLUS, foram construídas simulações computacionais de sistemas de compressão para avaliação do desempenho dos modelos selecionados em situações aplicadas (neste caso, sistemas de compressão de gás). Dados experimentais foram utilizados para comparação dos resultados fornecidos pela simulação. As simulações foram conduzidas utilizando os modelos SRK e GERG-2008.

A simulação contém apenas duas correntes materiais e o compressor, operando em regime estacionário. A corrente de entrada foi completamente especificada a partir dos dados experimentais. Para o compressor, foram fornecidos pontos das curvas de *head* politrópico e eficiência politrópica, retirados com auxílio do *software* PLOT DIGITIZER das curvas fornecidas pela empresa fabricante do equipamento. A partir destes pontos de *head* e eficiência politrópicos, o *software* ASPEN PLUS é capaz de ajustar uma curva que os represente na rotação indicada. A corrente de saída é então calculada a partir dos modelos termodinâmicos propostos e os resultados são

comparados com os dados experimentais da corrente de saída. A Figura 3.5 a seguir mostra a simulação desenvolvida em ASPEN PLUS.

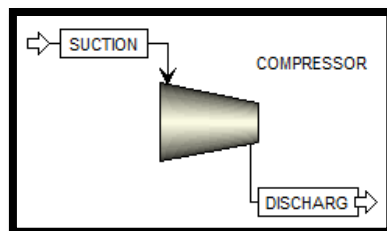


Figura 3.5: Simulação de compressor estacionário em ASPEN PLUS.

De forma análoga, foram construídas simulações computacionais de sistemas de compressão em ambiente EMSO para avaliação do desempenho dos modelos selecionados. Dados experimentais foram utilizados para comparação dos resultados fornecidos pela simulação. As simulações foram conduzidas utilizando os modelos SRK e GERG-2008.

Assim como a simulação em ASPEN PLUS, a simulação em EMSO contém apenas duas correntes materiais (entrada e saída do compressor) e o compressor, operando em regime estacionário. A corrente de entrada foi completamente especificada a partir dos dados experimentais. Para o compressor, foram utilizadas as mesmas curvas de *head* e eficiência politrópicos que as usadas em ASPEN PLUS. A corrente de saída é então calculada a partir dos modelos termodinâmicos propostos e os resultados são comparados com os dados experimentais da corrente de saída.

3.3 Metodologia para Avaliação dos Resultados Obtidos nas Simulações

Os resultados obtidos através dos diferentes *softwares* utilizados são comparados aos dados experimentais obtidos da literatura, em mesmas condições de pressão,

temperatura e/ou composição, através do cálculo do erro relativo, conforme a Equação 3.8 a seguir:

$$E_R = 100 \left| \frac{x_{simulação} - x_{experimental}}{x_{experimental}} \right| \quad (3.8)$$

Na qual E_R representa o erro relativo em valor percentual, x é uma variável genérica que é comparada a valores experimentais (volume molar, densidade molar, composição, etc).

Nos casos em que o erro experimental é muito elevado e que a variável em análise apresenta valores bastante reduzidos, foram realizadas comparações a partir do erro absoluto também, conforme a Equação 3.9.

$$E_A = |x_{simulação} - x_{experimental}| \quad (3.9)$$

Na qual E_A representa o erro absoluto.

Os resultados obtidos são apresentados em gráficos ou tabelas, de acordo com o que for mais conveniente para o caso em análise, sempre com a presença dos dados experimentais reportados na literatura nas mesmas condições das simulações.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Validação das Rotinas em MATLAB

Para validação das rotinas implementadas, foram realizados cálculos computacionais para o sistema constituído por CO₂ nas temperaturas reduzidas de 0,90 e 0,93 e na faixa de 200-410 bar, conforme apresentado por BJØRNER e KONTOGEORGIS (2016). Os resultados estão apresentados na Figura 4.1.

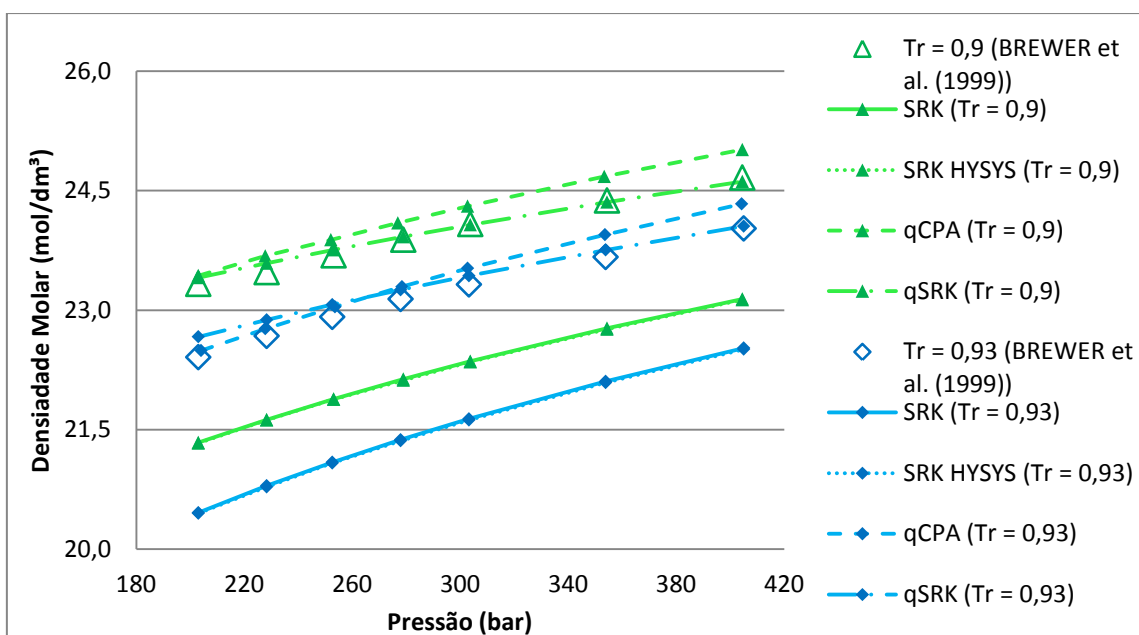


Figura 4.1: Comparação dos resultados obtidos em MATLAB para os modelos SRK e qSRK e em HYSYS pelo modelo SRK com os obtidos por BJØRNER e KONTOGEORGIS (2016) pelo modelo qCPA e com os dados experimentais reportados por BREWER *et al.* (1999) para um sistema constituído por CO₂ em duas temperaturas.

A partir do gráfico apresentado na Figura 4.1, pode-se notar o efeito que o termo de energia livre de quadrupolo ocasiona na descrição do sistema ao ser considerado nos cálculos. A comparação das curvas obtidas para os modelos SRK e qSRK mostra que, de fato, para sistemas constituídos por componentes cujos momentos quadrupolares sejam relevantes, há influência considerável deste termo.

Além disso, a comparação das curvas obtidas para os modelos qSRK e qCPA mostra resultados semelhantes, conforme esperado, pois a parcela associativa do modelo CPA não oferece contribuição ao sistema, uma vez que o CO₂ não é um componente polar. Portanto, o modelo CPA se reduz à equação de estado SRK.

Portanto, pode-se afirmar que, a partir dos resultados obtidos, as rotinas em MATLAB para o cálculo da contribuição do momento de quadrupolo à energia livre do sistema foram implementadas com sucesso e podem ser utilizadas para obtenção dos demais resultados deste texto. Além disso, os demais resultados obtidos neste trabalho também foram confrontados a dados experimentais.

4.2 Simulações Computacionais a Partir de Dados PVT e Discussão dos Resultados

A partir das configurações citadas no Capítulo 3, bem como dos dados PVT experimentais obtidos, foram realizadas simulações computacionais para os quatro grupos de sistemas já mencionados a partir dos modelos SRK, GERG-2008 e qSRK. Os resultados são reportados em quatro seções, bem como a discussão em torno deles.

4.2.1 Resultados para os Sistemas do Grupo 1 e Discussão Preliminar

Os sistemas do Grupo 1 apresentam apenas hidrocarbonetos e compostos inorgânicos apolares. As simulações foram conduzidas via modelo SRK e de gás ideal.

Sistema 1

O Sistema 1, constituído apenas por metano, nas faixas de 5-21 MPa e 300-340 K, apresenta os seguintes resultados para cálculo de densidade:

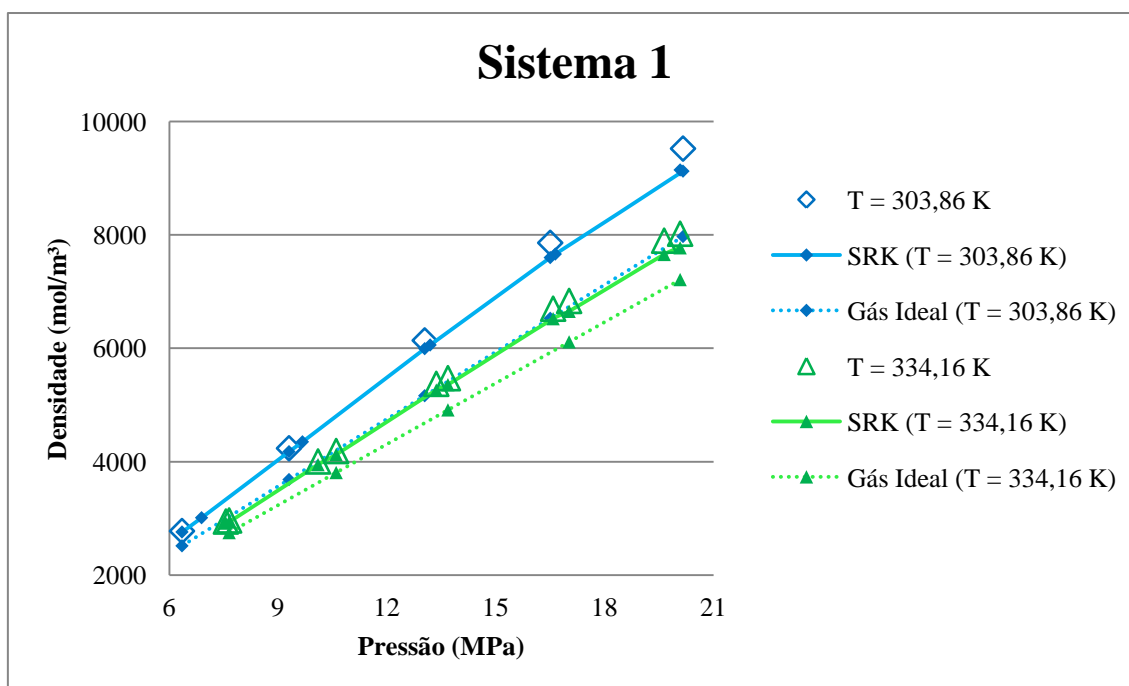


Figura 4.2: Dados experimentais publicados por PAN *et al.* (1995) e resultados para o Sistema 1, constituído apenas por metano, em duas temperaturas.

Os erros relativos calculados para este sistema ficaram nas faixas 0,5-4 % para o modelo SRK e 7,5-17 % para o modelo de gás ideal.

Embora as pressões sejam elevadas para a aplicação do modelo de gás ideal, este sistema contém apenas metano em sua composição, cuja temperatura crítica é baixa (190,6 K). Portanto, a simulação ocorre numa região afastada do envelope de fases e de seu ponto crítico, o que permite resultados razoáveis por este modelo.

Conforme esperado, a equação de estado SRK descreve bem o comportamento deste sistema, apresentando erro máximo menor do que 4 %. Novamente, devido à simplicidade deste sistema (apenas metano, em temperatura elevada, se comparada à sua temperatura crítica), este bom desempenho já era esperado.

Sistema 4

O Sistema 4, constituído por propano, n-pentano e n-octano, nas faixas de 2-3 MPa e 297-395 K, se apresenta em fase líquida, segundo os dados reportados pelos autores e, portanto, não foi simulado via modelo de gás ideal. Os erros relativos calculados para este sistema ficaram nas faixas 8,5-27 %.

Os resultados da simulação deste sistema para cálculo de densidade são apresentados na Figura 4.3.

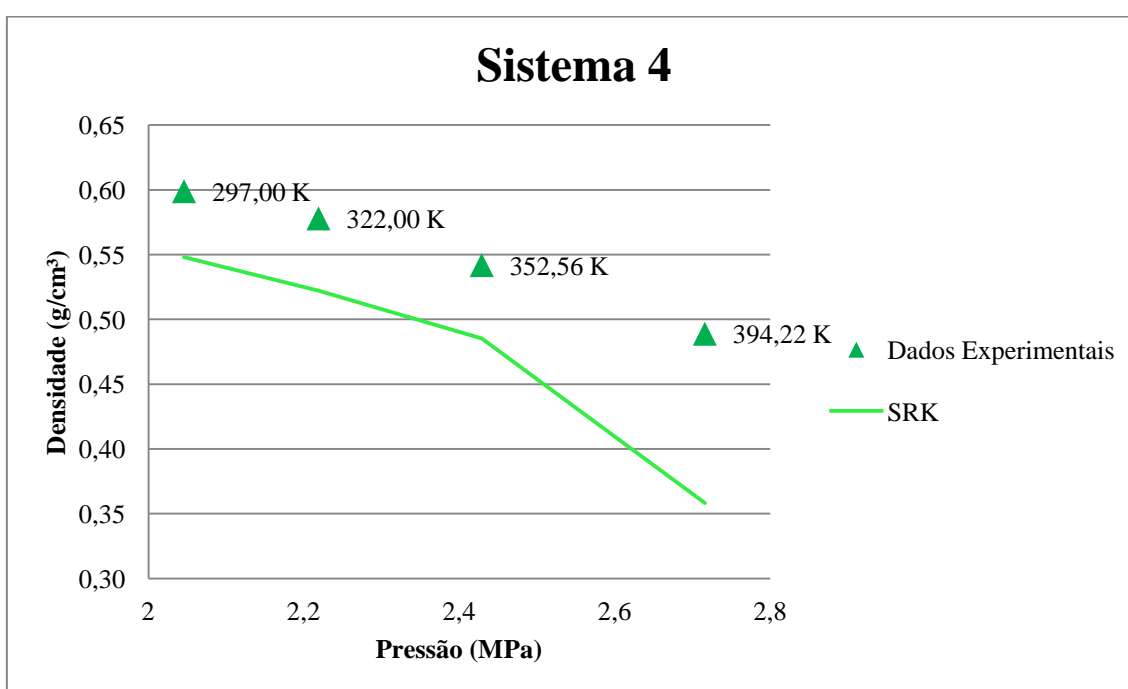


Figura 4.3: Dados experimentais publicados por BARRUFET e RAHMAN (1997) e resultados computacionais para o Sistema 4, constituído por 54,04% de propano, 20,32% de n-pentano e 25,64% de n-octano (em base molar), em quatro temperaturas.

Sistema 8

O Sistema 8, constituído por n-butano, n-heptano e n-hexadecano, nas faixas de 0-25 MPa e 404-470 K, se apresenta em fase líquida, não sendo simulado via modelo de gás ideal. Os resultados para este sistema são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Dados experimentais publicados FENGHOUR *et al.* (2002) e resultados computacionais para o Sistema 8, constituído por n-butano, n-heptano e n-hexadecano em três diferentes concentrações e diversas temperaturas. As composições das misturas são dadas em base molar.

Sistema 8				
Temperatura (K)	Pressão (MPa)	Densidade Experimental (mol/m ³)	Densidade SRK (mol/m ³)	Erro Relativo (%)
9,04 % n-C₄ + 73,58 % n-C₇ + 17,38 % n-C₁₆				
447,90	0,773	4802,7	3490,3	27,3255
451,07	1,800	4801,9	4016,1	16,3651
455,65	3,286	4800,7	4038,0	15,8866
460,25	4,783	4799,4	4058,5	15,4378
460,33	4,808	4799,4	4058,8	15,4315
464,86	6,274	4798,2	4077,1	15,0288
469,47	7,774	4797,0	4094,7	14,6404
15,64 % n-C₄ + 68,25 % n-C₇ + 16,11 % n-C₁₆				
418,80	0,634	5185,9	3524,9	32,0291
423,52	2,500	5185,5	4376,2	15,6068
427,51	4,127	5183,4	4396,4	15,1823
432,63	6,061	5181,9	4415,9	14,7822
441,11	9,472	5179,5	4450,5	14,0751
441,81	9,639	5179,3	4450,2	14,0777
450,98	13,208	5176,6	4480,2	13,4537
460,23	16,781	5174,0	4506,5	12,9007
469,38	20,297	5171,3	4529,7	12,4073
18,56 % n-C₄ + 65,88 % n-C₇ + 15,56 % n-C₁₆				
404,40	0,557	5376,2	3540,1	34,1524
404,74	0,703	5376,0	4524,6	15,8369
409,35	2,688	5374,6	4547,2	15,3938
413,90	4,642	5373,3	4567,6	14,9936
418,50	6,612	5371,9	4586,6	14,6186
423,11	8,584	5370,6	4604,2	14,2701
427,78	10,571	5369,2	4502,6	16,1406
432,41	12,530	5367,8	4635,7	13,6395
437,06	14,509	5366,4	4650,1	13,3475
441,65	16,452	5365,0	4663,4	13,0776

Tabela 4.1: Continuação.

Sistema 8				
Temperatura (K)	Pressão (MPa)	Densidade Experimental (mol/m ³)	Densidade SRK (mol/m ³)	Erro Relativo (%)
18,56 % n-C₄ + 65,88 % n-C₇ + 15,56 % n-C₁₆				
446,27	18,393	5363,7	4675,8	12,8257
450,75	20,275	5362,3	4687,2	12,5900
450,85	20,314	5362,3	4687,4	12,5864
455,44	22,235	5360,9	4698,4	12,3581
460,10	24,171	5359,5	4708,8	12,1405

É possível verificar na tabela que os erros relativos variam na faixa 12-34,5 %. Entretanto, alguns poucos pontos apresentam erros elevados. Desconsiderando o primeiro ponto experimental de cada composição, o erro máximo seria 16,37 %, o qual não é tão elevado considerando-se que o sistema se apresenta em fase líquida.

Sistema 14

O Sistema 14 é constituído apenas por n-hexano em condição crítica (medida pelos autores), e foi simulado a partir dos modelos SRK e de gás ideal.

Tabela 4.2: Dados experimentais publicados LIU *et al.* (2003) e resultados computacionais para o Sistema 14, constituído por n-hexano em condição crítica.

Sistema 14				
Temperatura (K)	Pressão (MPa)	Densidade Exp. (g/cm ³)	Densidade SRK (g/cm ³)	Densidade Gás Ideal (g/cm ³)
507,4	3,02	0,231	0,216	0,060
Erro Relativo (%)		-	6,7	74,0

Verifica-se que o erro relativo para o modelo SRK é 6,7 % e, para o modelo de gás ideal, é 74,0 %. O valor calculado para o modelo de gás ideal em relação ao dado experimental é justificado, pois o sistema se encontra em condição crítica. Para a simulação utilizando SRK, o erro é satisfatório para um sistema em tal condição.

Sistema 19

O Sistema 19 é constituído apenas por nitrogênio nas faixas de 0-6 MPa e 232-354 K, e apresenta os resultados mostrados na Figura 4.4.

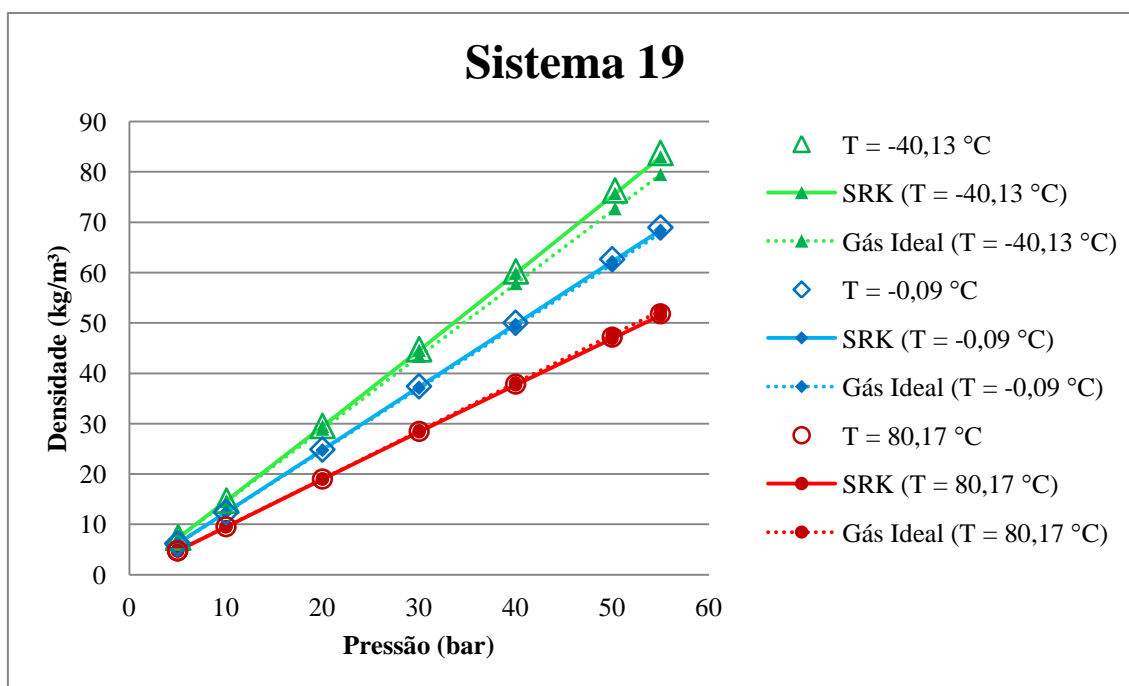


Figura 4.4: Dados experimentais publicados por SALEH e WENDLAND (2005) e resultados computacionais para o Sistema 19, constituído apenas por nitrogênio, em três temperaturas.

Os erros relativos calculados para este sistema ficaram nas faixas 0-1 % para o modelo SRK e 0-5,5 % para o modelo de gás ideal. Embora as pressões sejam elevadas para a aplicação do modelo de gás ideal, este sistema contém apenas nitrogênio, cuja temperatura crítica é baixa (126,2 K). Desta forma, a simulação ocorre em regiões afastadas do envelope de fases e, conseqüentemente, de seu ponto crítico, o que permite bons resultados por este modelo.

Conforme esperado, a equação de estado SRK descreve bem o comportamento deste sistema, apresentando erro máximo menor do que 1 %. Novamente, devido à simplicidade deste sistema (apenas nitrogênio, em temperatura elevada, se comparada à sua temperatura crítica), este bom desempenho já era esperado.

4.2.2 Resultados para os Sistemas do Grupo 2 e Discussão Preliminar

Os sistemas do Grupo 2 apresentam hidrocarbonetos leves e compostos inorgânicos apolares, incluindo CO₂. As simulações de cálculo de densidade foram conduzidas via modelos SRK, GERG-2008 e SRK + Quadrupolo. Espera-se verificar a influência do CO₂ sobre o desempenho dos diferentes modelos.

Sistema 2

O Sistema 2, constituído por metano, CO₂ e n-butano, nas faixas de 4-36 MPa e 273-310 K, apresentou erros relativos nas faixas 0-8 % para os modelos SRK e qSRK e 1-12,5 % para o modelo GERG-2008. A Figura 4.5 a seguir apresenta os dados experimentais e os resultados das simulações para os três modelos escolhidos.

A partir destes resultados, não foi possível observar ganho ao se considerar a parcela de energia livre de quadrupolo, já que ambos os modelos (SRK e qSRK) descreveram os dados experimentais com erros semelhantes.

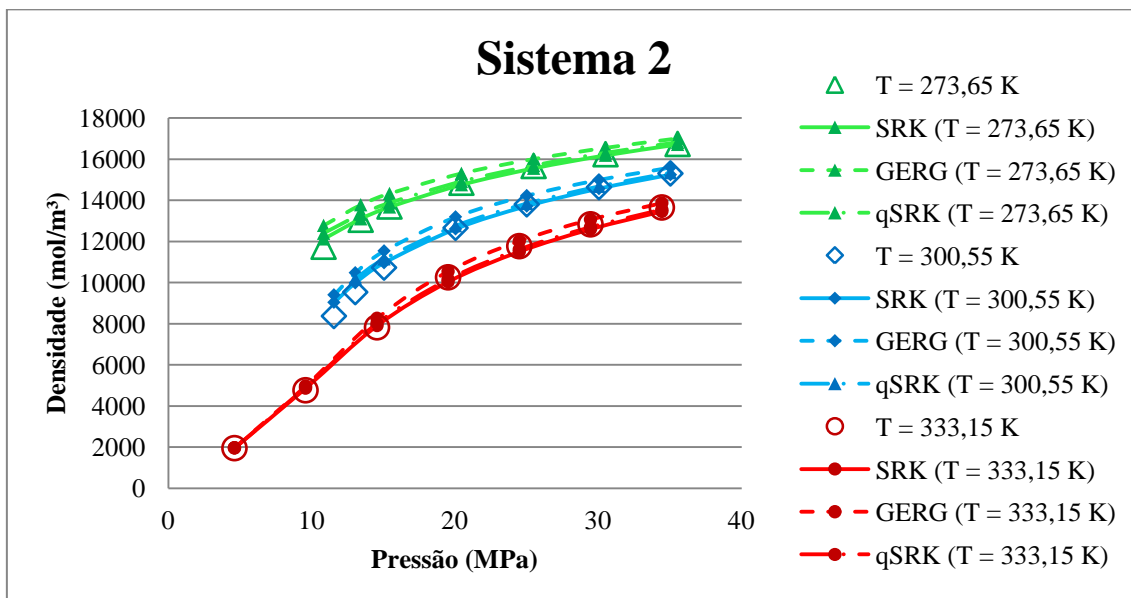


Figura 4.5: Dados experimentais publicados por PAN *et al.* (1995) e resultados computacionais para o Sistema 2, constituído por 52,32% de metano, 31,48% de CO₂ e 16,20% de n-butano (em base molar), em três temperaturas.

Entretanto, embora também não apresente erros relativos consideráveis, o modelo GERG-2008 apresentou um comportamento ligeiramente inferior em relação à equação de estado cúbica. Dada a natureza dos dois modelos (SRK e GERG-2008), esperava-se que os resultados obtidos pelo modelo GERG-2008 fossem melhores que os obtidos pelo modelo SRK, o que não ocorreu neste caso, embora a diferença seja pequena.

Sistema 3

O Sistema 3, constituído apenas por CO₂, nas faixas de 0-8 MPa e 299-420 K, apresentou erros relativos nas faixas 0-2 % para o modelo SRK, 0-15 % para o modelo GERG-2008 e 0-18,5 % para o modelo qSRK. Novamente não foi possível observar ganho ao se considerar a parcela de energia livre de quadrupolo, já que o modelo SRK apresentou uma faixa de erros menor que a do modelo qSRK.

A Figura 4.5 a seguir apresenta os dados experimentais e os resultados de simulação para os três modelos neste sistema.

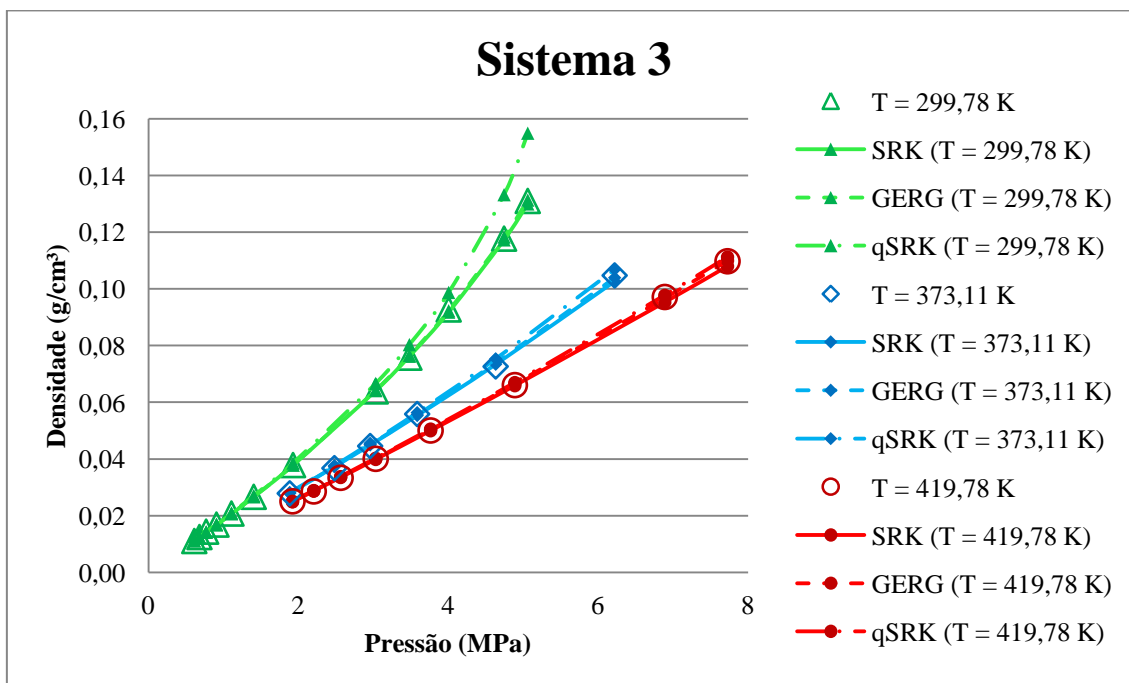


Figura 4.6: Dados experimentais publicados por BARRUFET e RAHMAN (1997) e resultados para o Sistema 3, constituído por CO₂, em três temperaturas.

No caso do modelo GERG-2008, embora apresente um valor elevado para o erro máximo (próximo de 15 %), isto ocorreu apenas em dois pontos experimentais. Desconsiderando-se estes pontos, o erro máximo seria 1,77 %, o que mostra um desempenho semelhante ao do modelo SRK. Portanto, não se pode avaliar ganho nem perda pelo uso do modelo GERG-2008 para o Sistema 3.

Vale ressaltar que a temperatura e a pressão críticas do CO₂ são 304,2 K e 7,383 MPa, o que faz com que as simulações conduzidas a 299,78 K estejam bastante próximas da região crítica. Ainda assim, o modelo SRK apresentou bons resultados.

Sistema 5

O Sistema 5, constituído por CO₂, propano, n-pentano e n-octano, nas faixas de 3-7 MPa e 310-395 K, ocorre em equilíbrio líquido/vapor. Para a fase líquida, os erros relativos ficaram nas faixas 12,5-19,5 % para o modelo SRK e 3,5-8 % para o GERG-2008. Para a fase vapor, os erros ficaram nas faixas 1,5-20,5 % para o modelo SRK e 1-20,5 % para o GERG-2008. As simulações via qSRK não previram equilíbrio de fases. As Figuras 4.7 a 4.10 a seguir apresentam os resultados das simulações.

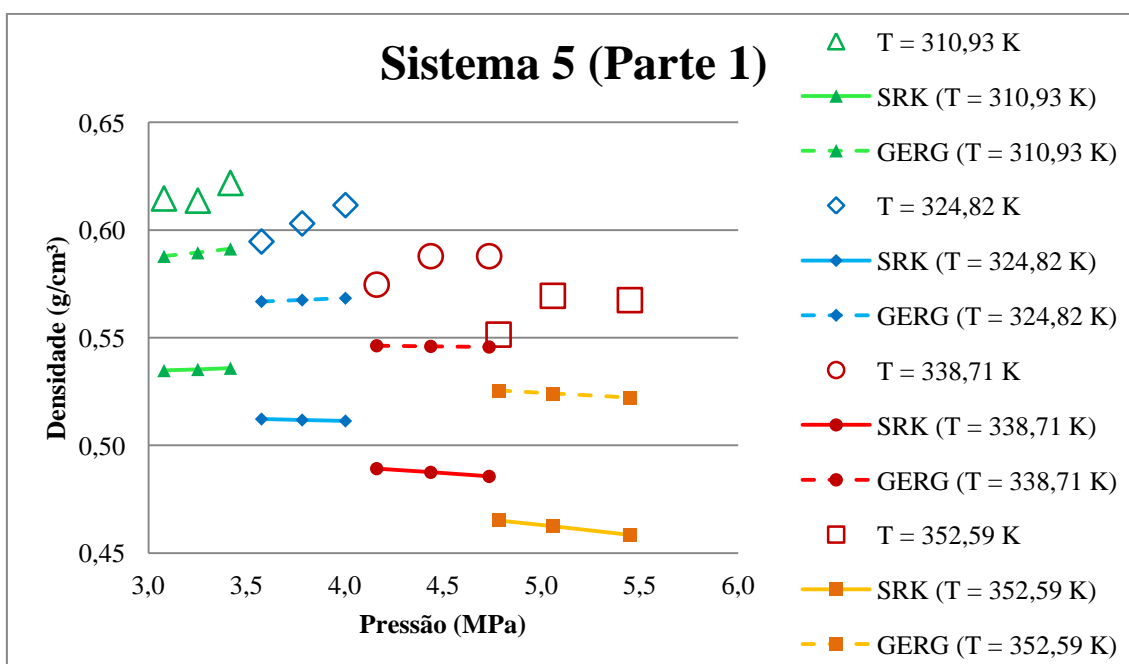


Figura 4.7: Dados experimentais publicados por BARRUFET e RAHMAN (1997) e resultados para o Sistema 5, constituído por 31,08 % de CO₂, 41,39 % de propano, 18,04 % de n-pentano e 9,49 % de n-octano (em base molar), em quatro temperaturas. Parte 1 (densidades da fase líquida).

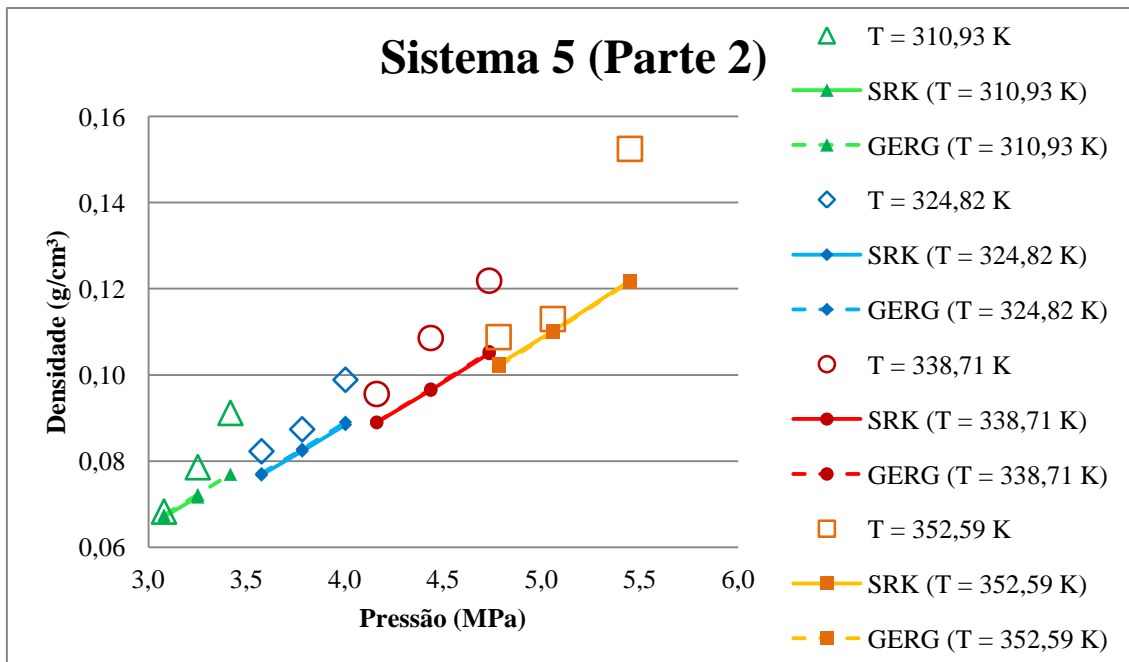


Figura 4.8: Dados experimentais publicados por BARRUFET e RAHMAN (1997) e resultados para o Sistema 5, constituído por 31,08 % de CO₂, 41,39 % de propano, 18,04 % de n-pentano e 9,49 % de n-octano (em base molar), em quatro temperaturas. Parte 2 (densidades da fase vapor).

Como a simulação via modelo qSRK não previu a ocorrência de *flash* no sistema, repetiu-se a simulação em MATLAB, mas sem o termo de energia livre de quadrupolo (modelo SRK). Esta simulação também não previu *flash*. Portanto, o fato da simulação qSRK não prever equilíbrio de fases, neste caso, não indica uma deficiência do modelo, pois o modelo SRK implementado em MATLAB também não foi capaz de prevê-lo. Provavelmente, há diferenças entre o algoritmo implementado em MATLAB e os disponíveis nos simuladores comerciais que causaram essas divergências.

Além disso, uma das simulações via modelo SRK para a temperatura 310,93 K também não previu ocorrência de equilíbrio de fases (apenas existência de fase líquida). Pode-se verificar na Figura 4.8 que a curva que representa o resultado da simulação pelo modelo SRK não cobre a região dos três pontos experimentais.

Analisando-se os resultados das simulações via GERG-2008 e SRK para as composições das fases, o melhor desempenho do modelo GERG-2008 fica mais evidenciado neste caso. Enquanto o modelo SRK apresentou erros relativos na faixa 5,5-14 % para a composição da fase líquida, o modelo GERG-2008 ficou na faixa 0,5-11,5 %. Porém, este valor mais elevado para o modelo GERG-2008 ocorreu apenas em uma simulação. Excluindo-se este resultado, o erro máximo seria menor que 7 %.

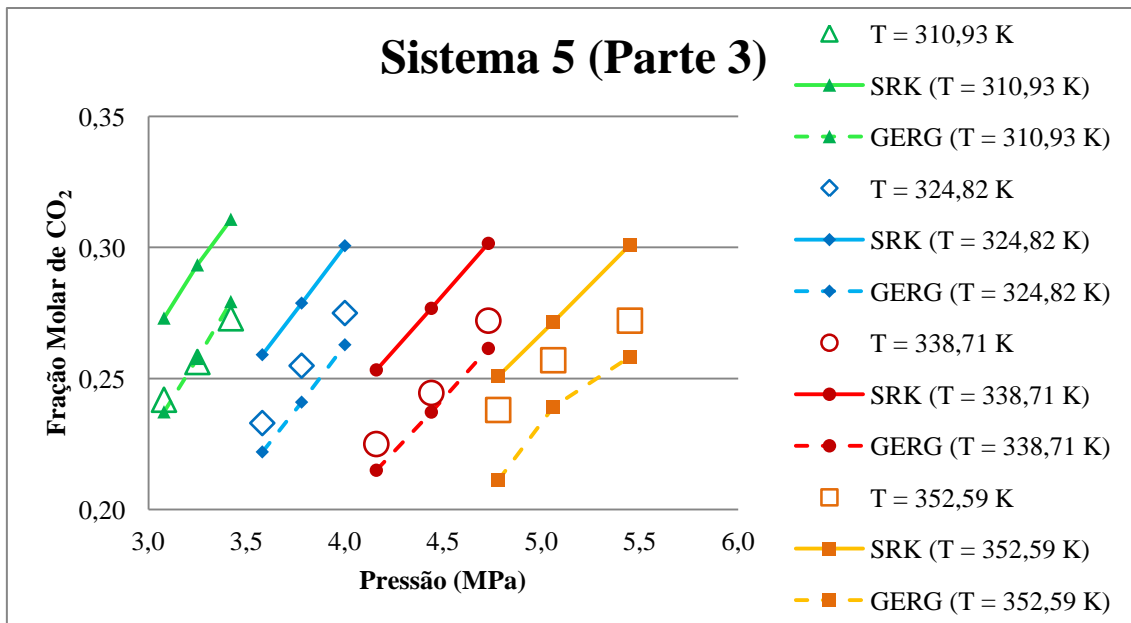


Figura 4.9: Dados experimentais publicados por BARRUFET e RAHMAN (1997) e resultados para o Sistema 5, constituído por 31,08 % de CO₂, 41,39 % de propano, 18,04 % de n-pentano e 9,49 % de n-octano (em base molar), em quatro temperaturas. Parte 3 (composições da fase líquida).

Para a composição da fase vapor, o modelo SRK apresentou erros na faixa 3,5-10 %, enquanto que o modelo GERG-2008 esteve na faixa 3-10,5 %. O resultado de ambos é bastante semelhante, assim como ocorreu para o cálculo de densidade da fase vapor.

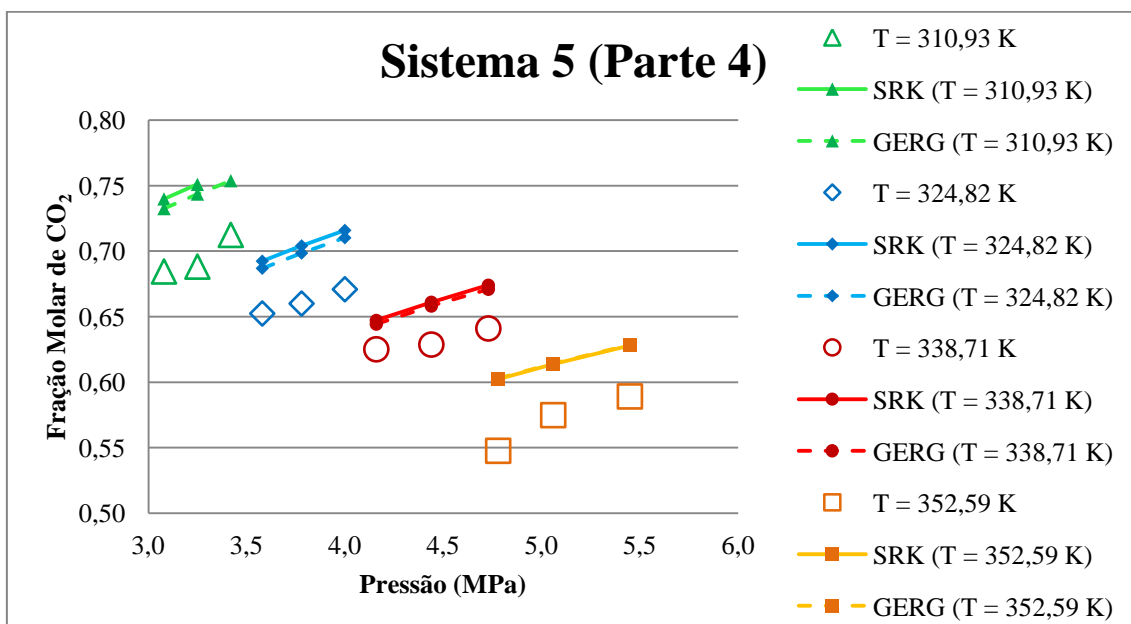


Figura 4.10: Dados experimentais publicados por BARRUFET e RAHMAN (1997) e resultados para o Sistema 5, constituído por 31,08 % de CO₂, 41,39 % de propano, 18,04 % de n-pentano e 9,49 % de n-octano (em base molar), em quatro temperaturas. Parte 4 (composições da fase vapor).

Comparando-se os modelos GERG-2008 e SRK, verifica-se desempenho semelhante entre ambos para a fase vapor. Entretanto, o Sistema 5 evidencia uma grande vantagem em se utilizar o modelo GERG-2008 quando o sistema em análise apresenta fase líquida. Enquanto o modelo GERG-2008 apresentou erro máximo menor que 8 % para a densidade da fase líquida, o modelo SRK apresentou sempre erros superiores a 12,5 % para a mesma fase nos cálculos de densidade.

Sistema 6

O Sistema 6, constituído apenas por CO₂ em condição crítica, apresentou os resultados para o cálculo de densidade mostrados na Tabela 4.3. O modelo GERG-2008 apresentou um melhor desempenho, como pode ser visto na Tabela 4.3, com um desempenho intermediário para o modelo SRK.

Tabela 4.3: Dado experimental publicado por DEIFENBACHER *et al.* (1998) e resultados para o Sistema 6, constituído por CO₂, em condições críticas.

Sistema 6					
Temperatura (K)	Pressão (MPa)	Densidade Exp. (kg/m³)	Densidade SRK (kg/m³)	Densidade GERG-2008 (kg/m³)	Densidade qSRK (kg/m³)
304,15	7,376	466,86	361,60	397,68	128,28
Erros Relativos (%)		-	22,55	14,82	72,52

Sistema 7

O Sistema 7 é constituído por CO₂ e n-heptano em três diferentes concentrações e nas faixas de 3-56 MPa e 301-460 K. Conforme apresentado na Tabela 4.4, as simulações via modelo SRK apresentaram erros relativos na faixa 0-6 %. As simulações via modelo GERG-2008 se apresentaram na faixa 1-10 %, e o modelo qSRK apresentou erros na faixa 8-19,5 %. Entretanto, nos casos dos modelos SRK e GERG-2008, se excluírem-se os pontos com maior erro (um de cada modelo), os erros máximos seriam menores que 3 % em ambos os casos. Portanto, não se verifica diferença significativa em se escolher um ou outro modelo para o Sistema 7. Pode-se verificar também que o aumento na concentração de CO₂ acarretou em erros relativos ligeiramente menores.

Tabela 4.4: Dados experimentais publicados por FENGHOUR *et al.* (2002) e resultados computacionais para o Sistema 7, constituído por CO₂ e n-heptano em três composições distintas.

Sistema 7

Temperatura (K)	Pressão (MPa)	Densidade Exp. (mol/m ³)	Densidade SRK (mol/m ³)	Erro Relativo SRK (%)	Densidade GERG (mol/m ³)	Erro Relativo GERG (%)	Densidade qSRK (mol/m ³)	Erro Relativo qSRK (%)
29,18 % CO₂ + 70,82 % n-C₇								
362,90	4,378	7535,4	7446,0	1,1864	7339,7	2,5972	6382,8	15,2958
363,22	4,538	7535,3	7448,0	1,1585	7339,7	2,5958	6384,6	15,2708
376,71	10,989	7529,8	7505,0	0,3294	7332,9	2,6149	6443,4	14,4280
390,65	17,706	7524,1	7557,0	0,4373	7329,1	2,5915	6495,6	13,6694
404,24	24,252	7518,4	7599,0	1,0720	7326,8	2,5487	6538,7	13,0307
418,14	30,847	7512,6	7635,0	1,6293	7323,5	2,5174	6575,4	12,4750
431,75	37,250	7506,9	7664,0	2,0927	7320,4	2,4841	6606,1	11,9996
445,69	43,725	7500,9	7690,0	2,5210	7316,9	2,4525	6633,0	11,5706
459,37	50,020	7495,1	7711,0	2,8805	7313,6	2,4210	6656,0	11,1953
404,67	55,483	8708,0	8222,0	5,5811	7862,3	9,7123	7049,4	19,0469
38,88 % CO₂ + 61,12 % n-C₇								
321,08	4,040	8748,5	8641,0	1,2288	8603,8	1,6538	7705,6	11,9209
322,29	4,812	8747,9	8656,0	1,0505	8603,3	1,6534	7714,0	11,8188
331,39	10,548	8743,6	8700,0	0,4987	8598,2	1,6635	7770,5	11,1293

Tabela 4.4: Continuação.

Sistema 7

Temperatura (K)	Pressão (MPa)	Densidade Exp. (mol/m³)	Densidade SRK (mol/m³)	Erro Relativo SRK (%)	Densidade GERG (mol/m³)	Erro Relativo GERG (%)	Densidade qSRK (mol/m³)	Erro Relativo qSRK (%)
38,88 % CO₂ + 61,12 % n-C₇								
358,70	27,680	8730,5	8803,0	0,8304	8588,2	1,6300	7898,7	9,5275
358,92	27,810	8730,4	8803,0	0,8316	8588,0	1,6313	7899,4	9,5185
367,95	33,386	8726,0	8829,0	1,1804	8585,0	1,6164	7931,5	9,1050
377,11	38,981	8721,6	8851,0	1,4837	8581,7	1,6043	7959,7	8,7358
386,01	44,375	8717,2	8871,0	1,7643	8578,6	1,5898	7984,5	8,4052
386,18	44,460	8717,1	8871,0	1,7655	8578,3	1,5928	7984,5	8,4042
42,70 % CO₂ + 57,30 % n-C₇								
301,76	3,461	9340,9	9231,0	1,1765	9241,7	1,0617	8226,6	11,9293
316,28	13,956	9333,5	9304,0	0,3161	9234,6	1,0596	8320,1	10,8577
322,33	18,288	9330,4	9329,0	0,0150	9231,9	1,0560	8352,0	10,4862
331,59	24,852	9325,7	9363,0	0,4000	9227,5	1,0527	8394,5	9,9853
340,88	31,365	9320,9	9392,0	0,7628	9223,2	1,0484	8431,3	9,5441
349,87	37,607	9316,2	9417,0	1,0820	9219,1	1,0425	8462,2	9,1668
358,96	43,864	9311,5	9438,0	1,3585	9215,2	1,0347	8489,8	8,8246
368,01	50,019	9306,8	9457,0	1,6139	9211,1	1,0285	8514,0	8,5185

Sistema 9

O Sistema 9 é constituído por hidrogênio e CO₂ em equilíbrio líquido/vapor nas faixas 4-20 MPa e 278-291 K. Mais uma vez, as simulações realizadas em MATLAB não foram capazes de prever a ocorrência de equilíbrio de fases, mesmo quando conduzidas sem o uso do termo de energia livre de quadrupolo (modelo SRK). Portanto, não se pode afirmar que exista uma deficiência no modelo, mas provavelmente uma diferença na implementação. Portanto, o modelo qSRK não aparecerá nos resultados a seguir.

Os erros relativos para este sistema ficaram nas faixas 17-56,5 % para o modelo SRK e 24,5-70 % para o modelo GERG-2008.

A Figura 4.11 apresenta os resultados obtidos para a densidade da fase líquida do sistema.

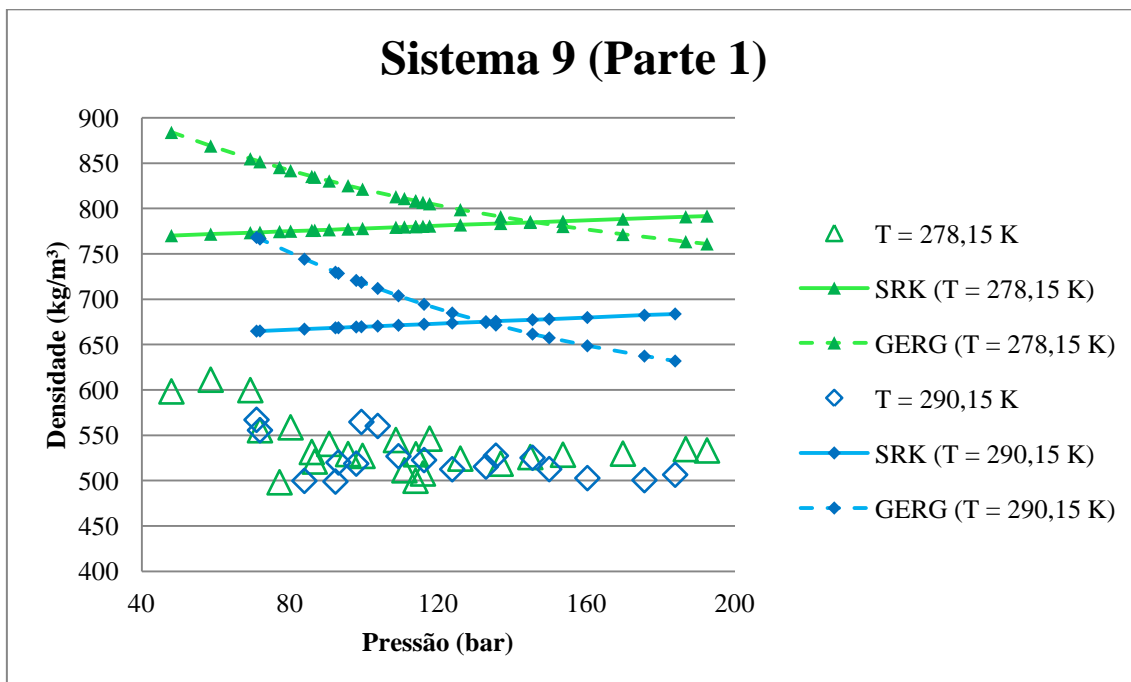


Figura 4.11: Dados experimentais publicados por BEZANEHTAK *et al.* (2002) e resultados computacionais para o Sistema 9, constituído por hidrogênio e CO₂ em equilíbrio líquido/vapor, em duas temperaturas. Parte 1 (densidade da fase líquida).

Pode-se verificar, através do gráfico na Figura 4.11, que ambos os modelos apresentaram resultados afastados dos dados experimentais. Embora as faixas de erro

mencionadas anteriormente apresentem melhores resultados para o modelo SRK, pode-se verificar, através da Figura 4.11, que o modelo GERG-2008 se aproxima mais dos resultados experimentais conforme a pressão aumenta, enquanto o modelo SRK se afasta, possuindo erros mais elevados nos pontos reportados a pressões maiores.

Para as composições das fases líquida e vapor, os erros relativos ficaram, respectivamente, nas faixas 10-114 % e 0-234 % (modelos SRK e GERG-2008, nesta ordem) e 4-642 % e 3-634 %, (modelos SRK e GERG-2008, nesta ordem). Os valores bastante elevados para o erro máximo podem ser explicados pelos valores pequenos de composição. Uma pequena diferença em um valor próximo a zero pode acarretar em um erro relativo muito elevado. Portanto, calcularam-se os erros absolutos para estas variáveis, que ficaram nas faixas 0-0,55 para o modelo SRK e 0-0,5 para o modelo GERG-2008.

As Figuras 4.12 e 4.13 a seguir apresentam os resultados obtidos nas simulações para os dois modelos.

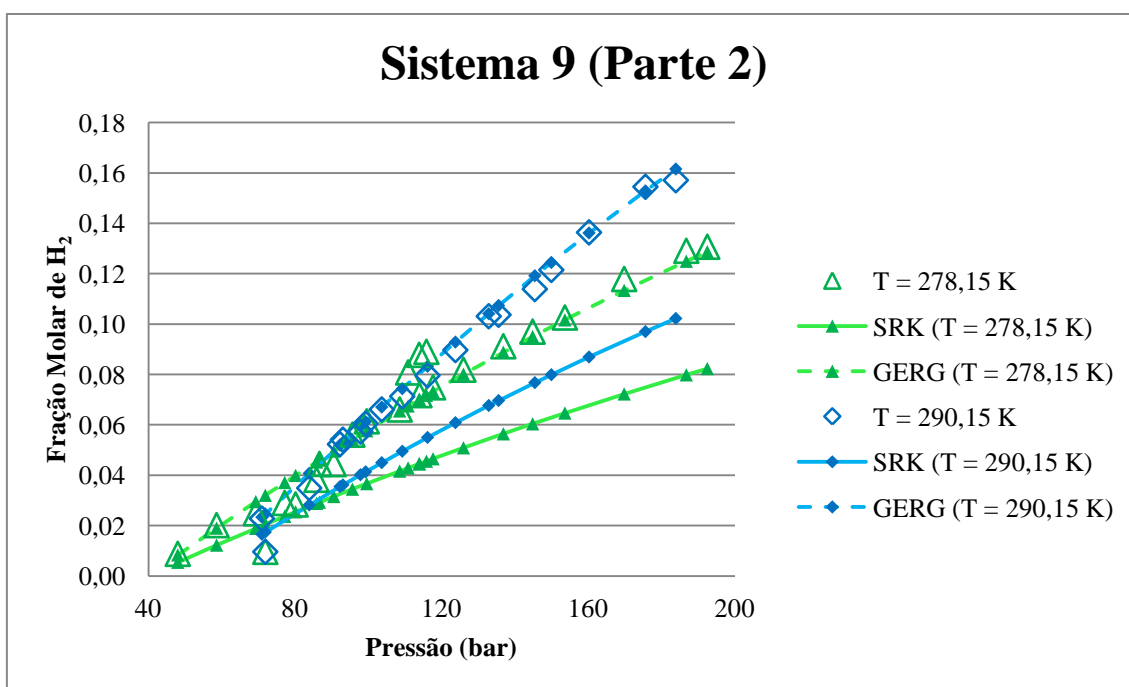


Figura 4.12: Dados experimentais publicados por BEZANEHTAK *et al.* (2002) e resultados computacionais para o Sistema 9, constituído por hidrogênio e CO₂ em equilíbrio líquido/vapor, em duas temperaturas. Parte 2 (composição da fase líquida).

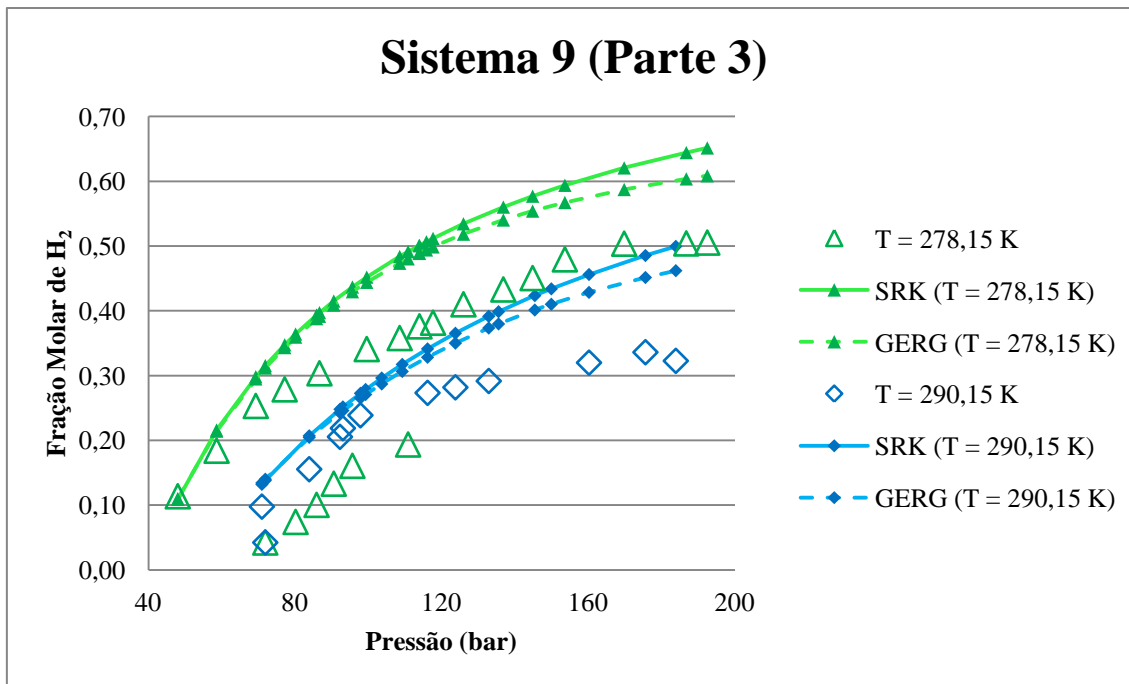


Figura 4.13: Dados experimentais publicados por BEZANEHTAK *et al.* (2002) e resultados computacionais para o Sistema 9, constituído por hidrogênio e CO₂ em equilíbrio líquido/vapor, em duas temperaturas. Parte 2 (composição da fase vapor).

Através dos gráficos para a composição da fase líquida (Figura 4.12), pode-se notar que o modelo GERG-2008 apresenta uma descrição satisfatória do sistema, enquanto o modelo SRK se mantém mais afastado dos dados experimentais.

Para a composição da fase vapor, a descrição do sistema por ambos os modelos é semelhante, embora os resultados fornecidos pelo modelo GERG-2008 sejam melhores nas pressões mais elevadas. Ambos os modelos apresentam um afastamento considerável dos dados experimentais de composição da fase vapor, embora sejam capazes de descrever a tendência dos dados.

Sistema 11

O Sistema 11 é constituído por n-pentano e CO₂ em dez concentrações diferentes e nas faixas 2-16 MPa e 315-329 K. Os erros relativos ficaram nas faixas 8-22,5 % para o modelo SRK, 0-18 % para o GERG-2008 e 0-19 % para o modelo qSRK.

As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam resultados das simulações para diferentes concentrações de CO₂, mas com temperatura mantida fixa em 323,15 K.

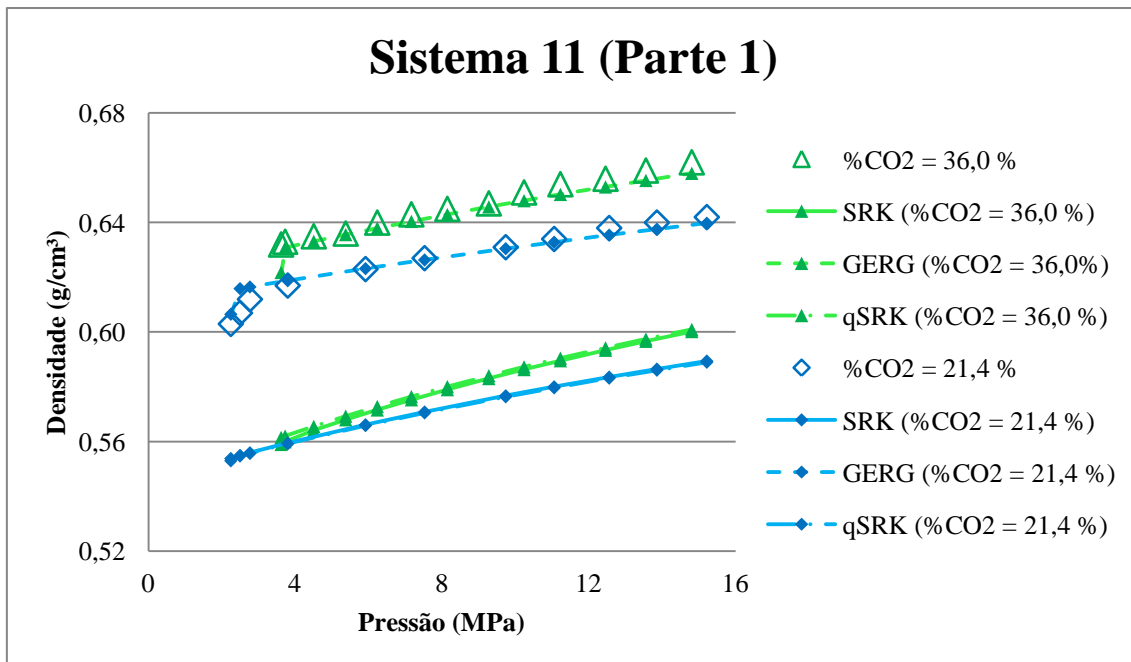


Figura 4.14: Dados experimentais publicados por CHEN *et al.* (2003) e resultados computacionais para o Sistema 11, constituído por n-pentano e CO₂ em duas concentrações (em base molar), com temperatura constante de 323,15 K. Parte 1 (baixas concentrações de CO₂).

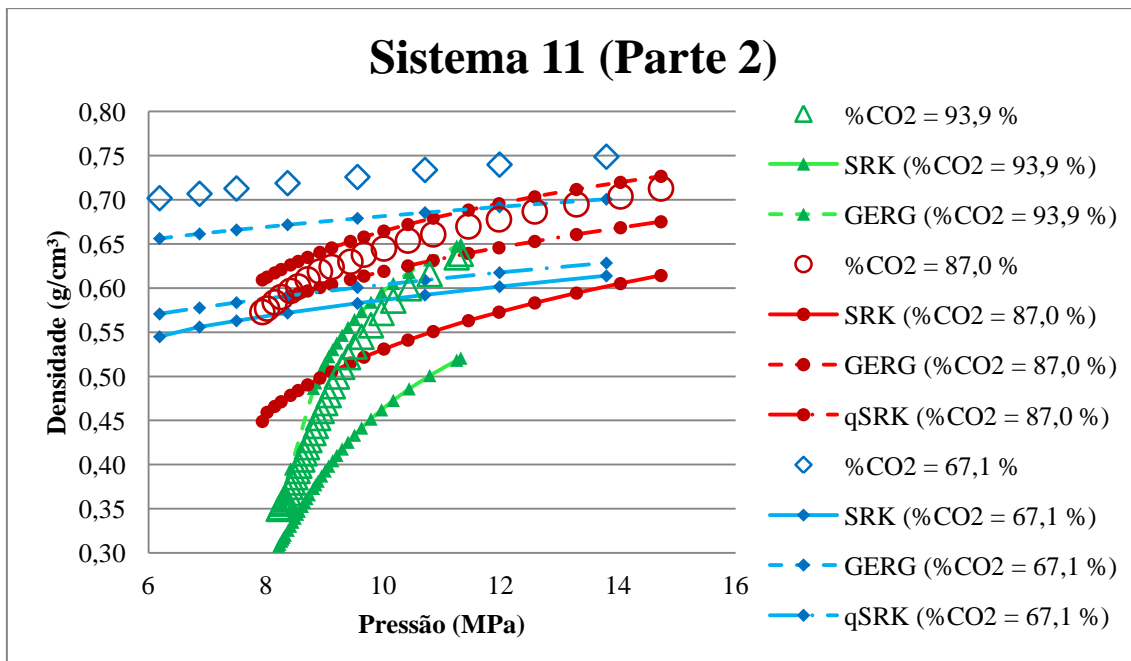


Figura 4.15: Dados experimentais publicados por CHEN *et al.* (2003) e resultados computacionais para o Sistema 11, constituído por n-pentano e CO₂ em três concentrações (em base molar), com temperatura constante de 323,15 K. Parte 2 (altas concentrações de CO₂).

Pode-se verificar que o modelo GERG-2008 apresenta uma melhor descrição dos dados experimentais que os modelos SRK e qSRK. No que diz respeito ao modelo

GERG-2008, verifica-se que seu desempenho foi melhor nos dois sistemas de menor concentração de CO₂ (21,4 e 36,0 % em base molar), mas se mantém satisfatório nos dois sistemas de mais alta concentração de CO₂ (87,0 e 93,9 % em base molar). Para a concentração intermediária (68,1 % de CO₂ em base molar), o modelo GERG-2008 se afasta um pouco mais dos dados experimentais, embora seja capaz de captar a tendência de comportamento e tenha resultados melhores que os demais modelos.

Para os modelos qSRK e SRK, os resultados de simulação foram bastante semelhantes para as concentrações de 21,4 % e 36,0 % de CO₂ (em base molar). Para as concentrações de 67,1 % e 87,0 % de CO₂ (em base molar), o modelo qSRK apresentou desempenho melhor que o modelo SRK, como pode ser visto na Figura 4.15. Para a concentração de 93,9 % de CO₂ (em base molar), não houve convergência das simulações via modelo qSRK.

A Figura 4.16 apresenta os resultados de simulação para uma concentração fixa de CO₂ em 90,1 % em base molar, com variação na temperatura.

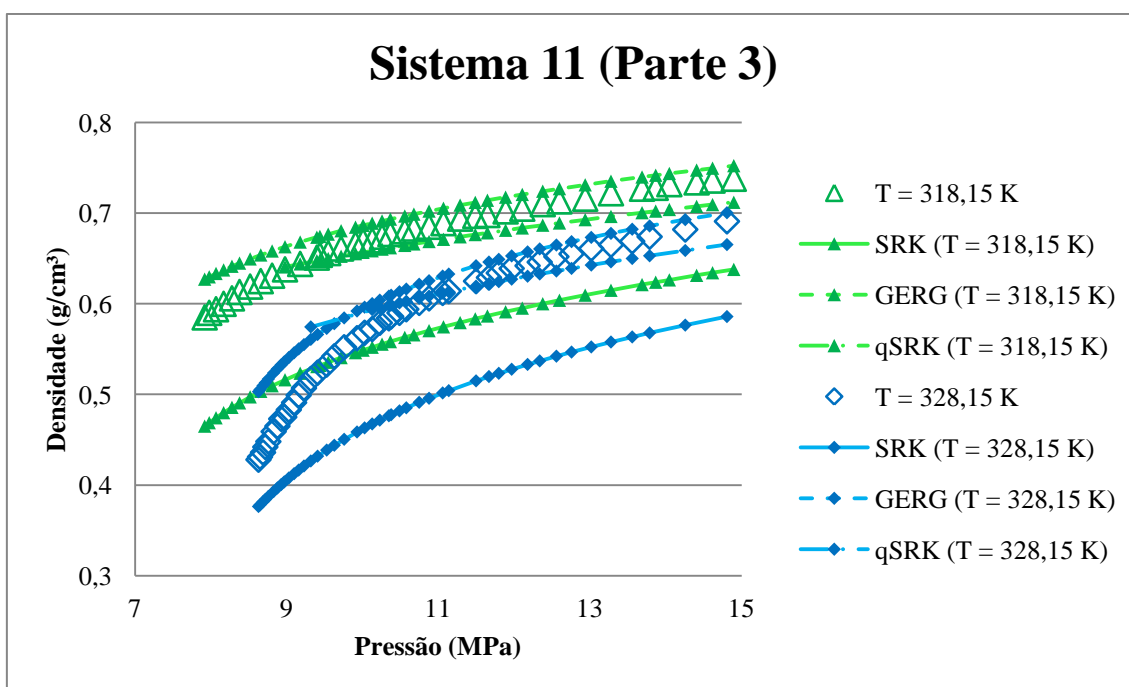


Figura 4.16: Dados experimentais publicados por CHEN *et al.* (2003) e resultados computacionais para o Sistema 11, constituído por n-pentano e CO₂ em duas temperaturas, com concentração constante de CO₂. Parte 3 (concentração de 90,1 % em base molar para o CO₂).

Pode-se verificar, através do gráfico da Figura 4.16, que os modelos GERG-2008 e qSRK apresentam resultados satisfatórios para este sistema, enquanto que o modelo SRK se mantém mais afastado do comportamento observado experimentalmente. Entretanto, o modelo GERG-2008 aparenta maior eficácia em captar a tendência de comportamento que o modelo qSRK.

Sistema 13

O Sistema 13 é constituído apenas por CO₂ em condição crítica, assim como o Sistema 6, e apresenta os resultados para cálculo de densidade mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Dado experimental publicado por LIU *et al.* (2003) e resultados computacionais para o Sistema 13, constituído por CO₂, em condições críticas.

Sistema 13					
Temperatura (K)	Pressão (MPa)	Densidade Exp. (g/cm³)	Densidade SRK (g/cm³)	Densidade GERG-2008 (g/cm³)	Densidade qSRK (g/cm³)
304,5	7,420	0,473	0,350	0,381	0,131
Erros Relativos (%)		-	26,09	19,51	72,25

Os resultados exibidos na Tabela 4.5 mostram um melhor resultado para o modelo GERG-2008, embora ainda com elevado erro relativo, seguido pelo modelo SRK. O modelo qSRK apresentou desempenho ruim.

Sistema 16

O Sistema 16 é constituído por CO₂ e n-decano em condição de ponto de bolha, nas faixas 2-12 MPa e 344-346 K. Os erros relativos ficaram nas faixas 0,5-18 % para o modelo SRK, 0,5-20 % para o modelo GERG-2008 e 39,5-42,5 % para o modelo qSRK para os resultados de pressão de bolha e 15,5-19 % para o modelo SRK, 0-1,5 % para o modelo GERG-2008 e 17-19,5 % para o modelo qSRK para a densidade da fase líquida.

As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam os resultados obtidos para os três modelos.

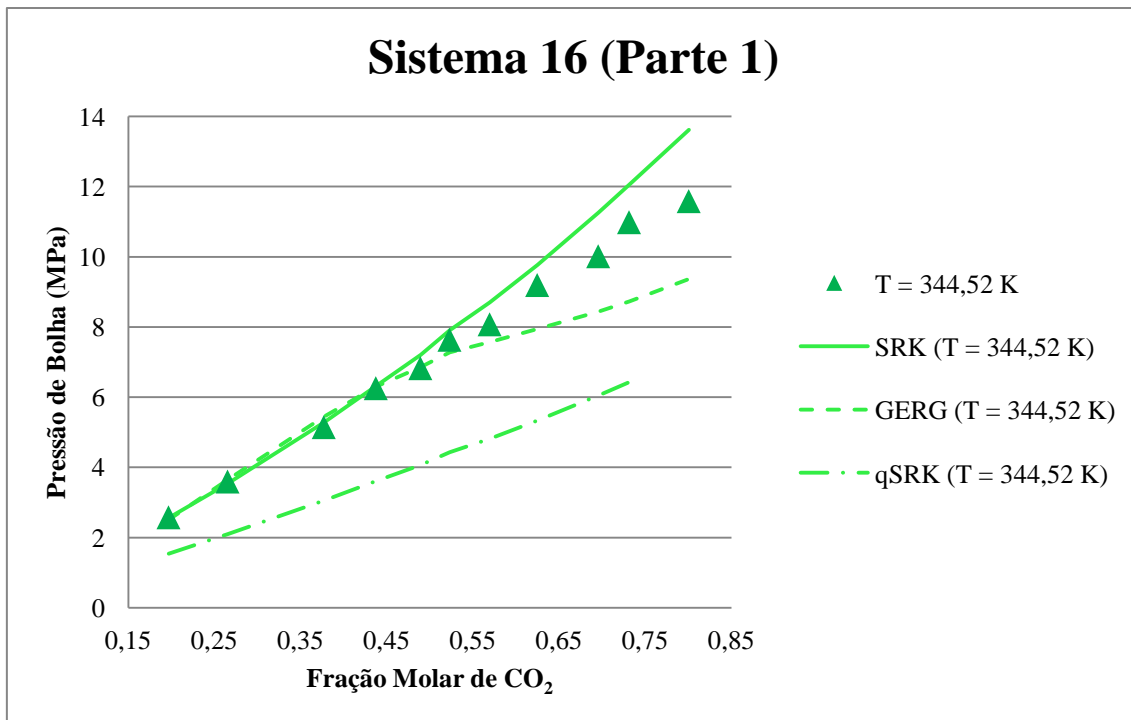


Figura 4.17: Dados experimentais publicados por TSUJI *et al.* (2004) e resultados computacionais para o Sistema 16, constituído por n-decano e CO₂ em uma temperatura. Parte 1 (pressão de bolha).

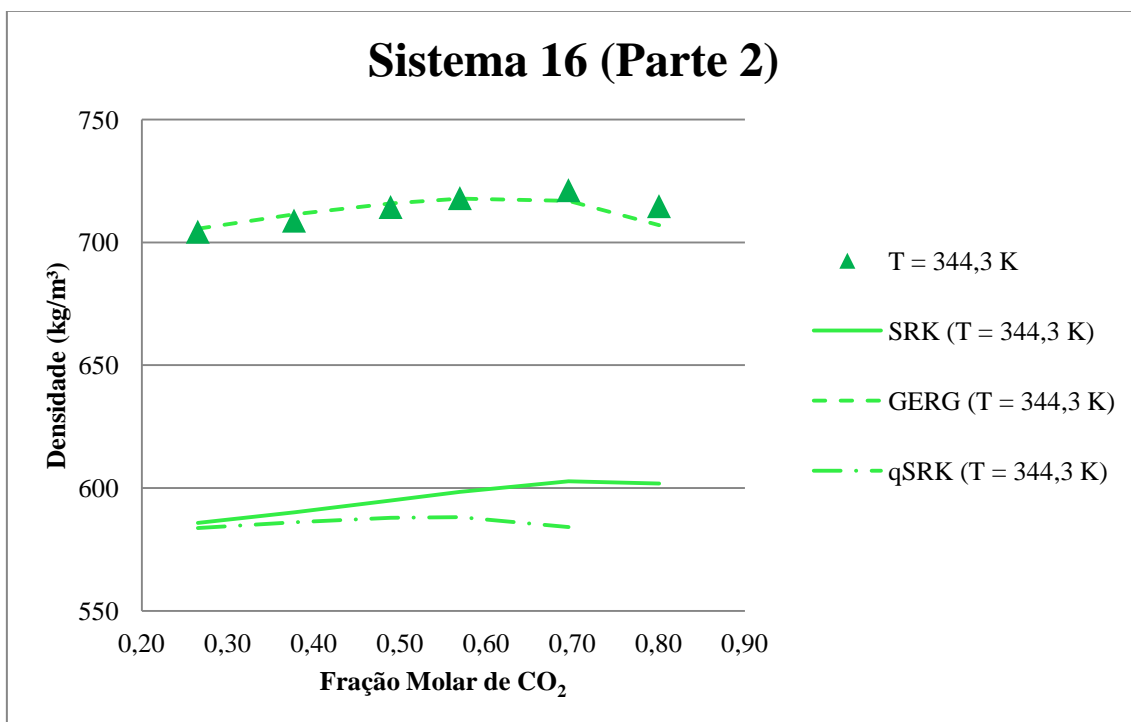


Figura 4.18: Dados experimentais publicados por TSUJI *et al.* (2004) e resultados computacionais para o Sistema 16, constituído por n-decano e CO₂ em uma temperatura. Parte 2 (densidade de líquido).

Os resultados para a pressão de bolha mostram que os modelos GERG-2008 e SRK descrevem satisfatoriamente bem os dados experimentais para concentrações de CO₂ de até, aproximadamente, 50 % (em base molar). A partir daí, ambos os modelos se afastam um pouco dos dados experimentais, embora o modelo SRK descreva melhor a tendência dos dados e se mantenha um pouco mais próximo do comportamento experimental. A simulação via modelo qSRK apresentou valores mais afastados dos dados experimentais, embora tenha sido capaz de descrever a tendência deles.

Para a densidade da fase líquida, o desempenho do modelo GERG-2008 foi bastante superior aos demais modelos, descrevendo satisfatoriamente bem os dados experimentais, conforme o gráfico na Figura 4.18. Os modelos SRK e qSRK apresentaram desempenhos semelhantes, sendo o primeiro um pouco melhor que o segundo. Mais uma vez, não se observa ganho em se adicionar o termo de energia livre de quadrupolo a equação de estado para este caso.

Sistema 20

O Sistema 20 é constituído apenas por CO₂ nas faixas 0-6 MPa e 232-293 K.

As simulações para este sistema apresentaram erros relativos, para o cálculo de densidade de gás, nas faixas 0-3 % para o modelo SRK, 0-0,5 % para o modelo GERG-2008 e 0-10,5 % para o modelo qSRK. Para o cálculo de pressão de bolha, os erros relativos foram de 0-2 % para o modelo SRK, 0-0,1 % para o modelo GERG-2008 e 3-5 % para o modelo qSRK. Ainda, para o cálculo de densidade do líquido em ponto de bolha, as faixas de erros foram 8-19 % para o modelo SRK, 0-0,05 % para o modelo GERG-2008 e 0-2,5 % para o modelo qSRK.

As Figuras 4.19, 4.20 e 4.21 apresentam as simulações destes sistemas para a densidade de gás, pressão de bolha e densidade de líquido saturado, respectivamente.

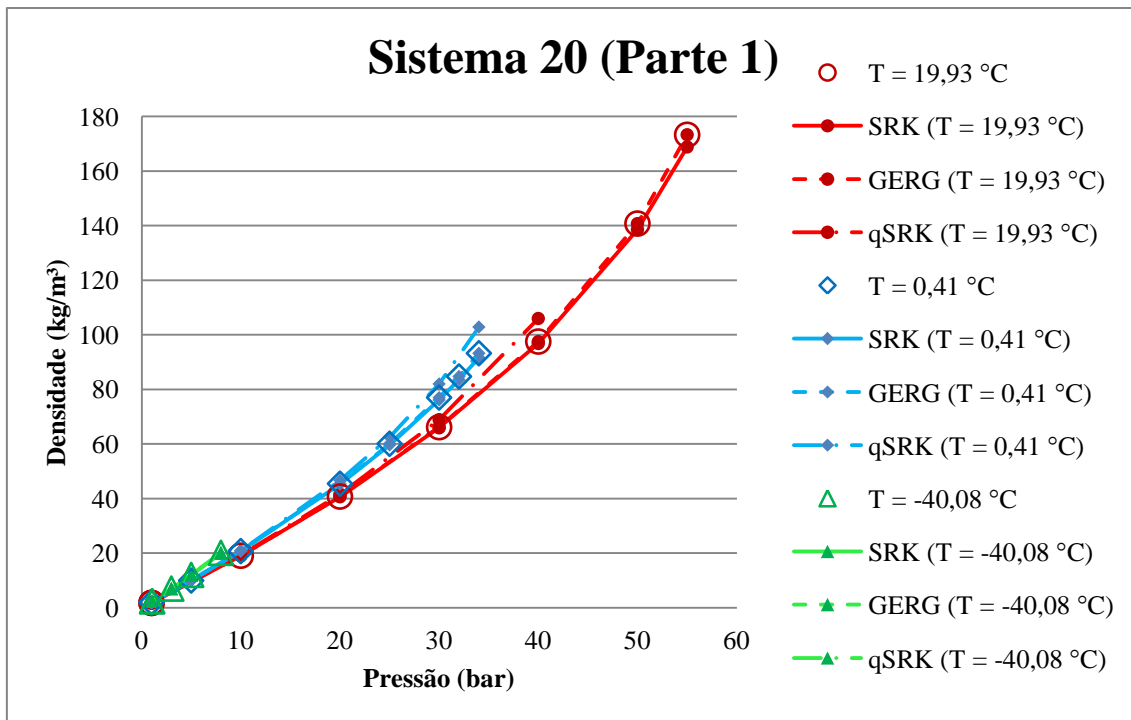


Figura 4.19: Dados experimentais publicados por SALEH e WENDLAND (2005) e resultados computacionais para o Sistema 20, constituído apenas por CO₂ em três temperatura. Parte 1 (densidade de vapor).

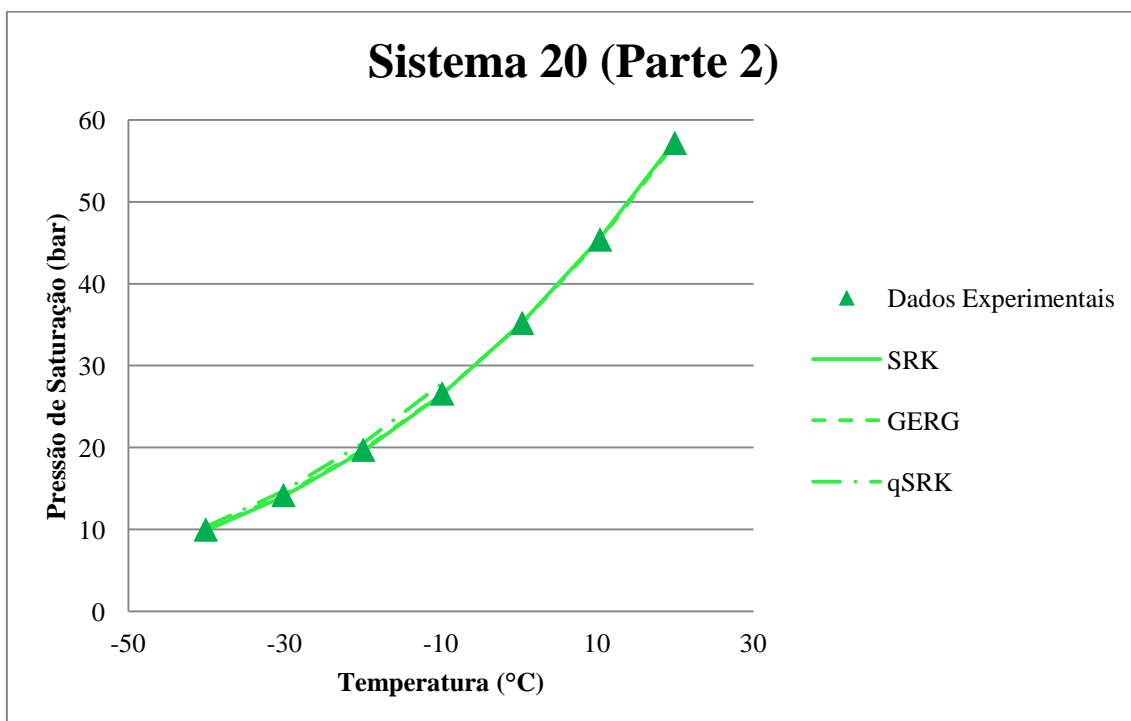


Figura 4.20: Dados experimentais publicados por SALEH e WENDLAND (2005) e resultados computacionais para o Sistema 20, constituído apenas por CO₂. Parte 2 (pressão de bolha).

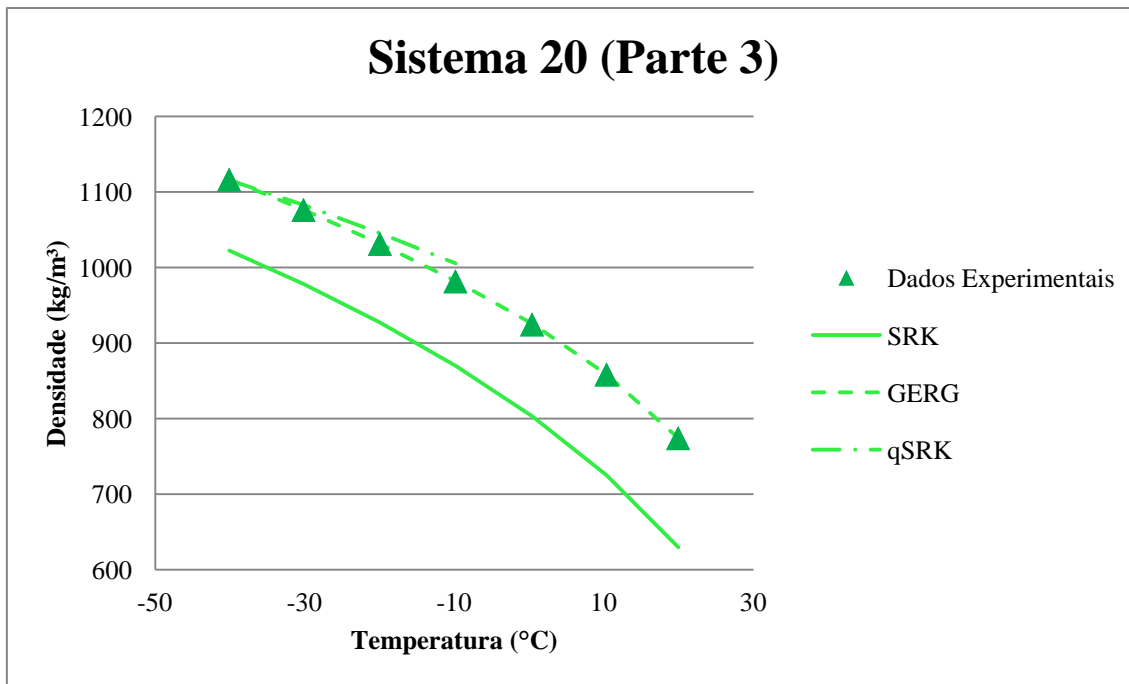


Figura 4.21: Dados experimentais publicados por SALEH e WENDLAND (2005) e resultados computacionais para o Sistema 20, constituído apenas por CO₂. Parte 2 (densidade de líquido saturado).

Pode-se notar, a partir dos três gráficos anteriores, que o modelo GERG-2008 apresenta uma descrição bastante satisfatória deste sistema. O modelo SRK descreve bem a densidade de gás e a pressão de bolha do sistema, mas apresenta desvios em relação à densidade de líquido em ponto de bolha, embora seja capaz de captar a tendência do sistema. Já o modelo qSRK também apresenta bons resultados para a densidade de gás, a pressão de bolha e a densidade de líquido em ponto de bolha, embora não tenha ocorrido convergência em toda a faixa experimental reportada, conforme pode-se verificar nos três gráficos anteriores.

Sistema 21

O Sistema 21 é constituído por CO₂ e n-octano em equilíbrio líquido/vapor nas faixas 1-15 MPa e 313-394 K. Os erros relativos para a densidade de líquido deste sistema ficaram nas faixas 0-26 % para o modelo SRK, 1,5-50 % para o modelo GERG-2008 e 0,5-18 % para o modelo qSRK. Para a densidade de gás, os erros ficaram nas faixas 0-37,5 %, 0,5-39 % e 1-35 %, respectivamente. As simulações via modelo qSRK não convergiram para todos os pontos experimentais.

Conforme a Figura 4.22, os resultados de simulação para o modelo SRK em fase líquida apresentaram um melhor ajuste aos dados experimentais para a temperatura 393,2 K, embora o modelo GERG-2008 tenha sido capaz de, pelo menos, captar a tendência do comportamento a mesma temperatura.

Para a temperatura 313,2 K, o modelo GERG-2008 apresentou uma melhor descrição dos dados experimentais em pressões mais reduzidas, mas afastou-se deles conforme a pressão aumentou. Os modelos SRK e qSRK também apresentaram desvios.

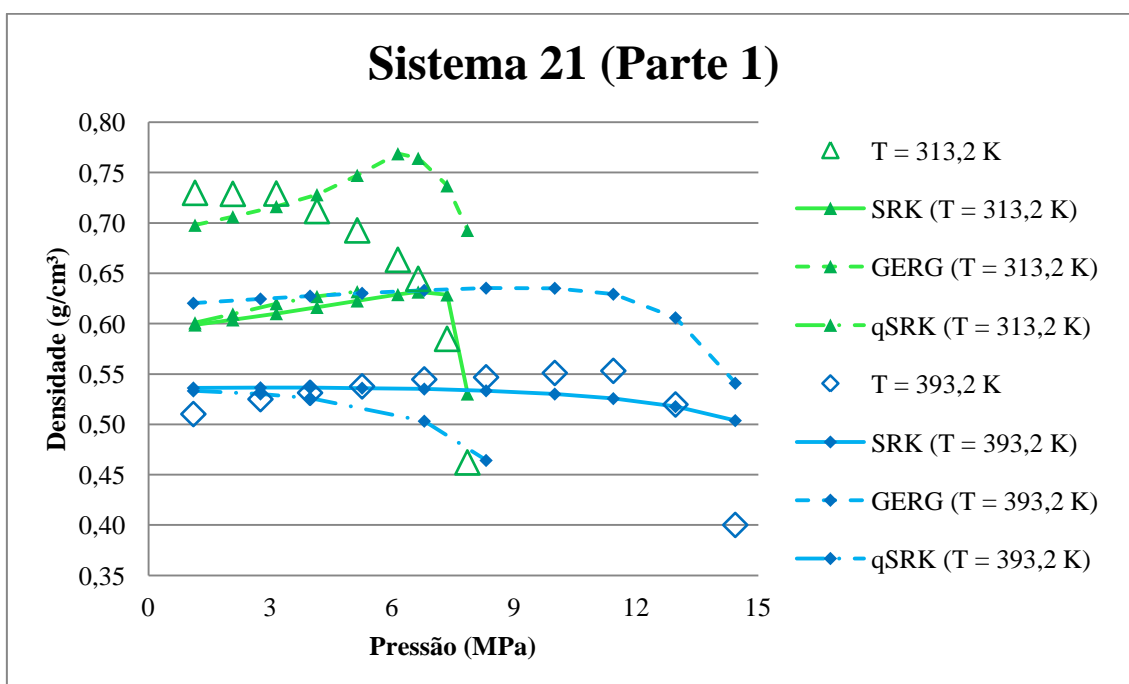


Figura 4.22: Dados experimentais publicados por YU *et al.* (2006) e resultados computacionais para o Sistema 21, constituído por n-octano e CO₂. Parte 1 (densidade de líquido).

Para a densidade de gás, os três modelos apresentaram resultados satisfatórios, embora o modelo qSRK não tenha convergido em toda a faixa experimental. O modelo GERG-2008 teve um resultado um pouco superior na temperatura de 393,2 K nas pressões mais elevadas. A Figura 4.23 apresenta o resultado das simulações para a densidade de gás.

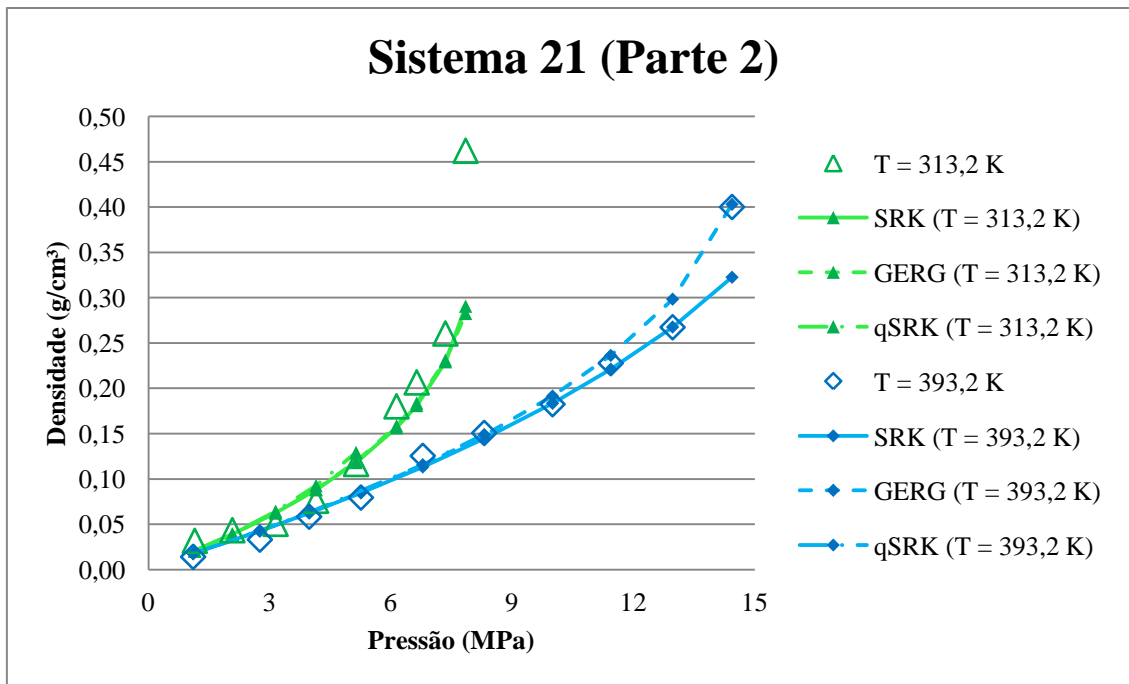


Figura 4.23: Dados experimentais publicados por YU *et al.* (2006) e resultados computacionais para o Sistema 21, constituído por n-octano e CO₂. Parte 2 (densidade de vapor).

Para as frações molares de CO₂ da fase líquida, os erros relativos se apresentaram nas faixas 0,5-60 % para o modelo SRK, 0-59,5 % para o modelo GERG-2008 e 4,5-99,5 % para o modelo qSRK. Para a fase vapor, os erros ficaram nas faixas 0-6,5 %, 0-5,5 % e 0-1,5 %, respectivamente.

Conforme apresentado na Figura 4.24, os modelos SRK e GERG-2008 tiveram desempenhos semelhantes para a fase líquida, sendo o modelo SRK mais eficaz em captar a tendência de comportamento para ambas as temperaturas, embora os desvios apresentados tenham sido parecidos. O modelo qSRK apresentou resultados melhores que os demais na temperatura de 393,2 K, mas piores na temperatura de 313,2 K.

Para a fase gasosa, conforme a Figura 4.25, os modelos SRK e GERG-2008 tiveram desempenhos parecidos, mais uma vez, embora, desta vez, o modelo GERG-2008 tenha representado um pouco melhor a tendência dos dados. O modelo qSRK obteve desempenho semelhante aos outros dois na faixa em que houve convergência.

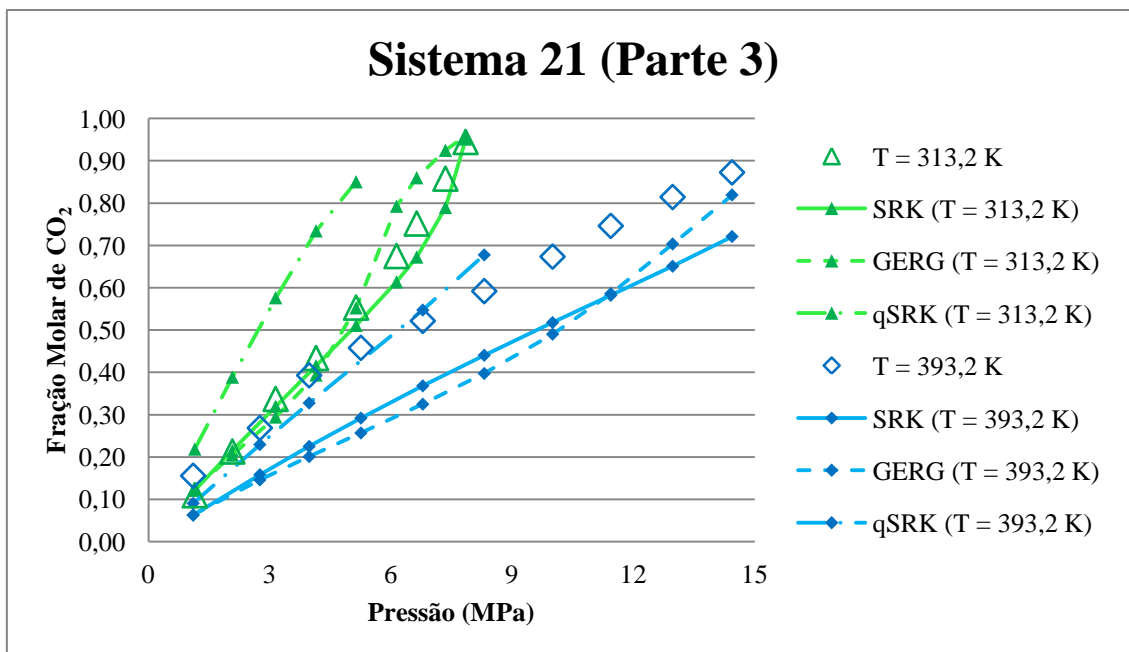


Figura 4.24: Dados experimentais publicados por YU *et al.* (2006) e resultados computacionais para o Sistema 21, constituído por n-octano e CO₂. Parte 3 (fração molar de CO₂ no líquido).

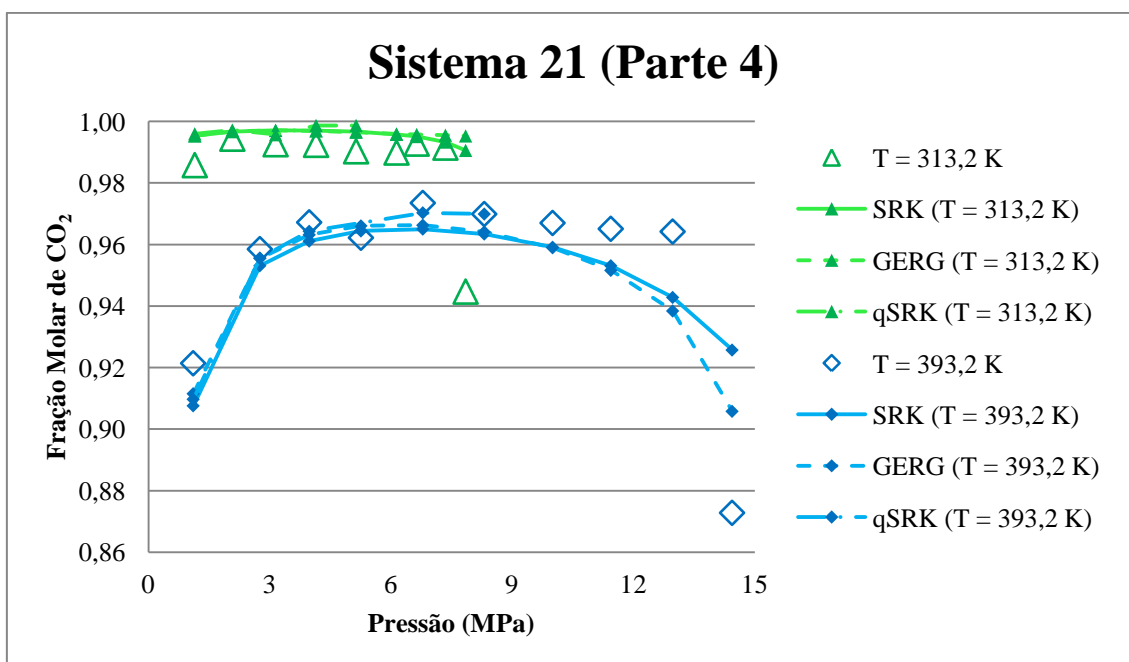


Figura 4.25: Dados experimentais publicados por YU *et al.* (2006) e resultados computacionais para o Sistema 21, constituído por n-octano e CO₂. Parte 4 (fração molar de CO₂ no gás).

Sistema 22

O Sistema 22 é constituído por N₂, CO₂, metano, etano, propano, n-butano, i-butano, n-pentano e i-pentano nas faixas 3-20 MPa e 270-341 K. A Figura 4.26 mostra

os resultados obtidos nas simulações deste sistema para os modelos SRK, GERG-2008 e qSRK.

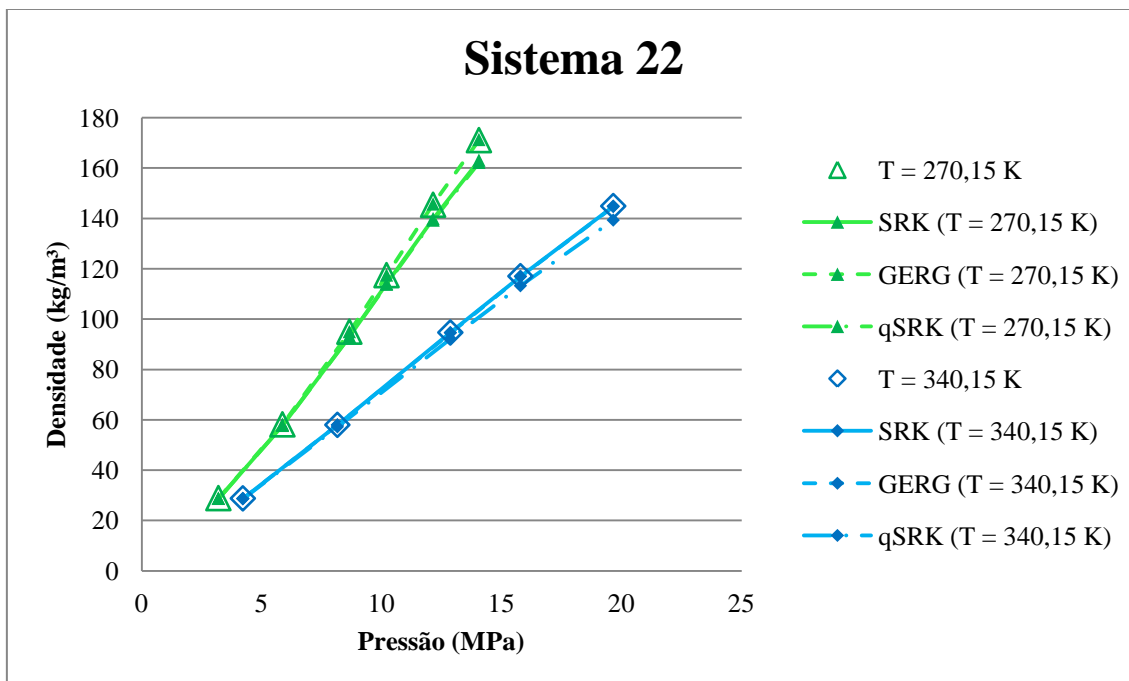


Figura 4.26: Dados experimentais publicados por ZHOU *et al.* (2006) e resultados computacionais para o Sistema 22, constituído por 2,031 % de N₂, 0,403 % de CO₂, 90,991 % de metano, 2,949 % de etano, 1,513 % de propano, 0,755 % de n-butano, 0,755 % de i-butano, 0,304 % de n-pentano e 0,299 % de i-pentano em base molar.

Os erros relativos para este sistema se apresentaram nas faixas 0-5 % para o modelo SRK, 0-0,5 % para o modelo GERG-2008 e 0-5,5 % para o modelo qSRK. Apesar de todos os modelos terem representado bem o comportamento dos dados, o modelo GERG-2008 obteve resultados um pouco melhores que os demais.

Sistema 23

O Sistema 23 é constituído por CO₂ e etano na faixa 0-20 MPa e na temperatura de 308,15 K. Os erros relativos para este sistema ficaram nas faixas 0-14 % para o modelo SRK, 0-6 % para o modelo GERG-2008 e 0,5-19,5 % para o modelo qSRK. A Figura 4.27 mostra os resultados obtidos para as simulações deste sistema.

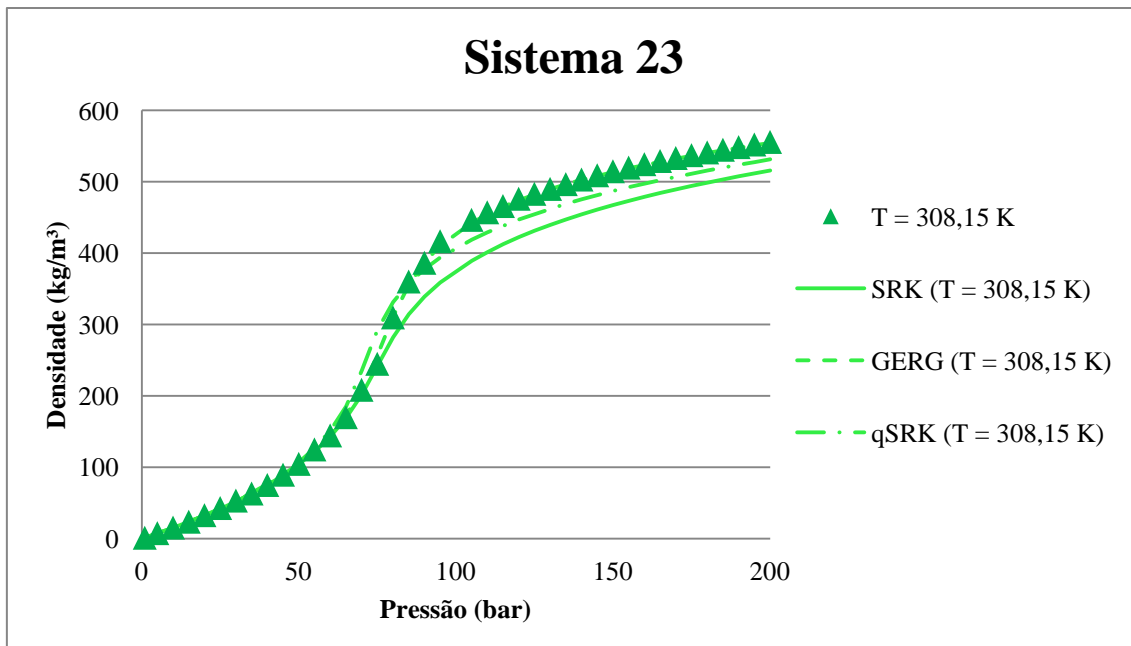


Figura 4.27: Dados experimentais publicados por GIL *et al.* (2008) e resultados computacionais para o Sistema 23, constituído por 49,99 % de CO₂ e 50,01 % de etano em base molar.

Pode-se notar pela Figura 4.27 que os modelos são capazes de captar a tendência de comportamento do sistema. Em pressões elevadas, o modelo GERG-2008 descreveu melhor o comportamento, seguido pelos modelos qSRK e SRK, respectivamente.

4.2.3 Resultados para os Sistemas do Grupo 3 e Discussão Preliminar

Os sistemas do Grupo 3 apresentam hidrocarbonetos pesados e compostos inorgânicos apolares, incluindo CO₂. As simulações de cálculo de densidade foram conduzidas via modelos SRK e SRK + Quadrupolo.

Sistema 10

O Sistema 10 é constituído por CO₂ e n-dodecano, nas faixas de 7-15 MPa e 313-344 K. Os erros relativos para o modelo SRK se encontram nas faixas 4-17,5 % para a pressão de bolha. Não houve convergência para as simulações via modelo qSRK.

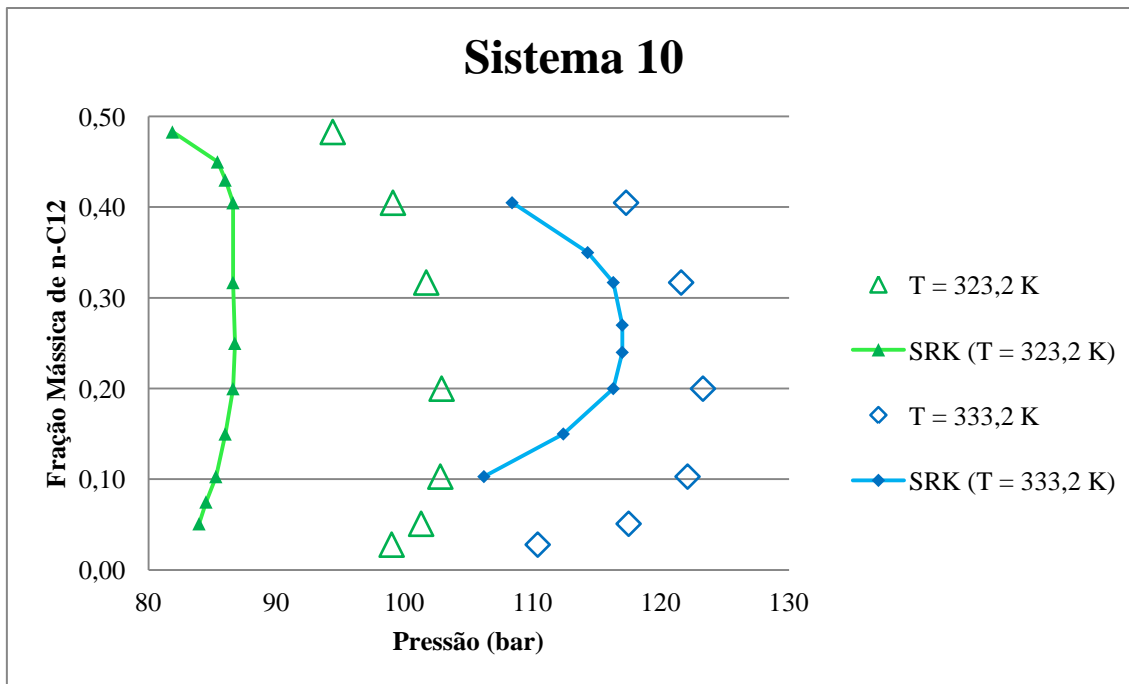


Figura 4.28: Dados experimentais publicados por NIEUWOUDT e RAND (2002) e resultados computacionais para o Sistema 10, constituído por CO₂ e n-dodecano em condições de envelope de fases.

A partir do resultado mostrado, pode-se notar que as simulações via modelo SRK representaram um desvio maior para temperaturas mais baixas em relação aos dados experimentais.

Sistema 12

O Sistema 12 é constituído por CO₂ e n-nonadecano, na faixa de 0-9 MPa e a 313,15 K. Para a fração molar de CO₂, erros relativos para o modelo SRK se encontram nas faixas 2,5-11 %, enquanto que, para o modelo qSRK, os erros se encontram na faixa 57-63,5 %. Para o volume molar de líquido, os erros se encontram nas faixas 26,5-50 % e 2,5-47 %, respectivamente. Para o modelo qSRK, nem todas as simulações convergiram.

A Figura 4.29 mostra os resultados obtidos para a composição da fase líquida, enquanto que a Figura 4.30 mostra os resultados obtidos para o volume molar de líquido.

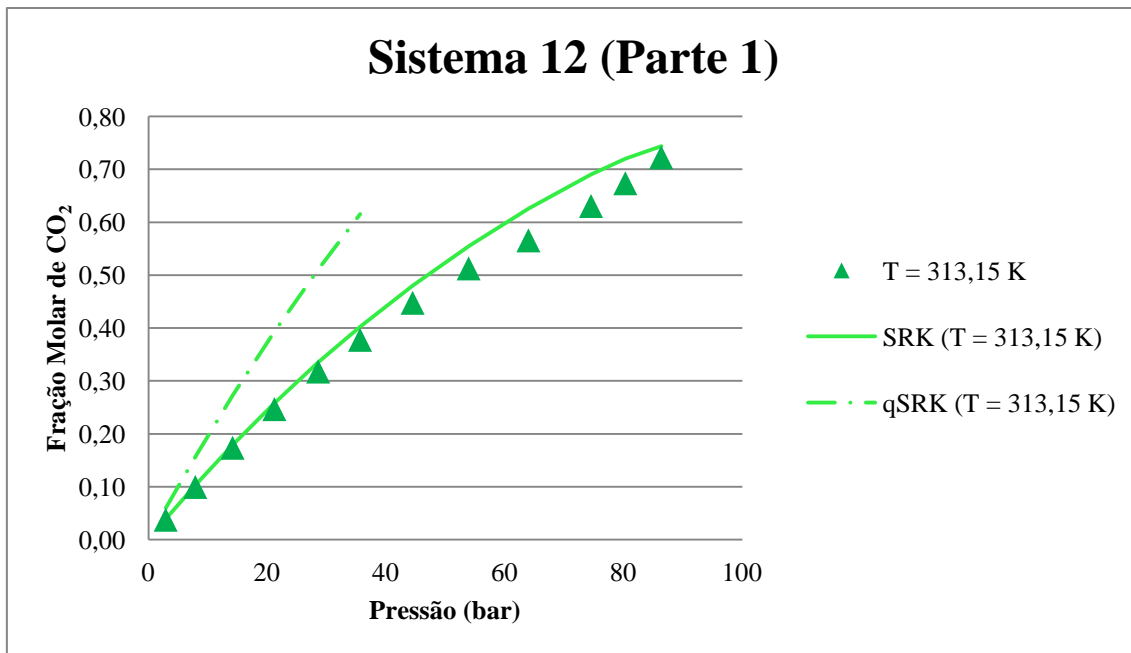


Figura 4.29: Dados experimentais publicados por ELBACCOUCH *et al.* (2002) e resultados computacionais para o Sistema 12, constituído por CO₂ e n-nonadecano em equilíbrio líquido/vapor. Parte 1 (composição da fase líquida).

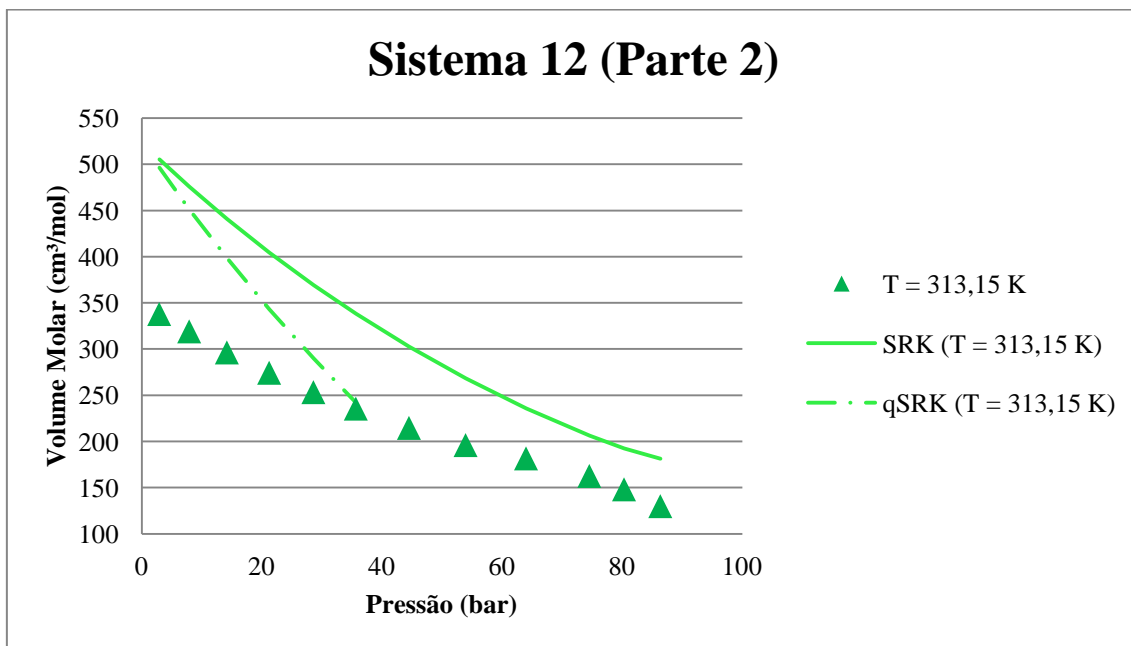


Figura 4.30: Dados experimentais publicados por ELBACCOUCH *et al.* (2002) e resultados computacionais para o Sistema 12, constituído por CO₂ e n-nonadecano em equilíbrio líquido/vapor. Parte 2 (volume molar da fase líquida).

A partir dos resultados mostrados, pode-se notar que as simulações via modelo SRK representaram bem os dados experimentais de composição da fase líquida. Para o

volume molar, embora haja algum desvio, o modelo foi capaz de, ao menos, captar a tendência de comportamento do sistema.

Já as simulações via modelo qSRK, além de não convergirem para os dados experimentais em pressões mais elevadas, apresentaram grandes desvios para a composição da fase líquida. Para o volume molar, embora a faixa de erro tenha sido menor que a do modelo SRK, pode-se notar, pelo gráfico, que o modelo SRK capta melhor a tendência de comportamento que o modelo qSRK.

4.2.4 Resultados para os Sistemas do Grupo 4 e Discussão Preliminar

Os sistemas do Grupo 4 são aqueles que apresentam componentes polares. As simulações de cálculo de densidade foram conduzidas via modelos SRK, GERG-2008 e qSRK. Espera-se verificar a influência da presença de componentes polares sobre o desempenho dos diferentes modelos.

Sistema 15

O Sistema 15 é constituído por CO₂ e água em equilíbrio líquido/vapor, a 332,15 K e na faixa 0-29 MPa.

Para a densidade da fase líquida, os erros relativos se apresentam nas faixas 23-92 % para o modelo SRK, 0,5-1,5 % para o modelo GERG-2008 e 25-26,5 % para o modelo qSRK. Para a fração molar de CO₂ na fase líquida, os erros relativos ficaram nas faixas 1145-1285,5 % para o modelo SRK, 0-19,5 % para o modelo GERG-2008 e 347-370,5 % para o modelo qSRK. Devido aos elevados erros relativos, foram calculados também os erros absolutos, que ficaram nas faixas 0,005-0,017 para o modelo SRK, 0-0,0002 para o modelo GERG-2008 e 0,001-0,005 para o modelo qSRK.

As Figuras 4.31 e 4.32 apresentam os resultados de simulação para este sistema.

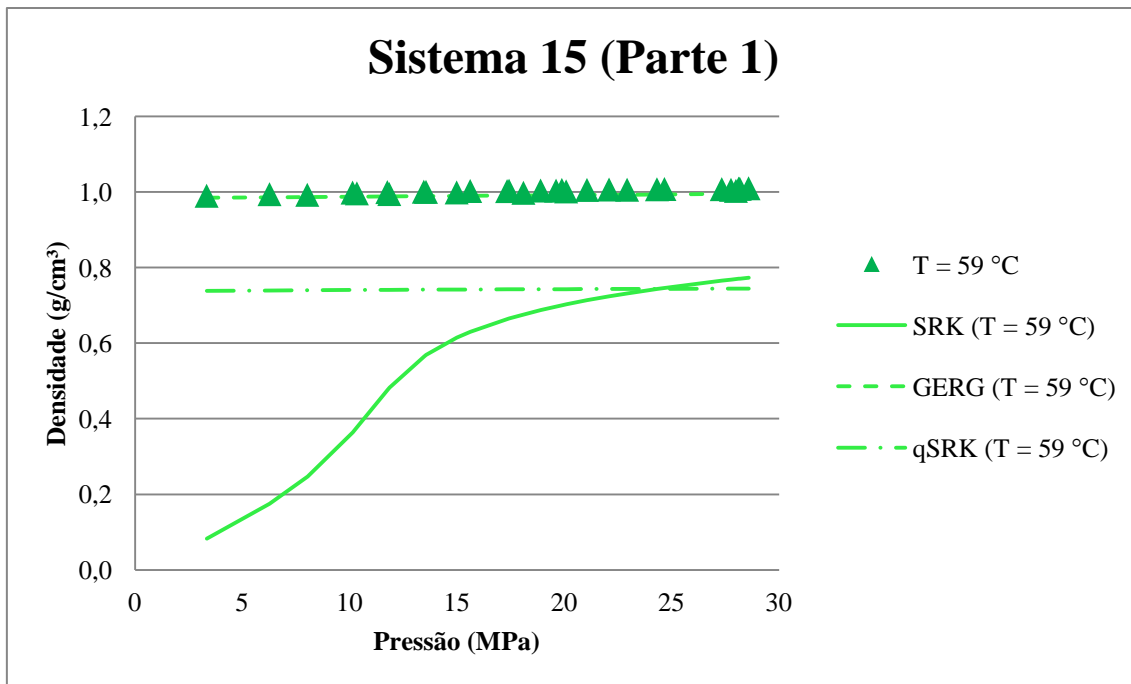


Figura 4.31: Dados experimentais publicados por LI *et al.* (2004) e resultados computacionais para o Sistema 15, constituído por CO₂ e água. Parte 1 (densidade de líquido).

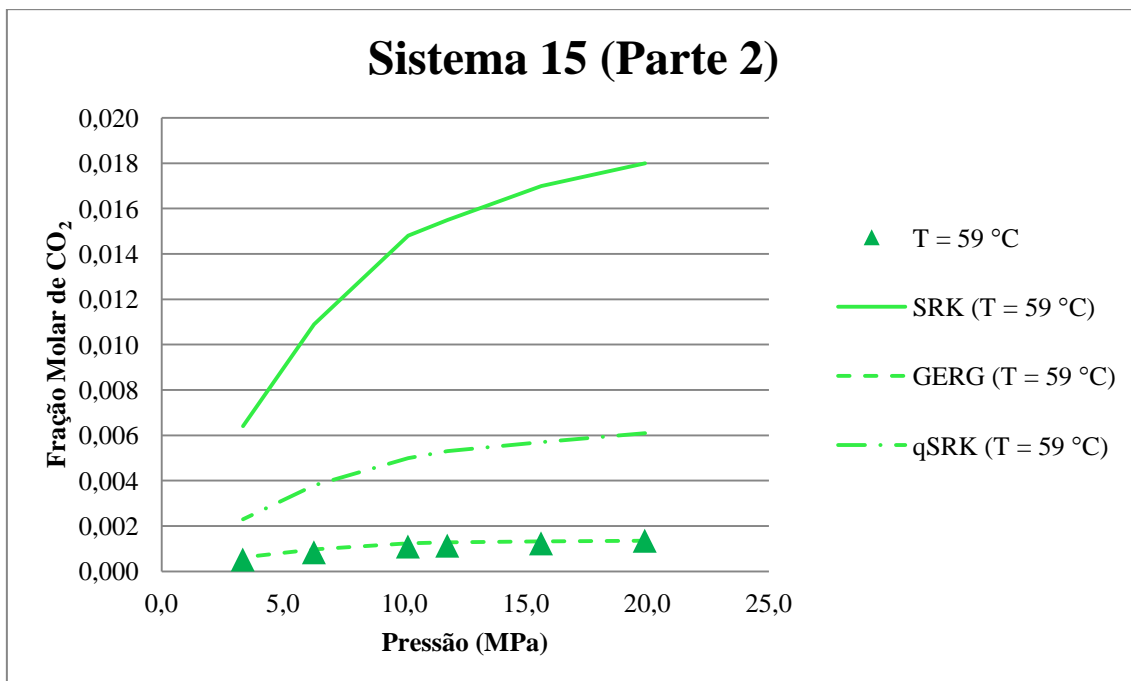


Figura 4.32: Dados experimentais publicados por LI *et al.* (2004) e resultados computacionais para o Sistema 15, constituído por CO₂ e água. Parte 2 (composição da fase líquida).

A partir dos resultados, é possível notar um desempenho superior do modelo GERG-2008 para este sistema, principalmente para o cálculo de composição da fase

líquida. Embora o erro máximo para o modelo GERG-2008 tenha sido 19,5 % para a composição, vale ressaltar que, para valores muito próximos de zero, como é o caso destas composições, o erro relativo pode ser bastante elevado, mesmo que o erro absoluto não o seja. O gráfico da Figura 4.32 deixa claro que o modelo GERG-2008 descreve satisfatoriamente bem a composição do sistema.

Os modelos SRK e qSRK tiveram desempenhos ruins para o cálculo da composição do líquido, embora o modelo qSRK tenha se aproximado mais dos dados e tenha apresentado uma tendência mais próxima do comportamento experimental.

Quanto ao cálculo de densidade, o modelo GERG-2008 apresentou, novamente, excelentes resultados. Os modelos SRK e qSRK tiveram, mais uma vez, resultados ruins, embora o modelo qSRK tenha captado a tendência de comportamento do sistema.

Sistema 17

O Sistema 17 é constituído por etano e H₂S nas faixas 0-22 MPa e 254-364 K. Para este sistema, não foram conduzidas simulações via modelo qSRK, pois o momento de quadrupolo de todos os componentes é zero.

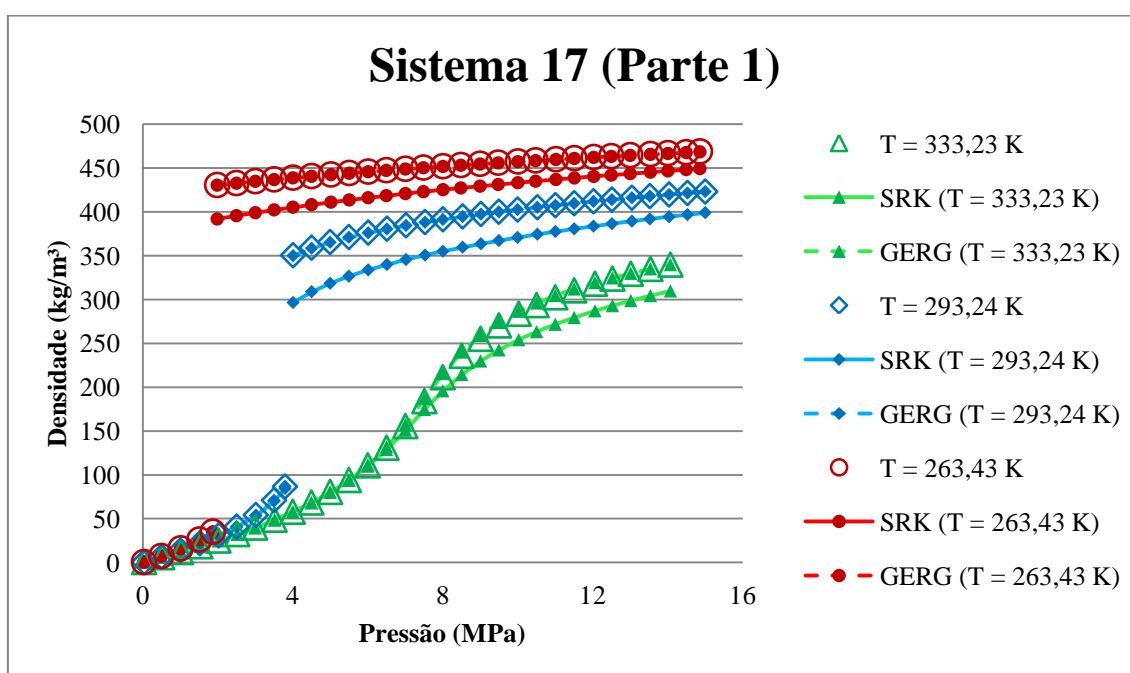


Figura 4.33: Dados experimentais publicados por RIVOLLET *et al.* (2005) e resultados computacionais para o Sistema 17, constituído por etano e H₂S. Parte 1 (3,80 % de H₂S em base molar).

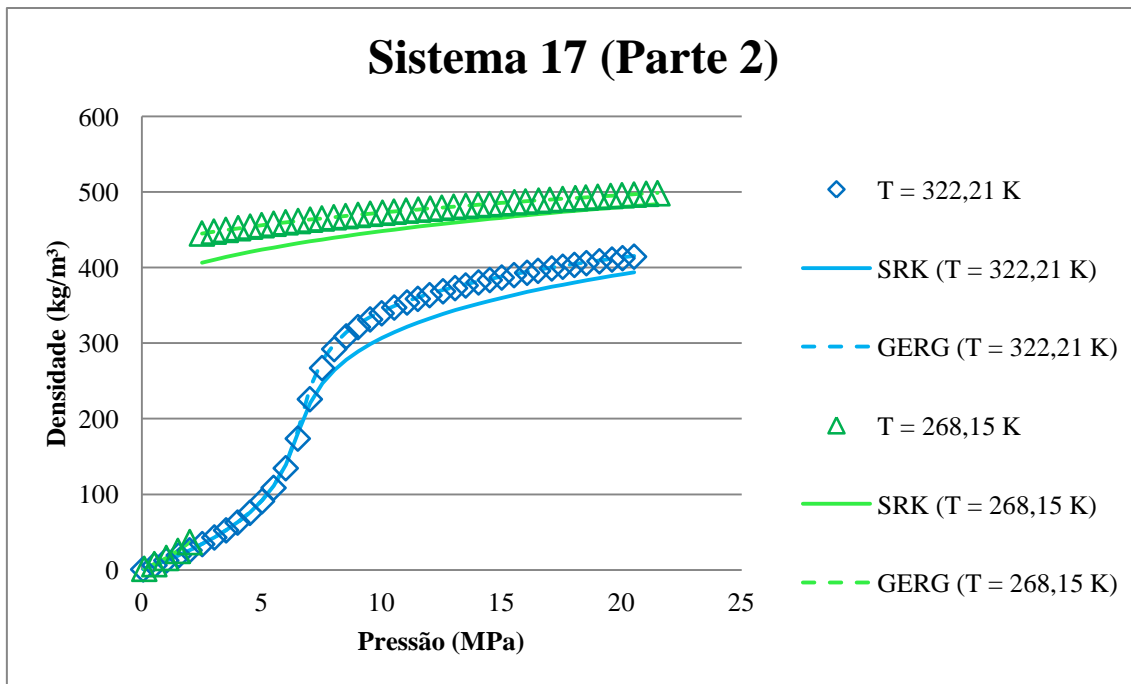


Figura 4.34: Dados experimentais publicados por RIVOLLET *et al.* (2005) e resultados computacionais para o Sistema 17, constituído por etano e H₂S. Parte 2 (14,30 % de H₂S em base molar).

Os erros relativos se apresentam nas faixas 0-15,5 % para o modelo SRK e 0-15 % para o modelo GERG-2008. Embora as faixas sejam bastante semelhantes, o modelo GERG-2008 apresenta este valor para o erro relativo máximo em apenas um ponto de simulação. Excluindo-o, o erro relativo máximo seria 7 % para o modelo GERG-2008.

O melhor desempenho do modelo GERG-2008 pode ser visto através das Figuras 4.33 e 4.34, nas quais as curvas de resultados para este modelo são praticamente coincidentes com os dados experimentais, especialmente nas pressões mais elevadas, nas quais o modelo SRK apresentou desvios em relação ao comportamento observado experimentalmente.

Sistema 18

O Sistema 18 é constituído apenas por água em fase líquida, nas faixas 0-5 MPa e 273-314 K. Este sistema não foi simulado via modelo qSRK, pois não apresenta componentes que possuam momento de quadrupolo diferente de zero. Para este sistema,

os erros relativos se apresentam nas faixas 23-25 % para o modelo SRK e 0-0,5 % para o modelo GERG-2008.

A Figura 4.35 apresenta os resultados de simulação para este sistema.

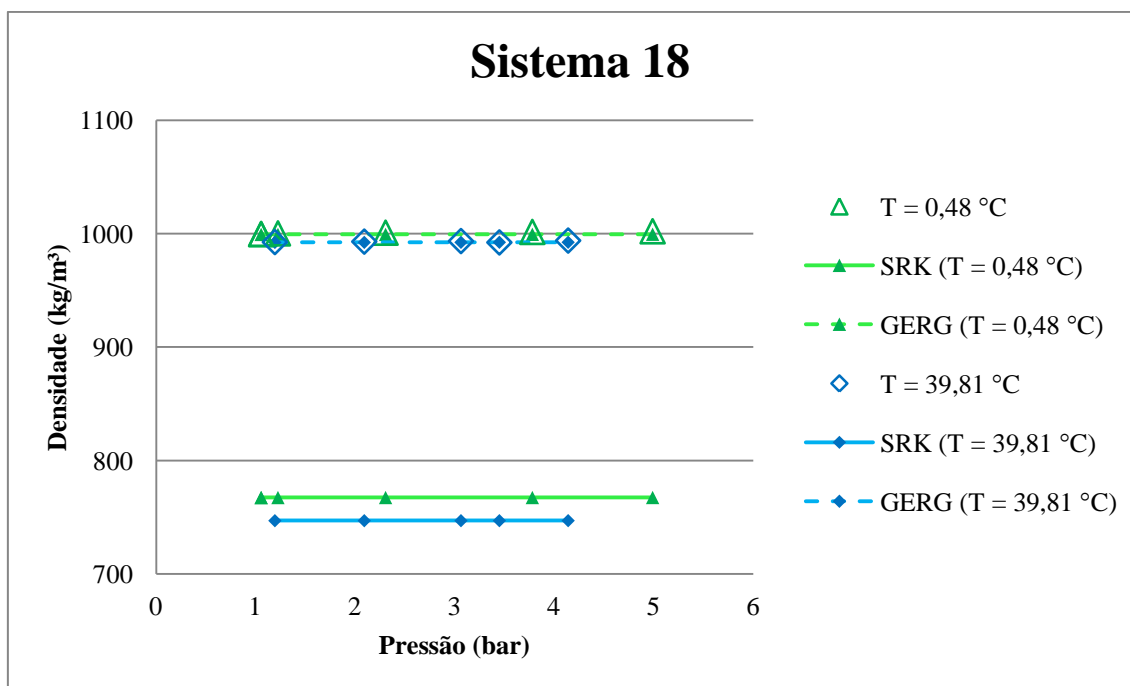


Figura 4.35: Dados experimentais publicados por SALEH e WENDLAND (2005) e resultados computacionais para o Sistema 18, constituído apenas por água.

Pode-se ver, através do gráfico acima, que o modelo GERG-2008 ajusta melhor os dados experimentais, embora o modelo SRK tenha sido capaz de captar a tendência de comportamento para este sistema, mesmo apresentando resultados distantes dos dados experimentais.

Sistema 24

O Sistema 24 é constituído por CO₂ e água como líquido saturado, nas faixas 10-120 MPa e 273-574 K. Os erros relativos para a molalidade de CO₂ deste sistema ficaram nas faixas 2-33 % para o modelo SRK e 0,5-97,5 % para o modelo GERG-2008. Não houve convergência para o modelo qSRK.

As Figuras 4.36 e 4.37 apresentam os resultados de simulação para este sistema.

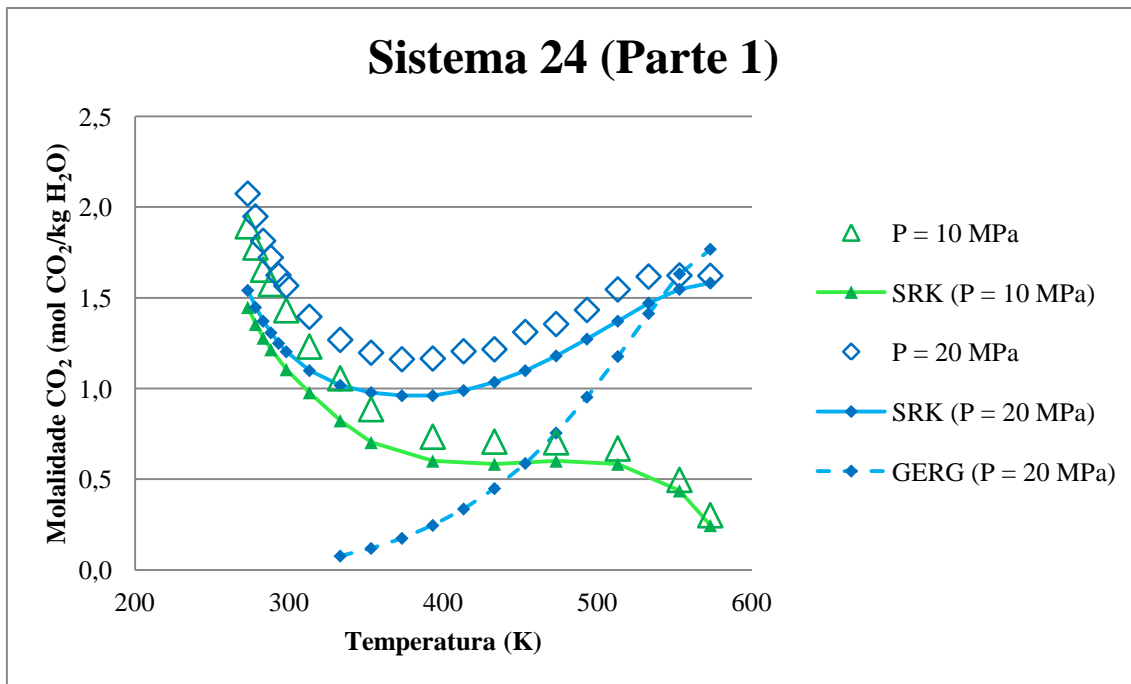


Figura 4.36: Dados experimentais publicados por GUO *et al.* (2014) e resultados computacionais para o Sistema 24, constituído por água e CO_2 em equilíbrio líquido/vapor. Parte 1 (pressões mais baixas).

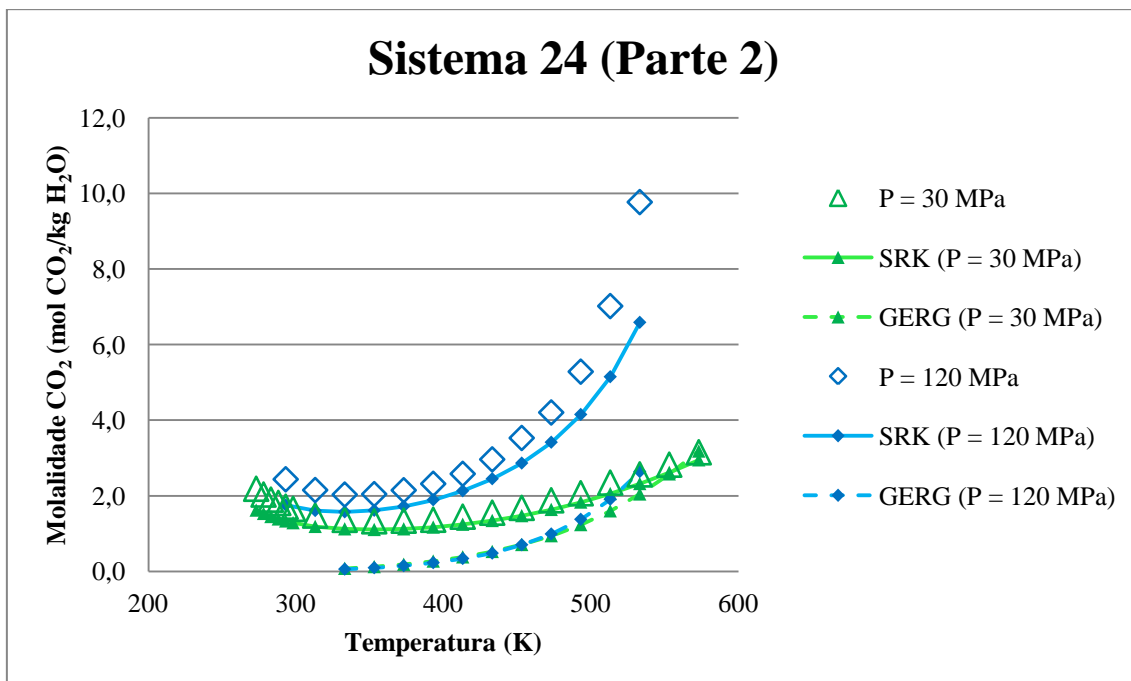


Figura 4.37: Dados experimentais publicados por GUO *et al.* (2014) e resultados computacionais para o Sistema 24, constituído por água e CO_2 em equilíbrio líquido/vapor. Parte 2 (pressões mais elevadas).

Pode-se notar, através das Figuras 4.36 e 4.37, que o modelo SRK, embora com alguns desvios, apresenta resultados satisfatórios para este sistema, considerando os

componentes presentes e que se encontra em fase líquida. Ele foi capaz de, pelo menos, captar a tendência do sistema.

O modelo GERG-2008, além de apresentar grandes desvios em relação aos dados experimentais, não foi capaz de captar a tendência de comportamento do sistema. Além disso, a simulação via modelo GERG-2008 para pressão de 10 MPa no simulador ASPEN PLUS não convergiu. Para outras pressões (20, 30 e 120 MPa), as simulações via modelo GERG-2008 não identificaram existência de líquido saturado em alguns pontos. Para o modelo qSRK, não houve convergência.

Para a pressão de 120 MPa, pode-se justificar o desempenho ruim do modelo GERG-2008 pelo fato deste sistema se encontrar fora da faixa de validade do modelo (90-450 K e 0-35 MPa – faixa normal – e 60-700 K e 0-70 MPa – faixa estendida). Entretanto, o mesmo não ocorre para as demais pressões (10, 20 e 30 MPa).

4.2.5 Comparação dos Desempenhos dos Modelos Utilizados nos Quatro Grupos de Sistemas

A partir dos resultados de simulação mostrado até este ponto do texto, pode-se fazer uma breve comparação entre os três modelos analisados. O modelo SRK apresentou bons desempenhos para sistemas em fase gasosa, com resultados muito semelhantes aos do modelo GERG-2008 em muitos casos. Para os sistemas que apresentavam fase líquida, o modelo GERG-2008 obteve resultados consideravelmente melhores que o modelo SRK, conforme já era esperado.

O modelo qSRK, embora tenha apresentado alguns problemas de convergência, teve desempenho melhor ou igual ao SRK na maioria dos sistemas estudados. Este comportamento já era esperado, uma vez que o termo de energia livre de quadrupolo irá melhorar a descrição de sistemas nos quais o momento de quadrupolo seja relevante, ou não causará grandes mudanças nos sistemas nos quais ele não seja relevante. Entretanto, em alguns casos, o modelo qSRK apresentou desempenho inferior ao modelo SRK, particularmente, nos Sistemas 6 e 13, constituídos por CO₂ em condições críticas.

Um caso que deve ser ressaltado é o do Sistema 24, composto por CO₂ e água. Esperava-se que o modelo GERG-2008 fosse plenamente capaz de descrevê-lo, mas esta expectativa provou-se falsa.

4.3 Simulações em Ambiente EMSO Utilizando o Modelo GERG-2008

Em decorrência de resultados inesperados para o modelo GERG-2008, quatro sistemas foram também simulados em *software* EMSO, que possui o modelo GERG-2008 implementado, com objetivo de validar os resultados obtidos em ASPEN PLUS.

Os Sistemas 5, 9 e 21 apresentaram resultados satisfatórios para o modelo GERG-2008 em ASPEN PLUS, embora com alguns desvios. O intuito de refazer essas simulações com auxílio de outro *software* é verificar se os desvios encontrados se devem de fato ao modelo ou podem ser resultados da implementação no simulador.

Os resultados para o Sistema 24 foram inesperados, apresentando inclusive falha de convergência em algumas condições de simulação. O intuito de refazer essa simulação com auxílio de outro *software* é verificar se os problemas de convergência e os resultados ruins se devem ao modelo ou ao simulador.

4.3.1 Simulações via Modelo GERG-2008 em Dois Simuladores de Processos e Discussão Preliminar

Os Sistemas 5, 9 e 21 apresentaram resultados satisfatórios quando simulados via modelo GERG-2008, possuindo, eventualmente, alguns desvios em relação aos dados experimentais. O Sistema 24 apresentou dificuldades de convergência e resultados que não correspondiam ao comportamento observado experimentalmente.

Sistema 5

Os resultados para o Sistema 5 são exibidos nas Figuras 4.38 a 4.41.

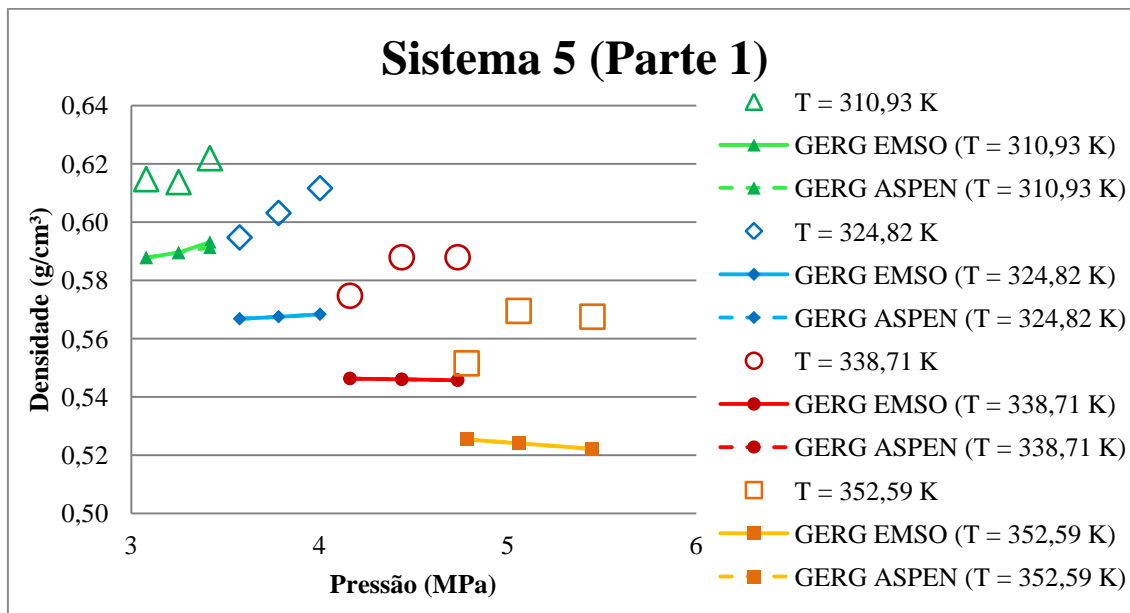


Figura 4.38: Dados publicados por BARRUFET e RAHMAN (1997) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 5 via modelo GERG-2008, constituído por 31,08 % de CO₂, 41,39 % de propano, 18,04 % de n-pentano e 9,49 % de n-octano (em base molar), em quatro temperaturas. Parte 1 (densidades da fase líquida).

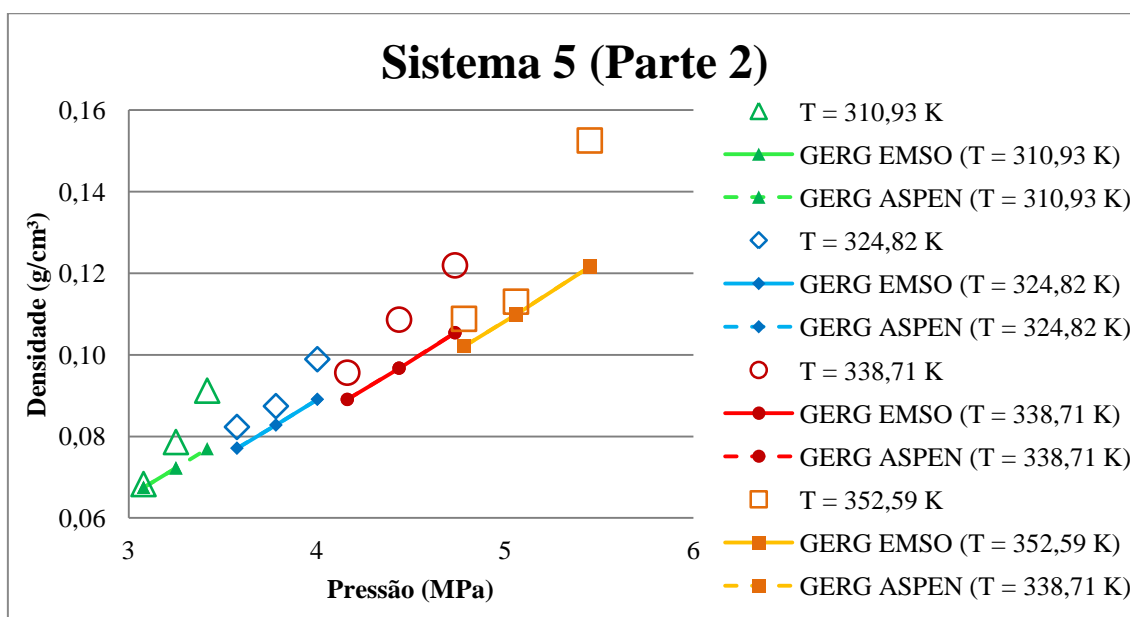


Figura 4.39: Dados publicados por BARRUFET e RAHMAN (1997) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 5 via modelo GERG-2008, constituído por 31,08 % de CO₂, 41,39 % de propano, 18,04 % de n-pentano e 9,49 % de n-octano (em base molar), em quatro temperaturas. Parte 2 (densidades da fase vapor).

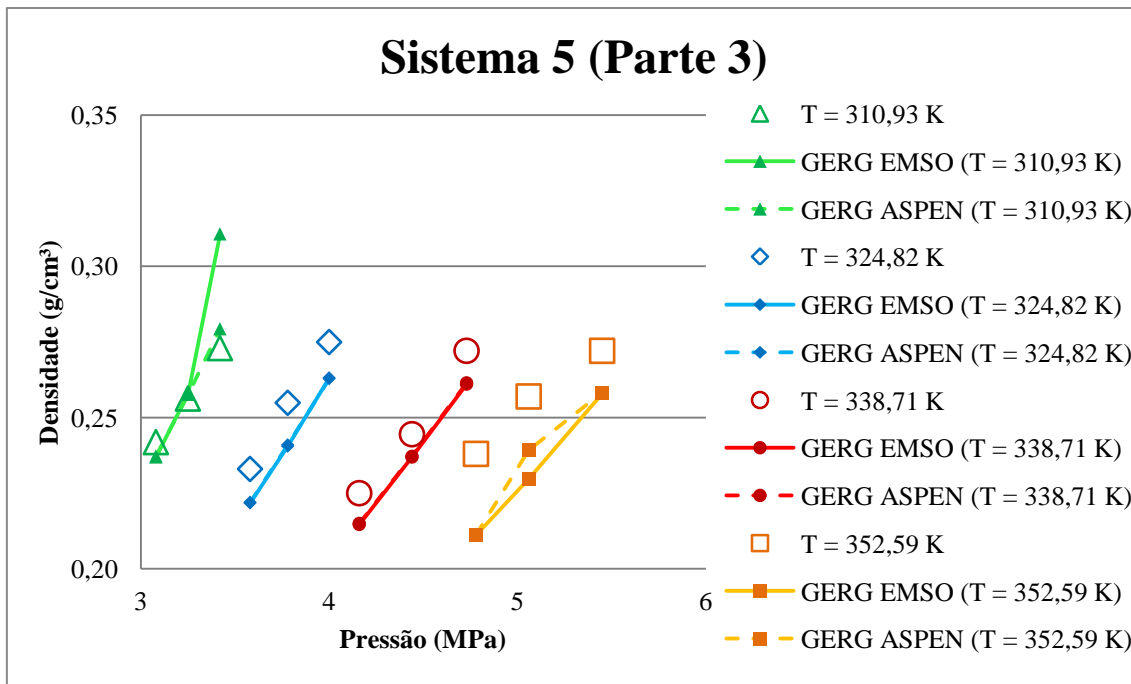


Figura 4.40: Dados publicados por BARRUFET e RAHMAN (1997) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 5 via modelo GERG-2008, constituído por 31,08 % de CO₂, 41,39 % de propano, 18,04 % de n-pentano e 9,49 % de n-octano (em base molar), em quatro temperaturas. Parte 3 (composição da fase líquida).

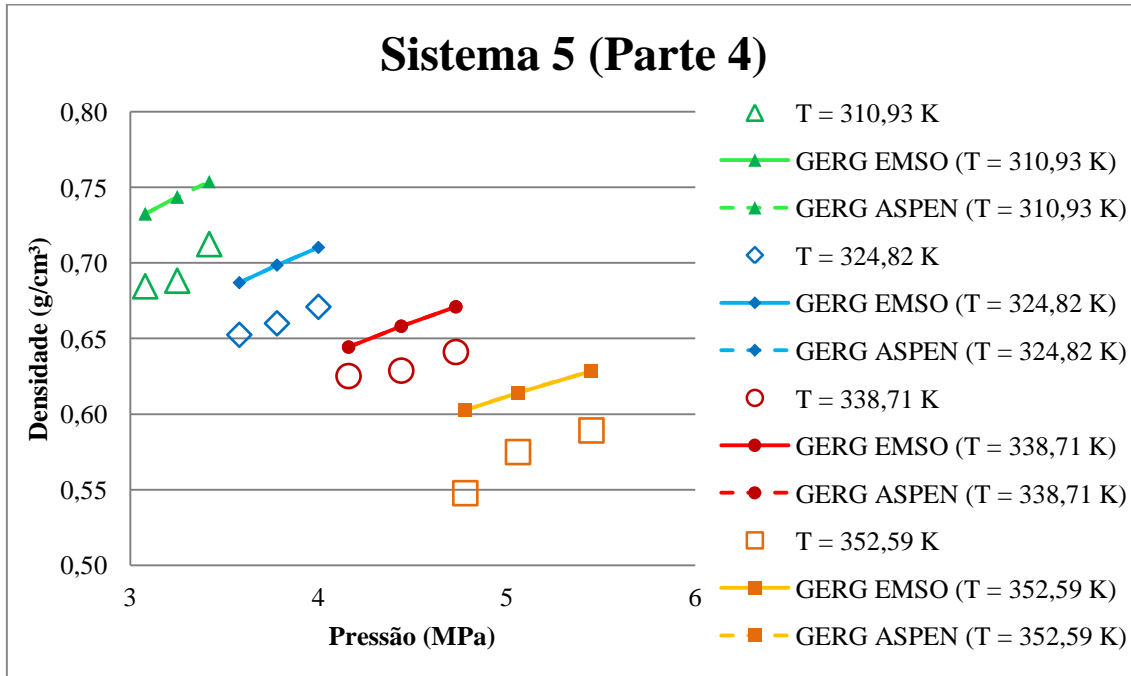


Figura 4.41: Dados publicados por BARRUFET e RAHMAN (1997) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 5 via modelo GERG-2008, constituído por 31,08 % de CO₂, 41,39 % de propano, 18,04 % de n-pentano e 9,49 % de n-octano (em base molar), em quatro temperaturas. Parte 4 (composição da fase vapor).

A partir dos quatro gráficos anteriores, pode-se notar que não há grandes diferenças entre os resultados fornecidos pelo modelo GERG-2008 nos dois simuladores. Com a exceção de um ponto a 310,93 K, no qual o simulador EMSO não foi capaz de prever ocorrência de *flash*, os resultados são virtualmente idênticos.

Sistema 9

A partir das Figuras 4.42 a 4.44, pode-se notar que não há grandes diferenças entre os resultados fornecidos pelo modelo GERG-2008 nos dois simuladores. Os resultados foram praticamente os mesmos, tanto em ambiente EMSO quanto em ambiente ASPEN PLUS.

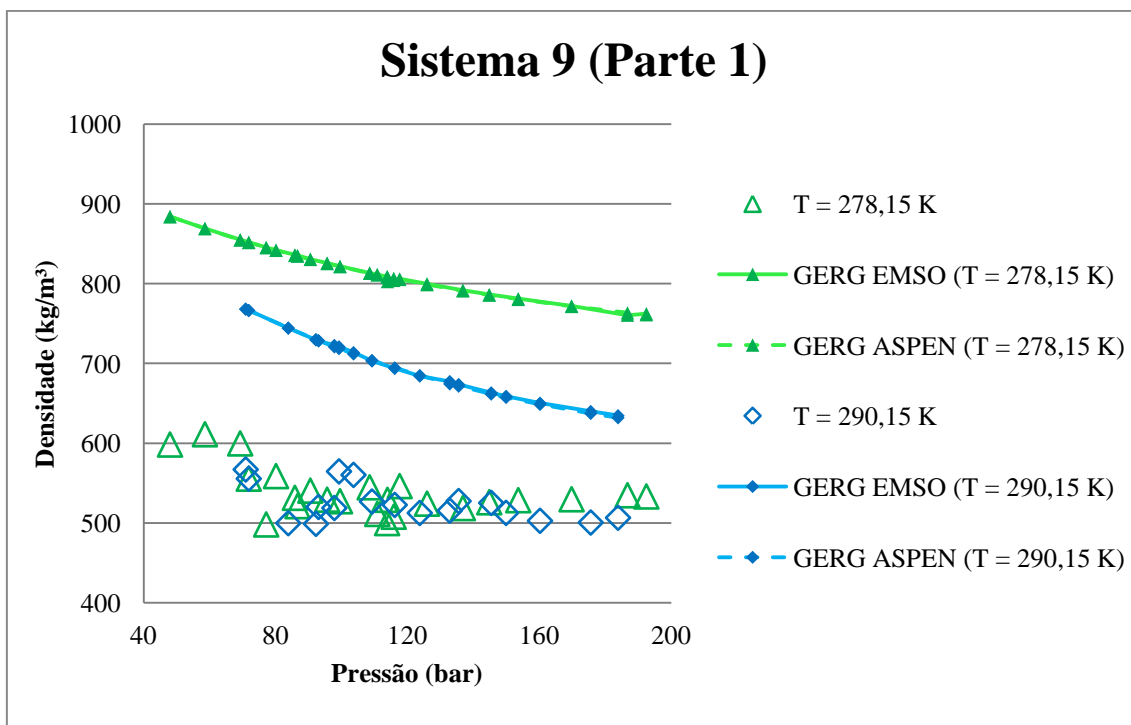


Figura 4.42: Dados experimentais publicados por BEZANEHTAK *et al.* (2002) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 9 via modelo GERG-2008, constituído por hidrogênio e CO₂ em equilíbrio líquido/vapor, em duas temperaturas. Parte 1 (densidade da fase líquida).

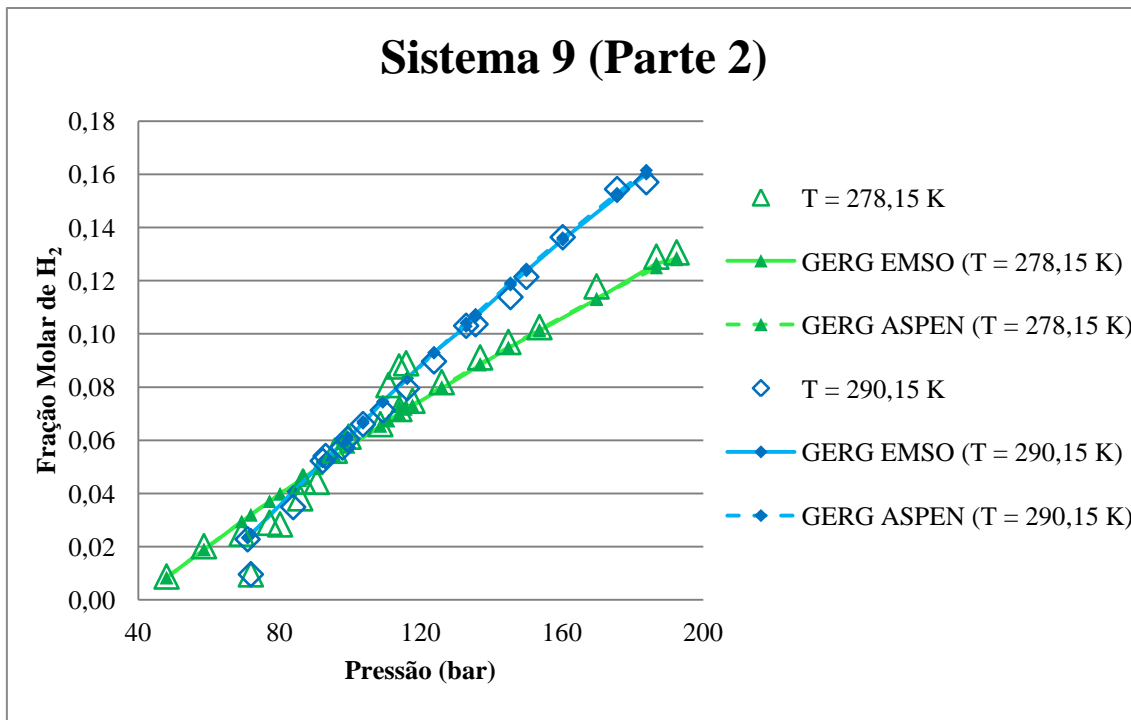


Figura 4.43: Dados experimentais publicados por BEZANEHTAK *et al.* (2002) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 9 via modelo GERG-2008, constituído por hidrogênio e CO₂ em equilíbrio líquido/vapor, em duas temperaturas. Parte 2 (composição da fase líquida).

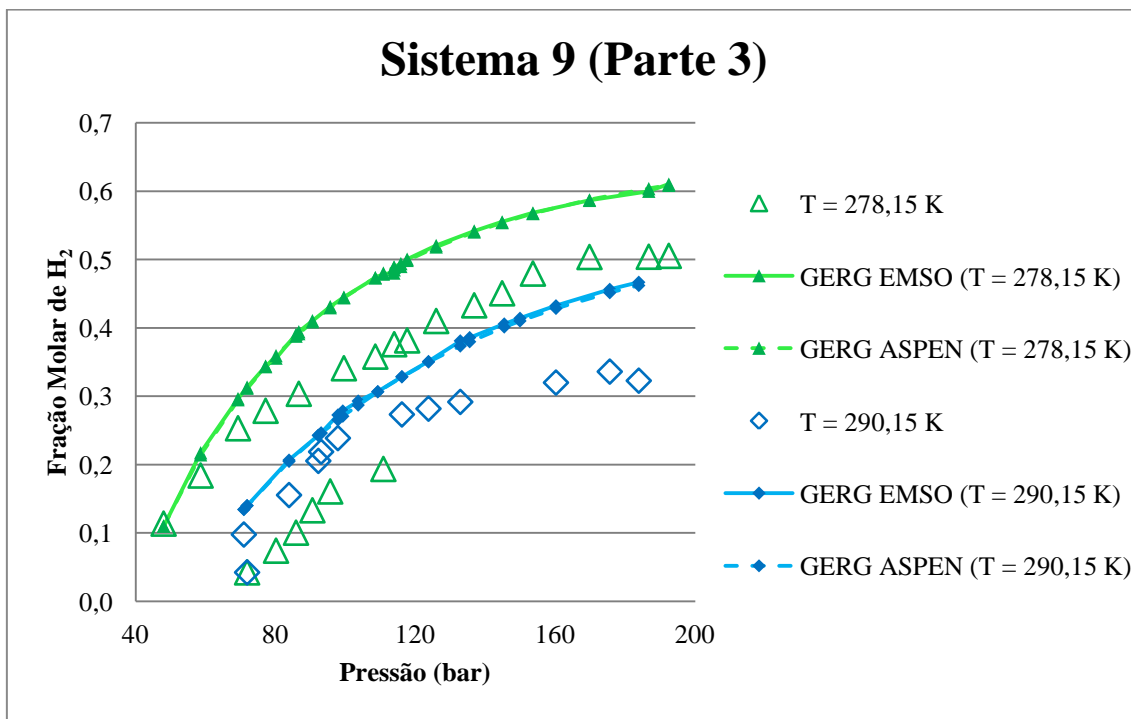


Figura 4.44: Dados experimentais publicados por BEZANEHTAK *et al.* (2002) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 9 via modelo GERG-2008, constituído por hidrogênio e CO₂ em equilíbrio líquido/vapor, em duas temperaturas. Parte 3 (composição da fase vapor).

Sistema 21

A partir das Figuras 4.45 a 4.48, pode-se notar que não há grandes diferenças entre os resultados fornecidos pelo modelo GERG-2008 nos dois simuladores.

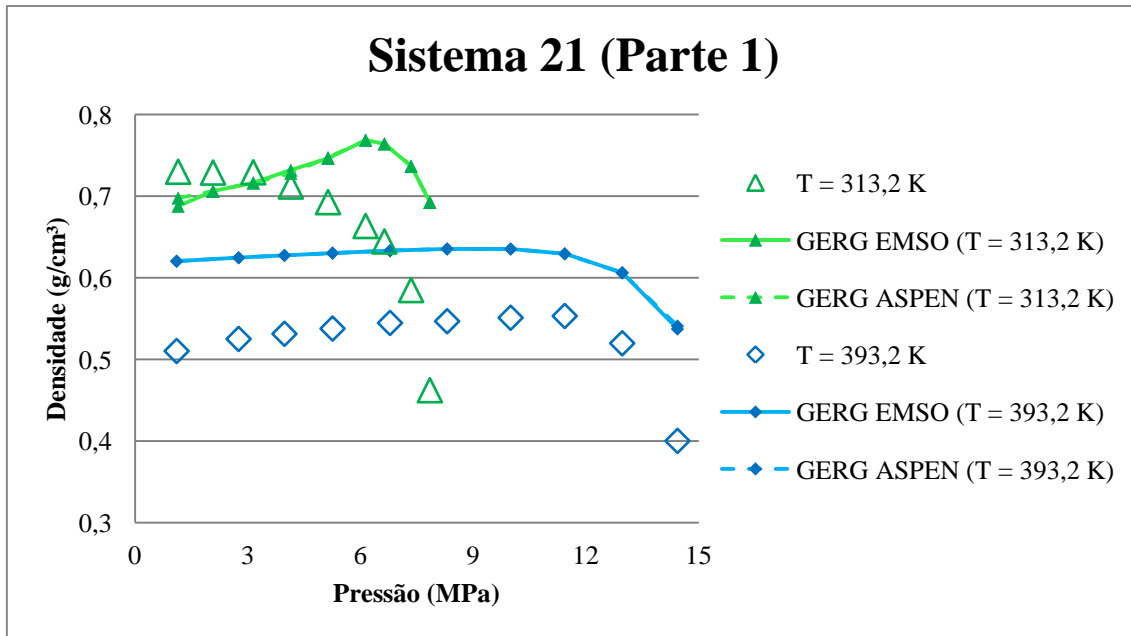


Figura 4.45: Dados publicados por YU *et al.* (2006) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 21 via modelo GERG-2008, constituído por n-octano e CO₂. Parte 1 (densidade de líquido).

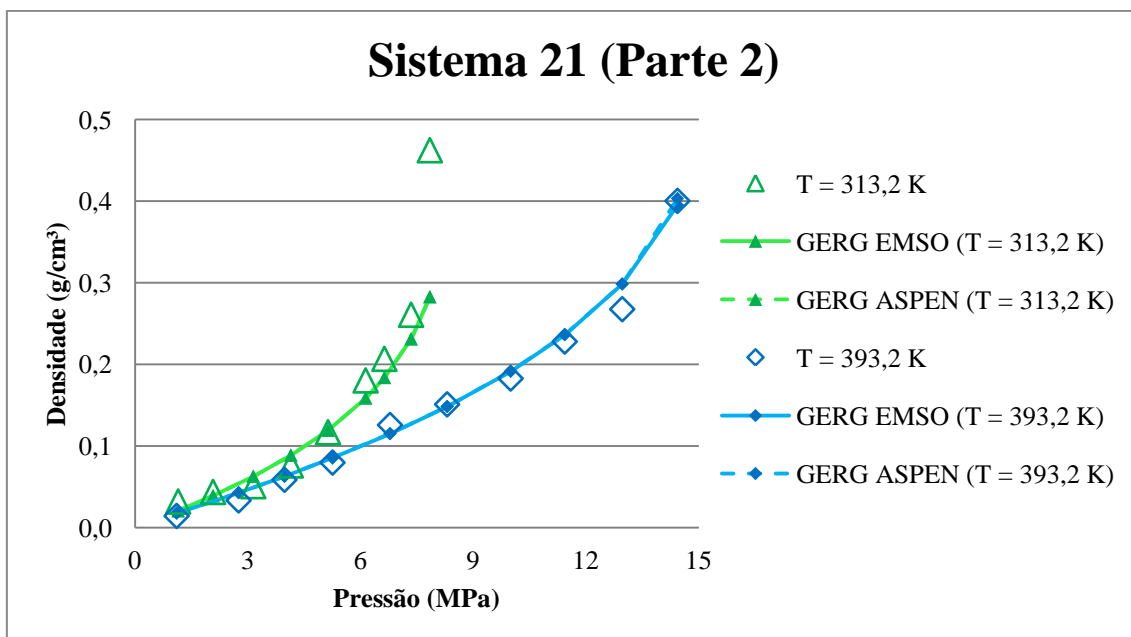


Figura 4.46: Dados publicados por YU *et al.* (2006) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 21 via modelo GERG-2008, constituído por n-octano e CO₂. Parte 2 (densidade de vapor).

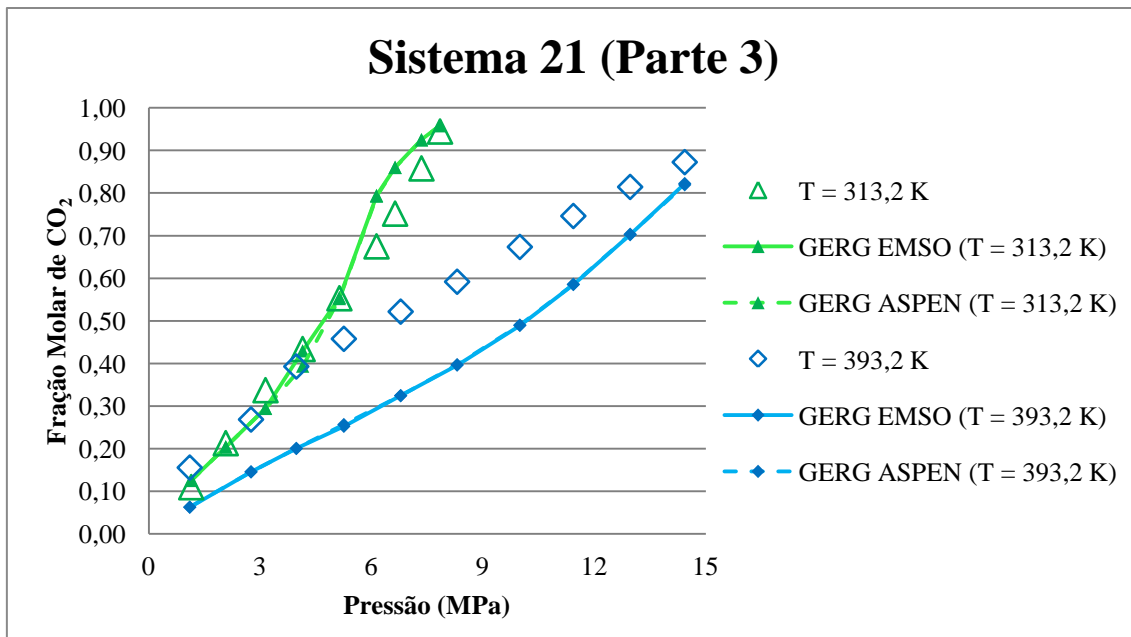


Figura 4.47: Dados publicados por YU *et al.* (2006) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 21 via modelo GERG-2008, constituído por n-octano e CO₂. Parte 3 (composição do líquido).

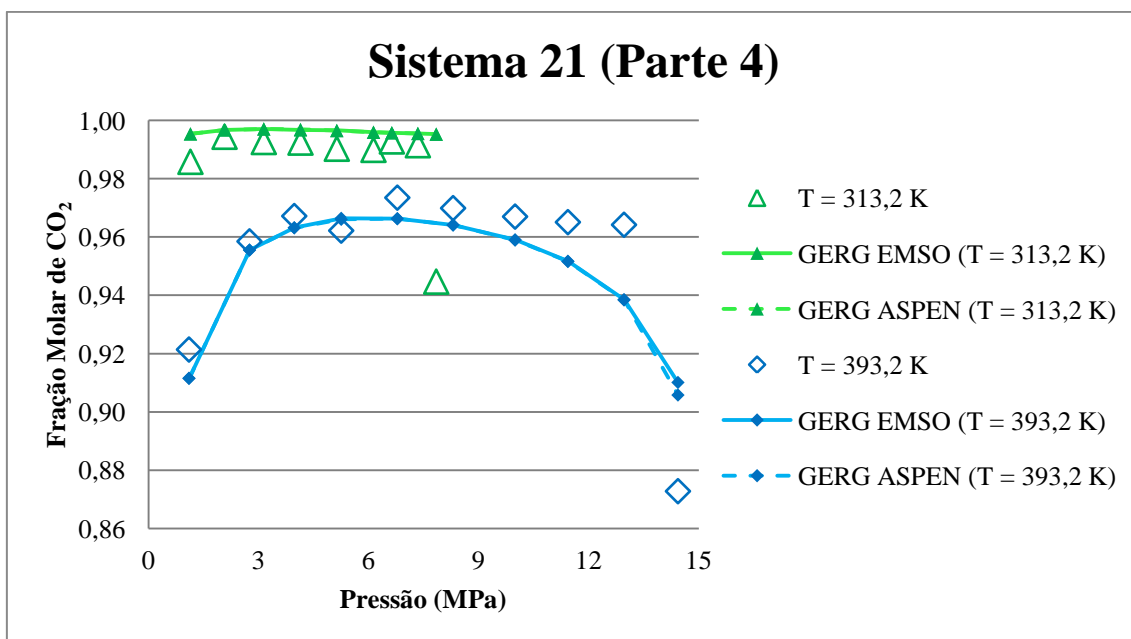


Figura 4.48: Dados publicados por YU *et al.* (2006) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 21 via modelo GERG-2008, constituído por n-octano e CO₂. Parte 4 (composição do vapor).

Sistema 24

Pode-se verificar, a partir dos gráficos a seguir, que as simulações via modelo GERG-2008 em ambos os simuladores apresentaram resultados que não refletem os

resultados experimentais. Enquanto não houve convergência para a pressão de 10 MPa em ambiente ASPEN PLUS, o simulador EMSO não foi capaz de convergir na pressão de 120 MPa. Os resultados obtidos são exibidos nas Figuras 4.48 e 4.50.

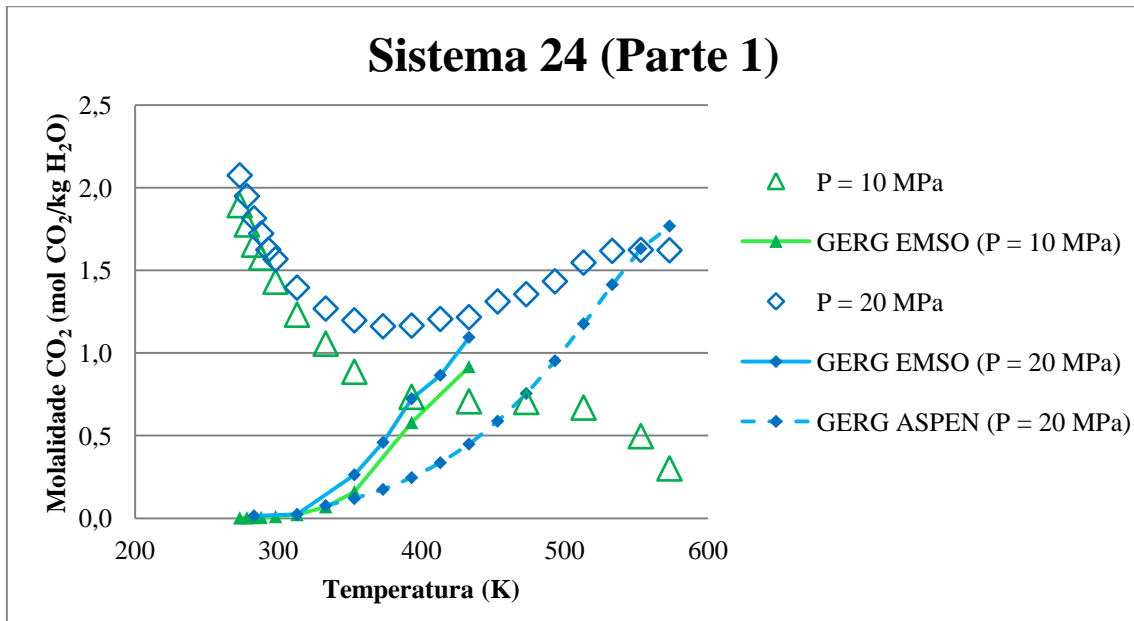


Figura 4.49: Dados experimentais publicados por GUO *et al.* (2014) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 24 via modelo GERG-2008, constituído por água e CO₂ em equilíbrio líquido/vapor. Parte 1 (pressões mais baixas).

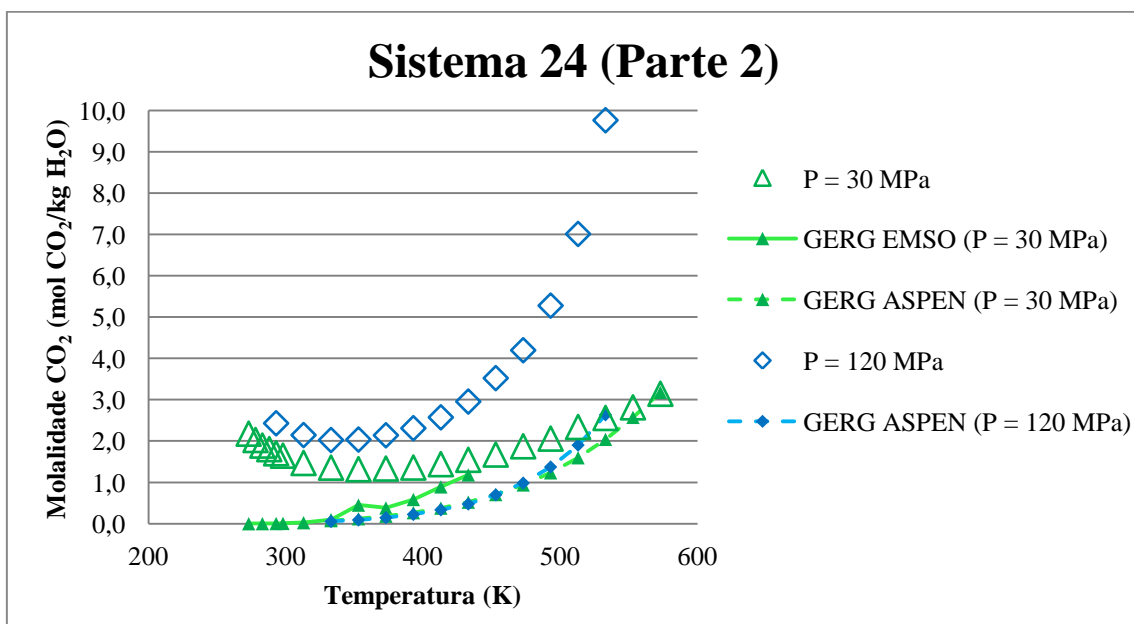


Figura 4.50: Dados experimentais publicados por GUO *et al.* (2014) e simulações em EMSO e ASPEN PLUS para o Sistema 24 via modelo GERG-2008, constituído por água e CO₂ em equilíbrio líquido/vapor. Parte 2 (pressões mais elevadas).

4.3.2 Comparação de Resultados via Modelo GERG-2008 em Dois Simuladores de Processos

A partir dos resultados obtidos pelas simulações dos Sistemas 5, 9, 21 e 24, não se pode notar diferenças significativas entre os dois simuladores. Para os Sistemas 5, 9 e 21, nos quais os resultados das simulações foram aceitáveis, ambos os simuladores ajustaram de maneira muito semelhante os dados experimentais, apresentando virtualmente os mesmos resultados.

Para o Sistema 24, no qual houve bastante dificuldade de convergência, embora os resultados tenham sido diferentes, ambos os simuladores não foram capazes de descrever de forma satisfatória o comportamento do sistema. Portanto, qualitativamente, o resultado foi o mesmo: incapacidade em descrever o sistema de forma acurada.

Portanto, pode-se dizer que, de uma forma geral, os dois simuladores apresentaram os mesmos resultados. O modelo GERG-2008 não foi capaz de descrever o Sistema 24, composto por CO₂ e água, embora tenha apresentado resultados superiores aos de outros modelos em vários outros sistemas testados, conforme já discutido.

4.4 Simulações de Sistemas de Compressão e Discussão dos Resultados

Para verificação do desempenho dos modelos GERG-2008 e SRK em sistemas de compressão, foram utilizados dados de uma planta de processos para simulação computacional, utilizando os simuladores EMSO e ASPEN PLUS.

A simulação consiste de um compressor e duas correntes de processos (entrada e saída), conforme mostrado na Figura 3.5. A corrente de entrada foi completamente especificada (pressão, temperatura, composição e vazão conhecidas). Além disso, foram

inseridas curvas de *head* politrópico e eficiência politrópica no modelo do compressor, conforme dados fornecidos pelo seu fabricante.

$$h_{\text{politrópico}} = -1633,824F^2 + 298,32F + 44,406 \quad (4.1)$$

$$\epsilon_{\text{politrópica}} = -256,01F^3 + 86,712F^2 - 9,2507F + 0,99947 \quad (4.2)$$

Nas quais F representa a vazão volumétrica, que deve ser dada em m³/s, $h_{\text{politrópico}}$ representa o *head* politrópico, em kJ/kg, e $\epsilon_{\text{politrópica}}$ representa a eficiência politrópica, uma variável adimensional. Ambas as curvas foram ajustadas para a rotação de 12340 rpm.

Foram realizadas simulações a partir de quatro pontos experimentais, referentes a quatro dias diferentes de operação da planta, cujas pressões e temperaturas de descarga foram medidas, e as variáveis necessárias à corrente de entrada eram conhecidas. As Tabelas 4.6 e 4.7 apresentam, respectivamente, as composições em base molar e as condições de pressão, temperatura e vazão da corrente de sucção do compressor.

Tabela 4.6: Composições em base molar da corrente de sucção do compressor em quatro dias de operação.

Data	Metano	Etano	Propano	n-Butano	N ₂	CO ₂
07/07/2016	0,11587	0,00414	0,00028	0,00004	0,00078	0,87889
07/08/2016	0,11038	0,00381	0,00025	0,00006	0,00077	0,88473
07/09/2016	0,10340	0,00358	0,00019	0,00004	0,00069	0,89210
07/10/2016	0,10085	0,00343	0,00017	0,00003	0,00067	0,89485

Tabela 4.7: Condições de pressão, temperatura e vazão molar na sucção do compressor em quatro dias de operação.

Data	Pressão (kgf/cm ²)	Temperatura (°C)	Vazão (kmol/h)
07/07/2016	36,8	37,4	756,8
07/08/2016	36,1	36,8	729,8
07/09/2016	36,5	37,5	738,8
07/10/2016	36,5	37,8	750,7

A partir dos dados acima, foram realizadas simulações em EMSO e ASPEN PLUS a partir dos modelos SRK e GERG-2008, e comparação aos dados medidos para pressão e temperatura de descarga. Os erros para a pressão e a temperatura de descarga, calculadas pelos dois simuladores, são exibidos na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Erros relativos obtidos durante as simulações para os modelos GERG-2008 e SRK nos simuladores de processos ASPEN PLUS e EMSO.

Erros Relativos (%)	Temperatura		Pressão	
	EMSO	ASPEN PLUS	EMSO	ASPEN PLUS
SRK	3,5-4,5	5-6	15,5-17	11-12
GERG-2008	1,5-3	5,5-6,5	2-3	12-13

As Figuras 4.51 e 4.52 mostram os comportamentos dos modelos para a pressão e a temperatura de descarga obtidos via simulação.

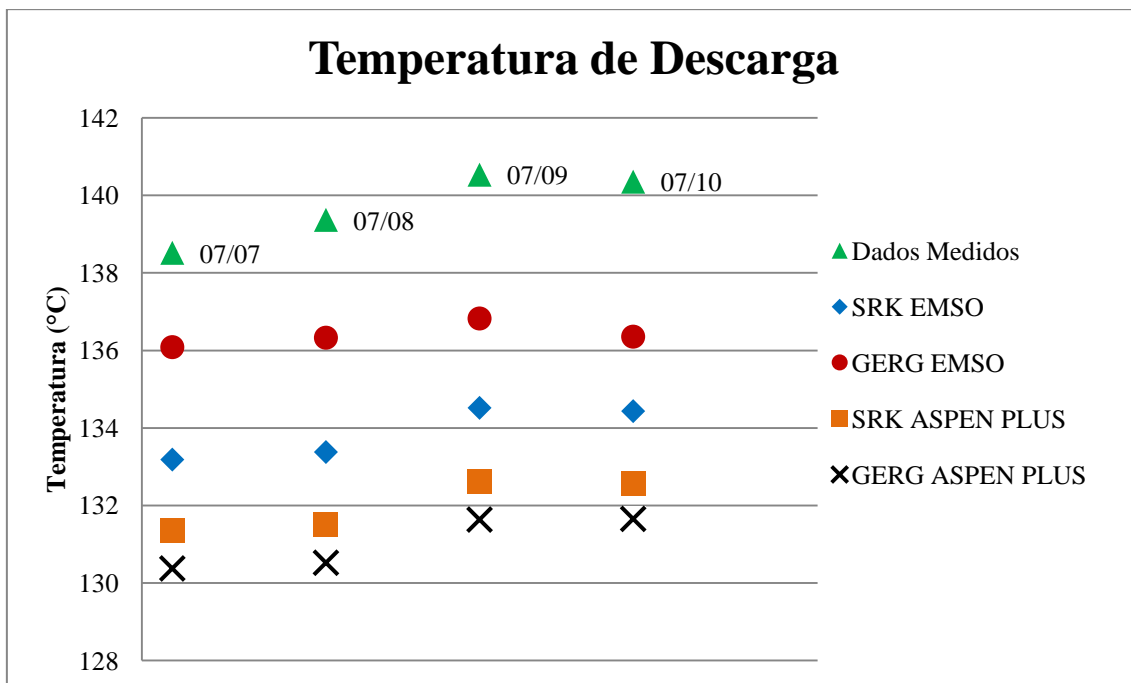


Figura 4.51: Temperatura de descarga medida e calculada via modelos SRK e GERG-2008 nos simuladores EMSO e ASPEN PLUS.

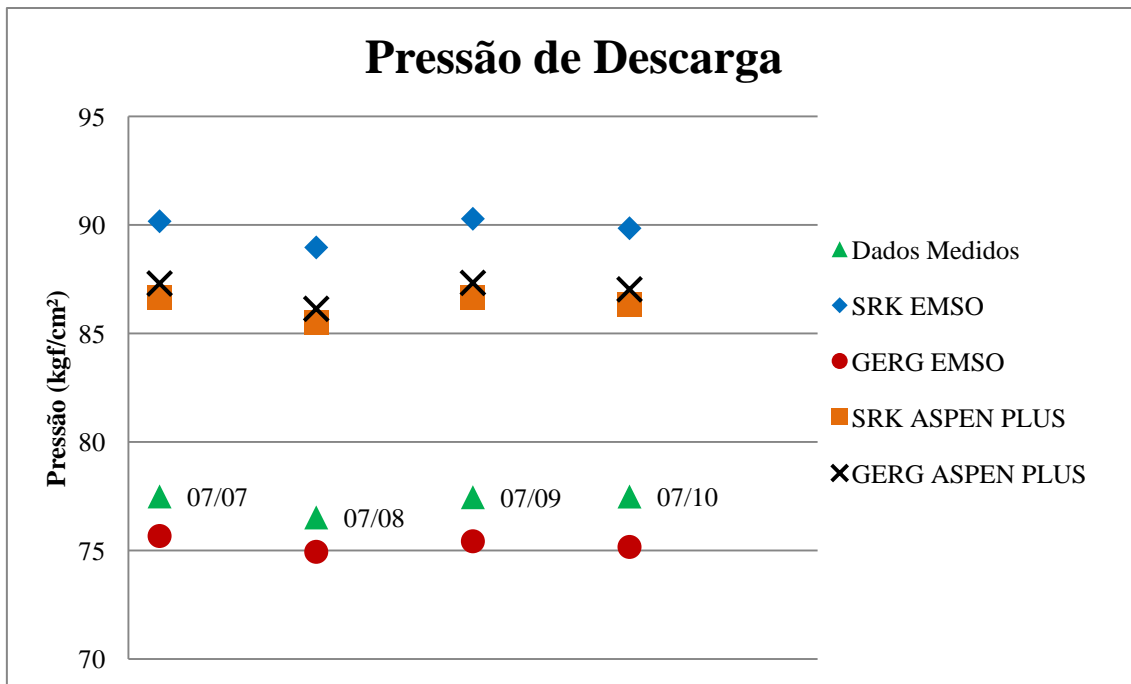


Figura 4.52: Pressão de descarga medida e calculada via modelos SRK e GERG-2008 nos simuladores EMSO e ASPEN PLUS.

A partir das Figuras 4.51 e 4.52, pode-se verificar o melhor desempenho do modelo GERG-2008 em relação ao modelo SRK quando ambos são simulados via EMSO, tanto para a pressão quanto para a temperatura de descarga. Conduzindo as simulações em ambiente ASPEN PLUS, o modelo SRK apresentou, inesperadamente, melhores resultados que o GERG-2008. Comparando-se os dois simuladores, é possível verificar que o EMSO apresentou melhores resultados quando o modelo escolhido foi o GERG-2008.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

Foram calculadas as propriedades termodinâmicas de 24 sistemas, com diversos componentes e em diferentes faixas de pressão e temperatura. Para tanto, foram utilizados três modelos de equações de estado, SRK, GERG-2008 e qSRK, em três *softwares* distintos (ASPEN HYSYS, ASPEN PLUS e MATLAB).

Todos os resultados obtidos foram apresentados e discutidos no Capítulo 4. O modelo SRK apresentou bons desempenhos para sistema em fase gasosa com pequenas quantidades ou ausência de CO₂. Para sistemas que continham CO₂, o desempenho do modelo SRK piorou, embora, de forma geral, tenha sido capaz de captar a tendência de comportamento das misturas.

O modelo GERG-2008 apresentou bons desempenhos para sistemas que continham tanto fases gasosas, quanto fases líquidas, a exceção do Sistema 24. Apesar de descrever bem os sistemas a que se propõe, o modelo GERG-2008 ainda carece de parâmetros para muitos componentes, diferentemente das equações de estado cúbicas. Isto se deve ao fato de o modelo GERG-2008 ser relativamente novo, com base empírica.

O Sistema 24, composto por água e CO₂ não foi bem representado pelo modelo GERG-2008, diferentemente do que se imaginava, possivelmente decorrente de problemas de convergência para esta mistura. Entretanto, o modelo SRK foi capaz de descrevê-lo de forma satisfatória.

Quanto ao modelo qSRK, realizou-se a validação das rotinas implementadas em MATLAB frente os resultados reportados por BJØRNER e KONTOGEORGIS (2016)

com sucesso. A contribuição do termo de energia livre de quadrupolo se mostrou eficaz em alguns dos sistemas em estudo e indiferente em outros, conforme já era esperado, já que o termo de energia livre de quadrupolo pode ou não ser relevante de acordo com as condições a que a mistura está submetida. Porém, problemas de convergência ocorreram para este modelo, o que evidencia a necessidade de um melhor tratamento numérico.

Sobre o modelo qSRK, uma sugestão para trabalhos futuros é, portanto, investigar as características matemáticas desta equação, de forma a melhor compreender os problemas de convergência ocorridos com este modelo. Por exemplo, ao ser adicionado o termo de energia livre de quadrupolo à equação de estado SRK, e após alguns procedimentos algébricos, tem-se uma equação polinomial de quinta ordem, conforme pode ser visto nas Equações 2.33 e A.31. Portanto, esta equação terá cinco raízes no domínio complexo, e não mais três. É possível que, em alguns casos, a estimativa inicial utilizada (volume molar calculado pela equação de estado SRK sem termo de energia livre de quadrupolo) leve a uma raiz de volume inadequada.

Outra questão que pode influenciar os resultados obtidos é a dimensão das variáveis utilizadas. Neste trabalho, escolheu-se implementar todas elas no Sistema Internacional de Unidades (SI). Entretanto, a ordem de grandeza muito discrepante entre elas (por exemplo, pressão 100000 Pa, temperatura 300 K e composição 0,5) pode acarretar em dificuldade de convergência. É possível que melhores resultados fossem obtidos se as variáveis fossem adimensionadas previamente, de forma que todas elas teriam ordens de grandeza parecidas ou iguais.

Mais um ponto a ser melhorado está na estimação de valores para o parâmetro de interação binária (k_{ij}). Para as simulações via modelo qSRK deste trabalho, conforme mencionado no Capítulo 3, foram utilizados os valores disponíveis na base de dados do *software* ASPEN HYSYS para o modelo SRK. Isto pode acarretar em desvios em relação ao comportamento experimental uma vez que os parâmetros de interação binária foram obtidos sem a consideração do termo de energia livre de quadrupolo.

Além disso, os parâmetros a e b utilizados foram os mesmos que se utilizam para a equação de estado SRK. Outra melhoria a ser investigada é a obtenção de novas relações para os parâmetros de substância pura a partir das propriedades críticas.

Quatro sistemas foram simulados novamente em simulador EMSO e com modelo GERG-2008 de forma a confirmar os resultados obtidos em ASPEN PLUS. As simulações via modelo GERG-2008 em ambiente EMSO apresentaram resultados bastante semelhantes aos obtidos em ambiente ASPEN PLUS.

Foram realizadas simulações de um sistema de compressão com auxílio dos modelos SRK e GERG-2008 em ambientes EMSO e ASPEN PLUS. O simulador EMSO apresentou melhores desempenhos quando escolhido o modelo GERG-2008. Em ambiente ASPEN PLUS, o modelo SRK obteve melhores resultados que o modelo GERG-2008, diferentemente do que era esperado. Neste caso, sugere-se como trabalho futuro a implementação do termo de energia livre de quadrupolo nos simuladores EMSO e ASPEN PLUS de forma a se investigar os benefícios que podem ser adquiridos ao se considerar o momento quadrupolar em simulações de sistemas de compressão.

Por fim, pode-se concluir que o modelo GERG-2008, de forma geral, é uma escolha mais adequada para realização de simulações de processos com misturas contendo CO₂. Dentre os modelos aqui investigados, o GERG-2008 mostra melhor desempenho, desde que os componentes presentes façam parte da lista dos componentes descritos por esse modelo. Entretanto, o modelo qSRK também se mostrou promissor, apesar das dificuldades de natureza numérica encontradas. A grande vantagem do modelo qSRK sobre o modelo GERG-2008 está na disponibilidade de parâmetros para diversas substâncias, diferentemente do modelo GERG-2008. Para os demais casos, a utilização de equações de estado cúbicas pode ser valiosa no sentido de calcular as propriedades do sistema. Além disso, o desempenho de equações de estado cúbicas pode ser sistematicamente melhorado por translação de volume ou correção de densidade por equações de Rackett ou Costald.

Referências Bibliográficas

- ABDULKADIROVA, K. S.; KISELEV, S. V.; KOSTYUKOVA, I. G.; FEDYUNINA, L. V., 1991, Equations of State and Thermodynamic Properties of Carbon Dioxide and Argon in the Critical Region. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. Volume 61, páginas 902-908.
- AHLERS, J.; GMEHLING, J., 2001, Development of an Universal Group Contribution Equation of State. 1. Prediction of Liquid Densities for Pure Compounds with a Volume Translated Peng-Robinson Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 191, páginas 177-188.
- AHLERS, J.; GMEHLING, J., 2002, Development of a Universal Group Contribution Equation of State. 2. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria for Asymmetric Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Volume 41, páginas 3489-3498.
- ALBRIGHT, P. C.; EDWARDS, T. J.; CHEN, Z. Y.; SENGERS, J. V., 1987, A Scaled Fundamental Equation for the Thermodynamic Properties of Carbon Dioxide in the Critical Region. *The Journal of Chemical Physics*. Volume 87, páginas 1717-1725.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J., 2006, *Atkins. Físico-Química*. 8ª Edição. Rio de Janeiro: LTC. 589 páginas.
- BAKER, L. E.; PIERCE, A. C.; LUKS, K. D., 1982, Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria. Society of Petroleum Engineers, 2nd Joint Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, páginas 731-742.
- BARRUFET, M. A.; RAHMAN, S., 1997, Simultaneous Determination of Phase Equilibria Compositions and Phase Molar Densities of Hydrocarbon + CO₂ Systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*. Volume 42, páginas 120-123.

- BEN MOSSA, A.; BACCAR, M., 2010, Calculation of the Thermodynamic Parameters of the Supercritical Carbon Dioxide by Using Altunin-Gadetskii EoS. 7th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics (HEFAT2010). Antalya, Turquia: páginas 2031-2034.
- BEZANEHTAK, K.; COMBES, G. B.; DEGHANI, F.; FOSTER, N. R., 2002, Vapor-Liquid Equilibrium for Binary Systems of Carbon Dioxide + Methanol, Hydrogen + Methanol, and Hydrogen + Carbon Dioxide at High Pressures. *Journal of Chemical & Engineering Data*. Volume 47, páginas 161-168.
- BJØRNER, M. G.; KONTOGEORGIS, G. M., 2016a, Modeling Derivative Properties and Binary Mixtures with CO₂ Using the CPA and the Quadrupolar CPA Equations of State. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 408, páginas 151-169.
- BJØRNER, M. G.; KONTOGEORGIS, G. M., 2016b, Corrigendum to “Modeling Derivative Properties and Binary Mixtures with CO₂ Using the CPA and the Quadrupolar CPA Equations of State” [Fluid Phase Equilib. 408 (2016) 151 – 169]. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 421, página 104.
- BJØRNER, M. G.; KONTOGEORGIS, G. M., 2016c, Modelling the Phase Equilibria of Multicomponent Mixtures Containing CO₂ Alkanes, Water, and/or Alcohols Using the Quadrupolar CPA Equation of State. *Molecular Physics*.
- BJØRNER, M. G.; SIN, G.; KONTOGEORGIS, G. M., 2016, Uncertainty Analysis of the CPA and a Quadrupolar CPA Equation of State – with Emphasis on CO₂. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 414, páginas 29-47.
- BOTTINGA, Y.; RICHEL, P., 1981, High Pressure and Temperature Equation of State and Calculation of Thermodynamic Properties of Gaseous Carbon Dioxide. *American Journal of Science*. Volume 281, páginas 615-660.
- BOUKOUVALAS, C.; SPILLOTIS, N.; COUTSIKOS, P.; TZOUVARAS, N.; TASSIOS, N., 1994, Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium with the LCVM Model: a Linear Combination of the Vidal and Michelsen Mixing Rules Coupled with the Original UNIFAC and the *t*-mPR Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*. Holanda, volume 72, páginas 75-106.

- BREWER, P. G.; FRIEDERICH, G.; PELTZER, E. T.; ORR JR., F. M., 1999, Direct Experiments on the Ocean Disposal of Fossil Fuel CO₂. *Science*. Volume 284, páginas 943-945.
- BRIDGEMAN, O. C., 1927, An Equation of State for Gaseous Carbon Dioxide. *Journal of the American Chemical Society*. Volume 49, páginas 1130-1138.
- CALLEN, H. B., 1960, *Thermodynamics and Introduction to Thermostatistics*. 2^a Edição. Canadá: John Wiley & Sons. 493 páginas.
- CARLSON, E. A., 1996, Don't Gamble with Physical Properties for Simulations. *Chemical Engineering Progress*. Páginas 35-46.
- CHAPMAN, W. G.; JACKSON, G.; GUBBINS, K. E., 1988, Phase Equilibria of Associating Fluids: Chain Molecules with Multiple Bonding Sites. *Molecular Physics*. Volume 65, páginas 1057-1079.
- CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K. E.; JACKSON, G.; RADOSZ, M., 1990, New Reference Equation of State for Associating Fluids. *Industrial & Engineering Chemical Research*. Volume 29, páginas 1709-1721.
- CHEN, C. C.; MATHIAS, P. M., 2002, Applied Thermodynamics for Processes Modeling. *AIChE Journal*. Volume 48, páginas 194-200.
- CHEN, J.; FISCHER, K.; GMEHLING, J., 2002, Modification of PSRK Mixing Rules and Results of Vapor-Liquid Equilibria, Enthalpy of Mixing and Activity Coefficients at Infinite Dilution. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 200, páginas 411-429.
- CHEN, J.; WU, W.; HAN, B.; GAO, L.; MU, T.; LIU, Z.; JIANG, T.; DU, J., 2003, Phase Behavior, Densities, and Isothermal Compressibility of CO₂ + Pentane and CO₂ + Acetone Systems in Various Phase Regions. *Journal of Chemical & Engineering Data*. Volume 48, páginas 1544-1548.
- CHRISTOV, M.; DOHRN, R., 2002, High-Pressure Fluid Phase Equilibria. Experimental Methods and Systems Investigated (1994 – 1999). *Fluid Phase Equilibria*. Volume 202, páginas 153-218.

- CONIGLIO, L.; KNUDSEN, K.; GANI, R., 1996, Prediction of Supercritical Fluid-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide and Fish Oil Related Compounds Through the Equation of State – Excess Function (EoS-g^E) Approach. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 116, páginas 510-507.
- DAHL, S.; MICHELSEN, L. M., 1990, High Pressure Vapor-Liquid Equilibrium with a UNIFAC-Based Equation of State. *AIChE Journal*. Dinamarca, volume 36, páginas 1829-1836.
- DE HEMPTINNE, J. C.; BÉHAR, E., 2006, Thermodynamic Modelling of Petroleum Fluids. *Oil & Gas Science and Technology – Revue*. Volume 61, páginas 303-317.
- DE HEMPTINNE, J. C.; MOUGIN, P.; BARREAU, A.; RUFFINE, L.; TAMOUZA, S.; INCHEKEL, R., 2006, Application to Petroleum Engineering of Statistical Thermodynamics – Based Equations of State. *Oil & Gas Science and Technology*. Volume 61, páginas 363-386.
- DE LA CRUZ DE DIOS, J; BOUCHOT, C.; LUNA, L. A. G., 2003, New P - ρ - T Measurements up to 70 MPa for the System CO₂ + Propane Between 298 and 343 K at Near Critical Compositions. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 210, páginas 175-197.
- DIEFENBACHER, A.; CRONE, M.; TÜRK, M., 1998, Critical Properties of CO₂, CHF₃, SF₆, (CO₂ + CHF₃), and (CHF₃ + SF₆) *The Journal of Chemical Thermodynamics*. Volume 30, páginas 481-496.
- DOHRN, R.; PEPPER, S.; FONSECA, J. M. S., 2010, High-Pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (2000 – 2004). *Fluid Phase Equilibria*. Volume 288, páginas 1-54.
- DUAN, Z.; MØLLER, N.; WEARE, J. H., 1992, An Equation of State for the CH₄-CO₂-H₂O System: II. Mixtures from 50 to 1000 °C and 0 to 1000 bar. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. Volume 56, páginas 2619-2631.

- DUSCHEK, W.; KLEINRAHN, R.; WAGNER, W., 1990a, Measurement and Correlation of the (Pressure, Density, Temperature) Relation of Carbon Dioxide. I. The Homogeneous Gas and Liquid Regions in the Temperature Range from 217 K to 340 K at Pressures up to 9 MPa. *Journal of Chemical Thermodynamics*. Volume 22, páginas 827-840.
- DUSCHEK, W.; KLEINRAHN, R.; WAGNER, W., 1990b, Measurement and Correlation of the (Pressure, Density, Temperature) Relation of Carbon Dioxide. II. Saturated-Liquid and Saturated-Vapour Densities and the Vapour Pressure Along the Entire Coexistence Curve. *Journal of Chemical Thermodynamics*. Volume 22, páginas 841-864.
- ELBACCOUCH, M. M.; BONDAR, V. I.; CARBONELL, R. G.; GRANT, C. S., 2003, Phase Equilibrium Behavior of the Binary Systems CO₂ + Nonadecane and CO₂ + Soysolv and the Ternary System CO₂ + Soysolv + Quaternary Ammonium Chloride Surfactant. *Journal of Chemical & Engineering Data*. Volume 48, páginas 1401-1406.
- ELY, J. F.; HAYNES, W. M.; BAIN, B. C., 1989, Isochoric (p , V_m , T) Measurements on CO₂ and on (0.982CO₂ + 0.018 N₂) from 250 to 330 K at Pressures to 35 MPa. *Journal of Chemical Thermodynamics*. Volume 21, páginas 879-894.
- ERICKSON, D. D.; LELAND, T. W.; ELY, J. F., 1987, A Method for Improving Equations of State Near the Critical Point. *Fluid Phase Equilibria*. Holanda, volume 37, páginas 185-205.
- FENGHOUR, A.; TRUSLER, J. P. M.; WAKEHAM, W. A., 2001, Densities and Bubble Points of binary Mixtures of Carbon Dioxide and *n*-Heptane and Ternary Mixtures of *n*-Butane, *n*-Heptane and *n*-Hexadecane. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 185, páginas 349-358.
- FIROOZABADI, A., 1999, *Thermodynamics of Hydrocarbons Reservoirs*. 1ª Edição. McGraw-Hill 353 páginas.

- FOLAS, G. K.; DERAWI, S. O.; MICHELSEN, M. L.; STENBY, E. H.; KONTOGEORGIS, G. M., 2005, Recent Applications of the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State to Industrially Important Systems. *Fluid Phase Equilibria*. Volumes 228-229, páginas 121-126.
- FONSECA, J. M. S.; DOHRN, R.; PEPER, S., 2011, High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (2005 – 2008). *Fluid Phase Equilibria*. Volume 300, páginas 1-69.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M., 1975, Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE Journal*. Volume 21, páginas 1086-1099.
- GASEM, K. A. M.; GAO, W.; PAN, Z.; ROBINSON JR, R. L., 2001, A Modified Temperature Dependence for the Peng-Robinson Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 181, páginas 113-125.
- GIL, L.; OTÍN, S. F.; EMBID, J. M.; GALLARDO, M. A.; BLANCO, S.; ARTAL, M.; VELASCO, I., 2008, Experimental Setup to Measure Critical Properties of Pure and Binary Mixtures and Their Densities at Different Pressures and Temperatures. Determination of the Precision and Uncertainty in the Results. *The Journal of Supercritical Fluids*. Volume 44, páginas 123-138.
- GUO, H.; CHEN, Y.; HU, Q.; LU, W.; OU, W.; GENG, L., 2014, Quantitative Raman Spectroscopic Investigation of Geo-Fluids High-Pressure Phase Equilibria: Part I. Accurate Calibration and Determination of CO₂ Solubility in Water from 273.15 to 573.15 K and from 10 to 120 MPa. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 382, páginas 70-79.
- GUPTA, A. K.; BISHNOI, P. R.; KALOGERAKIS, N., 1990, Simultaneous Multiphase Isothermal/Isenthalpic Flash and Stability Calculations for Reacting/non-Reacting Systems. *Gas Separation and Purification*. Volume 4, páginas 215-222.
- GUPTA, A. K.; BISHNOI, P. R.; KALOGERAKIS, N., 1991, A Method for the Simultaneous Phase Equilibria and Stability Calculations for Multiphase Reacting and non-Reacting Systems. *Fluid Phase Equilibria*. Holanda, volume 63, páginas 65-89.

- HAN, W. S.; MCPHERSON, B., 2008, Comparison of Two Different Equations of State for Application of Carbon Dioxide Sequestration. *Advances in Water Resources*. Volume 31, páginas 877-890.
- HEIDARYAN, E.; JARRAHIAN, A., 1991, Modified Redlich-Kwong Equation of State for Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*. Volume 81, páginas 92-98.
- HOLLAND, T.; POWELL, R., 1991, A Compensated-Redlich-Kwong (CORK) Equation for Volumes and Fugacities of CO₂ and H₂O in the Range 1 bar to 50 kbar and 100-1600 °C. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Volume 109, páginas 265-273.
- HOLDERBAUM, T.; GMEHLING, J., 1991, A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria*. Holanda, volume 70, páginas 251-265.
- HOOPER, H. H.; MICHEL, S.; PRAUSNITZ, J. M., 1988, Correlation of Liquid-Liquid Equilibria for Some Water-Organic Liquid Systems in the Region 20-250 °C. *Industrial & Engineering Chemical Research*. Volume 27, páginas 2182-2187.
- HORVATH, A. L., 1972, Redlich-Kwong Equation of State: An Analysis of the Co-Existing Phases *Chemical Engineering Science*. Grã-Bretanha, volume 27, páginas 1185-1189.
- HORVATH, A. L., 1974, Redlich-Kwong Equation of State: Review for Chemical Engineering Calculations. *Chemical Engineering Science*. Grã-Bretanha, volume 29, páginas 1334-1340.
- HUANG, F. H.; LI, M. H.; LEE, L. L.; STARLING, K.; CHUNG, F. T. H., 1985, An Accurate Equation of State for Carbon Dioxide. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. Volume 18, páginas 490-496.
- HUANG, S. H.; RADOSZ, M., 1990, Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. *Industrial & Engineering Chemical Research*. Volume 29, páginas 2284-2294.

- HURON, M. J.; VIDAL, J., 1979, New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly non-Ideal Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*. Holanda, volume 3, páginas 255-271.
- JACKSON, G.; CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K. E., 1988, Phase Equilibria of Associating Fluids: Spherical Molecules with Multiple Bonding Sites. *Molecular Physics*. Volume 65, páginas 1-31.
- JAESCHKE, M.; SCHLEY, P., 1995, Ideal-Gas Thermodynamic Properties for Natural Gas Applications. *International Journal of Thermophysics*. Volume 16, páginas 1381-1392.
- JAESCHKE, M.; SCHLEY, P., 1995, Ideal-Gas Thermodynamic Properties for Natural Gas Applications. *International Journal of Thermophysics*. Volume 16, páginas 1381-1392.
- JÄGER, A.; SPAN, R., 2012, Equation of State for Solid Carbon Dioxide Based on the Gibbs Free Energy. *Journal of Chemical & Engineering Data*. Volume 57, páginas 590-597.
- JAUBERT, J. N.; VITU, S.; MUTELET, F.; CORRIOU, J. P., 2005, Extension of the PPR78 Model (Predictive 1978, Peng-Robinson EoS with Temperature Dependent k_{ij} Calculated Through a Group Contribution Method) to Systems Containing Aromatic Compounds. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 237, páginas 193-211.
- JAUBERT, J. N.; PRIVAT, R., 2010, Relationship Between the Binary Interaction Parameters (k_{ij}) of the Peng-Robinson and those of the Soave-Redlich-Kwong Equation of State: Application to the Definition of the PR₂SRK Model. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 295, páginas 26-37.
- JI, W. R.; LEMPE, D. A., 1997, Density Improvement of the SRK Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 130, páginas 49-63.
- KERRICK, D. M.; JACOBS, G. K., 1981, A Modified Redlich-Kwong Equation for H₂O CO₂, and H₂O-CO₂ Mixtures at Elevated Pressures and Temperatures. *American Journal of Science*. Volume 281, páginas 735-767.

- KISELEV, S. B.; KOSTYUKOVA, I. G.; POVODYREV, A. A., 1991, Universal Crossover Behavior of Fluids and Fluid Mixtures in the Critical Region. *International Journal of Thermophysics*. Volume 12, páginas 877-895.
- KIM, Y., 2007, Equation of State for Carbon Dioxide. *Journal of Mechanical Science and Technology*. Volume 21, páginas 799-804.
- KONTOGEORGIS, G. M.; VOUTSAS, E. C.; YAKOUMIS, I. V.; TASSIOS, D. P., 1996, An Equation of State for Associating Fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Volume 35, páginas 4310-4318.
- KONTOGEORGIS, G. M.; YAKOUMIS, I. V.; MEIJER, H.; HENDRIKS, E.; MOORWOOD, T., 1999, Multicomponent Phase Equilibrium Calculations for Water-Methanol-Alkane Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*. Volumes 158-160, páginas 201-209.
- KONTOGEORGIS, G. M.; ECONOMOU, I. G., 2010, Equations of State: From the Ideas of van der Waals to Association Theories. *The Journal of Supercritical Fluids*. Volumes 55, páginas 421-437.
- KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K., 2010, *Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories*. 1ª Edição. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd. 692 páginas.
- KUNZ, O.; KLIMECK, R.; WAGNER, W.; JAESCHKE, M., 2007, *The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures*. 535 páginas. Monografía. Groupe Européen de Recherches Gazières.
- KUNZ, O.; WAGNER, W., 2012, The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004. *Journal of Chemical & Engineering Data*. Volume 57, páginas 3032-3091.
- LARSEN, B.; RASAIHA, J. C.; STELL, G., 1977, Thermodynamic Perturbation Theory for Multipolar and Ionic Liquids. *Molecular Physics*. Volume 33, páginas 987-1027.

- LI, H.; JI, X.; YAN, J., 2006, A New Modification on RK EoS for Gaseous CO₂ and Gaseous Mixtures of CO₂ and H₂O. *International Journal of Energy Research*. Volume 30, páginas 135-148.
- LI, Z.; DONG, M.; LI, S.; DAI, L., 2004, Densities and Solubilities for Binary Systems of Carbon Dioxide + Water and Carbon Dioxide + Brine at 59 °C and Pressures to 29 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*. Volume 49, páginas 1026-1031.
- LIN, H.; DUAN, Y. Y., 2005, Empirical Correction to the Peng-Robinson Equation of State for the Saturated Region. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 233, páginas 194-203.
- LIU, J.; QIN, Z.; WANG, G.; HOU, X.; WANG, J., 2003, Critical Properties of Binary and Ternary Mixtures of Hexane + Methanol, Hexane + Carbon Dioxide, Methanol + Carbon Dioxide, and Hexane + Carbon Dioxide + Methanol. *Journal of Chemical & Engineering Data*. Volume 48, páginas 1610-1613.
- LYMPERIDIS, A.; ADJIMAN, C. S.; GALINDO, A.; JACKSON, G., 2007, A Group Contribution Method for Associating Chain Molecules Based on the Statistical Associating Fluid Theory (SAFT- γ). *The Journal of Chemical Physics*. Volume 127, 234903.
- LYMPERIDIS, A.; ADJIMAN, C. S.; JACKSON, G.; GALINDO, A., 2008, A Generalisation of the SAFT- γ Group Contribution Method for Groups Comprising Multiple Spherical Segments. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 274, páginas 85-104.
- MÄDER, U. K.; BERMAN, R. G., 1991, An Equation of State for Carbon Dioxide to High Pressure and Temperature. *American Mineralogist*. Volume 76, páginas 1547-1559.
- MARTYNOV, S.; BROWN, S.; MAHGEREFTEH, H., 2013, An Extended Peng-Robinson Equation of State for Carbon Dioxide Solid-Vapor Equilibrium. *Greenhouse Gases Science and Technology*. Volume 3, páginas 136-147.

- MATHIAS, P. M.; COPEMAN, T. W., 1983, Extension of the Peng-Robinson Equation of State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the Local Composition Concept. *Fluid Phase Equilibria*. Amsterdam, volume 13, páginas 91-108.
- MATHIAS, P. M.; NAHEIRI, T.; OH, E. M., 1989, A Density Correction for the Peng-Robinson Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*. Amsterdam, volume 47, páginas 77-87.
- MAZZOCOLI, M.; BOSIO, B.; ARATO, E.; BRANDANI, S., 2014, Comparison of Equations-of-State with P - ρ - T Experimental Data of Binary Mixtures Rich in CO₂ under the Conditions of Pipeline Transport. *Journal of Supercritical Fluids*, volume 95, páginas 474-490.
- MELHEM, G. A., 1989, A Modified Peng-Robinson Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*. Amsterdam, volume 47, páginas 189-237.
- MICHELSEN, L. M., 1982a, The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilibria*. Holanda, volume 9, páginas 1-19.
- MICHELSEN, L. M., 1982b, The Isothermal Flash Problem. Part II. Phase-Split Calculation. *Fluid Phase Equilibria*. Holanda, volume 9, páginas 21-40.
- MICHELSEN, L. M., 1990, A Modified Huron-Vidal Mixing Rule for Cubic Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*. Holanda, volume 60, páginas 213-219.
- MIKYSKA, J.; FIROOZABADI, A., 2011, A New Thermodynamics Function for Phase-Splitting at Constant Temperature, Moles and Volume. *AIChE Journal*. Wiley Online Library, volume 57, páginas 1987-1904.
- MIKYSKA, J.; FIROOZABADI, A., 2012, Investigation of Mixture Stability at Given Volume, Temperature and Number of Moles. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 321, páginas 1-9.
- MOHAN, R.; RAO, D. P.; BABU, S. V., 1986, Equation of State Calculations for CO₂, C₂H₄ and N₂ Using Perturbation Theory. Effect of Damping the Quadrupole-Quadrupole and Induced-Quadrupole Series at Small Intermolecular Separations. *Fluid Phase Equilibria*. Holanda, volume 25, páginas 171-193.

- NAGARAJAN, N. R.; CULLICK, A. S.; GRIEWANK, A., 1991, New Strategy for Phase Equilibrium and Critical Point Calculations by Thermodynamic Energy Analysis. Part I. Stability Analysis and Flash. *Fluid Phase Equilibria*. Holanda, volume 62, páginas 191-210.
- NELLIS, W. J.; MITCHELL, A. C.; REE, F. H.; ROSS, M.; HOLMES, N. C.; TRAINOR, R. J.; ERSKINE, D. J., 1991, Equation of State of Shock-Compressed Liquids: Carbon Dioxide and Air. *The Journal of Chemical Physics*. Volume 95, páginas 5268-5272.
- NIEUWOUDT, I.; du RAND, M., 2002, Measurement of Phase Equilibria of Supercritical Carbon Dioxide and Paraffins. *The Journal of Supercritical Fluids*. Volume 22, páginas 185-199.
- ORBEY, H.; SANDLER, S. I., 1995, On the Combination of Equation of State and Excess Free Energy Models. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 111, páginas 53-70.
- ORBEY, H.; SANDLER, S. I., 1997, A Comparison of Huron-Vidal Type Mixing Rules of Mixtures of Compounds with Large Size Differences, and a New Mixing Rule. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 132, páginas 1-14.
- PAN, H.; FIROOZABADI, A., 2002, Fast and Robust Algorithm for Compositional Modeling: Part I – Stability Analysis Testing. *Society of Petroleum Engineers*. Houston, páginas 78-89.
- PAN, H.; FIROOZABADI, A., 2003, Fast and Robust Algorithm for Compositional Modeling: Part II – Two-Phase Flash Computations. *Society of Petroleum Engineers*. Nova Orleans, páginas 380-391.
- PAN, H. Q.; YANG, T.; GUO, T. M., 1995, Measurement and Prediction of the Bubble/Dew Point Locus in the Near Critical Region and of the Compressed Fluid Densities of the Methane – Carbon Dioxide – n-Butane Ternary System. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 105, páginas 259-271.
- PÉNELOUX, A.; RAUZY, E.; FRÈZE, R., 1982, A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 8, páginas 7-23.

- PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B., 1976, A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. Volume 15, páginas 59-64.
- PITZER K. S.; SCHREIBER, D. R., 1988, Improving Equation-of-State Accuracy in the Critical Region: Equations for Carbon Dioxide and Neopentane as Examples. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 41, páginas 1-17.
- PITZER K. S.; STERNER, S. M., 1994, Equations of State Valid Continuously from Zero to Extreme Pressures for H₂O and CO₂. *The Journal of Chemical Physics*. Volume 101, páginas 3111-3116.
- PLEE, V.; JAUBERT, J. N.; PRIVAT, R.; ARPENTINIER, P., 2015, Extension of E-PPR78 Equation of State to Predict Fluid Phase Equilibria of Natural Gases Containing Carbon Monoxide, Helium-4 and Argon. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Volume 133, páginas 744-770.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G., 1998, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 3^a Edição. Nova Jersey: Prentice Hall. 860 páginas.
- QIAN, J. W.; JAUBERT, J. N.; PRIVAT, R., 2013, Prediction of the Phase Behavior of Alkene-Containing Binary Systems with the PPR78 Model. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 354, páginas 212-235.
- REDLICH, O.; KWONG, J. N. S., 1949, On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chemical Reviews*. Volume 44, páginas 233-244.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M., 1968, Local Compositions in Thermodynamic Excess Function for Liquid Mixtures. *AIChE Journal*. Volume 14, páginas 135-144.
- RIVOLLET, F.; JARNE, C.; RICHON, D., 2005, P ρ T and VLE for Ethane + Hydrogen Sulfide from (254.05 to 363.21) K at Pressures up to 20 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*. Volume 50, páginas 1883-1890.

- ROWLAND, D.; HUGHES, T. J.; MAY, E., F., 2016, Extending the GERG-2008 Equation of State: Improved Departure Function and Interaction Parameters for (Methane + Butane). *The Journal of Chemical Thermodynamics*. Volume 97, páginas 206-213.
- SALEH, B.; WENDLAND, M., 2005, Measurement of Vapor Pressures and Saturated Liquid Densities of Pure Fluids with a New Apparatus. *Journal of Chemical & Engineering Data*. Volume 50, páginas 429-437.
- SANDRI, R.; WONG, J. K. S., 1969, An Empirical Equation of State for Gaseous Carbon Dioxide Covering a Very Wide Range of Temperature and Pressure. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. Volume 47, páginas 211-212.
- SCHMID, B.; GMEHLING, J., 2010, From van der Waals to VTPR: the Systematic Improvement of the van der Waals Equation of State. *The Journal of Supercritical Fluids*. Volume 55, páginas 438-447.
- SCHMID, B.; GMEHLING, J., 2011, The Universal Group Contribution Equation of State VTPR Present Status and Potential for Process Development. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 302, páginas 213-219.
- SCHOFIELD, P., 1969, Parametric Representation of the Equation of State Near a Critical Point. *Physical Review Letters*. Volume 22, páginas 606-608.
- SCHOTT, G. L.; , 1991, Shock-Compressed Carbon Dioxide: Liquid Measurements and Comparisons with Selected Models. *High Pressure Research: Na International Journal*. Volume 6, páginas 187-200.
- SEGTOVICH, I. S. V., 2014, *Cálculo de Flash Multifásico com Análise de Estabilidade Simultânea Incluindo Hidratos*. 132 páginas. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SENGERS, J. M. H. L., 2006, Gas-Gas Equilibria – From Van der Waals to Ulrich Franck. *The Journal of Supercritical Fluids*. Volume 39, páginas 144-153.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M., 2007, *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7ª Edição. Rio de Janeiro: LTC. 626 páginas.

- SOAVE, G., 1972, Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chemical Engineering Science*. Grã-Bretanha, volume 27, páginas 1197-1203.
- SOAVE, G., 1984, Improvement of the van der Waals Equation of State. *Chemical Engineering Science*. Grã-Bretanha, volume 39, páginas 357-369.
- SOAVE, G., 1993, 20 Years of Redlich-Kwong Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*. Amsterdam, volume 82, páginas 345-359.
- SPAN, R.; GERNERT, J.; JÄGER, A., 2013, Accurate Thermodynamic-Property Models for CO₂-Rich Mixtures. *Energy Procedia*. Volume 37, páginas 2914-2922.
- SPAN, R.; WAGNER, W., 1996, A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. Volume 25, páginas 1509-1596.
- SPIEGEL, M. R.; LIPSCHUTZ, S.; LIU, J., 2009, *Mathematical Handbook of Formulas and Tables*. 3ª Edição. Estados Unidos da América: Mc Graw Hill. 289 páginas.
- STERNER, S. M.; PITZER, K. S., 1994, An Equation of State for Carbon Dioxide Valid from Zero to Extremes Pressures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Volume 117, páginas 362-374.
- SUN, L.; KISELEV, S. B.; ELY, J. F., 2005, Multiparameter Crossover Equation of State: Generalized Algorithm and Application to Carbon Dioxide. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 233, páginas 204-219.
- TRUSLER, J. P. M., 2011, Equation of State for Solid Phase I of Carbon Dioxide Valid for Temperatures up to 800 K and Pressures up to 12 GPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. Volume 40, páginas 1-19.
- TSAI, J. C.; CHEN, Y. P., 1998, Application of a Volume-Translated Peng-Robinson Equation of State on Vapor-Liquid Equilibrium Calculations. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 145, páginas 193-215.

- TSONOPOULOS, C.; HEIDMAN, J. L., 1985, From Redlich-Kwong to the Present. *Fluid Phase Equilibria*. Holanda, volume 24, páginas 1-23.
- TSUJI, T.; TANAKA, S.; HIAKI, T.; SAITO, R., 2004, Measurement of Bubble Point Pressure for CO₂ + Decane and CO₂ + Lubricating Oil. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 219, páginas 87-92.
- TWU, C. H.; COON, J. E.; CUNNINGHAM, J. R., 1995a, A New Generalized Alpha Function for a Cubic Equation of State. Part I. Peng-Robinson Equation. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 105, páginas 49-59.
- TWU, C. H.; COON, J. E.; CUNNINGHAM, J. R., 1995b, A New Generalized Alpha Function for a Cubic Equation of State. Part 2. Redlich-Kwong Equation. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 105, páginas 61-69.
- VALDERRAMA, J. O., 2010, The Legacy of Johannes Diderik van der Waals, a Hundred Years after his Nobel Prize for Physics. *The Journal of Supercritical Fluids*. Volume 55, páginas 415-420.
- VICENTINI-MISSONI, M.; SENGERS, J. M. H. L.; GREEN, M. S., 1969, Scaling Analysis of Thermodynamics Properties in the Critical Region of Fluids. *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*. Volume 73A, páginas 563-583.
- VITU, S.; JAUBERT, J. N.; MUTELET, F., 2006, Extension of the PPR78 Model (Predictive 1978, Peng-Robinson EoS with Temperature Dependent k_{ij} Calculated Through a Group Contribution Method) to Systems Containing Naphtenic Compounds. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 243, páginas 9-28.
- VITU, S.; PRIVAT, R.; JAUBERT, J. N.; MUTELET, F., 2008, Predicting the Phase Equilibria of CO₂ + Hydrocarbon Systems with the PPR78 Model (PR EoS and k_{ij} Calculated Through a Group Contribution Method). *Journal of Supercritical Fluids*. Volume 45, páginas 1-26.
- VON SOLMS, N.; MICHELSEN, M. L.; KONTOGEORGIS, G. M., 2003, Computational and Physical Performance of a Modified PC-SAFT Equation of State for Highly Asymmetric and Associating Mixtures. *Industrial & Engineering Chemical Research*. Volume 42, páginas 1098-1115.

- VOUTSAS, E.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D., 2004, Universal Mixing Rule for Cubic Equation of State Applicable to Symmetric and Asymmetric Systems: Results with the Peng-Robinson Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Volume 43, páginas 6238-6246.
- VOUTSAS, E.; LOULI, V.; BOUKOUVALAS, C.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D., 2006, Thermodynamic Property Calculation with the Universal Mixing Rule for EoS/GE Models: Results with the Peng-Robinson EoS and a UNIFAC Model. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 241, páginas 216-228.
- WERTHEIM, M. S., 1984a, Fluids with Highly Directional Attractive Forces. I. Statistical Thermodynamics. *Journal of Statistical Physics*. Volume 35, páginas 19-34.
- WERTHEIM, M. S., 1984b, Fluids with Highly Directional Attractive Forces. II. Thermodynamic Perturbation Theory and Integral Equations. *Journal of Statistical Physics*. Volume 35, páginas 35-47.
- WERTHEIM, M. S., 1986a, Fluids with Highly Directional Attractive Forces. III. Multiple Attraction Sites. *Journal of Statistical Physics*. Volume 42, páginas 459-476.
- WERTHEIM, M. S., 1986b, Fluids with Highly Directional Attractive Forces. IV. Equilibrium Polymerization. *Journal of Statistical Physics*. Volume 42, páginas 477-492.
- WILSON, G. M., 1964a, Vapor-Liquid Equilibria. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *Journal of the American Chemical Society*. Volume 86, páginas 129-130.
- WILSON, G. M., 1964b, Vapor-Liquid Equilibria, Correlation by Means of a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Advances in Cryogenic Engineering*. Volume 9, páginas 168-176.
- WONG, D. S. H.; SANDLER, S. I., 1992, A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equation of State. *AIChE Journal*. Volume 38, páginas 1987-1904.

YU, J.; WANG, S.; TIAN, Y., 2006, Experimental Determination and Calculation of Thermodynamic Properties of CO₂ + Octane to High Temperatures and High Pressures. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 246, páginas 6-14.

ZHOU, J.; PATIL, P.; EJAZ, S.; ATILHAN, M.; HOLSTE, J. C.; HALL, K. R., 2006, (p, V_m, T) and Phase Equilibrium Measurements for a Natural Gas-Like Mixture Using an Automated Isochoric Apparatus. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. Volume 38, páginas 1489-1494.

Apêndice A

Cálculo de Propriedades Termodinâmicas com o Termo de Contribuição de Energia Livre de Quadrupolo

A.1 Determinação do Coeficiente de Fugacidade para Sistemas Multicomponentes com o Termo de Quadrupolo

Os coeficientes de fugacidade das espécies químicas presentes no sistema são indispensáveis para o cálculo de *flash* quando se descreve o sistema por equações de estado cúbicas. Admitindo-se que o logaritmo natural do coeficiente de fugacidade é propriedade parcial molar da energia livre de Gibbs residual, tem-se:

$$\ln(\hat{\phi}_i) = \left[\frac{\partial \left(n \frac{\bar{G}}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_{j \neq i}} \quad (\text{A.1})$$

Entretanto, BJØRNER e KONTOGEORGIS (2016) fornecem em seu trabalho a Equação 2.156, a qual define a energia livre de Helmholtz residual a partir de uma aproximação de Padé. Partindo-se das definições de energia livre de Gibbs e Helmholtz:

$$d\bar{G} = d\bar{H} - d(T\bar{S}) + \sum_{i=1}^{N_c} (\mu_i dx_i) \quad (\text{A.2})$$

$$d\bar{A} = d\bar{U} - d(T\bar{S}) + \sum_{i=1}^{N_c} (\mu_i dx_i) \quad (\text{A.3})$$

Cuja diferença é:

$$d\bar{G} - d\bar{A} = d\bar{H} - d\bar{U} \quad (\text{A.4})$$

Pela definição de entalpia:

$$d\bar{H} = d\bar{U} + d(p\bar{V}) \quad (\text{A.5})$$

Portanto:

$$d\bar{G} = d\bar{A} + d(p\bar{V}) \quad (\text{A.6})$$

Esta relação pode ser estendida para propriedades residuais, portanto:

$$d\bar{G}^r = d\bar{A}^r + d(p\bar{V}^r) \quad (\text{A.7})$$

BJØRNER e KONTOGEORGIS (2016) propõem que a energia livre de Helmholtz é uma soma de três parcelas: uma proveniente da equação de estado cúbica; uma proveniente do termo de associação (CPA); e uma proveniente da contribuição do momento de quadrupolo. Neste trabalho, a parcela proveniente do termo de associação não foi considerada, portanto:

$$d\bar{A}^r = d\bar{A}_{SRK}^r + d\bar{A}_{quadrupolo}^r \quad (\text{A.8})$$

Analogamente, para o volume residual e para a energia livre de Gibbs residual:

$$d\bar{V}^r = d\bar{V}_{SRK}^r + d\bar{V}_{quadrupolo}^r \quad (\text{A.9})$$

$$d\bar{G}^r = d\bar{G}_{SRK}^r + d\bar{G}_{quadrupolo}^r \quad (\text{A.10})$$

Tomando-se a derivada da Equação A.10 em relação ao número de mols de uma espécie i e considerando que as propriedades residuais são resultados de contribuições dos termos provenientes da equação de estado e do momento de quadrupolo, tem-se:

$$\left[\frac{\partial \left(n \frac{\bar{G}^r}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_{j \neq i}} = \left[\frac{\partial \left(n \frac{\bar{G}_{SRK}^r}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_{j \neq i}} + \left[\frac{\partial \left(n \frac{\bar{G}_{quadrupolo}^r}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_{j \neq i}} \quad (\text{A.11})$$

Portanto, pode-se dizer que o logaritmo natural coeficiente de fugacidade é resultado da contribuição dos logaritmos naturais do coeficiente de fugacidade da equação de estado cúbica e do momento de quadrupolo.

$$\ln(\hat{\phi}_i) = \ln(\hat{\phi}_i)|_{SRK} + \ln(\hat{\phi}_i)|_{quadrupolo} \quad (\text{A.12})$$

A expressão do coeficiente de fugacidade para a equação de estado SRK pode ser encontrada facilmente na literatura e não será deduzida aqui, apenas apresentada.

$$\begin{aligned} \ln(\hat{\phi}_i)|_{SRK} &= \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln \left(Z - \frac{pb}{RT} \right) + \\ &+ \frac{a}{bRT} \left[\frac{b_i}{b} - \frac{2}{a} \sum_{j=1}^{N_c} (z_i \sqrt{a_i a_j}) \right] \ln \left(\frac{\bar{V} + b}{\bar{V}} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Voltando à contribuição de quadrupolo:

$$\ln(\hat{\phi}_i)|_{quadrupolo} = \left[\frac{\partial \left(\frac{A_{quadrupolo}^r}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_{j \neq i}} + \left[\frac{\partial \left(\frac{pV_{quadrupolo}}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_{j \neq i}} \quad (\text{A.14})$$

Pela Equação 2.156, BJØRNER e KONTORGEOGIS (2016) expressão a energia livre de Helmholtz por uma aproximação de Padé, a partir de dois termos, \bar{A}_2^r e \bar{A}_3^r , sendo o segundo deles dado por outros dois termos, $\bar{A}_{3,2}^r$ e $\bar{A}_{3,3}^r$, os quais foram definidos pelas Equações 2.158 a 2.160.

Para facilitar o entendimento, as Equações 2.158 a 2.160 são reescritas:

$$\frac{\bar{A}_{2,quadrupolo}^r(T; V; \underline{x})}{RT} = \frac{K_2}{\bar{V}} \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{\bar{A}_{3,2,quadrupolo}^r(T; V; \underline{x})}{RT} = \frac{K_{3,2}}{\bar{V}} \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{\bar{A}_{3,3,quadrupolo}^r(T; V; \underline{x})}{RT} = \frac{K_{3,3}}{\bar{V}^2} \quad (\text{A.17})$$

Nas quais K_2 , $K_{3,2}$ e $K_{3,3}$ representam todas as constantes e termos dependentes apenas da composição e temperatura das Equações 2.158 a 2.160, conforme segue:

$$K_2 = -\frac{7}{10} \frac{N_A}{(k_b T)^2} \sum_{i=1}^{N_c} x_i \sum_{j=1}^{N_c} \left(x_j \frac{Q_{ij}^4}{\sigma_{ij}^7} I_{10}^{HS} \right) \quad (\text{A.18})$$

$$K_{3,2} = \frac{36}{245} \frac{N_A}{(k_b T)^3} \sum_{i=1}^{N_c} x_i \sum_{j=1}^{N_c} \left(x_j \frac{Q_{ij}^6}{\sigma_{ij}^{12}} I_{15}^{HS} \right) \quad (\text{A.19})$$

$$K_{3,3} = \frac{1}{6400} \frac{N_A^2}{(k_b T)^3} \sum_{i=1}^{N_c} x_i \sum_{j=1}^{N_c} x_j \sum_{k=1}^{N_c} \left(x_k \frac{Q_{ijk}^6}{\sigma_{ij}^3 \sigma_{ik}^3 \sigma_{jk}^3} I_{TQ}^{HS} \right) \quad (\text{A.20})$$

Para a Equação 2.157:

$$\frac{\bar{A}_{3,quadrupolo}^r(T; V; \underline{x})}{RT} = \frac{K_{3,2}}{\bar{V}} + \frac{K_{3,3}}{\bar{V}^2} \quad (\text{A.21})$$

Portanto, a Equação 2.156 pode ser escrita conforme segue:

$$\frac{\bar{A}_{quadrupolo}^r(T; V; \underline{x})}{RT} = \frac{\frac{K_2}{\bar{V}}}{1 - \left(\frac{\frac{K_{3,2}}{\bar{V}} + \frac{K_{3,3}}{\bar{V}^2}}{\frac{K_2}{\bar{V}}} \right)} \quad (\text{A.22})$$

A primeira parcela da soma na Equação A.14 pode ser finalmente calculada:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial \left(\frac{A_{quadrupolo}^r}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_{j \neq i}} &= \left(\frac{K'_{2x_i} \bar{V} - K_2 \bar{V}'_{x_i}}{\bar{V}^2} \right) \left[1 - \left(\frac{\frac{K_{3,2}}{\bar{V}} + \frac{K_{3,3}}{\bar{V}^2}}{\frac{K_2}{\bar{V}}} \right) \right] + \\ &+ \left(\frac{K'_{3,2x_i} \bar{V} - K_{3,2} \bar{V}'_{x_i}}{\bar{V}^2} + \frac{K'_{3,3x_i} \bar{V} - 2K_{3,3} \bar{V}'_{x_i}}{\bar{V}^3} \right) - \\ &- \frac{\left(\frac{K_{3,2}}{\bar{V}} + \frac{K_{3,3}}{\bar{V}^2} \right) \left(\frac{K'_{2x_i} \bar{V} - K_2 \bar{V}'_{x_i}}{\bar{V}^2} \right)}{\left(\frac{K_2}{\bar{V}} \right)} * \left\{ \left[1 - \left(\frac{\frac{K_{3,2}}{\bar{V}} + \frac{K_{3,3}}{\bar{V}^2}}{\frac{K_2}{\bar{V}}} \right) \right]^{-2} \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

Na qual K'_{2x_i} , $K'_{3,2x_i}$, $K'_{3,3x_i}$ e \bar{V}'_{x_i} indicam as derivadas parciais em relação à fração molar da espécie i , conforme segue:

$$K'_{2x_i} = \left(\frac{\partial K_2}{\partial x_i} \right)_{p,T,x_{j \neq i}} \quad (\text{A.24})$$

$$K'_{3,2x_i} = \left(\frac{\partial K_{3,2}}{\partial x_i} \right)_{p,T,x_{j \neq i}} \quad (\text{A.25})$$

$$K'_{3,3x_i} = \left(\frac{\partial K_{3,3}}{\partial x_i} \right)_{p,T,x_{j \neq i}} \quad (\text{A.26})$$

$$\bar{V}'_{x_i} = \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial x_i} \right)_{p,T,x_{j \neq i}} \quad (\text{A.27})$$

As três primeiras igualdades podem ser facilmente avaliadas a partir das Equações A.18 a A.20.

$$K'_{2x_i} = -\frac{7}{5} \frac{N_A}{(k_b T)^2} \sum_{j=1}^{N_c} \left(x_j \frac{Q_{ij}^4}{\sigma_{ij}^7} I_{10}^{HS} \right) \quad (\text{A.28})$$

$$K'_{3,2x_i} = \frac{72}{245} \frac{N_A}{(k_b T)^3} \sum_{j=1}^{N_c} \left(x_j \frac{Q_{ij}^6}{\sigma_{ij}^{12}} I_{15}^{HS} \right) \quad (\text{A.29})$$

$$K'_{3,3x_i} = \frac{3}{6400} \frac{N_A^2}{(k_b T)^3} \sum_{j=1}^{N_c} x_j \sum_{k=1}^{N_c} \left(x_k \frac{Q_{ijk}^6}{\sigma_{ij}^3 \sigma_{ik}^3 \sigma_{jk}^3} I_{15}^{HS} \right) \quad (\text{A.30})$$

Para avaliação da Equação A.27, precisa-se encontrar uma relação entre o número de mols e o volume, que envolva, no máximo, a pressão e a temperatura, pois estas são consideradas constantes para o cálculo.

Como mostrado na Equação 2.150, a pressão pode ser obtida pela derivação da energia de Helmholtz em relação ao volume, a temperatura e composição constantes. Portanto, derivando-se a partir da Equação A.22:

$$p_{quad} = - \left(\frac{\partial \bar{A}_{quad}}{\partial \bar{V}} \right)_{T,x_i} = RT \frac{K_2^2 (K_2 - K_{3,2})}{[(K_2 - K_{3,2})\bar{V} - K_{3,3}]^2} \quad (\text{A.31})$$

Derivando-se a Equação A.31 em relação ao número de mols da espécie i a pressão, temperatura e demais números de mols constantes, pode-se obter uma relação

para \bar{V}' , pois as demais variáveis desta equação serão consideradas constantes durante o cálculo. A expressão obtida é apresentada a seguir:

$$\bar{V}'_{x_i} = \left[\frac{K_{3,3}}{(K_2 - K_{3,2})} \right] - \left[\frac{(K'_{2x_i} - K'_{3,2x_i})}{(K_2 - K_{3,2})} \right] \bar{V} + \frac{[(K_2 - K_{3,2})\bar{V} - K_{3,3}] [2K'_{2x_i}(K_2 - K_{3,2}) + K_2(K'_{2x_i} - K'_{3,2x_i})]}{2K_2(K_2 - K_{3,2})^2} \quad (\text{A.32})$$

Desta forma, uma expressão pode ser obtida para a primeira parcela da soma na Equação A.14, bastando que se realizem as devidas substituições na Equação A.23, o que não será feito neste texto, por uma questão do tamanho da expressão final.

A segunda parcela da soma da Equação A.14 é mais facilmente obtida, só depende de \bar{V}' , que está representada na Equação A.32.

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{pV_{quadrupolo}}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_{j \neq i}} = \frac{p\bar{V}'_{x_i}}{RT} \quad (\text{A.33})$$

Finalmente, a contribuição do momento de quadrupolo para o logaritmo natural do coeficiente de fugacidade ficou completamente determinada e pôde ser implementada para fins de cálculo de *flash*.