



DESENVOLVIMENTO DE UM MODELO DE ASSOCIAÇÃO PARA CÁLCULO
DE EQUILÍBRIO DE FASES DE MISTURAS COMPLEXAS COM ÊNFASE EM
SISTEMAS DE INTERESSE NO PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL

Letícia Cotia dos Santos

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientador(es): Frederico Wanderley Tavares

Victor Rolando Ruiz Ahón

Georgios Kontogeorgis

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2015

DESENVOLVIMENTO DE UM MODELO DE ASSOCIAÇÃO PARA CÁLCULO
DE EQUILÍBRIO DE FASES DE MISTURAS COMPLEXAS COM ÊNFASE EM
SISTEMAS DE INTERESSE NO PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL

Letícia Cotia dos Santos

TESE 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 DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc .

Prof. Victor Rolando Ruiz Ahón , D.Sc.

Prof. Georgios M. Kontogeorgis, Ph.D.

Prof. Osvaldo Chiavone Filho, Ph.D.

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Dr. Flávio Barboza Campos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2015

Santos, Leticia Cotia dos

Desenvolvimento de um modelo de associação para cálculo de equilíbrio de fases de misturas complexas com ênfase em sistemas de interesse no processamento de gás natural/Leticia Cotia dos Santos. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XIV, 155 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares

Victor Rolando Ruiz Ahón

Georgios Kontogeorgis

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 59-65.

1. EdE CPA. 2. Estimação de Parâmetros. 3. Processamento de Gás Natural. I. Santos, Leticia Cotia dos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Esta tese é dedicada à minha primeira professora:
Minha mãe Anna Cotia, que em uma parte de nossas vidas,
entregou seu próprio lar em São Pedro da Aldeia
para que Eu tivesse um teto para estudar no Rio de Janeiro.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus por ter colocado em meu caminho a minha mãe Anna, os meus irmãos Guto e Junior e amigos tão fiéis. Sem eles esse trabalho não teria sido concluído. Esta tese não é resultado de um esforço individual, mas sim, a prova de que seres humanos unidos podem fazer a diferença. Todas essas linhas são nossas! São minhas e também de meus orientadores, os estimados professores: Frederico Tavares, Víctor Ahón e Georgios Kontogeorgios. Assinam alguns trechos outros professores que também me deram a mão nessa jornada, entre eles, os professores Argimiro Secchi e Evaristo Biscaia com os quais tivemos o prazer de publicar um artigo ao longo desses anos.

A quem mais agradecer por ter chegado ao fim de um trabalho construído a tantas mãos? Algumas mãos me acolheram em meu ambiente de trabalho, outras mãos me acolhiam ao chegar a casa. Alguns cérebros pensavam comigo e, dessa maneira, me ajudaram a chegar a diversos resultados e conclusões; outros cérebros tentavam fazer com que eu não pensasse por alguns instantes e, assim, me ajudavam a renovar o meu fôlego para mais um dia de jornada. Vinícius Menez, Renato Barbosa, Samir Abunahman, Alice Maria, João Paulo, Pablo Cotia e Mariana Manssur: O meu mais sincero agradecimento pelo carinho, ajuda e paciência de todos vocês.

Agradeço, por fim, à Petróleo Brasileiro S.A. pela liberação concedida, à equipe desenvolvedora do Simulador de Processos da Petrobras e em especial à minha chefe Joyce Aires que sempre luta para proporcionar aos seus empregados o direito a um aperfeiçoamento constante.

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

DESENVOLVIMENTO DE UM MODELO DE ASSOCIAÇÃO PARA CÁLCULO DE EQUILÍBRIO DE FASES DE MISTURAS COMPLEXAS COM ÊNFASE EM SISTEMAS DE INTERESSE NO PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL

Letícia Cotia dos Santos

Fevereiro/2015

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares

Victor Rolando Ruiz Ahón

Georgios Kontogeorgis

Programa: Engenharia Química

No processamento de gás natural, inibidores termodinâmicos de hidratos, tais como metanol, MEG, TEG são amplamente utilizados e absorção com alcanolaminas é o processo mais requerido. Na modelagem destes compostos, as equações de estado (EdE) cúbicas não fornecem previsões confiáveis devido aos efeitos da associação, especialmente em misturas com água. A EdE *Cubic Plus Association* (CPA) foi incluída em um simulador de processo proprietário (PETROX®) pela primeira vez na literatura. Neste trabalho, cálculos com inibidores de hidratos foram avaliados em comparação com os dados experimentais e com simuladores de processos comerciais. Os resultados validam o aspecto computacional, evidenciam a melhoria conseguida através da adição do efeito da associação no modelo SRK e mostram, através da análise de desempenho, que os tempos de simulação são comparáveis com os das EdE's cúbicas incentivando a utilização da CPA em aplicações de engenharia. Posteriormente, um amplo estudo foi realizado utilizando as EdE's: Peng-Robinson, Peng-Robinson modificada, Soave-Redlich-Kwong e CPA. CPA apresenta-se como a mais promissora para a previsão de pontos de orvalho de misturas contendo gás natural, água, CO₂ e H₂S, especialmente em altas pressões. Ao modelar alcanolaminas usando a CPA, duas novas metodologias foram propostas com sucesso e incluem a adição sistemática de informações de Equilíbrio líquido-líquido no procedimento de estimação de parâmetros.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

AN ASSOCIATION MODEL TO CALCULATE PHASE EQUILIBRIA OF
COMPLEX MIXTURES WITH FOCUS IN THE NATURAL GAS PROCESSING

Letícia Cotia dos Santos

February/2015

Advisors: Frederico Wanderley Tavares

Victor Rolando Ruiz Ahón

Georgios Kontogeorgis

Department: Chemical Engineering

In the natural gas processing, thermodynamic hydrate inhibitors such as methanol, MEG, TEG are widely used and absorption with aqueous alkanolamines is the most required process. On modeling these compounds, cubic equations of state (EoS) do not give reliable results due to association effects, especially in mixtures with water. Therefore, for the first time in the literature, the Cubic Plus Association (CPA) equation of state was included in an in-house process simulator (PETROX®). In this work, calculations with hydrates inhibitors were evaluated by comparing with experimental data. Comparisons carried out against commercial process simulators validated the computational aspect, showed the improvement achieved by the addition of the association effect in the SRK model and proved, by performance analysis, that the simulation time demand are comparable with standard EoS encouraging the use of the CPA in engineering applications. Then, a study in different conditions was conducted using several EoS such as Peng-Robinson, GERG-modified Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong, and CPA. Among the EoS evaluated, the CPA appears to be the most promising approach for predicting dew points for mixtures containing natural gas, water, CO₂ and H₂S, especially at high pressures. On modeling alkanolamines with CPA, two new different methodologies to add Liquid-Liquid Equilibria information systematically in the CPA parameter estimation procedure are proposed successfully.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Motivação	1
1.2	Objetivos	5
1.3	Organização do texto	6
2	Revisão Bibliográfica	8
2.1	Processamento de Gás Natural	8
2.1.1	Processos de Absorção	9
2.2	Modelos Termodinâmicos para Projeto e Análise de Processos	10
2.2.1	Modelos Clássicos	12
2.2.1.1	Equações de Estado Cúbicas	12
2.2.1.2	Modelos baseados em energia de Gibbs em excesso	14
2.2.1.3	Regras de mistura para Equações de Estado baseadas em energia de Gibbs em excesso.....	16
2.2.2	Teorias de Associação	18
2.2.2.1	<i>Statistical Associating fluid Theory (SAFT)</i>	20
2.2.2.1.1	Equação de Estado <i>Cubic Plus Association</i> (CPA): Por que estudá-la?	21
2.2.3	Aplicações da EdE CPA na indústria de óleo e gás	22
3	Metodologia	26
3.1	Equação de Estado <i>Cubic Plus Association</i> (CPA)	26
3.1.1	Regras de Mistura e Combinação	28
3.1.1.1	Termo Físico	28
3.1.1.2	Termo de Associação: misturas com associação cruzada	28
3.1.1.3	Termo de Associação: misturas com solvatação	29
3.1.2	Esquemas de Associação	30
3.2	Método do Enxame de Partículas (PSO)	31
3.3	Nelder e Mead (Método dos Poliedros Flexíveis).....	32
3.4	Estimação de Parâmetros	33
3.4.1	Métricas	34

3.4.2	ELV e ELL: Cálculos sequenciais (<i>Approach A</i>)	36
3.4.3	ELV e ELL: Cálculos simultâneos (<i>Approach B</i>)	38
4	Resultados e Discussão	40
4.1	Implementação da EdE CPA no simulador de processos PETROX®: comparação com dados experimentais e com simuladores comerciais	40
4.2	Cálculo de pontos de saturação em correntes de gás natural contendo água, CO ₂ e H ₂ S em ampla faixa de pressão	44
4.3	Aplicação da EdE CPA em compostos multifuncionais (Alcanoaminas)	47
4.3.1	Testes realizados com a mistura binária MEA – n-heptano	51
5	Conclusões	55
	Referências Bibliográficas	59
	Apêndice A	67
	Apêndice B	107
	Apêndice C	126

Nomenclatura

Abreviações

AAP% = desvio percentual absoluto médio, definido por:

$$AAP\% = (100/N_{exp}) \sum_{k=1}^{N_{exp}} |(P_k^{exp} - P_k^{calc})/P_k^{exp}|$$

AAρ% = desvio percentual absoluto médio, definido por:

$$AA\rho\% = (100/N_{exp}) \sum_{k=1}^{N_{exp}} |(\rho_k^{exp} - \rho_k^{calc})/\rho_k^{exp}|$$

Δy% = desvio relativo entre a composição calculada e experimental, definido por:

$$\Delta y\% = 100 (y_{H_2O}^{calc} - y_{H_2O}^{exp})/y_{H_2O}^{exp}$$

CERE = *Center for Energy Resources Engineering*

CPA = *Cubic Plus Association*

CR-1 = Regra de Combinação 1

DIPPR = *Design Institute for Physical Property*

DTU = Universidade Técnica da Dinamarca

ECR = Regra de combinação de Elliot

EdE = Equação de Estado

ELL = Equilíbrio líquido-líquido

ELV = Equilíbrio líquido-vapor

ESG = Equilíbrio sólido-gás

ESL = Equilíbrio sólido-líquido

Fobj_{ELL} = Função objetivo calculada com informações de ELL, definida por:

$$Fobj_{ELL} = \frac{1}{N_{exp}} \sum_{i=1}^{N_{exp}} \left[(x_{o,i}^{POLAR,calc} - x_{o,i}^{POLAR,exp})^2 + (x_{p,i}^{hc,calc} - x_{p,i}^{hc,exp})^2 \right]$$

$Fobj_{ELL2}$ = Função objetivo calculada com informações de ELL, definida por:

$$Fobj_{ELL2} = \frac{1}{N_{exp}} \sum_{i=1}^{N_{exp}} \left[\frac{(x_{o,i}^{POLAR,calc} - x_{o,i}^{POLAR,exp})^2}{(x_{o,i}^{POLAR,exp})^2} + \frac{(x_{p,i}^{hc,calc} - x_{p,i}^{hc,exp})^2}{(x_{p,i}^{hc,exp})^2} \right]$$

$Fobj_{ELV}$ = Função objetivo calculada com informações de ELV, definida por:

$$Fobj_{ELV} = \frac{1}{N_{exp}} \sum_{i=1}^{N_{exp}} \left[\frac{(P_i^{sat,calc} - P_i^{sat,exp})^2}{(P_i^{sat,exp})^2} + \frac{(\rho_i^{Liq,calc} - \rho_i^{Liq,exp})^2}{(\rho_i^{Liq,exp})^2} \right]$$

$Fobj_{MO}$ = Função objetivo calculada com informações de ELV e ELL, definida por:

$$Fobj_{MO} = \zeta_1 Fobj_{ELV} + \zeta_2 Fobj_{ELL}$$

GOR = Razão gás óleo

PR = Peng-Robinson

PSO = Enxame de Partículas

SAFT = *Statistical Associating Fluid Theory*

SRK = Soave-Redlich-Kwong

SIMPLEX = método dos políedros flexíveis

vdW = van der Waals

Lista de símbolos

A = energia de Helmholtz

a_0 = parâmetro de energia da EdE CPA – bar L²/mol²

a_{SAFT} = energia de Helmholtz total obtida pela teoria SAFT

a_{ideal} = energia de Helmholtz de gás ideal
 $a_{segmento}$ = energia de Helmholtz de forças de atração
 $a_{cadeias}$ = energia de Helmholtz de formação de cadeia
 $a_{associação}$ = energia de Helmholtz de associação
 b = parâmetro de co-volume – L/mol
 C = centróide do Simplex
 c_1 = parâmetro no termo de energia da EdE CPA
 \hat{f}_i^α = fugacidade do componente i na fase α
 g = função de distribuição radial
 g^E = energia de Gibbs de excesso
 k_{ij} = parâmetro de interação binária
 N = número de componentes
 N_{exp} = número de experimentos
 n = número de moles
 P = pressão
 R = constante universal dos gases
 R, R_c, R_e = reflexo, reflexo contraído e reflexo expandido
 r_1 e r_2 = números randômicos entre [0,1]
 T = temperatura
 V = volume
 V_m = volume molar
 X_{A_i} = fração de sítios A na molécula i não ligados
 X_1 = fração molar de monômeros
 x^{ind} = melhor posição encontrada por cada partícula
 x^{glo} = melhor posição encontrada por todo o enxame

x_i = fração molar do componente i

y_i = fração molar do componente i na fase vapor

W = pior solução do SIMPLEX

w = parâmetro de busca do PSO

Z = fator de compressibilidade

Z^{fis} = contribuição física para o cálculo do fator de compressibilidade

Z^{assoc} = contribuição associativa para o cálculo do fator de compressibilidade

Letras gregas

$\beta^{A_i B_j}$ = parâmetro de volume de associação entre o sítio A na molécula i e o sítio B na molécula j

γ_1, γ_2 = parâmetros de busca do PSO

γ = coeficiente de atividade

$\Delta^{A_i B_j}$ = intensidade de associação entre o sítio A na molécula i e o sítio B na molécula j
(L mol⁻¹)

$\varepsilon^{A_i B_j}$ = parâmetro de energia de associação entre o sítio A na molécula i e o sítio B na molécula j (bar L mol⁻¹)

ζ_1 e ζ_2 = pesos usados no cálculo da Fobj_{MO}

η = coeficiente de expansão

κ = coeficiente de contração

ρ_{Liq} = massa específica de líquido

v = pseudo – velocidade da partícula

φ_i = coeficiente de fugacidade do componente i puro

φ = coeficiente de fugacidade da mistura

$\hat{\varphi}_i$ = coeficiente de fugacidade do componente i na mistura

Sobrescritos / subscritos

calc = calculado

Exp = experimental

hc = hidrocarboneto

Liq = líquido

o = fase orgânica

p = fase polar

R = reduzido

sat = saturado

Capítulo 1 – Introdução

1.1 – Motivação

Os reservatórios do Pré-Sal, na bacia de Santos (Brasil), representam a descoberta de grandes quantidades de óleo leve (28 a 20 °API), com alto teor de gás. Esse campo constitui um cenário desafiador: águas ultra profundas (maiores que 2000 metros), reservatórios carbonáceos profundos (mais de 5000 metros), distribuídos em amplas áreas, alta razão gás óleo (GOR, no campo de Tupi maior que 200 m³/m³), altos teores de CO₂ (8 – 20% em Tupi), altas pressões e baixas temperaturas (BELTRÃO *et al.*, 2009). Portanto, é necessária a adaptação e o desenvolvimento de tecnologias específicas para atender essas condições.

Um grupo de compostos químicos amplamente utilizado na indústria de óleo e gás são os inibidores termodinâmicos de hidratos. Como último recurso estes, consideravelmente caros, são adicionados diretamente ao fluido de reservatório (LUNDSTRØM, 2005). O inibidor termodinâmico de hidratos mais utilizado mundialmente é o metanol. São efetivos como inibidores apenas na fase aquosa através da alteração do potencial químico das fases traduzindo-se no aumento da pressão ou na redução da temperatura de formação do hidrato. Alternativas para o metanol podem ser listadas: etanol, (mono) Etileno Glicol (MEG), ou Tri Etileno Glicol (TEG). MEG é preferível em aplicações onde são esperadas temperaturas em torno de -10°C por apresentar baixa viscosidade em baixas temperaturas, enquanto o TEG é preferível quando comparado ao Di Etileno Glicol (DEG) por apresentar menor volatilidade (LUNDSTRØM, 2005). Ambos inibidores podem ser recuperados, entretanto a regeneração do metanol/etanol não é um processo economicamente viável, visto que a perda para fase vapor é alta se comparados com os glicóis em decorrência da diferença de volatilidade existente entre estes compostos. O conhecimento preciso do equilíbrio de hidratos na presença de inibidores e do equilíbrio de fases dos últimos em misturas com água é, portanto, crucial para evitar problemas de formação de hidratos e projetar/otimizar meios de transporte, produção e processamento de gás natural (HAGHIGHI, 2009).

A importância de misturas contendo água é reconhecida mundialmente em diversas áreas de pesquisas (ver: KONTOGEORGIS e FOLAS, 2010; LI e FIROOZABADI, 2009; ZIRRAHI *et al.*, 2010). No processamento de gás natural, recebem destaque, especialmente, quando a etapa de transporte precisa ser realizada a altas pressões e baixas temperaturas. Entretanto, descrever misturas contendo água com precisão constitui-se, ainda nos dias atuais, um desafio em decorrência das não idealidades desses sistemas.

A remoção de dióxido de carbono (CO₂) é de extrema importância nas indústrias de refino de petróleo, no processamento de gás natural, mas também em indústrias petroquímicas. O processo industrial mais utilizado para tratamento/remoção de gases ácidos (H₂S e CO₂) é a absorção destes em soluções aquosas de alcanolaminas, tradicionalmente dietanolamina (DEA). Misturas de alcanolaminas primárias (monoetanolamina, MEA) ou secundárias (DEA) com alcanolaminas terciárias (ex: metildietanolamina, MDEA) tem sido usadas para aumentar a eficiência energética do processo (GUEVARA *et al.*, 1998). A seleção da melhor mistura (*blend*) a ser empregada baseia-se no mecanismo de reação das alcanolaminas com os gases ácidos. Alcanolaminas primárias e secundárias reagem rapidamente com o CO₂ formando o carbamato e, portanto, apresentam taxas elevadas de remoção. Em contrapartida, alcanolaminas terciárias submetem-se a uma lenta reação do tipo ácido-base. Dessa maneira, são capazes de remover todo o CO₂ presente, mas a taxas de reação muito baixas. Alcanolaminas estericamente impedidas, como 2-amino-2-metil-1- propanol (AMP, GUEVARA *et al.*, 1998), são caracterizadas pela presença de um grupo substituinte volumoso próximo ao átomo de nitrogênio. Com uma alcanolamina impedida, o carbamato pode se formar, mas é instável. A formação de carbamato instável provoca uma absorção estequiométrica ou *loading* de 0,5 mol de CO₂ por mol de alcanolamina, assim, quando se utiliza uma mistura aquosa de alcanolaminas o propósito é maximizar as qualidades desejáveis das alcanolaminas individuais, isto é: reter as altas taxas de absorção das alcanolaminas primárias ou secundárias, oferecer baixo custo de regeneração e reduzir as taxas de corrosão e de circulação (GUEVARA *et al.*, 1998).

O desenvolvimento de um modelo termodinâmico que descreva de forma adequada estas misturas é de fundamental importância, podendo contribuir para redução de custos na etapa de execução do projeto de novas unidades industriais. Modelos

termodinâmicos são ferramentas importantes na execução de projetos de processos químicos com a finalidade de atender especificações de produtos, garantir e otimizar a produção e o processamento. No cálculo de equipamentos como: coluna de destilação, vaso de flash, compressor, bomba, trocador de calor é importante determinar adequadamente as propriedades termodinâmicas dos fluidos e sólidos envolvidos. Dados experimentais estão, normalmente, disponíveis em condições limitadas. Neste contexto, um modelo matemático que permita a extrapolação ou a predição de dados em pressões e temperaturas diferentes daquelas em que os dados experimentais estão disponíveis é desejável. Em última análise, os modelos são úteis quando é necessário fazer previsões matemáticas de valores que não podem ser medidos ou quando essa medição é muito dispendiosa. Alguns dos modelos termodinâmicos mais utilizados são as equações de estado (EdE) cúbicas, por exemplo: Soave-Redlich-Kwong (SRK; SOAVE, 1972) e Peng-Robinson (PR; PENG e ROBINSON, 1976), ambas baseadas na EdE de van der Waals. Estas equações são especialmente utilizadas na indústria de petróleo, pois, além de serem simples quando comparadas a modelos mais recentes, ao longo dos anos foram determinados parâmetros para uma vasta quantidade de compostos e foram, também, desenvolvidos métodos de caracterização e determinação destes parâmetros para fluidos de petróleo. Entretanto, os compostos aqui mencionados (etanol, CO₂, H₂S, MEG, TEG, alcanolaminas e água) são compostos que apresentam associação química, portanto, capazes de formar ligações de hidrogênio ou associações cruzadas.

As ligações de hidrogênio exercem significativa influência no comportamento destes componentes onde estão presentes. Sem levar em conta a associação química, as EdE's cúbicas apresentam predições, em consequência, muito pobres para sistemas que apresentem os compostos citados. Diversas teorias vêm sendo desenvolvidas e apresentam um tratamento explícito para as ligações de hidrogênio. A maioria delas pode ser enquadrada em uma das três categorias: teoria química, teoria de gás reticulado e teoria de perturbação. Dentre estas, uma das mais importantes é a SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*) (AVLUND, 2011a). É uma teoria de perturbação que foi apresentada por WERTHEIM em quatro publicações entre 1984-1986 (WERTHEIM, 1984a-b; WERTHEIM, 1986a-b), entretanto a versão original da equação de estado baseada nesta teoria (EdE SAFT) só foi apresentada em 1988 (CHAPMAN *et al.*, 1988). Um grande número de variantes da equação original foi desenvolvido e os

modelos melhorados a partir da adição de contribuições polares, quadripolares e da extensão para eletrólitos. Além disso, técnicas de contribuição de grupos foram desenvolvidas para estimação de parâmetros de componentes puros quando os dados experimentais não estão disponíveis (AVLUND, 2011b). Mas, mesmo diante do grande esforço na melhora dos modelos baseados na SAFT, ainda existe um número de problemas não resolvidos e o esforço computacional para resolução destas equações é alto tornando um desafio a aplicação desta teoria em problemas de engenharia.

Uma das equações obtidas a partir de uma variante desta teoria é a equação de estado CPA (*Cubic Plus Association*). Foi proposta por KONTOGEORGIS *et al.* (1996) e, segundo os autores, foi desenvolvida para lidar com sistemas complexos de uma maneira matematicamente mais simples que outras equações originadas desta mesma teoria. Esta equação foi aplicada com sucesso (em boa concordância com dados experimentais) para alcoóis e água (KONTOGEORGIS *et al.*, 1996), em misturas binárias contendo álcool e hidrocarbonetos (VOUTSAS *et al.*, 1997; YAKOUMIS *et al.*, 1997), polímeros e solventes (KONTOGEORGIS *et al.*, 2000), aminas (KAARSHOLM *et al.*, 2005), sistemas multicomponentes contendo água/álcool/alcanos (KONTOGEORGIS *et al.*, 1999; VOUTSAS *et al.*, 1999) e em sistemas contendo água/glicol/álcool/alcanos (DERAWI *et al.*, 2003).

Pelo cenário descrito anteriormente, pode-se observar que a equação de estado CPA apresenta-se como uma boa alternativa para descrever o comportamento de misturas polares. Deste modo, o foco desta tese está no desenvolvimento e análise de desempenho da equação CPA em sistemas de interesse na indústria de processamento de gás natural. Além de propostas de novas metodologias de estimação de parâmetros de componentes puros, com ênfase em compostos multifuncionais, para desenvolvimento de um modelo matemático que leve em consideração os erros de medidas dos dados experimentais, objetiva-se tornar possível a aplicação do modelo desenvolvido em problemas de engenharia a partir da implementação desta equação num simulador de processos. A validação da implementação computacional será realizada com base em comparações com dados experimentais de equilíbrio de fases de misturas binárias, e a análise de desempenho será realizada através da comparação com equações de estado tradicionais e com ferramentas comerciais para diversas misturas multicomponentes. A seguir, destacam-se os principais objetivos desta tese.

1.2 – Objetivos

Diante do exposto, o objetivo geral desta tese é estender a equação de estado CPA (*Cubic Plus Association*) para misturas que contém uma variedade de sistemas de interesse para indústria de petróleo com foco no processamento de gás natural.

Como objetivos específicos, destacam-se:

- Estudar métodos de otimização e propor nova metodologia de estimação de parâmetros para análise de correlação paramétrica e uso dos erros de medidas dos dados experimentais de massa específica de líquido e pressão de vapor de componentes puros.
- Estudar regras de combinação dos parâmetros de associação e propor estratégias de cálculo desses parâmetros para posteriores previsões de equilíbrio líquido-vapor de misturas de água com CO₂ e em cálculos de equilíbrio líquido-líquido de misturas de alcanolaminas e hidrocarbonetos.
- Realizar a interligação da EdE CPA com um simulador de processos visando disponibilizar a equação para aplicação em problemas de engenharia e seu possível uso em novos projetos/avaliação de unidades industriais.
- Avaliar e propor modificações em algoritmos de cálculo de flashes para modelar satisfatoriamente misturas contendo compostos supercríticos, por exemplo: misturas de gás natural contendo metano, água e inibidores de hidratos em baixas e altas pressões.
- Avaliar o efeito das propriedades calculadas pela EdE CPA através de cálculos de balanço de energia. Para isso serão realizadas simulações de Unidades de Desidratação de gás natural com Glicóis e os resultados obtidos avaliados em comparação com cálculos realizados em simuladores comerciais.
- Realizar vasta comparação entre a EdE CPA (incluindo as modificações realizadas ao longo do desenvolvimento desta tese), SRK, PR e PR modificada pelo GERG (*Groupe Européen de Recherche Gazière*) e normatizada pela *International Organization for Standardization* em 2004, doravante, denominada PR-ISO-04. Para isso as quatro equações serão empregadas em cálculos de pontos de saturação em misturas de gás natural contendo água e gases ácidos a altas pressões.

1.3 – Organização do texto

A fim de alcançar os objetivos mencionados anteriormente, este texto é dividido em capítulos referentes a cada etapa relevante do desenvolvimento desta tese.

No Capítulo 2 são apresentados os processos de desidratação de gás natural utilizando glicóis e de absorção de gases ácidos utilizando soluções de alcanolaminas. Adicionalmente, o capítulo apresenta revisão bibliográfica referente aos modelos termodinâmicos normalmente empregados na indústria de óleo e gás. São contempladas as equações de estado cúbicas e, também, modelos baseados em energia de Gibbs de excesso. Posteriormente são apresentadas as teorias de associação e a EdE CPA abrangendo algumas aplicações e limitações.

O Capítulo 3 é dedicado ao modelo utilizado nesta tese, contendo as expressões matemáticas em detalhes. Contempla a descrição da equação CPA, regras de mistura e de combinação utilizadas em aplicações desta equação em misturas complexas como as existentes nos processos mencionados. Será apresentada, também, a terminologia utilizada para os esquemas de associação. Neste capítulo é também formulado o problema de estimação de parâmetros. São descritos os algoritmos de otimização utilizados e as metodologias de estimação de parâmetros propostas incluindo uma nova métrica de medição e metodologia de avaliação dos parâmetros obtidos.

Os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento desta tese são apresentados no Capítulo 4. A primeira parte do capítulo é dedicada aos resultados de validação da implementação computacional da EdE CPA no simulador PETROX® através de comparações com dados experimentais e com resultados de ferramentais comerciais em simulações de unidades de desidratação de gás natural com glicóis. Para isso foram utilizados dados experimentais de misturas binárias de hidrocarbonetos presentes em correntes de gás natural com inibidores de hidratos e de misturas binárias de inibidores de hidratos com água. Os detalhes são apresentados no Apêndice A. Posteriormente a EdE CPA foi aplicada no estudo de misturas multicomponentes de gás natural contendo H₂S e CO₂ em uma ampla faixa de pressão. Dessa maneira a capacidade preditiva de equação é avaliada em comparação com dados experimentais e com resultados de equações de estado cúbicas tradicionais. Este item de resultados apresenta um breve resumo deste estudo e a avaliação completa é apresentada no Apêndice B. Em seguida é

apresentada a aplicação das metodologias de estimação de parâmetros propostas nesta tese em cálculos de equilíbrio líquido-vapor de alcanolaminas e cálculos de equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo alcanolaminas e hidrocarbonetos. É feita uma discussão geral sobre os resultados da aplicação das metodologias propostas em misturas de MEA com benzeno e os cálculos são mostrados em detalhe no Apêndice C. A última parte deste item é dedicada aos cálculos realizados na tentativa de modelar o equilíbrio líquido-líquido da mistura MEA com n-heptano.

Finalmente, no Capítulo 5, são apresentadas as conclusões da tese e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1 – Processamento de Gás Natural

O processamento de gás natural consiste basicamente na remoção de alguns componentes (água, gases ácidos e hidrocarbonetos pesados – frações líquidas usualmente a partir de C_6) a fim de ajustá-lo para transporte e distribuição atendendo especificações comerciais. A distribuição dos processos utilizados entre a produção e venda é definida por razões econômicas. A primeira etapa consiste na remoção das frações líquidas de hidrocarbonetos e água livre. As próximas etapas dependerão da maneira que o transporte do gás natural será feito (LUNDSTRØM, 2005).

Alguns compostos precisam ser removidos (total ou parcialmente) por razões impostas pelas próximas etapas de produção e outros componentes precisam ser removidos para cumprimento da legislação vigente. Entre eles destacam-se:

- Sulfato de hidrogênio (tóxico e corrosivo)
- Dióxido de carbono (corrosivo e pode cristalizar em processos criogênicos)
- Água (facilita a formação de hidratos e corrosão)
- Hidrocarbonetos pesados (podem condensar ou formar sólidos nos sistemas de transporte)

O controle do teor de água, gases ácidos e hidrocarbonetos pesados é efetuado através de unidades operacionais que realizam a purificação do gás natural com base na separação destes componentes do gás processado. Para isso são utilizados processos como, por exemplo: absorção, adsorção, fracionamento e permeação de gás (SOLBRAA, 2002).

Com exceção dos processos com membrana, todos os citados anteriormente são baseados no princípio de transferências de massa entre fases distintas: o componente a ser separado é, seletivamente, transferido da fase gasosa para uma fase líquida ou sólida.

2.1.1 – Processos de absorção

Absorção com solventes é a técnica mais empregada no processamento de gás natural. O princípio básico de um processo de absorção é apresentado na Figura 2.1.

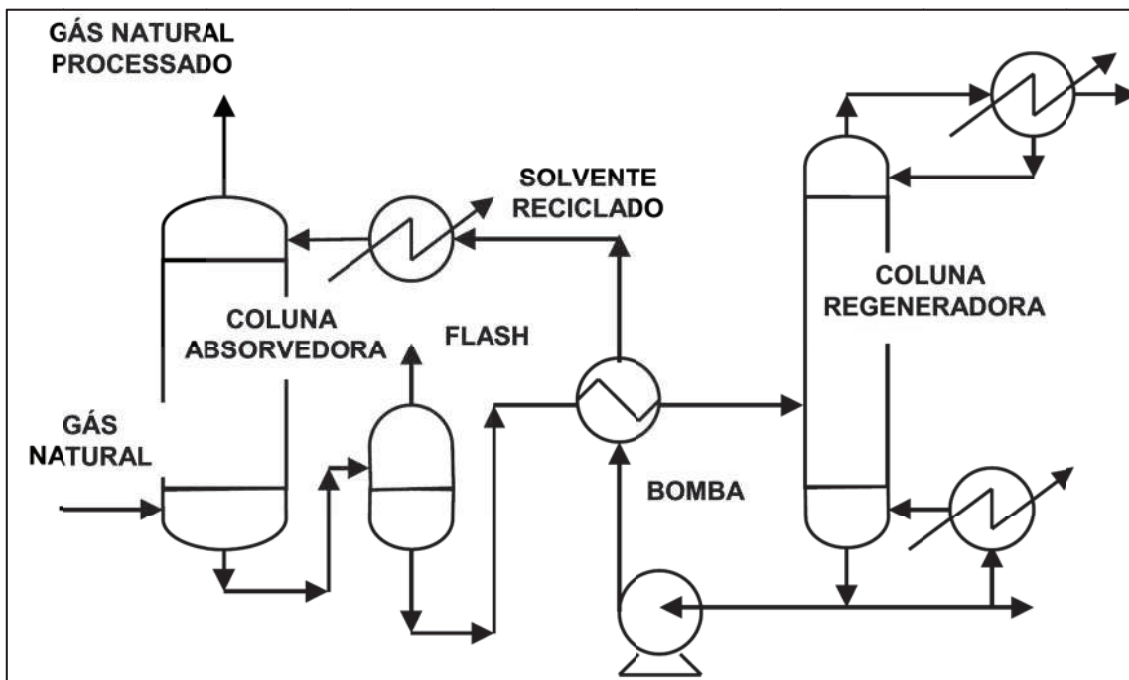


Figura 2.1. Fluxograma esquemático de um processo de absorção (adaptado de ØI E SELSTØ, 2002).

O gás a ser processado entra em contato com um solvente seletivo através de um fluxo contracorrente em uma coluna absorvedora. A recirculação do solvente e o número de estágios de separação são obtidos com base na pureza pretendida a fim de atender a especificação desejada. O solvente que sai da coluna de absorção é enviado a uma coluna de regeneração, geralmente operando a baixas pressões. Após regeneração o solvente é reciclado. São utilizados ainda, bombas e trocadores de calor para atingir os níveis de pressão e temperatura necessários às outras operações.

O solvente seletivo empregado para controle do teor de água é o TEG. Usualmente TEG é utilizado como absorvente em unidades de desidratação de gás natural. Essas unidades são empregadas antes da etapa de transporte deste gás.

Monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), diglicolamina (DGA), diisopropanolamina (DIPA) e metildietanolamina (MDEA) são algumas das

alcanolaminas usadas para remoção, por processo de absorção, de gases ácidos do gás natural pelo caráter básico do grupamento amino. Os prefixos “mono”, “di” ou “tri” indicam o grau de substituição em relação ao átomo de nitrogênio. R denota o grupo funcional HOCH₂CH₂- . Assim sendo, monoetanolamina têm a notação química RNH₂, dietanolamina R₂NH e trietanolamina R₃N. As reações entre H₂S e alcanolaminas são descritas em detalhes em diversas publicações, por exemplo: GUEVARA *et al.* (1998). Essas reações são rápidas e ocorrem com aminas primárias, secundárias e terciárias. Quando comparadas com as reações que ocorrem com o H₂S, as reações entre alcanolaminas e CO₂ são bem mais complexas e podem ocorrer de duas maneiras: formação de carbonato com posterior formação de bicarbonato ou pela formação de carbamato (SOLBRAA, 2002).

2.2 - Modelos Termodinâmicos para Projeto e Análise de Processos

Para projeto e análise de processos de separação, propriedades termodinâmicas são necessárias com frequência, especialmente dados de equilíbrio de fases. A importância de cálculos termodinâmicos pode ser evidenciada no fato de que, frequentemente, mais de 40% do custo em muitos processos é relacionado às unidades de separação (PRAUSNITZ *et al.*, 1999). Por essa razão, muitos simuladores comerciais possuem uma gama de modelos termodinâmicos a serem selecionados para uso.

Frequentemente nos questionamos se existem dados suficientes ou modelos adequados para uma aplicação específica. As necessidades, ainda que no mesmo setor industrial, não são sempre as mesmas. Dados experimentais para misturas multicomponentes são, muitas vezes, escassos ou apresentam medição dispendiosa, mesmo para misturas muito conhecidas e com grande importância industrial como, por exemplo: água, hidrocarbonetos e álcoois. Diferentes tipos de cálculos são necessários dependendo do tipo de processo de separação envolvido (equilíbrio sólido-líquido (ESL), líquido-líquido (ELL), sólido-gás (ESG), líquido-vapor (ELV) e etc.) (KONTOGEORGIS e FOLAS, 2010).

A condição básica para solução dos problemas de equilíbrio de fases é a igualdade de potencial químico de cada componente (PRAUSNITZ *et al.*, 1999). Como consequência, dadas às condições utilizadas nesta tese (mesmo estado de referência),

tem-se a igualdade da fugacidade de todos os componentes (i) em todas as fases ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$) (Equação 2.1).

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \hat{f}_i^\gamma = \dots \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, N \quad (2.1)$$

Onde N é o número de componentes.

Coefficientes de fugacidade (φ_i) podem ser calculados a partir de dados volumétricos ou alternativamente por uma equação de estado – relação de pressão (P), volume (V) e temperatura (T). As equações de estado compreendem os modelos termodinâmicos mais importantes e podem ser expressas como $P(V, T)$ ou $V(P, T)$. O coeficiente de fugacidade de um componente i numa mistura pode ser calculado pelas Equações 2.2 ou 2.3.

$$RT \ln \hat{\varphi}_i = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln \left(\frac{PV}{RT} \right) \quad (2.2)$$

$$RT \ln \hat{\varphi}_i = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (2.3)$$

Sendo R é a constante universal dos gases e y_i a fração molar do componente i .

Em princípio, as equações de estado são adequadas para descrever qualquer condição de equilíbrio. Entretanto, isso não é observado na prática principalmente no: equilíbrio sólido-líquido (ESL), líquido-líquido (ELL) e equilíbrio líquido-vapor (ELV) de misturas complexas. Em alguns casos pode ser conveniente o uso de modelos de coeficiente de atividade, desenvolvidos especialmente para fases condensadas (KONTOGEOGIS e FOLAS, 2010).

2.2.1 – Modelos Clássicos

2.2.1.1 – Equações de Estado Cúbicas

Equações de estado são os modelos termodinâmicos mais comumente utilizados e aplicados em engenharia química, especialmente as equações do tipo cúbicas. Entre outras características, isso se deve ao fato de que estas equações são adequadas para uso em uma grande faixa de pressão (WALAS, 1985). Em muitos casos onde é necessário o cálculo de equilíbrio de fases na indústria química, estão presentes ao menos um componente em condições subcríticas e um componente supercrítico. Na maioria dos sistemas da indústria de óleo e gás, hidrocarbonetos estão presentes em misturas com gases como: metano, CO₂, N₂ e etc. Além disso, com frequência, água está presente nesses sistemas.

As equações de estado cúbicas mais conhecidas são: equação de van der Waals (vdW, VAN DER WAALS, 1873), Redlich-Kwong (RK, REDLICH e KWONG, 1949), Soave-Redlich-Kwong (SRK, SOAVE, 1972) e Peng-Robinson (PR, PENG e ROBINSON, 1976). As duas últimas são tipicamente utilizadas na indústria química e de petróleo. De acordo com CHEN e MATHIAS (2002) e de HEMPTINNE e BÉHAR (2006), são também as primeiras escolhas no ramo petroquímico, processamento de gás e processos de separação em presença de ar.

A fim de estender estas equações para misturas, regras de misturas são necessárias para os parâmetros de energia e covolume. Uma maneira de fazer isso é utilizando as regras de mistura clássicas de van der Waals. É preciso ainda lançar mão de regras de combinação. As regras de combinação clássicas utilizam a forma geométrica para o parâmetro de energia e a forma aritmética para o covolume (KONTOGEORGIS E FOLAS, 2010). Cabe ressaltar que as regras de combinação não são dependentes de composição. Entre os parâmetros de interação binária, k_{ij} é o mais importante e usualmente calculado com base em dados de equilíbrio de fases de misturas. A seguir, destacam-se algumas vantagens do uso das Ede's cúbicas (KONTOGEORGIS e FOLAS, 2010):

- Modelos simples, cálculos rápidos;
- São aplicáveis em amplas faixas de pressão e temperatura;

- São capazes de descrever propriedades de compostos em fase líquida e vapor podendo ser utilizados para cálculos de predição de equilíbrio de fases;
- Na maioria dos casos não há necessidade do uso de dois parâmetros de interação; para gases e hidrocarbonetos bons resultados são obtidos inclusive para misturas;
- Resultados satisfatórios para altas e baixas pressões (ELV);
- Bons resultados na predição de ELV para misturas multicomponentes contendo hidrocarbonetos e compostos não-polares (usando parâmetros de interação obtidos a partir de dados de misturas binárias);
- Muitos bancos de dados e correlações disponíveis para k_{ij} ;

Entretanto, algumas limitações também podem ser citadas:

- k_{ij} precisa ser estimado mesmo para misturas de gases com hidrocarbonetos. Em alguns casos é necessário incluir, também, dependência com temperatura no parâmetro de interação $k_{ij} = f(T)$;
- Pobre descrição do comportamento de misturas que apresentam associação química e de misturas de compostos polares com compostos não polares (ORBEY e SANDLER, 1998; ELLIOT *et al.*, 2007);
- Quando os dois parâmetros de interação são utilizados, os modelos ganham flexibilidade, entretanto na maioria dos casos, não podem ser generalizados como função de algumas características dos componentes envolvidos (KONTOGEOORGIS e FOLAS, 2010);
- Equilíbrio líquido-líquido (ELL) e sistemas que apresentam imiscibilidade (como a mistura de água, glicol e metano) não são correlacionados satisfatoriamente. Na maioria dos casos, um único parâmetro de interação não é capaz de representar a solubilidade de ambas as fases. Exemplos de misturas de metanol com alcanos são apresentados por GUPTA e OLSON, (2003);
- Resultados de ELV e ELL para misturas complexas multicomponentes são insatisfatórios, especialmente em presença de compostos auto-associativos e água (detalhes em LUNDSTRØM, 2005).

2.2.1.2 – Modelos baseados em energia de Gibbs em excesso

Em decorrência das limitações descritas no item anterior (2.2.1.1), as EdE's cúbicas são utilizadas com sucesso em misturas que contém componentes apolares ou levemente polares como misturas de hidrocarbonetos e componentes gasosos. Essas limitações levaram, ao longo dos anos, ao uso de métodos de cálculos chamados “gamma-fi ($\gamma - \phi$)”. Neste tipo de abordagem, a fase vapor é descrita via EdE e a fase líquida é descrita por modelos de coeficiente de atividade (γ), calculados a partir de energia de Gibbs de excesso (g^E). São modelos que descrevem a não idealidade em fase líquida e estão divididos basicamente em duas categorias: os modelos do tipo “random-mixing” como, por exemplo, Margules, soluções regulares e van Laar; e os modelos que levam em conta o efeito de concentrações locais como, por exemplo, Wilson, NRTL e UNIQUAC.

Os modelos do tipo “random-mixing” foram muito utilizados até 1965, mas foram aos poucos substituídos pelos modelos de composição local a partir do desenvolvimento desta teoria nos anos 60 (WILSON, 1964), embora ainda existam algumas aplicações práticas dadas às razões a seguir (KONTOGEOGRIS e FOLAS, 2010):

- São modelos simples (Margules, van Laar) e capazes de correlacionar em muitos casos sistemas complexos (polares) (ELV);
- Parâmetros para muitos sistemas estão disponíveis na base de dados do DECHEMA;
- São úteis para estimativas em pacotes computacionais;
- Os parâmetros podem ser estimados facilmente com base em poucos dados experimentais.

Entretanto, em decorrência das forças intermoleculares, misturas de moléculas nunca são inteiramente randômicas. Neste contexto, contabilizar essa não aleatoriedade permite a construção de modelos que gerem melhores descrições de equilíbrio de fases. Desde a criação do conceito de composição local com a equação de Wilson (WILSON,

1964), pôde ser ampliada a faixa de aplicação dos modelos existentes. São diversos os modelos baseados nesse conceito (Figura 2.2).

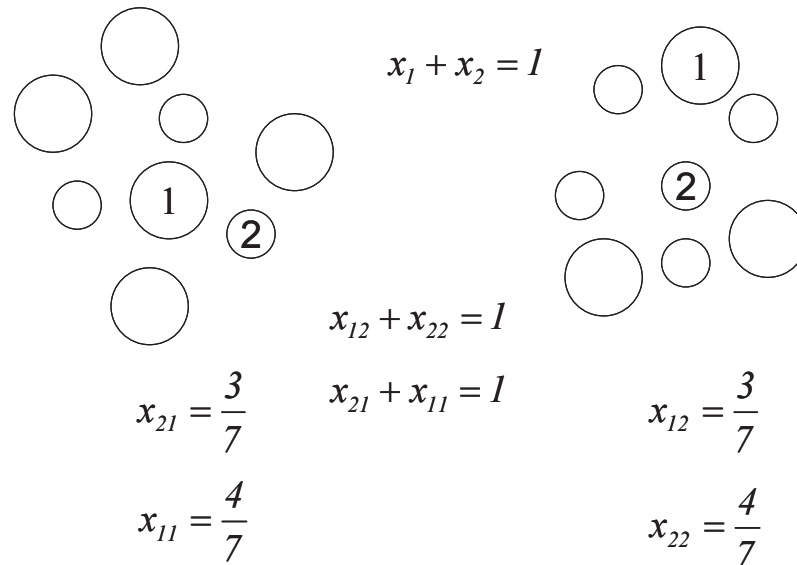


Figura 2.2. Conceito de composição local, onde x_{ij} indica a fração molar do componente i em torno de uma molécula central j . (adaptado de KONTOGEOGRIS e FOLAS, 2010).

Em escala suficientemente pequena e próxima à molécula central, a mistura de moléculas não é aleatória e as composições locais são diferentes das concentrações médias globais. Por contabilizar as não aleatoriedades locais, é esperado que estes modelos representem, de forma mais realística, o comportamento de misturas complexas. Obviamente, para isso, é preciso conhecer a distribuição das frações molares locais, que são calculadas usando o fator de Boltzmann, e diferentes funções são utilizadas nos diversos modelos baseados neste conceito. Em muitos casos dois parâmetros por mistura binária são suficientes para descrever adequadamente o ELV. Os parâmetros de interação binária podem exibir dependência com a temperatura. Os modelos de composição local mais conhecidos e utilizados são: Wilson (WILSON, 1964), NRTL (RENON e PRAUSNITZ, 1968) e UNIQUAC (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975). Parâmetros para todos os modelos citados estão disponíveis em várias coleções, especialmente, no DECHEMA (GMEHLING *et al.*, 1991-2014).

No entanto, todos os modelos de g^E apresentam algumas deficiências. São comuns a todos os modelos a forte correlação estatística entre os parâmetros. Outras são mais específicas, relacionadas a problemas teóricos (por exemplo: NRTL não têm um termo entrópico) ou relacionadas a aplicações práticas (no caso de álcoois, por exemplo, é comum o uso de valores diferentes do mesmo parâmetro nos termos residual e combinatorial do modelo UNIQUAC (KONTOGEOGIS e FOLAS, 2010)). Apesar destas limitações, são boas ferramentas para cálculos de equilíbrio líquido-vapor em baixas pressões e cálculos de equilíbrio líquido-líquido usando apenas parâmetros estimados a partir de misturas binárias. Além disso, para dois desses modelos (Wilson e UNIQUAC) foram desenvolvidos métodos de contribuição de grupos (ASOG e UNIFAC) muito úteis para cálculos preliminares na ausência de dados experimentais.

2.2.1.3 – Regras de mistura para Equações de Estado baseadas em energia de Gibbs em excesso

Nos dois itens anteriores (2.2.1.1 e 2.2.1.2) foram apresentadas as equações de estado cúbicas e os modelos de coeficiente de atividade. Ambos tem suas aplicações bem como limitações. Vantagens podem ser obtidas combinando os dois métodos de cálculo com a finalidade de obter um modelo adequado para cálculos de equilíbrio (ao menos ELV) de misturas polares e não polares em baixas e altas pressões. A combinação destes dois modelos gera modelos chamados de $EdE/G^{excesso}$. São, basicamente, regras de mistura usadas tipicamente para o cálculo do parâmetro de energia das equações de estado. Essas regras permitem a incorporação de uma expressão para energia de Gibbs de excesso na EdE , permitindo sua aplicação em cálculos de propriedades termodinâmicas de compostos polares e a altas pressões. A maioria destes modelos é gerada a partir da igualdade da energia de Gibbs de excesso de uma equação de estado com a forma explícita de um modelo de coeficiente de atividade a uma pressão de referência P (Equação 2.4). De forma similar, podem também ser obtidos modelos via $EdE/A^{excesso}$.

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_P^{EdE} = \left(\frac{g^E}{RT}\right)_P^{modelo,*} \quad (2.4)$$

Pressões de referências convenientes podem ser, por exemplo, pressão infinita (Huron-Vidal (HURON e VIDAL, 1979), Wong-Sandler (WONG e SANDLER, 1992)) ou vácuo (MHV2 (DAHL e MICHELSEN, 1990), PSRK (HOLDERBAUM e GMEHLING, 1991)). O superíndice * na Equação 2.4 se refere ao modelo de coeficiente de atividade, por exemplo, NRTL. O lado direito da Equação 2.4 é obtido a partir de uma forma explícita do modelo de coeficiente de atividade, e o lado esquerdo da Equação 2.4 é obtido a partir da termodinâmica clássica (Equações 2.5 e 2.6).

$$\frac{g^E}{RT} = \ln \varphi - \sum_i x_i \ln \varphi_i = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (2.5)$$

$$RT \ln \gamma_i = \ln \frac{\hat{\varphi}_i}{\varphi_i} = \left(\frac{\partial n g^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.6)$$

Onde φ_i e φ são os coeficientes de fugacidade do componente i puro e da mistura, respectivamente. Sua derivação a partir da EdE depende da regra de mistura. $\hat{\varphi}_i$ é o coeficiente de fugacidade do componente i na mistura. A Equação 2.5, com algumas considerações, permite a obtenção do parâmetro de energia de mistura. Resulta, então, uma regra de mistura para equação de estado que inclui um modelo de coeficiente de atividade.

Apesar da ampliação da faixa de aplicabilidade da equação de estado ao ser combinada com modelos de coeficiente de atividade ainda existem algumas limitações listadas a seguir:

- Indisponibilidade de alguns parâmetros de interação do modelo UNIFAC especialmente para sistemas que contém gases (compostos leves);
- Existem inconsistências termodinâmicas com a imposição de igualdade de energia livre de dois modelos de gênese diferentes. Esses efeitos ficam mais evidentes para sistemas contendo moléculas assimétricas em tamanho, como por exemplo, na aplicação da regra MHV1 em conjunto com o modelo

UNIQUAC/UNIFAC resultando em modelos que contém dois termos combinatoriais (KONTOGEOGRIS e FOLAS, 2010);

- O modelo de composição local continua sendo uma limitação da equação de estado final; Compostos auto-associativos, compostos que formam sólidos, sistemas que apresentam ELL e equilíbrio multifásico e multicomponente continuam com dificuldades de serem representados adequadamente, uma vez que não são bem representados em baixas pressões pelos modelos de coeficiente de atividade.

2.2.2 – Teorias de Associação

O foco desta tese é a modelagem de compostos de interesse no processamento de gás natural utilizando equações de estado. É utilizada na indústria uma série de compostos químicos no processamento de gás natural e em vários estágios de produção e processamento de petróleo. Glicóis, metanol e etanol são utilizados para evitar a formação de hidratos em processos de produção *off-shore*. Alcanolaminas são utilizadas para remoção de gases como CO₂ e H₂S de correntes de gás natural e em processos auxiliares aos processos de tratamento de destilados médios. Esses compostos, mencionados como exemplos, são chamados de compostos auto-associativos, capazes de formar ligações de hidrogênio. Essas ligações exercem influência significativa no comportamento termodinâmico de misturas contendo esses compostos. As equações de estado cúbicas não apresentam um termo que contabilize de forma explícita a associação química e, portanto, apresentam pobre desempenho quando utilizadas para modelar sistemas complexos (AVLUND, 2011a).

Ao longo dos últimos anos, uma variedade de modelos termodinâmicos capazes de contabilizar de forma explícita os efeitos das ligações de hidrogênio em solução foram propostos. Esses modelos são chamados de “modelos de associação”. São modelos adequados para descrever equilíbrio de fases de misturas contendo compostos polares ou componentes que apresentem forte associação química, como por exemplo: água, álcoois, aminas, fenóis ou quaisquer outros capazes de formar ligações de hidrogênio. A formação de ligações de hidrogênio entre moléculas do mesmo tipo, é conhecida como auto-associação (exemplo: água pura), enquanto a formação de

ligações de hidrogênio entre moléculas distintas é chamada de associação cruzada (exemplo: água com etanol). As teorias de associação são divididas, basicamente, em três grandes famílias: 1) teorias químicas, 2) teorias de rede (quase-químicas) e 3) teorias de perturbação. Quando essas teorias são expressas na forma de um modelo termodinâmico, como uma equação de estado, duas contribuições estão presentes com frequência: um termo físico, que leva em conta os desvios da idealidade gerados pelas forças físicas; e um termo de associação, que considera as ligações de hidrogênio ou outras interações quase-químicas. Em geral, nas teorias química e de rede, as duas contribuições não são inteiramente separáveis (Santos, 2010), entretanto, na teoria de perturbação, os termos são explícitos e aditivos. O fator de compressibilidade (Z), da EdE é normalmente expresso de acordo com a Equação 2.7.

$$Z = Z^{fis} + Z^{assoc} \quad (2.7)$$

Sendo *fis* e *assoc*, respectivamente, a contribuição física e de associação para o fator de compressibilidade. A aproximação matemática utilizada para descrever as ligações de hidrogênio é diferente nas três teorias de associação:

- A teoria química é baseada na formação de novas espécies e a extensão da associação é determinada pelo número de oligômeros formados, como função de densidade, temperatura e composição.
- A teoria de rede (também chamada de teoria quase-química) contabiliza o número de ligações formadas entre os segmentos de diferentes moléculas que ocupam sítios adjacentes na rede. A extensão da associação é, então, determinada pelo número de ligações.
- Nas teorias de perturbação, a contribuição para a energia livre total devido às ligações de hidrogênio é calculada a partir da mecânica estatística e o parâmetro importante para contabilizar essas ligações, neste caso, é o número de sítios ligados por molécula.

Essas teorias são discutidas extensivamente na literatura. Detalhes sobre os modelos de associação podem ser encontrados, por exemplo, em duas publicações

apresentadas por ECONOMOU e DONOHUE (1991, 1996). Cabe ressaltar, porém, que uma importante conclusão apresentada de forma independente em publicações distintas (ECONOMOU e DONOHUE, 1991; HENDRIKS *et al.*, 1997; MICHELSEN e HENDRIKS, 2001), é o fato de que existem similaridades nas expressões matemáticas para a contribuição das ligações de hidrogênio. A seguir, uma teoria de perturbação é discutida com mais detalhes.

2.2.2.1 – *Statistical Associating Fluid Theory (SAFT)*

Em quatro publicações (WERTHEIM, 1984a-b; WERTHEIM, 1986a-b), WERTHEIM apresentou uma teoria de perturbação baseada em termodinâmica estatística que contabilizava, de forma explícita, as ligações de hidrogênio. CHAPMAN, JACKSON, RADOSZ e GUBBINS, em 1988 a 1990, apresentaram a teoria em forma de equação de estado, *Statistical Associating Fluid Theory (SAFT)*, considerando os efeitos como aditivos em termos de energia livre (CHAPMAN *et al.*, 1989; CHAPMAN *et al.*, 1990). Ainda em 1990, HUANG e RADOSZ publicaram uma nova versão da equação SAFT e apresentaram também, parâmetros para diversos compostos. Esta equação é referenciada por muitos autores como: SAFT original. A principal diferença entre as versões apresentadas por HUANG e RADOSZ e por CHAPMAN e colaboradores está no termo de dispersão. HUANG e RADOSZ utilizam o termo de dispersão proposto por CHEN e KREGLEWSKI (1977) enquanto CHAPMAN *et al.* usam a expressão apresentada por COTTERMAN *et al.* (1986). Ao longo dos anos, várias versões da SAFT vêm sendo apresentadas, com destaque para a PC-SAFT (GROSS e SADOWSKI, 2001).

Os modelos baseados nesta teoria de perturbação são, tipicamente, escritos como uma soma de contribuições de energias de Helmholtz (A) (Equação 2.8).

$$a_{SAFT} = \frac{A}{RT} = a_{ideal} + a_{segmento} + a_{cadeias} + a_{associação} \quad (2.8)$$

Sendo a energia livre total obtida a partir das energias livres de gás ideal (a_{ideal}), forças de atração ($a_{segmento}$), de formação de cadeias ($a_{cadeias}$) e de associação ($a_{associação}$). A Figura 2.3 mostra uma construção típica da molécula descrita pela teoria SAFT.

As grandes diferenças entre as diversas versões das equações originadas da SAFT estão na escolha do estado de referência, na função de distribuição radial e no termo de dispersão utilizado. As contribuições de formação de cadeia e de associação utilizadas são todas similares às da EdE SAFT original (AVLUND, 2011b).

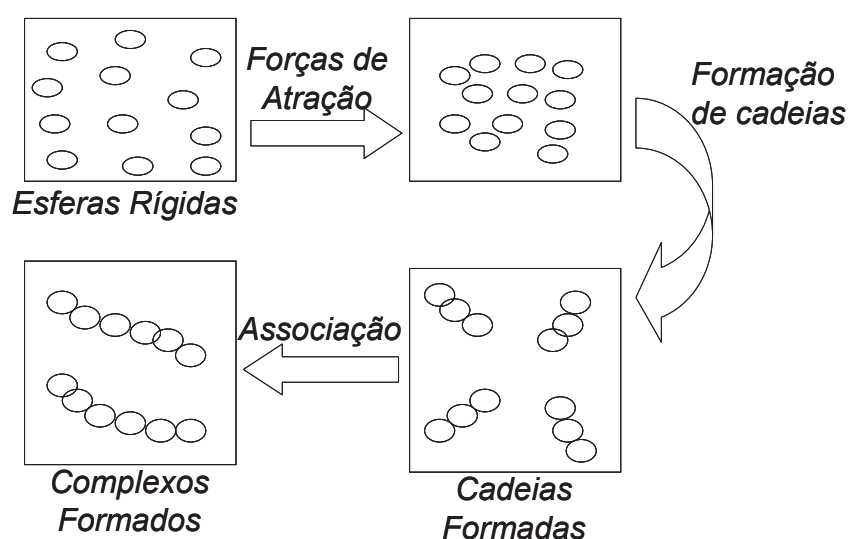


Figura 2.3. Procedimento utilizado para calcular a energia livre de uma molécula pela teoria SAFT. O fluido de referência é considerado como esferas rígidas. As energias livres devido às forças de atração, às forças de formação de cadeias e aos sítios de associação são todas aditivas (Adaptado de KONTOGEOGRIS e FOLAS, 2010).

2.2.2.1.1 Equação de Estado *Cubic plus association* (CPA): Por que estudá-la?

Como já mencionado no Capítulo 1 deste texto, o objetivo desta tese é estender a equação de estado CPA para misturas presentes em uma variedade de sistemas de interesse para indústria de petróleo com foco no processamento de gás natural. A EdE CPA combina a equação clássica Soave-Redlich-Kwong (SRK) com o termo de associação fundamentado na termodinâmica estatística e similar ao da teoria SAFT. O propósito do desenvolvimento da EdE CPA é adicionar à energia livre de um modelo

baseado em uma equação de estado cúbica (SRK), largamente empregadas na indústria de petróleo, a energia livre de associação, fundamentada na teoria SAFT a fim de descrever misturas de compostos que apresentam associação química. A EdE CPA apresenta-se como um balanço entre exatidão e simplicidade, objetos de interesse na indústria de óleo e gás. Além da simplicidade e bom desempenho no tocante à modelagem de equilíbrio de fases de sistemas complexos, não é esperado que a implementação do termo de associação gere grande demanda de tempo computacional. Espera-se que esses tempos não sejam muito maiores que os tempos demandados para simulações com SRK ou outras equações de estado cúbicas. Apesar de muitos pesquisadores evitarem o uso de teorias de associação com a justificativa da alta demanda computacional, pretende-se mostrar aqui que, com implementação computacional adequada, os tempos demandados usando a EdE CPA são comparáveis aos das equações de estado cúbicas tradicionais.

Em termos práticos, o desenvolvimento da EdE CPA tem por objetivo gerar um modelo termodinâmico capaz de descrever o equilíbrio de fases de misturas multicomponentes contendo hidrocarbonetos e compostos polares (auto-associativos) fornecendo cálculos com boa acurácia, com base em dados apenas de componentes puros e misturas binárias. A EdE CPA além de descrever sistemas contendo compostos polares, recai na EdE SRK na ausência de associação química. A representação do equilíbrio de fases de misturas de hidrocarbonetos pela EdE SRK é considerado satisfatório e diversos procedimentos de caracterização estão disponíveis para cálculos dos parâmetros dessa equação para estes compostos. Dessa maneira, o desafio de tornar uma equação de estado baseada em termodinâmica estatística aplicável em cálculos de engenharia é facilitado uma vez que ao incorporá-la, por exemplo, em um simulador de processo, serão necessários apenas os cálculos dos parâmetros dos componentes que apresentam associação química e todos os procedimentos de caracterização de petróleo já disponíveis nestes softwares podem ser aproveitados.

2.2.3 – Aplicações da EdE CPA na indústria de óleo e gás

Proposta por KONTORGEOGIS *et. al* em 1996, a equação de estado CPA foi aplicada com sucesso em sistemas contendo álcoois e água. VOUTSAS *et al.* (1997) e

YAKOUMIS *et al.* (1997) aplicaram o mesmo modelo na modelagem de misturas binárias contendo álcool e hidrocarbonetos. Em 1999, KONTOGEORGIS *et al.* (1999) e VOUSAS *et al.* (1999) testaram a equação em sistemas ternários contendo água, álcool e alcanos obtendo resultados bem próximos aos dados experimentais. Ao longo dos últimos anos muitos outros trabalhos vêm sendo publicados utilizando a equação CPA. Foram apresentados bons resultados na aplicação desta equação em sistemas contendo polímeros e solventes (KONTOGEORGIS *et al.*, 2000), sistemas multicomponentes contendo água, glicol, álcool e alcanos (DERAWI *et al.*, 2003), ácidos orgânicos (DERAWI *et al.*, 2004) e aminas (KAARSHOLM *et al.*, 2005) entre outros de importância para indústria de óleo e gás. KONTOGEORGIS e FOLAS (2010) apresentaram ainda uma série de aplicações da CPA na indústria de óleo e gás e na indústria química. Foram apresentados resultados de predição de equilíbrio de formação de hidratos, equilíbrio de hidrocarbonetos em presença de água e em misturas de gases ácidos.

Com base em todas as publicações citadas anteriormente, a CPA apresentava-se como um modelo promissor para cálculos de pontos de saturação em correntes de gás natural contendo água. Entretanto, não foi encontrada na literatura uma comparação entre a CPA e outras equações de estado em sistemas multicomponentes contendo água, gás natural e gases ácidos (CO_2 e H_2S). Esses sistemas são de grande importância para indústria de petróleo, especialmente no Brasil, em decorrência da grande quantidade de água e gases ácidos na área do Pré-Sal. Neste trabalho os resultados obtidos pela CPA para diversos sistemas foram avaliados em comparação com dados experimentais e com equações de estado tradicionais (PR e SRK), incluindo também a PR-ISO-04. Além disso, a aplicação da CPA em condições extremas de pressão também foi analisada e os resultados obtidos serão comentados na seção de resultados deste texto e em mais detalhes no Apêndice B (manuscrito publicado no periódico *Industrial & Engineering Chemistry Research*).

Outra aplicação de grande importância para o processamento de gás natural é a modelagem do equilíbrio de fases de correntes de gás natural em presença de inibidores de hidratos. Após o trabalho de DERAWI *et al.* (2003) e da aplicação da CPA em sistemas multicomponentes contendo glicol, álcool, água e alcanos, outros trabalhos foram publicados e diversos conjuntos de parâmetros foram apresentados para o TEG puro. Recentemente, ARYA *et al.* (2014) apresentaram uma comparação de resultados

utilizando os conjuntos de parâmetros apresentados na literatura para essa aplicação. Uma vez definidos os parâmetros, ARYA *et al.* (2014) utilizaram um pacote termodinâmico desenvolvido pela Universidade Técnica da Dinamarca baseado na CPA nomeado de *ThermoSystem* para realizar simulações em sistemas comumente encontrados em unidades de desidratação de gás natural. Esse pacote termodinâmico foi apresentado na literatura por BREIL *et al.* (2007) e suporta o protocolo CAPE-OPEN mantido pelo consórcio CO-LaN (2014). Usando o protocolo CAPE-OPEN é possível realizar simulações utilizando as operações unitárias de qualquer simulador de processo que também suporte esse mesmo protocolo. Entretanto, o *ThermoSystem* só suporta cálculos de flash bifásico com temperatura e pressão especificadas. Para cálculos de flash multifásico ou com outras especificações, os algoritmos do simulador de processo devem ser utilizados. Os resultados obtidos por ARYA *et al.* (2014) para sistemas com TEG são promissores e motivaram uma investigação mais detalhada desse sistemas nesta tese. Entretanto, em algumas condições de temperatura e pressão, utilizando misturas que continham componentes em condições supercríticas, os resultados obtidos pelo pacote termodinâmico não estavam de acordo com os dados experimentais. Uma análise mais cuidadosa mostrou que o problema de caracterização das correntes calculadas não se devia ao pacote termodinâmico, mas sim, ao algoritmo de flash utilizado. Essa informação motivou a incorporação, nesta tese de doutorado, da equação de estado CPA a um simulador de processos para que fosse possível analisar e alterar os algoritmos de flash na intenção de confirmar as suspeitas; realizar simulações posteriores em unidades de desidratação de gás natural comparando o novo modelo com os modelos para aplicações com glicóis disponíveis nos simuladores Aspen Plus® (ASPEN, 2014) e PRO II® (PRO/II, 2010). A inclusão desta equação foi realizada utilizando o Simulador de processos PETROX® (NIEDERBERGER *et al.*, 2009) por apresentar as características necessárias para o estudo pretendido. As modificações nos algoritmos de flash do simulador para uso em conjunto com a EdE CPA foram realizadas. Após as alterações concluídas, foi comprovada, também, a capacidade da equação de modelar unidades de desidratação com glicóis apresentando-se como uma alternativa aos modelos presentes nos simuladores comerciais. Os detalhes dessa implementação, bem como a validação do modelo, modificações nos algoritmos e resultados obtidos na comparação com simuladores comerciais serão discutidos na seção de resultados. Esses resultados constituem uma contribuição para literatura. Como a CPA não está disponível em simuladores de processos comerciais, é inédita a

comparação sistemática de esforço computacional. Os resultados são apresentados de forma mais detalhada no Apêndice A (manuscrito enviado para *Computers & Chemical Engineering*).

A remoção de dióxido de carbono (CO_2) é de extrema importância nas indústrias de refino de petróleo no processamento de gás natural e, também, em indústrias petroquímicas. O processo industrial mais utilizado para tratamento e/ou remoção de gases ácidos (H_2S e CO_2) é a absorção destes em soluções aquosas de alcanolaminas, o que torna muito importante o conhecimento do comportamento do equilíbrio de fases das misturas correspondentes. AVLUND (2007) fez um estudo do uso da EdE CPA na modelagem de sistemas contendo alcanolaminas. Avaliou os melhores esquemas de associação para estes compostos. Entretanto, não foi possível descrever com acurácia o equilíbrio líquido-líquido de misturas de alcanolaminas com hidrocarbonetos mostrando a necessidade de um estudo mais aprofundado e a necessidade de melhorias nesta equação a fim de modelar estes sistemas de forma satisfatória. Em sua tese de doutorado, AVLUND (2011b) estudou sistemas contendo alcanolaminas (AVLUND *et al.*, 2008 e AVLUND *et al.*, 2011a). Apesar das diferentes aplicações apresentadas nas publicações distintas, as conclusões obtidas por AVLUND *et al.* são bastante semelhantes. A equação CPA mostrou potencial para modelar sistemas contendo alcanolaminas, entretanto, dados de equilíbrio líquido-vapor (massa específica de líquido e pressão de vapor) não são suficientes para modelar alcanolaminas puras. Com a finalidade de melhorar a modelagem desses sistemas, apresenta-se aqui uma nova metodologia de estimação de parâmetros com base na inclusão de informações adicionais na equação utilizada como função objetivo. Além disso, métodos de otimização determinísticos e não determinísticos (estocásticos) são utilizados em conjunto de modo a fazer uso das melhores características de cada um deles. A metodologia foi aplicada em sistemas contendo alcanolaminas em cálculos de ELV e ELL. Os resultados são apresentados no capítulo de Resultados e em mais detalhes no Apêndice C (manuscrito enviado para *Fluid Phase Equilibria*).

Capítulo 3 – Metodologia

Este capítulo é dedicado aos modelos matemáticos e contempla a descrição da equação de estado CPA, regras de mistura e de combinação utilizadas em aplicações desta equação em misturas complexas; são descritos também os algoritmos de otimização e metodologias de estimação de parâmetros propostas incluindo uma nova métrica de medição e de avaliação dos parâmetros obtidos.

3.1 – Equação de Estado *Cubic Plus Association* (CPA)

Atualmente, na literatura, é crescente a tendência do uso de EdEs baseadas em mecânica estatística para a modelagem de equilíbrios de fases, principalmente aplicadas a sistemas fortemente polares, cuja descrição dos fenômenos moleculares envolvidos é consideravelmente mais complexa (KONTOGEORGIS *et al.*, 1996; GROSS e SADOWSKI, 2001; MÜLLER e GUBBINS, 2001). Os resultados obtidos na aplicação da equação CPA por diversos pesquisadores sugerem o seu uso na modelagem termodinâmica de diversos sistemas presentes no processamento de gás natural, em destaque aqueles que envolvem misturas de componentes que apresentam associação química.

A equação de estado CPA é composta pela soma de dois termos. É a combinação da equação de estado clássica Soave-Redlich-Kwong (SRK) com um termo de associação química similar ao da equação SAFT. Proposta por KONTOGEORGIS *et al.*(1996), é expressa em termos de pressão, de forma geral, pela Equação 3.1.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{V_m} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (3.1)$$

Sendo V_m o volume molar, X_{A_i} a fração molar de moléculas do tipo i não ligadas aos sítios do tipo A e x_i é a fração molar do componente i . T é a temperatura, P é a pressão,

R é a constante universal dos gases ideais e b é o covolume. X_{A_i} é calculado através da Equação 3.2.

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + \frac{1}{V_m} \sum_j x_j \sum_{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (3.2)$$

O somatório em B_j deve ser feito sobre todos os sítios de cada componente e $\Delta^{A_i B_j}$ é a intensidade de associação entre o sítio do tipo A na molécula i e o sítio do tipo B na molécula j e é representada pela Equação 3.3.

$$\Delta^{A_i B_j} = g(V_m)^{ref} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (3.3)$$

Sendo $\varepsilon^{A_i B_j}$ e $\beta^{A_i B_j}$ a energia e o volume de associação, respectivamente, e $g(V_m)^{ref}$ é a função de distribuição radial para o fluido de referência (esferas rígidas).

A função de distribuição radial (g) utilizada é dada pela Equação 3.4 (KONTOGEOGRIS *et al.*, 1999).

$$g(V_m)^{ref} = \frac{1}{1 - 1.9\xi}, \text{ com } \xi = \frac{1}{4V_m} b \quad (3.4)$$

O parâmetro de energia da parte física é dado pela Equação 3.5.

$$a(T) = a_0 [1 + c_1 (1 - \sqrt{T_R})]^2 \quad (3.5)$$

Sendo $T_R = T/T_c$ e T_c a temperatura crítica.

Cinco parâmetros são necessários para descrever um componente puro com a EdE CPA. Três da parte física da equação (a_0 , b e c_1) e dois da parte associativa ($\varepsilon^{A_i B_j}$ e $\beta^{A_i B_j}$). Nos casos de compostos que não se associam, passam a ser necessários apenas os três parâmetros da parte física ($\varepsilon^{A_i B_j} = 0$ e $\beta^{A_i B_j} = 0$) e a equação recai na EdE cúbica (KONTOGEORGIS e FOLAS, 2010).

3.1.1 – Regras de Mistura e de Combinação

3.1.1.1 – Termo Físico

Quando a equação de estado CPA é utilizada para cálculo de propriedades de mistura, regras de mistura clássicas são usualmente empregadas na literatura (KONTOGEORGIS *et al.*, 1996; ALVUND, 2007 e etc.) para o cálculo dos parâmetros da parte física. Regra de combinação geométrica é utilizada para o parâmetro de energia a_{ij} e regra de combinação aritmética é utilizada para o parâmetro de covolume. Para misturas que contém apenas compostos auto-associativos como, por exemplo, álcool, água ou glicóis, com n-alcenos, o parâmetro de interação binária k_{ij} é o único parâmetro da equação CPA a ser ajustado com base em dados de misturas (binárias). As regras de mistura e de combinação para os parâmetros do termo físico são apresentadas nas Equações 3.6 e 3.7.

$$a(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}(T), \text{ onde } a_{ij}(T) = \sqrt{a_i(T)a_j(T)}(1 - k_{ij}) \quad (3.6)$$

$$b = \sum_i x_i b_i, \text{ sendo } b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (3.7)$$

3.1.1.2 – Termo de associação: misturas com associação cruzada

Regras de mistura não são necessárias para o termo associativo. Entretanto, algumas vezes é preciso lançar mão de regras de combinação para calcular os dois parâmetros de associação. Especificamente, para estender a equação de estado para

misturas com dois componentes que apresentam associação como, por exemplo: álcool ou glicol com água, regras de combinação para a energia de associação ($\varepsilon^{A_i B_j}$) e para o volume de associação ($\beta^{A_i B_j}$) são necessárias para o cálculo da intensidade (força) de associação ($\Delta^{A_i B_j}$) na Equação 3.3. Segundo KONTOGEORGIS e FOLAS (2010), várias regras de combinação (CR) foram sugeridas ao longo dos anos, mas somente a regra CR-1 (Equações 3.8 e 3.9) e a regra de combinação de Elliot (ECR, Equação 3.10) se mostraram promissoras, apresentando bons resultados. Além disso, DERAWI *et al.* (2003) mostraram que quando a regra de combinação CR-1 é utilizada, a forma aritmética usada para cálculo da energia de associação cruzada faz com que este parâmetro seja proporcional a entalpia da ligação de hidrogênio (entalpia do termo associativo). Da mesma forma, a forma geométrica utilizada para cálculo do volume de associação cruzado torna este parâmetro relacionado com a entropia da ligação de hidrogênio.

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}}{2} \quad (3.8)$$

$$\beta^{A_i B_j} = \sqrt{\beta^{A_i B_i} \beta^{A_j B_j}} \quad (3.9)$$

$$\Delta^{A_i B_j} = \sqrt{\Delta^{A_i B_i} \Delta^{A_j B_j}} \quad (3.10)$$

3.1.1.3 – Termo de associação: misturas com solvatação (associação induzida)

A EdE CPA pode ser também usada em misturas de um componente auto-associativo com outro componente “inerte”, mas com possibilidade de associação induzida entre estes compostos. Como exemplo, pode-se citar a mistura de água com hidrocarbonetos aromáticos. São as chamadas misturas com solvatação. Para estes casos, usualmente, é utilizada a regra CR-1 modificada, proposta por FOLAS *et al.* (2006), e aplicada com sucesso em misturas de água ou glicóis com hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos (Equação 3.11). Nesta regra, o volume de associação cruzada ($\beta^{A_i B_j}$) é otimizado (estimado) com base em dados experimentais, enquanto o parâmetro de energia de associação cruzada ($\varepsilon^{A_i B_j}$) é igual a energia de associação do componente que se associa (ex; água ou glicol) dividido por dois ($\varepsilon^{inerte} = 0$).

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{\varepsilon_i}{2} \text{ e } \beta^{A_i B_j} \text{ (estimado)} \quad (3.11)$$

Cabe ressaltar que existem ainda casos onde dois componentes de uma mistura não apresentam associação química, entretanto os efeitos de solvatação podem ocorrer através de ligações de hidrogênio entre um doador de elétron e um receptor de elétron ou simplesmente por transferências de carga. Exemplo destes casos são misturas de cetonas com éter. Como nestes casos nenhum dos compostos são auto-associativos, as Equações 3.8, 3.9 ou 3.10, não podem ser utilizadas e outras formas de cálculo são necessárias. Propostas de modificação do uso da EdE CPA para casos com associação induzida foram estudadas e uma metodologia é apresentada na seção de resultados desta tese e no Apêndice C.

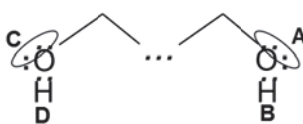

3.1.2 – Esquemas de Associação

Uma propriedade chave nos três tipos de teorias de associação aqui apresentados é a fração de moléculas presentes na forma de monômero nomeada, doravante, como fração molar de monômeros. Em teorias de perturbação como a SAFT, essa variável é representada por X^A , que significa a fração de moléculas não ligadas através do sítio A. Quando estão presentes dois sítios de associação A e B, assumindo que a atividade de um sítio é independente da ligação que possa existir em outros sítios da mesma molécula, a fração molar de monômeros é definida pela Equação 3.12, assumindo que $X^A = X^B$.

$$X_1 = X^A X^B = (X^A)^2 \quad (3.12)$$

A Equação 3.12 é válida, por exemplo, para álcoois se dois sítios equivalentes forem considerados, o que, na terminologia de HUANG e RADOSZ adaptada por KONTOGEORGIS *et al.* (1996) (Tabela 3.1) e utilizada ao longo do desenvolvimento desta tese, seria chamado de esquema 2B.

Tabela 3.1. Esquemas de Associação (KONTOGEORGIS *et al.*,1996)

Espécies	Fórmula	Esquema	Fração de Sítios
Álcoois	$\begin{array}{c} \text{A} \\ \vdots \\ \text{---}\ddot{\text{O}}\text{:B} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{C} \end{array}$	3B	$X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
	$\begin{array}{c} \text{A} \\ \vdots \\ \text{---}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{B} \end{array}$	2B	$X^A = X^B$ $X_1 = X^A X^B X^C X^D$
Glicóis		4C	$X^A = X^B = X^C = X^D$ $X_1 = X^A X^B X^C X^D$
Água	$\begin{array}{c} \text{A} \\ \vdots \\ \text{B}:\ddot{\text{O}}:\text{H C} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{D} \end{array}$	4C	$X^A = X^B = X^C = X^D$ $X_1 = X^A X^B X^C X^D$
		3B	$X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$

3.2 – Método do Enxame de Partículas (PSO)

O método do enxame de partículas (PSO), originalmente proposto por EBERHART e KENNEDY (1995), baseia-se no comportamento de uma coleção de animais. Cada indivíduo do enxame, chamado de partícula, recorda-se da melhor solução encontrada por ele mesmo e da melhor encontrada por todo o enxame ao longo da trajetória de busca. As partículas se movimentam ao longo da região de busca e compartilham informações com outras partículas de acordo com as Equações 3.13 e 3.14, a seguir:

$$v_{p,d}^{k+1} = w \cdot v_{p,d}^k + \gamma_1 r_1 (x_{p,d}^{ind} - x_{p,d}^k) + \gamma_2 r_2 (x_d^{glo} - x_{p,d}^k) \quad (3.13)$$

$$x_{p,d}^{k+1} = x_{p,d}^k + v_{p,d}^{k+1} \quad (3.14)$$

Nas equações 3.13 e 3.14, p é a partícula e d denota a direção de busca. k representa o número de iterações, v é a velocidade ou pseudo-velocidade da partícula com posição x . x^{ind} e x^{glo} representam regiões dentro dos limites de busca que apresentam os melhores valores para a função objetivo. x^{ind} é a melhor posição encontrada pela própria partícula enquanto x^{glo} é a melhor posição encontrada por todo o enxame. r_1 e r_2 são dois números randômicos distribuídos na faixa $[0,1]$. γ_1, γ_2 e w são parâmetros do método. w é o fator de inércia e foi inserido no algoritmo por SHI e EBERHART em 1998 na intenção de garantir a convergência do método. SHI e EBERHART propuseram também o uso de um decréscimo linear de w a fim de proporcionar um balanço adequado entre as primeiras iterações e as últimas para uma busca global e melhor acurácia dos resultados finais.

A grande desvantagem deste método, e também de outros algoritmos não determinísticos, é o grande número de vezes que a função objetivo precisa ser calculada, o que requer um grande esforço computacional quando comparado com métodos tradicionais (determinísticos). Entretanto, o grande número de valores da função objetivo pode ser utilizado para verificar a influência que as variáveis flexibilizadas (parâmetros) exercem na geração das predições auxiliando a análise estatística e de sensibilidade. Além disso, o método não é dependente dos valores iniciais, o que o torna atrativo principalmente para cálculos com funções não lineares, com vários parâmetros a serem estimados.

3.3 – Nelder e Mead (Método dos Poliedros Flexíveis)

O método proposto por NELDER e MEAD (1965), denominado neste texto de SIMPLEX, utiliza um poliedro flexível, que em n dimensões, tem $n + 1$ vértices, $X(k)$, $k = \{1, 2, \dots, n + 1\}$ (NELDER e MEAD, 1965). Num plano bidimensional o método pode ser representado por um triângulo. Em cada etapa a pior solução W é identificada. Ou seja, a função objetivo é calculada e é identificado o vértice que gera o pior valor da função objetivo. W é refletido em torno do centroide (C) (Equações 3.15 e 3.16).

$$C = \frac{(\sum X(k))}{n} \quad (3.15)$$

$$R = C + B(C - W) \quad (3.16)$$

Em que B é um fator de reflexão e apresenta valores entre 0 e 1 ($0 < B \leq 1$).

Frequentemente, W é substituído pelo seu reflexo (R). Se R é melhor que qualquer solução no poliedro, o mesmo é expandido (R_e) através de um coeficiente de expansão (η) (Equação 3.17).

$$R_e = C + \eta(C - W) \quad (3.17)$$

Entretanto, se R é pior que W , o poliedro é, então, reduzido (R_c), através de um coeficiente de contração (κ) e a solução é localizada no mesmo lado de R . Quando R é melhor que W e pior que qualquer outra solução, o poliedro é contraído, e R_c é localizado em torno do centroide, mas ao mesmo lado de W .

$$R_c = C \pm \kappa(C - W) \quad (3.18)$$

Para uma discussão mais detalhada deste método, ver, por exemplo, LAGARIAS *et al.*, 1998.

3.4 – Estimação de Parâmetros

Modelos matemáticos são comumente utilizados na indústria química para diversos fins. Com base neles são feitas análises de dados experimentais, projetos, controle, avaliação e otimização de processos químicos e bioquímicos. Sua maior utilidade apresenta-se quando é necessário fazer previsões matemáticas de valores que não podem ser medidos ou a medição é muito dispendiosa.

Esses modelos são constituídos por uma série de equações (algébricas ou diferenciais) que representam as relações existentes entre as variáveis independentes (controláveis) e as variáveis dependentes (observáveis) (SCHWAAB *et al.*, 2007). Mais especificamente, no caso de modelos de equações de estado, é evidenciada a relação existente entre as propriedades termodinâmicas do sistema, sendo possível, a partir destas, fazer previsões das condições operacionais do processo.

Entretanto, no momento da construção do modelo matemático, devido à dificuldade de medição de algumas variáveis, faz-se necessário o uso de parâmetros a serem estimados com base nos dados que estão disponíveis, com a finalidade de aumentar a confiabilidade do modelo desenvolvido. Para isso, é preciso definir o método de otimização e as métricas que serão utilizadas para comparação dos dados preditos com os dados experimentais.

De acordo com SCHWAAB e PINTO (2007), estimar parâmetros é utilizar um modelo como referência e variar os parâmetros até que os valores preditos por este modelo sejam os mais próximos quanto possível dos dados experimentais, respeitando as incertezas da medição. O problema de estimação de parâmetros pode ser dividido em três subproblemas. O primeiro deles é definir uma métrica adequada e essa etapa é de fundamental importância, pois é baseado nela que pode ser desenvolvido o procedimento de inferência paramétrica. A segunda parte do problema é encontrar o ponto ótimo para a métrica formulada e, no caso de modelos não lineares, como a equação de estado CPA, estudada nesta tese, soluções analíticas não estão disponíveis tornando necessário o uso de procedimentos numéricos para realizar a minimização da função objetivo. O terceiro subproblema consiste em formular uma interpretação estatística dos resultados e realizar a avaliação da qualidade da previsão efetuada.

3.4.1 – Métricas

O procedimento de estimação de parâmetros para modelar componentes puros com a equação CPA tem sido apresentado na literatura utilizando os dados experimentais de pressão de vapor e massa específica de líquido. No Item 2.2.3 deste texto, foram citadas diversas aplicações desta equação de estado, e em todas elas, o desenvolvimento da equação para cada aplicação específica utilizou como função

objetivo a Equação 3.19 apresentada a seguir. Entretanto, AVLUND *et al.* (2008, 2011a), ao tentar modelar compostos multifuncionais com base nesta estratégia de estimação, concluíram que dados de pressão de vapor e massa específica de líquido não são suficientes para modelar o componente puro uma vez que diversos conjuntos de parâmetros eram encontrados na etapa de minimização da função objetivo. Muito pouco é discutido na literatura em relação aos algoritmos de otimização utilizados, entretanto YAKOUMIS *et al.* (1998) entres outros autores, afirmaram que os parâmetros da EdE CPA são muito dependentes das estimativas iniciais utilizadas. Recentemente, LIANG *et al.* (2014) tentaram incluir informações de propriedades residuais e velocidade do som na estimação de parâmetros para água e concluíram que a dependência com temperatura não é descrita adequadamente com essa estratégia. KONTOGEORGIS e FOLAS (2010) sugerem a utilização da Equação 3.19 diversas vezes (com diferentes condições iniciais, obtendo em consequência diferentes conjuntos de parâmetros) e o uso subsequente de dados de equilíbrio líquido-líquido como uma métrica para avaliar a qualidade dos conjuntos de parâmetros obtidos na etapa anterior. Essa estratégia foi utilizada para obtenção dos parâmetros da EdE CPA para água (descrita por YAKOUMIS *et al.*,1998) e para outros componentes puros (por exemplo: metanol e glicóis) e os resultados obtidos foram considerados satisfatórios.

Nesta tese são propostas duas metodologias para incluir informações de equilíbrio líquido-líquido diretamente no procedimento de estimação de parâmetros. Para realização da inferência paramétrica baseada em dados de ELV é utilizada a Equação 3.19.

$$F_{\text{obj}_{\text{ELV}}} = \frac{1}{N_{\text{exp}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \left[\frac{(P_i^{\text{sat,calc}} - P_i^{\text{sat,exp}})^2}{(P_i^{\text{sat,exp}})^2} + \frac{(\rho_i^{\text{Liq,calc}} - \rho_i^{\text{Liq,exp}})^2}{(\rho_i^{\text{Liq,exp}})^2} \right] \quad (3.19)$$

Sendo $P_i^{\text{sat,calc}}$ e $\rho_i^{\text{Liq,calc}}$ a pressão de vapor e massa específica de líquido calculados pela EdE CPA. $P_i^{\text{sat,exp}}$ e $\rho_i^{\text{Liq,exp}}$ são os dados experimentais e N_{exp} é o número de dados experimentais utilizados.

Para avaliação dos cálculos baseados em dados de ELL é utilizada a Equação 3.20.

$$F_{\text{obj}_{\text{ELL}}} = \frac{1}{N_{\text{exp}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \left[(x_{\text{o},i}^{\text{POLAR,calc}} - x_{\text{o},i}^{\text{POLAR,exp}})^2 + (x_{\text{p},i}^{\text{hc,calc}} - x_{\text{p},i}^{\text{hc,exp}})^2 \right] \quad (3.20)$$

Sendo $x_{\text{o},i}^{\text{POLAR,calc}}$ a fração molar do componente polar na fase orgânica e $x_{\text{p},i}^{\text{hc,calc}}$ é a composição do componente apolar na fase polar, ambos calculados pela equação de estado CPA. Os dados experimentais são $x_{\text{o},i}^{\text{POLAR,exp}}$ e $x_{\text{p},i}^{\text{hc,exp}}$.

Em alguns casos específicos é utilizada a soma das Equações 3.19 e 3.20 e os detalhes das duas metodologias distintas são apresentados nos Itens 3.4.2 e 3.4.3 a seguir.

Cabe ressaltar que, na mistura binária MEA-n-heptano, em razão da dificuldade de modelagem, foi testada também a Equação 3.21 para realizar a estimação do parâmetro de interação binária (k_{ij}).

$$F_{\text{obj}_{\text{ELL2}}} = \frac{1}{N_{\text{exp}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \left[\frac{(x_{\text{o},i}^{\text{POLAR,calc}} - x_{\text{o},i}^{\text{POLAR,exp}})^2}{(x_{\text{o},i}^{\text{POLAR,exp}})^2} + \frac{(x_{\text{p},i}^{\text{hc,calc}} - x_{\text{p},i}^{\text{hc,exp}})^2}{(x_{\text{p},i}^{\text{hc,exp}})^2} \right] \quad (3.21)$$

3.4.2 – ELV e ELL: Cálculos sequenciais (*Approach A*)

Na primeira metodologia proposta, os dados de pressão de vapor e massa específica de líquido do componente puro são utilizados de forma sistemática com a finalidade de encontrar conjuntos de parâmetros (a_0, b, c_1, ε e β) que são estatisticamente aceitáveis com base em comparações com os erros de medidas experimentais reportados nas bases de dados utilizadas. O segundo passo consiste em usar dados de misturas binárias em condições de equilíbrio líquido-líquido para realizar a seleção do melhor conjunto de parâmetros entre os obtidos no passo anterior. Essa metodologia é conceitualmente similar aquela descrita por YAKOUMIS *et al.* (1998) e utilizada por AVLUND *et al.* (2008, 2011a), entretanto nestes trabalhos somente alguns poucos conjuntos de parâmetros eram usados para avaliação da predição da equação em

cálculos de ELL. A ilustração da metodologia é apresentada na Figura 3.2. Ao fazer uso extensivo do PSO, para realizar a seleção do espaço de parâmetros, é possível avaliar a qualidade de predição de ELL usando todos os conjuntos de parâmetros obtidos que podem representar satisfatoriamente ELV do componente puro, considerando o erro experimental dos dados de pressão de vapor e de massa específica de líquido.

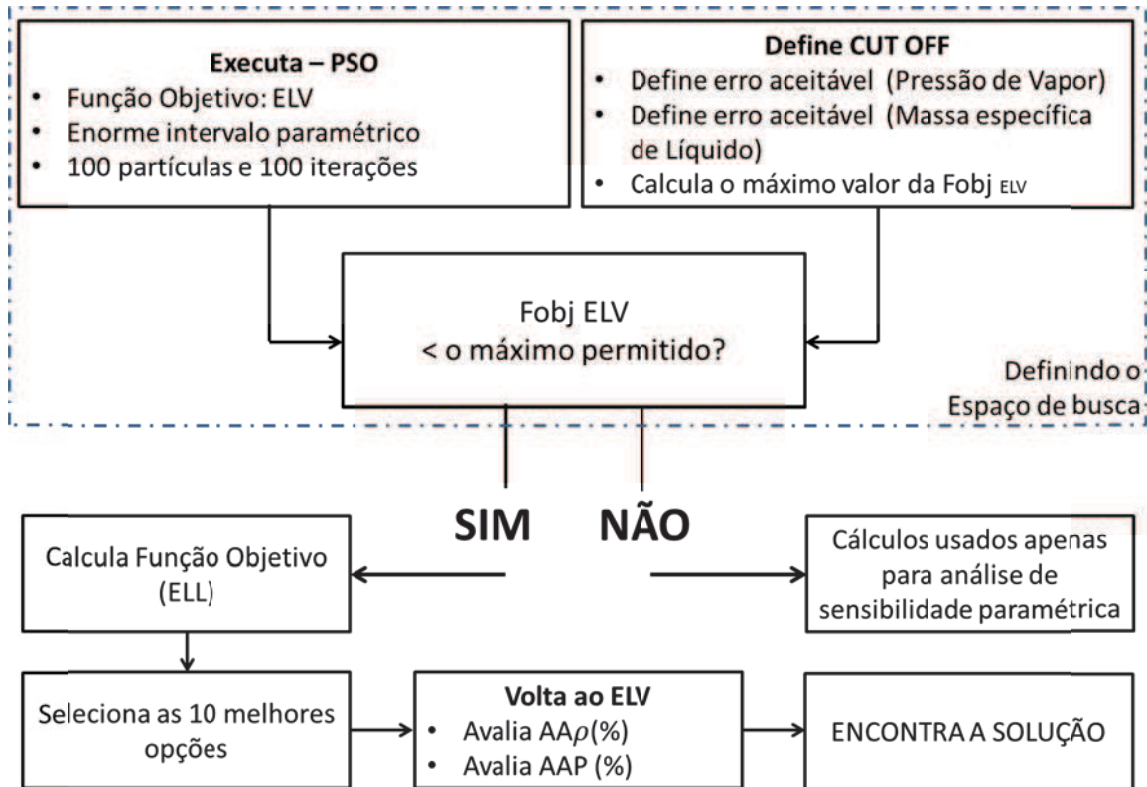


Figura 3.2: Metodologia utilizada no *Approach A*: Cálculos de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido de forma sequencial

3.4.3 – ELV e ELL: Cálculos simultâneos (*Approach B*)

Na segunda metodologia estudada, dados de ELV do componente puro e dados de ELL de uma mistura binária do mesmo componente com um segundo componente que não se auto-associa são utilizados diretamente na função objetivo. A métrica para este *approach* é calculada como uma combinação de duas outras funções: Equações 3.19 e 3.20, ambas multiplicadas por um fator (ζ_1 e ζ_2). Similar ao que foi apresentado por LIANG *et al.* (2014), nesta tese este fator foi considerado com valor unitário (Equação 3.22).

$$F_{objMO} = \zeta_1 F_{objELV} + \zeta_2 F_{objELL} \quad (3.22)$$

DAS *et al.* (2006) utilizaram os algoritmos apresentados nos Itens 3.2 e 3.3 deste texto e apresentaram dois esquemas distintos de hibridização: *tandem* e *cascade*. Nesta tese foi adotada a hibridização do tipo *cascade*. O PSO é aplicado em todas as partículas do enxame seguido do SIMPLEX. O algoritmo utilizado é descrito a seguir:

1. Iteração = 0.
2. Inicia as posições das partículas (de forma randômica).
3. Inicia todas as velocidades (zero).
4. Atualiza todas as posições de acordo com a Equação 3.14.
5. Calcula a função objetivo na posição de cada partícula.
6. Atualiza a melhor posição de cada partícula.
7. Atualiza a melhor posição global.
8. Atualiza as velocidades de acordo com a Equação 3.13.
9. Iteração = Iteração +1.
10. Se Iteração > valor máximo de iterações, executa SIMPLEX. Senão, volta ao passo 4.

A fim de reduzir o esforço computacional e garantir que o resultado final obtido por essa metodologia reproduziria de forma satisfatória os dados de pressão de vapor e

massa específica de líquido do componente puro, uma etapa anterior é sempre realizada usando apenas dados de ELV (Equação 3.19) e o PSO puro. Neste cenário o primeiro passo define as condições iniciais a serem utilizadas na etapa seguinte em que os dois objetivos (ELV e ELL) são utilizados simultaneamente (Equação 3.22). A ilustração da metodologia é apresentada na Figura 3.3.

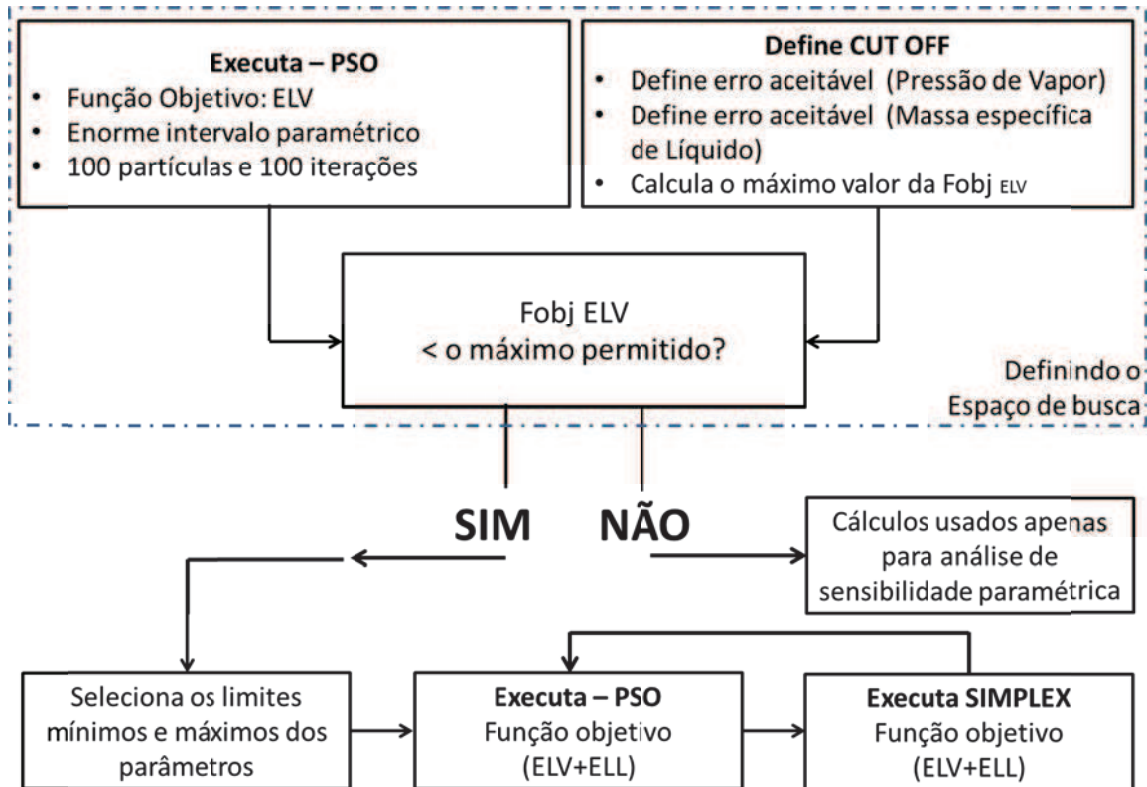


Figura 3.3: Metodologia utilizada no *Approach B*: Cálculos de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido simultâneos

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Esta seção é dividida em três partes. No Item 4.1 são comentados os resultados obtidos a partir da implementação da EdE CPA no simulador de processos PETROX®. A validação do código computacional foi realizada com base em comparações com dados experimentais e com outros modelos termodinâmicos existentes no simulador. Posteriormente, o modelo implementado foi aplicado em simulações de unidades de desidratação de gás natural com TEG e os resultados foram comparados com simuladores comerciais utilizando os pacotes termodinâmicos disponíveis nestas ferramentas para aplicações com glicóis. No Item 4.2 a EdE CPA foi aplicada em cálculos de pontos de saturação de água em correntes de gás natural contendo CO₂ e H₂S. Os resultados obtidos foram comparados não só com aqueles obtidos a partir das equações tradicionais PR e SRK, mas também foi utilizada a equação de PR-ISO-04, modificada especialmente para modelagem de sistemas contendo água. Por último, no Item 4.3 as metodologias de estimação de parâmetros propostas nos Itens 3.4.2 e 3.4.3 são aplicadas a compostos multifuncionais e discute-se o papel do parâmetro de volume de associação cruzada em misturas com associação induzida. Os três itens deste capítulo são frutos de trabalhos submetidos e/ou publicados em periódicos internacionais. Os resultados são discutidos nesta seção de forma sucinta fazendo referência a alguns resultados e a maiores detalhes que são apresentados nos Apêndices A, B e C, respectivamente. Com a leitura desta seção será fornecida apenas uma visão geral dos resultados obtidos nesta tese na intenção de evitar repetição de informações. Recomenda-se, portanto, que seja feita a leitura dos apêndices em paralelo.

4.1 – Implementação da EdE CPA no simulador de processos (PETROX®): comparação com dados experimentais e com simuladores comerciais

É crescente na literatura o uso de equações de estado baseadas em mecânica estatística. Predições de equilíbrio de fases de diversas misturas mostram a efetividade desses modelos, entretanto, pouco se vê com respeito ao uso dessas equações em

problemas de engenharia. Um dos objetivos desta tese é, portanto, possibilitar essa aplicação e contribuir para literatura nesse aspecto.

Desde 1999, a equação de estado CPA vem sendo desenvolvida pelo *Center for Energy Resources Engineering* (CERE) da Universidade Técnica da Dinamarca (DTU). Recentemente foi desenvolvido, pelo mesmo centro de pesquisas, um pacote de cálculo de propriedades termodinâmicas baseado na EdE CPA (chamado de *ThermoSystem*) que é compatível com o protocolo CAPE-OPEN mantido pelo consórcio CO-LaN (Colan, 2014). ARYA *et al.* (2014) utilizaram o *ThermoSystem* em conjunto com o HYSYS® em simulações de unidades de desidratação de gás natural com TEG e os resultados se mostraram promissores para essa aplicação específica. Entretanto, o *ThermoSystem* suporta apenas flash bifásico com especificação de pressão e temperatura, não abrangendo todas as aplicações de interesse. Em condições extremas de pressão, como acontece nos reservatórios do Pré-Sal, é difícil a convergência do módulo externo, em razão da necessidade do uso dos algoritmos de flash do simulador de processos utilizado. Além de alguns problemas numéricos, a intenção de realizar análises de desempenho computacional motivou a inclusão desse modelo termodinâmico num simulador de processos usando uma biblioteca dinâmica ao invés do protocolo CAPE-OPEN. Para estudar os problemas de convergência apresentados e algumas falhas obtidas na caracterização de algumas correntes com compostos supercríticos, optou-se pelo uso do simulador de processos PETROX®. Este simulador teve sua estrutura inicial desenvolvida na Universidade Federal do Rio de Janeiro, e posteriormente adquirida, modificada e mantida pela Petrobras. A razão dessa escolha se deve a possibilidade de alteração no código computacional facilitando a aquisição de conhecimento e proposição de novas metodologias na intenção de superar os obstáculos de cada aplicação específica.

No Apêndice A, a estrutura da implementação no simulador, do modelo termodinâmico (EdE CPA), é apresentada em detalhes. São discutidas as mudanças realizadas na interface do simulador, os componentes estudados e o tratamento matemático dado aos componentes que não se associam ou que são oriundos de métodos de caracterização de petróleo (pseudo-componentes).

Pelos motivos já descritos na Introdução, os inibidores de hidratos constituem um grupo de compostos químicos de grande importância no processamento de gás

natural. Dados experimentais de misturas de inibidores de hidratos com água e gás natural foram utilizadas nesta etapa do desenvolvimento para avaliação do efeito da inclusão do termo de associação e validação do código computacional. Na Figura 4.1 são apresentados, como exemplos, cálculos de pontos de bolha e de orvalho de misturas binárias de etanol com hidrocarbonetos utilizando as equações de estado CPA e SRK. Todos os cálculos foram realizados utilizando 100 pontos. Para construção desses gráficos foram utilizadas regras de mistura clássicas e parâmetros de interação binária iguais a zero nos dois modelos.

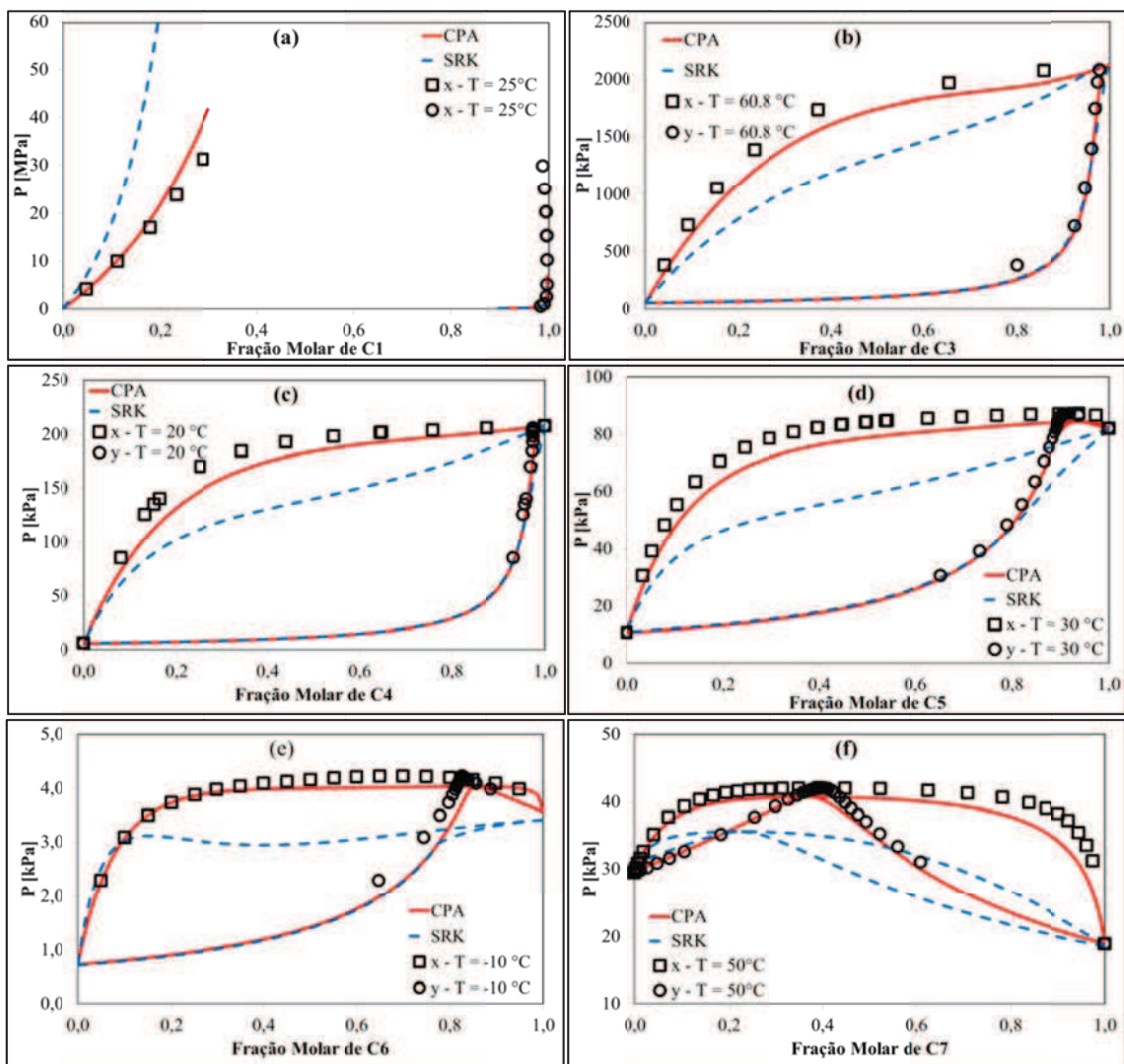


Figura 4.1: (a): Etanol–C₁. (b): Etanol–C₃. (c): Etanol–C₄. (d): Etanol–C₅. (e): Etanol–C₆. (f): Etanol–C₇. ELV. Linha contínua: CPA ($k_{ij} = 0$). Linha pontilhada: SRK ($k_{ij} = 0$). Dados Experimentais: SUZUKI *et al.*, 1990; JOUNG *et al.*, 2004; GÓRAL *et al.*, 2002.

Com base nos resultados apresentados na Figura 4.1, é evidenciada a eficiência da inclusão do termo de associação pela visível melhora nos resultados quando comparados com os resultados obtidos pela EdE SRK. Cabe ressaltar que os resultados ainda podem ser melhorados através da estimação do parâmetro de interação binária (k_{ij}), caso seja de interesse. Todos os parâmetros necessários à reprodução da Figura 4.1 estão descritos no Apêndice A. Além desses sistemas, outras misturas foram estudadas abrangendo os inibidores termodinâmicos de hidratos mais utilizados mundialmente (metanol, etanol, MEG e TEG). Cálculos de perdas de inibidores para fase vapor quando são adicionados diretamente ao fluido de reservatório foram realizados. Este estudo, se corroborado com dados experimentais e/ou industriais, pode resultar em grande economia para a indústria de óleo e gás. Após a validação do código computacional o desempenho da equação CPA foi também avaliado em cálculos consecutivos de flash. O tempo demandado para execução das simulações foi comparado com aqueles demandados pelas equações de estado cúbicas, SRK e PR. Os resultados apresentados no apêndice A mostram que a implementação do termo de associação aumenta o esforço computacional, entretanto, esse aumento é muito pequeno justificando e sugerindo a aplicação dessa equação na modelagem de misturas complexas presentes nas etapas de processamento de gás natural.

Finalmente, o modelo CPA foi aplicado a uma simulação do processo de desidratação de gás natural com TEG (ver última seção de resultados do Apêndice A). Os resultados obtidos foram comparados com os resultados do Simulador PRO II ® e do simulador Aspen Plus®. Ambas as ferramentas utilizam pacotes específicos para aplicações com glicóis. Os resultados obtidos pelos três simuladores são bem similares, entretanto, a CPA utiliza regras de mistura clássicas enquanto os modelos disponíveis nos simuladores comerciais utilizam regras de mistura como as que foram descritas no Item 2.2.1.3 ou apresentam constantes empíricas adicionais ajustadas e parâmetros de interação binária assimétricos.

Do ponto de vista teórico, a CPA apresenta vantagens em relação aos outros modelos disponíveis em simuladores comerciais, para aplicações em misturas que contém inibidores de hidratos, por ser um modelo que leva em conta as ligações de hidrogênio de forma direta e não através do acoplamento de uma equação de estado com um modelo de composição local. Os resultados obtidos nesta etapa do desenvolvimento são promissores e mostram que a qualidade da predição de equilíbrio de fases pela EdE

CPA é superior aos cálculos realizados pela EdE SRK. A implementação da EdE CPA no simulador de processos permite uma grande quantidade de aplicações, incluindo acompanhamento em tempo real de processos e otimização *off-line* de plantas de desidratação de gás natural.

Após a etapa de desidratação do gás natural é de grande importância o conhecimento do ponto de saturação do gás tratado para realização da etapa de transporte em condições adequadas com garantia de escoamento destas correntes. Essa necessidade motivou o estudo do comportamento da EdE CPA na modelagem de sistemas multicomponentes incluindo gases ácidos e água numa ampla faixa de pressão.

4.2 – Cálculo de pontos de saturação em correntes de gás natural contendo água, CO₂ e H₂S em ampla faixa de pressão

A importância da modelagem de misturas multicomponentes contendo água é reconhecida não só no processamento de gás natural, mas em muitas áreas de desenvolvimento com destaque para produção de energia e ambiental (ver LI e FIROOZABADI, 2009 e ZIRRAHI *et al.*, 2010). Em relação ao processamento de gás natural, essas misturas merecem grande destaque em casos onde o transporte precisa ser realizado em condições extremas (altas pressões e baixas temperaturas). Nesse cenário, o conhecimento mais detalhado sobre o comportamento de fases pode representar redução de investimentos nas etapas subsequentes do processamento do gás transportado, além de garantir o escoamento dessas correntes com segurança na etapa de transporte.

Modelar misturas com água, ou seja, descrever com precisão o equilíbrio de fases destas misturas multicomponentes é uma tarefa desafiadora em consequência das não idealidades existentes, principalmente devido às ligações de hidrogênio e à associação cruzada entre água e CO₂. Existe uma série de equações de estado que são utilizadas para descrever o comportamento destas misturas, mas não existia na literatura uma comparação ampla entre o desempenho dessas equações em condições de alta pressão.

No Apêndice B são apresentados detalhes da modelagem dessas misturas. Os cálculos foram realizados com auxílio do simulador PETROX® e são apresentados resultados de comparações entre as equações PR, SRK, CPA e PR-ISO-04 para diversas correntes de interesse da indústria de óleo e gás. Para realização desta etapa do desenvolvimento, a modificação da equação de PR proposta pelo GERG (*Groupe Européen de Recherche Gazière*) foi incorporada a equação PR original e inserida no PETROX®. Essa modificação versa sobre a relação entre a quantidade de água e o ponto de orvalho da água em misturas de gás natural em altas pressões (até 300 bar). Essa nova equação foi normatizada na ISO-18453 em 2004 e é descrita com mais detalhes no Apêndice B.

Todos os cálculos foram realizados utilizando regras de mistura clássicas e parâmetros de literatura. Apenas para a EdE CPA uma etapa de estimação de parâmetros foi realizada com a finalidade de modelar a água pura e a mistura binária água e CO₂. O uso do PSO na etapa de estimação de parâmetros e no auxílio a construção das análises de sensibilidade do comportamento da função objetiva utilizada (Equação 3.19) em relação aos parâmetros do modelo se mostrou eficiente. Neste caso específico não foram necessários dados adicionais para realizar essa etapa. Ou seja, como os dados experimentais de massa específica da água líquida e de pressão de vapor apresentam erros muito pequenos (<0,2% para pressão de vapor) na base de dados do *Design Institute for Physical Properties*, referenciado nesta tese como DIPPR (2004), foi possível encontrar um intervalo paramétrico, usado no método SIMPLEX, que estivesse numa região de um único mínimo da função objetivo. Em relação à mistura binária água e CO₂, a etapa de estimação de parâmetros foi de extrema importância, uma vez que as outras três equações de estado avaliadas nesta fase do trabalho não são capazes de modelar a inversão de umidade que ocorre nessa mistura em condições de alta pressão. Ao considerar o CO₂ como uma molécula que não se auto associa, mas permitindo a possibilidade de associação cruzada com a água a EdE CPA é capaz de modelar esse sistema como pode ser visto na Figura 4.2 ($y\%$ é o percentual molar de água). Para pressões acima de 160 bar, apenas a CPA apresentou convergência de cálculo de ponto de orvalho. Na Figura 4.3 são apresentados os resultados desta avaliação. Diversas outras misturas foram analisadas e os resultados são discutidos em mais detalhes no Apêndice B. Como destaque, correntes de gás natural com altas quantidades de metano demandaram modificações na dependência com temperatura do parâmetro de interação binária deste componente com água na EdE PR-ISO-04 e os

resultados são apresentados na Figura 4.4. O círculo na Figura 4.4 evidencia a região de alteração no k_{ij} . Nas Figuras 4.3 e 4.4, $\Delta y\%$ é o desvio entre a composição de água calculada pelo modelo e o valor experimental, definido por: $100 (y_{H_2O}^{calc} - y_{H_2O}^{exp}) / y_{H_2O}^{exp}$.

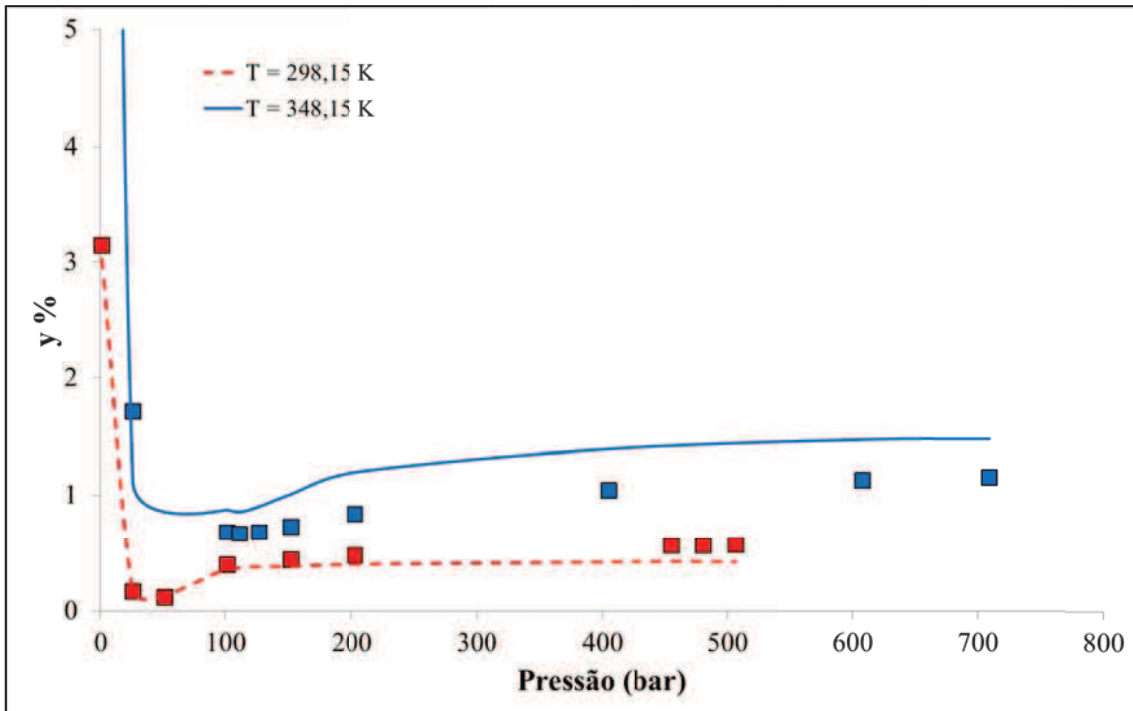


Figura 4.2: Predição da quantidade de água (fração molar * 100) na mistura binária: água - CO₂ calculada pela EdE CPA (■). Linha sólida: 348.15 K. Linha pontilhada: 298.15 K. Dados Experimentais: WIEBE e GADDY, 1941.

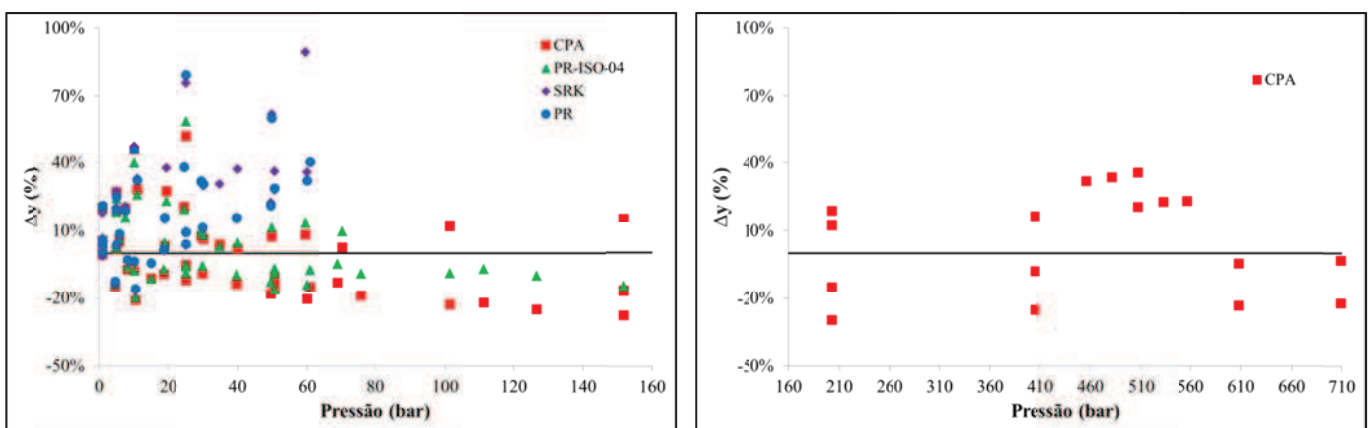


Figura 4.3: Predição da quantidade de água na mistura binária: água-CO₂ calculada por: CPA (■) e SRK (◆), PR (●) e PR-ISO-04 (▲). Gráfico da esquerda: $0 < \text{Pressão (bar)} < 160$; Gráfico da direita: $160 < \text{Pressão (bar)} < 710$. Linha sólida: Dados Experimentais (WIEBE e GADDY, 1941; VALTZ *et al.*, 2004).

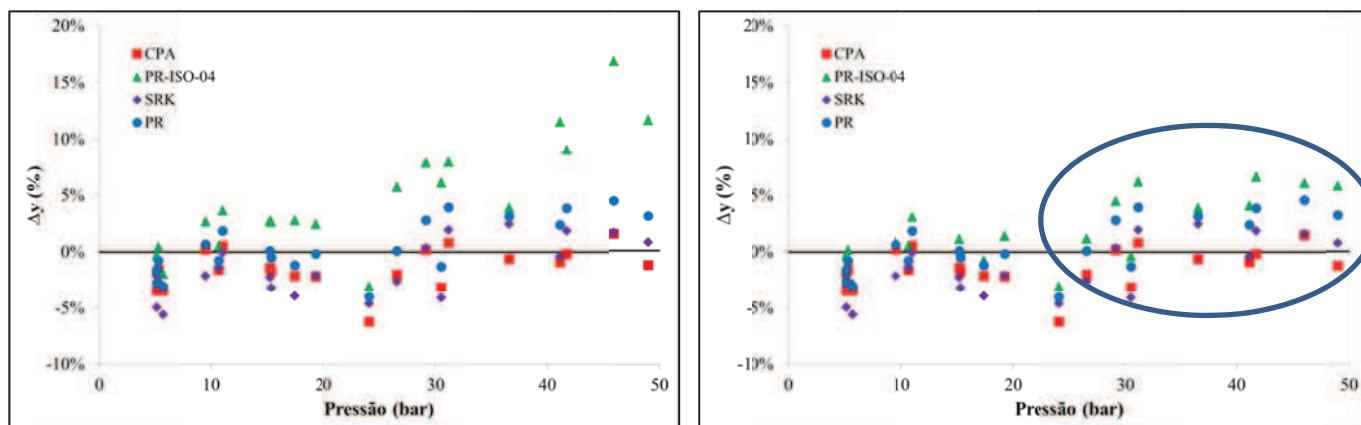


Figure 4.4: Predição da quantidade de água na mistura multicomponente: água-Gás Natural (94% C_1 + 4% C_2 + 2% nC_4) calculada por: CPA (■) e SRK (◆), PR (●) e PR-ISO-04 (▲); Gráfico da esquerda: equações originais; Gráfico da direita: Kij para água- C_1 modificado. Linha sólida: Dados Experimentais (CHAPOY *et al.*, 2005).

Os resultados obtidos nesta avaliação mostraram que a CPA é, em geral, mais adequada que EdE SRK e as outras duas equações estudadas na modelagem de componentes polares como a água e em misturas deste componente com correntes de gás natural contendo CO_2 e H_2S . Entretanto, esses resultados são dependentes da metodologia utilizada para realizar a etapa de estimação de parâmetros. A CPA é um modelo termodinâmico não linear e apresenta mínimos locais ao longo do procedimento de minimização objetivo. A metodologia utilizada aqui para modelar a água pura (PSO seguido do SIMPLEX) apresenta-se como uma alternativa para avaliação dos parâmetros minimizando a dependência das condições iniciais.

4.3 – Aplicação da EdE CPA em compostos multifuncionais (Alcanolaminas)

Gases ácidos estão presentes com frequência em correntes de gás natural e precisam ser removidos para que sejam evitados problemas de corrosão entre outras razões, sejam elas econômicas ou ambientais. Diversos processos estão disponíveis para realizar este tipo de tratamento, entretanto, a absorção com soluções aquosas de alcanolaminas é o processo mais utilizado para esse fim (HUTTENHUIS *et al.*, 2007). As alcanolaminas são solventes de baixo custo, facilmente produzidas na indústria de óxido de etileno. Por essa razão, além do uso em unidades industriais de absorção, as

alcanolaminas são também utilizadas em usinas de carvão (KVAMSDAL e ROCHELLE, 2008) em processos de captura de CO₂ (MEDEIROS *et al.*, 2013), etc. Boas características em relação a captura de CO₂ (alta capacidade de absorção, cinética rápida, solubilidade em água e baixo custo (LEPAUMIER *et al.*, 2009)) fazem da MEA um solvente de referência para esse fim.

Embora as alcanolaminas sejam usadas amplamente no setor industrial, pouca atenção tem sido dada na literatura no que diz respeito à modelagem termodinâmica desses compostos utilizando teorias de associação (AVLUND, 2008). Por serem compostos multifuncionais, o cenário é desafiador. AVLUND *et al.* (2008, 2011a) utilizaram a EdE CPA na modelagem de misturas de MEA, DEA e MDEA com hidrocarbonetos, água e álcoois concluindo que dados de ELV não são suficientes para modelar esses sistemas. Semelhante à análise de sensibilidade realizada para a água, a metodologia discutida no Item 4.2, foi aplicada para MEA, DEA e MDEA. Os erros dos dados experimentais de pressão de vapor e de densidade de líquido são altos para estes compostos (como exemplos podem ser destacados erros da ordem de 5% na pressão de vapor para DEA de acordo com o DIPPR, 2004). Se for considerado que o modelo matemático precisa representar no mínimo o dado experimental mais ou menos o seu erro de medida, pode ser calculado, com base na Equação 3.19, um valor máximo aceitável para a função objetivo. Entretanto, em decorrência dos erros associados aos dados experimentais, para esses compostos, e da característica multimodal da função objetivo, múltiplas soluções matemáticas são possíveis. Ou seja, podem ser encontrados vários conjuntos de parâmetros que satisfazem os dados experimentais. Esses resultados corroboram, do ponto de vista matemático, o que foi afirmado por AVLUND *et al.* (2008). Optou-se, portanto, por usar dados de ELL como informação adicional para auxílio na seleção entre os conjuntos de parâmetros obtidos.

Nesta etapa do desenvolvimento, as duas metodologias de estimação de parâmetros propostas nos Itens 3.4.2 e 3.4.3 foram então aplicadas a MEA. Os resultados obtidos são promissores e, portanto, detalhados no Apêndice C. Neste estudo os cálculos de equilíbrio líquido-vapor foram realizados utilizando dados experimentais do DIPPR (2004). Os cálculos de equilíbrio líquido-líquido foram realizados utilizando dados experimentais da mistura binária MEA-Benzeno (SØRENSEN e ART, 1995). Benzeno foi escolhido por apresentar efeito de solvatação na mistura com MEA. Dessa maneira, pode ser avaliada também a influência do parâmetro de volume de associação cruzado ($\beta^{A_i B_j}$) nesse sistema. Na primeira metodologia proposta (descrita no Item

3.4.2), assumiu-se que o $\beta^{A_i B_j}$ é igual ao β^{POLAR} , com a finalidade de avaliar a possibilidade de modelar esse sistema sem estimação de nenhum parâmetro adicional. Os resultados obtidos foram excelentes evidenciando que a multiplicidade de soluções exibida pela EdE CPA pode ser explorada de forma a reduzir o espaço de parâmetros do problema. Quando a segunda metodologia proposta (descrita no Item 3.4.3) foi aplicada, os resultados obtidos mostraram que quando são utilizados pesos iguais a um na Equação 3.22, o equilíbrio líquido-vapor é privilegiado em detrimento do ELL em razão da magnitude da função objetivo e dos diferentes graus de liberdade no ELV e no ELL. Como o objetivo principal, nesta etapa, é modelar o componente puro e utilizar informações de ELL como uma restrição do problema, os pesos foram mantidos com valor unitário. LIANG *et al.* (2014) testaram a inclusão de diversas propriedades na função objetivo através da soma de fatores ponderados por valores experimentais de referência. Entre outras conclusões, sempre que uma propriedade era adicionada na função objetivo a predição de propriedades relacionadas a essa propriedade melhorava em detrimento de outras (não incluídas). Uma análise de pesos em torno destas propriedades derivadas da equação de estado e a construção de gráficos de Pareto poderia auxiliar na tomada de decisão fornecendo proporções adequadas de acordo com a aplicação que se deseja alcançar.

Embora as soluções encontradas nas duas metodologias tenham gerado conjuntos de parâmetros distintos, ambos foram aplicados em cálculos de misturas de MEA com água, gerando resultados praticamente idênticos como pode ser visto nas Figuras 4.5 e 4.6. Os parâmetros utilizados para água pura foram os mesmos utilizados no Item 4.2 e a regra CR-1 (Equações 3.9 e 3.10) foi utilizada para cálculo dos parâmetros de associação cruzada. Na Figura 4.5 o parâmetro de iteração binária não foi estimado ($k_{ij} = 0$). Na Figura 4.6, k_{ij} foi estimado para cada conjunto de parâmetros da MEA pura e os resultados obtidos foram mais uma vez semelhantes ($k_{ij(Approach A)} = -0,1507$; $k_{ij(Approach B)} = -0,1545$) e mais próximos dos dados experimentais. As Figuras 4.5 e 4.6 representam um exemplo de aplicação dos resultados obtidos a partir das metodologias propostas, os detalhes de cálculo são apresentados no Apêndice C.

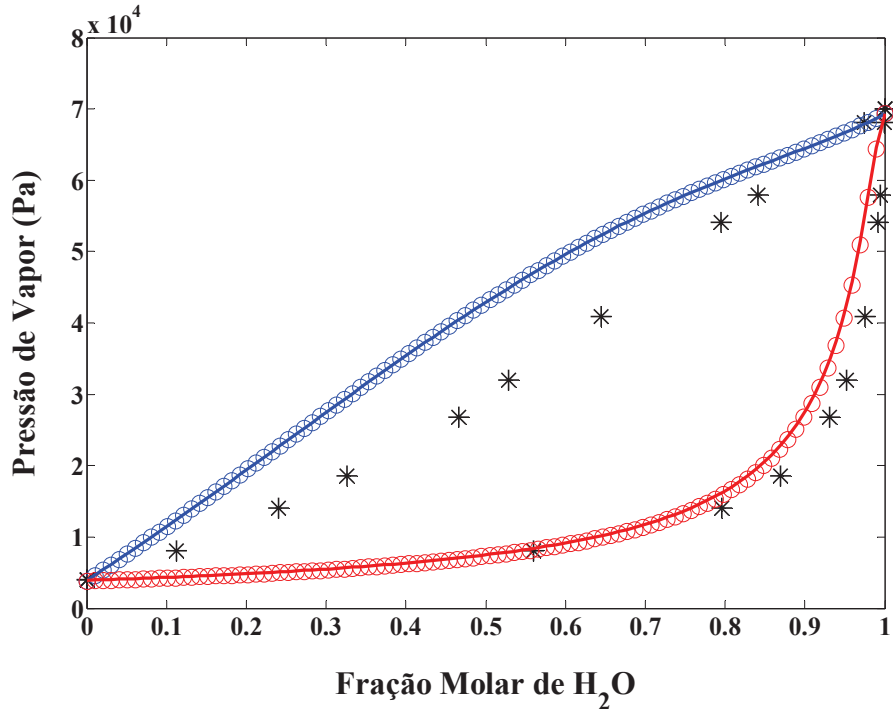


Figura 4.5: MEA- H_2O ELV (363.15K) com esquema 4C para MEA e Água. Dados Experimentais obtidos de LANDOLT-BÖRNSTEIN (2008). Símbolos (\circ): Approach A ($k_{ij} = 0$); Linha sólida: Approach B ($k_{ij} = 0$).

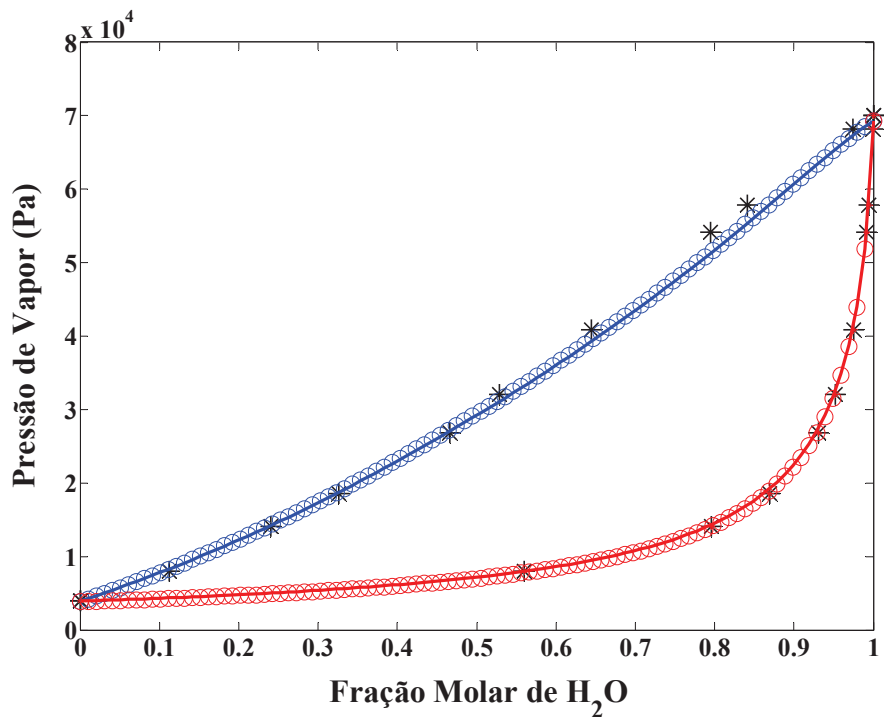


Figure 4.6: MEA- H_2O ELV (363.15K) com esquema 4C para MEA e Água. Dados Experimentais obtidos de LANDOLT-BÖRNSTEIN (2008). Símbolos (\circ): Approach A ($k_{ij} = -0,1507$); Linha sólida: Approach B ($k_{ij} = -0,1545$).

4.3.1 – Testes realizados com a mistura binária MEA – n-heptano

A mesma análise de sensibilidade da função objetivo em relação aos parâmetros, construída para a MEA, comentada no Item 4.3 e apresentada na seção de resultados do Apêndice C, foi também conduzida para DEA e para MDEA. Em ambos os casos não foi possível definir um conjunto único de parâmetros que representasse a alcanolamina pura usando apenas os dados de massa específica de líquido e pressão de vapor.

Entre outras tantas informações que poderiam ser adicionadas à função objetivo, na tentativa de resolver essa limitação, o LLE foi escolhido. Do ponto de vista prático e da indústria, é importante ter um modelo matemático que seja capaz de modelar os sistemas em que as alcanolaminas estão presentes. Do ponto de vista teórico, não é razoável ter um modelo que seja capaz de modelar uma mistura multicomponente que contenha água, alcanolamina, hidrocarbonetos e CO₂, mas não seja capaz de modelar uma “simples” mistura binária composta apenas pela alcanolamina de interesse e um hidrocarboneto. Os pacotes computacionais comerciais disponíveis para aplicações com alcanolaminas tem essa característica. Entre outros fatores, isso se deve ao fato de que dados experimentais são escassos para misturas binárias em detrimento da grande quantidade de dados disponíveis que quantificam *loading* de H₂S e CO₂ nos sistemas multicomponentes supracitados.

Utilizar um hidrocarboneto alifático parecia o mais adequado para testar os parâmetros da alcanolamina pura uma vez que um componente “inerte” poderia ser modelado pela EdE SRK. De posse das propriedades críticas desse componente e do seu fator acêntrico todo o sistema binário estaria definido e nenhum outro parâmetro ou regra de combinação adicional precisariam ser utilizados. Após uma busca na literatura, foi encontrada uma única referência (GUSTIN e RENON, 1973) que continha informações de equilíbrio líquido-líquido da mistura MEA – n-heptano. Nota-se, com base nessa informação, que pouca atenção tem sido dedicada para esses sistemas. Utilizando, portanto, essa única referência, foram realizados testes na mistura binária: MEA e n-heptano.

Inicialmente os testes foram realizados utilizando os parâmetros de literatura. AVLUND *et al.* (2008) publicaram parâmetros da EdE CPA para MEA e tentaram modelar essa mistura binária conseguindo resultados razoáveis, entretanto os próprios

autores concluíram que a CPA têm potencial para modelar esses sistemas mas que os parâmetros não são os melhores. Após a reprodução dos resultados de literatura com o código computacional desenvolvido aqui, os algoritmos de otimização foram testados com a finalidade de aplicar a metodologia proposta nos Itens 3.4.2 ou 3.4.3. Estudos preliminares indicaram que o parâmetro de interação binária (k_{ij}) era fundamental para descrever adequadamente o equilíbrio líquido-líquido desse sistema. Dessa forma, foi necessário incluir um laço interno de estimação desse parâmetro (k_{ij}) a cada conjunto de parâmetros de puro testado. A escolha do melhor conjunto de parâmetros passou a ser definida, não mais pelo valor da função objetivo, uma vez que a estimação do k_{ij} no laço interno direcionava todos os cálculos para uma mesma ordem de grandeza. O critério passou a ser a análise do k_{ij} e a seleção passou a ser feita pelo menor valor obtido para este parâmetro. Infelizmente os resultados obtidos não foram superiores aos de literatura e não justificavam, portanto, a proposição desta metodologia devido ao grande esforço computacional.

Cabe ressaltar que, antes de direcionar os estudos para mistura MEA-Benzeno, testes adicionais foram realizados com n-heptano e contemplavam a inclusão de um parâmetro adicional de ajuste no cálculo de energia de associação cruzada bem como a possibilidade de um “pseudo” efeito de solvatação nessa mistura. Nenhuma dessas tentativas trouxe sucesso. GUSTIN e RENON (1973) destacam que os erros de medida são mais altos para as faixas de composição menores que 0,25 e maiores que 0,75. Como pode ser observado na Figura 4.7, os dados experimentais da mistura MEA-n-heptano encontram-se nessas faixas. Não foi encontrado na literatura um conjunto de dados experimentais que pudesse corroborar os resultados obtidos nas tentativas anteriores. Na Figura 4.7 foram utilizados dois conjuntos de parâmetros obtidos para MEA pura apresentados no Apêndice C. O parâmetro de interação binária foi estimado utilizando como métrica a Equação 3.20. A comparação com os resultados de literatura é apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros da EdE CPA para MEA obtidos pelos *Approaches* A e B propostos nesta tese, k_{ij} 's estimados e os resultados da métrica utilizada com e sem a estimação (Equação 3.20) na mistura binária: MEA-n-heptano em comparação com os resultados apresentados pela referência (AVLUND *et al.*, 2008).

	a_0 ($\text{bar} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$)	b ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)	c_1	ε ($\text{bar} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\beta \cdot 10^3$	k_{ij}	Função Obj. (ELL)
Ref.	14,112	0,05656	0,7012	181,77	5,35	0,000	$4,38 \cdot 10^{-6}$
Ref.	14,112	0,05656	0,7012	181,77	5,35	0,017	$9,03 \cdot 10^{-7}$
A	14,382	0,05532	0,6268	184,21	4,73	0,000	$3,44 \cdot 10^{-6}$
A	14,382	0,05532	0,6268	184,21	4,73	0,020	$1,25 \cdot 10^{-6}$
B	13,118	0,05552	0,8211	161,17	10,39	0000	$6,47 \cdot 10^{-6}$
B	13,118	0,05552	0,8211	161,17	10,39	0,029	$1,83 \cdot 10^{-6}$

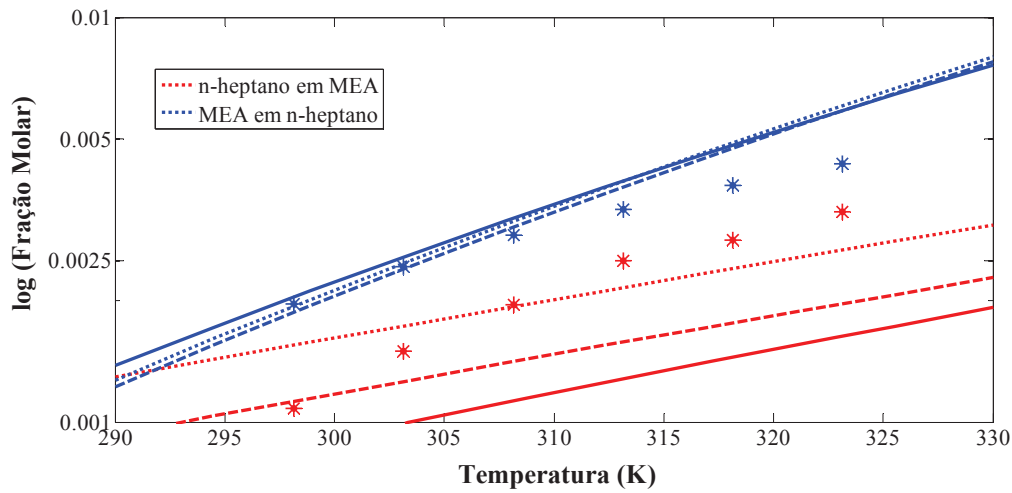


Figura 4.7: MEA-n-heptano (ELL). MEA modelada utilizando o esquema 4C. Símbolos (*): Dados experimentais obtidos em GUSTIN e RENON (1973). Linha pontilhada: CPA utilizando parâmetros publicados por AVLUND *et al.* (2008). Linha tracejada: CPA utilizando parâmetros calculados pelo *Approach* A e $k_{ij} = 0,020$. Linha sólida: CPA utilizando parâmetros calculados pelo *Approach* B e $k_{ij} = 0,029$.

A métrica descrita pela Equação 3.21 foi também utilizada para restimar os valores de k_{ij} , na tentativa de melhorar a predição nas faixas mais baixas de composição. Entretanto, com base na Tabela 4.2, conclui-se que não houve melhora significativa dos resultados de predição do ELL, em comparação com os valores de referência.

Tabela 4.2: Parâmetros da EdE CPA para MEA obtidos pelos *Approaches* A e B propostos nesta tese, k_{ij} 's estimados e os resultados da métrica utilizada com e sem a estimação (Equação 3.21) na mistura binária: MEA-n-heptano em comparação com os resultados apresentados pela referência (AVLUND *et al.*, 2008).

	a_0 ($\text{bar} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$)	b ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)	c_1	ε ($\text{bar} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\beta \cdot 10^3$	k_{ij}	Função Obj. (ELL_2)
Ref.	14,112	0,05656	0,7012	181,77	5,35	0,000	0,7659
Ref.	14,112	0,05656	0,7012	181,77	5,35	0,017	0,0932
A	14,382	0,05532	0,6268	184,21	4,73	0,000	0,4044
A	14,382	0,05532	0,6268	184,21	4,73	0,016	0,1130
B	13,118	0,05552	0,8211	161,17	10,39	0,000	0,6849
B	13,118	0,05552	0,8211	161,17	10,39	0,021	0,1836

Capítulo 5 – Conclusões

Nos últimos anos, muitos trabalhos foram publicados na literatura usando teorias de associação para modelar misturas complexas. Embora muito esforço esteja sendo dedicado à avaliação e desenvolvimento desta teoria, com especial destaque para a SAFT, a aplicação destas equações em problemas de engenharia é, ainda, escassa.

A EdE CPA é um modelo termodinâmico relativamente recente e não está disponível em simuladores comerciais. A inclusão desta equação de estado num simulador de processos, realizada nesta tese, permite não só o uso desta equação em projetos de novas unidades e análises de processos mas, também, facilita estudos teóricos de análises de balanços de energia e outras propriedades derivadas da EdE CPA pouco exploradas na literatura. O outro aspecto das contribuições desta tese está relacionado a novas metodologias de estimação de parâmetros dos componentes puros, às formas de cálculo dos parâmetros de associação cruzada analisadas culminando no desenvolvimento desta equação para aplicação em compostos multifuncionais.

Os resultados apresentados no Apêndice A mostram que a adição do termo de associação ao modelo SRK gera um modelo (CPA) que fornece descrição adequada de sistemas contendo metanol, etanol, MEG, TEG, água e hidrocarbonetos usualmente presentes em correntes de gás natural. Os resultados obtidos a partir de simulações em sistemas contendo componentes polares estão de acordo com os dados experimentais. Foi mostrado que os resultados obtidos pela EdE CPA são muito superiores aos resultados da EdE SRK. Na descrição de misturas que apresentam associação cruzada, como MEG e água, os resultados obtidos pela EdE CPA são similares aos alcançados com o uso do modelo de composição local NRTL. A EdE CPA apresenta vantagem em relação ao modelo de NRTL por descrever misturas em altas pressões. Além da descrição satisfatória das misturas com espécies polares estudadas, os testes de desempenho computacional mostram que a implementação do termo de associação não aumenta significativamente o tempo de simulação quando comparados com os tempos demandados pelas equações clássicas (SRK e PR). Essa análise é inédita apresentando-se como uma grande contribuição desta tese, uma vez que é comum o pensamento, nem sempre verdadeiro, de que modelos termodinâmicos baseados em teorias de perturbação

apresentam alta demanda computacional. Os resultados das simulações realizadas para avaliar a perda de inibidores para fase vapor, em ampla faixa de pressão e temperatura, mostram que o modelo apresenta-se como uma ferramenta de grande utilidade para o estudo de condições operacionais em processamento de correntes de gás natural. O modelo foi testado numa simulação de uma planta de desidratação de gás natural com TEG. Os resultados foram comparados com resultados obtidos a partir de simulações realizadas nos simuladores comerciais ASPEN PLUS® e PRO II® utilizando modelos termodinâmicos específicos para glicóis. Os resultados mostram que a EdE CPA é confiável para aplicações de processos envolvendo este grupo de compostos.

Com base nos resultados apresentados na Seção 4.2, e no Apêndice B, pode ser afirmado que a EdE CPA apresenta, em geral, superior desempenho na modelagem de misturas que contém substâncias polares como a água e H₂S quando comparada as EdE's SRK, PR e PR-ISO-04. As previsões da EdE CPA em misturas de água com CO₂ são melhoradas substancialmente ao ser assumido que pode haver associação cruzada entre eles, mas mantendo o CO₂ como um componente que não se auto-associa. É importante ressaltar que a EdE CPA apresenta mínimos locais ao longo do procedimento de estimação de parâmetros. Na modelagem da água pura, foi mostrada que o uso do PSO seguido do SIMPLEX é uma boa estratégia para obtenção de mínimos globais no espaço de parâmetros, minimizando a dependência das condições iniciais.

No Item 4.3 e no Apêndice C, são apresentados resultados da aplicação da EdE CPA em alcanolaminas. É evidenciado que os resultados obtidos utilizando a EdE CPA são dependentes da metodologia de estimação de parâmetros utilizada. Duas metodologias de estimação de parâmetros foram propostas e sugerem a inclusão direta de informações de LLE na função objetivo. Essas metodologias permitem que todas as soluções obtidas dentro do intervalo de busca, definido com base no erro dos dados experimentais, sejam testadas. É importante enfatizar que ao assumir que o $\beta^{A_i B_j}$ era igual ao β^{POLAR} foi possível modelar a mistura MEA-Benzeno sem necessidade de estimação de nenhum parâmetro adicional, ou seja, apenas os parâmetros dos componentes puros foram suficientes para calcular as solubilidades em ambas as fases orgânica e polar. Quando os parâmetros obtidos para MEA, calculados pelas duas metodologias propostas, foram utilizados na modelagem da mistura MEA-água (ELV) menores desvios entre os dados calculados e experimentais de pressões de ponto de

bolha e de orvalho, com menores valores de k_{ij} , foram encontrados mostrando que a metodologia é adequada e os conjuntos de parâmetros obtidos para esse sistema geram melhores resultados que o conjunto de parâmetros disponível na literatura.

Além das conclusões e contribuições destacadas, diversos possíveis caminhos e questionamentos são destacados a seguir como sugestões para futuros trabalhos:

- *Aplicação da equação de estado CPA em misturas de interesse em simulações de reservatório:* Cálculos de flash são responsáveis por grande parte do tempo demandado nas simulações de plantas industriais. Muitos autores salientam a dificuldade do uso de modelos baseados em teorias de associação em decorrência da demanda computacional. Entretanto esta tese mostrou que a implementação do tempo computacional não gera tempos de simulação muito maiores que os tempos demandados em simulações realizadas com as EdE's cúbicas SRK e PR sugerindo, portanto, que testes futuros sejam realizados em simuladores termodinâmicos de reservatório.
- *Avaliação das perdas de inibidores de hidratos para fase vapor:* Os resultados da análise de sensibilidade realizada para avaliação das perdas de etanol e MEG para fase vapor mostram como resultados valores menores que as folgas usualmente praticadas na indústria do processamento de gás natural. Com base nesses resultados, é sugerida, portanto, como trabalho futuro a análise experimental de misturas de gás natural em algum dos sistemas estudados. Caso esses resultados sejam corroborados podem representar uma importante redução de investimento operacional.
- *Análise de misturas de água com H_2S :* Ao considerar a possibilidade de associação cruzada entre a água e o CO_2 , foi possível modelar essa mistura com boa precisão. Existem trabalhos na literatura que apresentam resultados para mistura de água com H_2S , entretanto, em baixas pressões. É encorajado o estudo dessa mistura em altas pressões avaliando se a estratégia utilizada para CO_2 pode ser aplicada ao H_2S .
- *Aplicação das metodologias de estimação propostas em outras equações baseadas em teorias de associação:* Com base nos resultados apresentados ao longo da tese surge o seguinte questionamento. Além de multiplicidade de

resultados a equação SAFT apresenta raízes espúrias em algumas situações. As metodologias propostas poderiam evitar a obtenção destas raízes?

- *Estudar o sistema DEA-C₁₆ e DEA-C₁₈*: Em razão da dificuldade de modelagem do ELL da mistura MEA-C₇ e da existência de dados experimentais para as misturas DEA-C₁₆ e DEA-C₁₈ na literatura, sugere-se a aplicação das metodologias propostas utilizando um conjunto de dados para estimação e outro para teste e vice-versa. Além disso, a construção do gráfico de Pareto é sugerida para verificar qual a influência na predição do ELV quando a mistura utilizada para cálculos de ELL é alterada. Os resultados serão completamente diferentes ou apenas pesos diferentes nos levariam para o mesmo mínimo global, ou seja, mesmo conjunto paramétrico?
- *Erros de medidas*: Diversos conjuntos de dados experimentais foram usados ao longo do desenvolvimento desta tese. Entre eles, poucos, apresentavam o erro das medidas o que, dificulta consideravelmente a realização de uma análise estatística mais rigorosa das predições matemáticas do modelo estudado. É importante que experimentalistas sejam encorajados a realizar as suas análises com base nesse tipo de informação para publicações futuras.
- *Generalização do cálculo dos k_{ij} 's*: Séries homólogas de hidrocarbonetos poderiam ser estudadas em misturas com componentes polares na intenção de gerar correlações para cálculo dos parâmetros de interação binária facilitando a geração de um banco de dados desses parâmetros. Infelizmente poucos dados experimentais estão disponíveis para modelagem de misturas de hidrocarbonetos com alcanolaminas, entretanto dados de misturas de hidrocarbonetos com álcoois ou glicóis poderiam ser utilizados.

Portanto, considera-se que, para além das contribuições explicitadas ao longo desta tese, abrem-se muitas possibilidades de pesquisa, que certamente não se esgotarão aqui. Por fim, vale salientar que a inclusão do modelo termodinâmico CPA num simulador de processos permite a exploração de novas modificações e o trabalho ora apresentado abre caminho para avanços futuros.

Referências Bibliográficas

- ABRAMS, DENIS S., PRAUSNITZ J. M., *Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems*, 21(1), p. 116–128, 1975.
- American Institute of Chemical Engineers, Design Institute for Physical Properties, DIADEM, 2004.
- ARYA, A.; MARIBO-MOGENSEN, B.; TSIVINTZELIS, I.; KONTOGEORGIS, G. M., “Process Design of Industrial Triethylene Glycol Process using the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53 (29):11766–11778, 2014.
- AVLUND, A. S., *Octanol-water distribution of chemicals in oil industry*, Dissertação de Mestrado, Center for Energy Resources Engineering, Technical University of Denmark, Denmark, 2007.
- AVLUND, A. S.; KONTOGEORGIS, G. M.; MICHELSEN, M. L., “Modeling Systems Containing Alkanolamines with the CPA Equation of State”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 7441–7446, 2008.
- AVLUND, A. S.; ERIKSEN, D. K.; KONTOGEORGIS, G. M.; MICHELSEN, M. L. “Application of association models to mixtures containing alkanolamines”. *Fluid Phase Equilibria*, 306, 31-37, 2011. (a)
- AVLUND, A. S., *Extension of association models to complex chemicals*, Tese de Doutorado, Center for Energy Resources Engineering, Technical University of Denmark, Denmark, 2011. (b)
- BELTRÃO, R. L. C.; SOMBRA, C. L.; LAGE, A. C. V. M.; FAGUNDES NETTO, J. R.; HENRIQUES, C. C. D., “Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil”. *Offshore Technology Conference*, Houston, Texas, USA, 2009.
- BREIL, M. P.; KONTOGEORGIS, G. M.; VON SOLMS, N.; STENBY, E. H., “CAPE-OPEN: An International Standard for Process Simulation”. *Chem. Eng.*, 114 (13), 52–55, 2007.
- CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K. E.; JACKSON, G., “Phase equilibria of associating fluids: chain molecules with multiple bonding sites”. *Molecular Physics*, 65(5):1057–79, 1988.

- CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K. E.; JACKSON, G.; RADOSZ, M., “SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids”. *Fluid Phase Equilibria*, 52:31–38, 1989.
- CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K. E.; JACKSON, G.; RADOSZ, M., “New reference equation of state for associating liquids”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29(8):1709–1721, 1990.
- CHAPOY, A.; MOHAMMADI, A. H.; TOHIDI, B., “Estimation of Water Content for Methane + Water and Methane + Ethane + n-Butane + Water Systems Using a New Sampling Device”. *J. Chem. Eng. Data*, 50, 1157–1161, 2005,
- CHEN, S. S.; KREGLEWSKI, A., “Applications of augmented van der Waals theory of fluids. 1. Pure fluids”. *Berichte Der Bunsen-gesellschaft-physical Chemistry, Chemical Physics*, 81(10):1048–1052, 1977.
- CHEN C-C.; MATHIAS P. M., “Applied thermodynamics for process modeling”, *AIChE Journal*, 48 (2), 194–200, 2002.
- COTTERMAN, R. L.; SCHWARZ, B. J.; PRAUSNITZ, J. M., “Molecular thermodynamics for fluids at low and high-densities. 1. Pure fluids containing small or large molecules”. *AIChE Journal*, 32(11), 1787–1798, 1986.
- DAHL, S.; MICHELSEN, M. L., “High-pressure Vapor-liquid Equilibrium with a UNIFAC-based Equation of State”, *AIChE Journal*, 36, 1829–1836, 1990.
- DAS, S.; KODURU, P.; GUI, M.; COCHRAN, M.; WAREING, A.; WELCH, S. M.; BABIN, B. R., “Adding Local search to Particle Swarm Optimization”. *IEEE Congress on Evolutionary Computation*, Canada, July 16-21, 2006.
- de HEMPTINNE, J.C.; BÉHAR, E., “Thermodynamic Modelling of Petroleum Fluids”. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, Volume 61, Number 3, p. 303-317, 2006.
- DERAWI, S.O.; KONTOGEORGIS, G.M.; MICHELSEN, M.L.; STENBY., E.H., “Extension of the cubic-plus-association equation of state to glycol-water crossassociating systems”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42(7):1470–1477, 2003.
- EBERHART, R.; KENNEDY, J., “Particle swarm optimization”. *In: International Conference of Neural Networks*, Perth, Australia, 1995.
- ECONOMOU, I.G.; DONOHUE, M.D., “Chemical, Quasi-Chemical and Perturbation Theories for Associating Fluids”. *AIChE Journal.*, 37 (12), 1875 – 1894, 1991.
- ECONOMOU, I.G.; DONOHUE, M. D., “Equations of State for Hydrogen Bonding Systems”. *Fluid Phase Equilibria*, 116, 518-529, 1996.

- ELLIOTT, J. R.; VAHID, A.; SANS A. D., “Transferable Potentials for Alcohol-Amine Interactions”. *Fluid Phase Equilibria*, 256, p. 4-13, 2007.
- FOLAS, G. K.; KONTOGEORGIS, G. M.; MICHELSEN, M. L.; STENBY, E. H.; SOLBRAA, E., “Liquid-Liquid Equilibria for Binary and Ternary Systems Containing Glycols, Aromatic Hydrocarbons, and Water: Experimental Measurements and Modeling with the CPA EoS”. *J. Chem. Eng. Data*, 51, 977-983, 2006.
- GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W.; GRANZHEUSER, P.; WEIDLICH, U.; KOLBE, B.; RAREY, J., *Chemistry Data Series, Volume I: Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*. Dechema. 1991-2014.
- GÓRAL, M.; ORACZ, P.; SKRZECZ, A.; BOK, A.; MAĆZYŃSKI, A., “Recommended Vapor–Liquid Equilibrium Data. Part 1: Binary n-Alkanol–n-Alkane Systems”. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 31(3):701–748, 2002.
- GROSS, J.; SADOWSKI, G., “Perturbed-Chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 1244-1260, 2001.
- GUEVARA, F. M.; LIBREROS, E. R.; MARTÍNEZ, A. R.; TREJO, A., “Solubility of CO₂ in aqueous mixtures of diethanolamine with 2-methyldiethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol”. *Fluid Phase Equilibria* 150–151; 721–729, 1998.
- GUPTA, S.; OLSON J. D., “Industrial Needs in Physical Properties”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, p.6359–6374, 2003.
- GUSTIN, J.-L.; RENON, H., “Heats of mixing of binary mixtures of N-methylpyrrolidone, ethanoamine, n-heptane, cyclohexane, and benzene by differential flow calorimetry”. *J. Chem. Eng. Data*, 18 (2), 164–166, 1973.
- HAGHIGHI, H., *Phase Equilibria Modelling of Petroleum Reservoir Fluids Containing Water, Hydrate Inhibitors and Electrolyte Solutions*, Tese de Doutorado, Petroleum Engineering, Heriot-Watt University, 2009.
- HENDRIKS, E. M.; WALSH, J.M.; van BERGEN, A. R. D., “A General Approach to Association Using Cluster Partition Function” *J. Stat. Phys.*, 87, 1287 – 1306, 1997.
- HOLDERBAUM, T.; GMEHLING, J., “PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC”. *Fluid Phase Equilibria*, 70, p. 251–265, 1991.
- HUANG, S. H.; RADOSZ, M., “Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29(11):2284–2294, 1990.
- HURON, M. J.; VIDAL, J., “New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapor-Liquid Equilibria of Strongly Nonideal Mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, 3, p. 255–271, 1979.

- HUTTENHUIS, P.J.G. ; AGRAWAL, N.J.; HOGENDOORN, J.A.; VERSTEEG, G.F.,
 “Gas solubility of H₂S and CO₂ in aqueous solutions of N-methyl-diethanolamine”. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 55(1-2), 122-134, 2007.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 18453:
 Natural gas - Correlation between water content and water dew point. First edition, 2004.
- JOUNG, S.N.; SHIN, H.Y.; KIM, H.S.; YOO, K.P., “High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium Data and Modeling of Propane + Methanol and Propane + Ethanol Systems”. *J. Chem. Eng. Data*, 49:426–429, 2004.
- KAARSHOLM, M.; DERAWI, S.O.; MICHELSEN, M. L.; KONTOGEORGIS, G. M.,
 “Extension of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to amines”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44(12):4406–4413, 2005.
- KONTOGEORGIS, G. M.; VOUTSAS, E. C.; YAKOUMIS, I. V.; TASSIOS, D. P.,
 “An equation of state for associating fluids”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, p. 4310-4318, 1996.
- KONTOGEORGIS, G. M.; YAKOUMIS, I. V.; HEIJER, H.; HENDRIKS, E.;
 MOORWOOD, T., “Multicomponent phase equilibrium calculations for water-methanol-alkane mixtures”. *Fluid Phase Equilibria*, 158-160:201-209, 1999.
- KONTOGEORGIS, G. M.; YAKOUMIS, I. V.; VLAMOS, P. M., “Application of the sCPA Equation of State for Polymer Solutions”. *Computational and Theoretical polymer Science*. vol. 10(6), pp.501–506, 2000.
- KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G., *Thermodynamic Models for Industrial Applications – From classical and advanced mixing rules to association theories*. Amsterdam. Wiley, 2010.
- KVAMSDAL, H. M.; ROCHELLE, G. T., “Effects of the Temperature Bulge in CO₂ Absorption from Flue Gas by Aqueous Monoethanolamine.” *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 867, 2008.
- LAGARIAS, J.C.; REEDS, J.A.; WRIGHT, M.H.; WRIGHT, P.E., “Convergence properties of the Nelder-Mead Simplex method in low dimensions”, *J. Optim.*, 9, 112–147, 1998.
- LANDOLT-BORNSTEIN ; Landolt-Bornstein Data base. “Vapor – Liquid Equilibrium of the Mixture H₂S + C₂H₇NO (LB 4998, EVLM 1131), *Springer Materials*. 2008.

- LEPAUMIER, H.; PICQ, D.; CARRETTE, P. L., “New Amines for CO₂ Capture. I. Mechanisms of Amine Degradation in the Presence of CO₂”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 9061, 2009.
- LIANG, X.; TSIVINTZELIS, I.; KONTOGEORGIS, G. M., “Modeling Water Containing Systems with the Simplified PC-SAFT and CPA Equations of State”. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 53, 14493 – 14507, 2014.
- LI, Z.; FIROOZABADI, A.; “Cubic-Plus-Association Equation of State for Water-Containing Mixtures: Is “Cross Association” Necessary?” *AIChE Journal*, 55, 1803–1813, 2009.
- LUNDSTRØM, C., *Modeling of Phase Equilibria for Petroleum Reservoir Fluids Containing Water and Hydrate Inhibitors*, Dissertação de Mestrado, Center for Phase Equilibria and Separation Processes (IVC–SEP), Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, Denmark, 2005.
- MEDEIROS, J.L.; BARBOSA, L.C.; ARAÚJO, O. Q. F., “Equilibrium Approach for CO₂ and H₂S Absorption with Aqueous Solutions of Alkanolamines: Theory and Parameter Estimation.” *Ind.Eng.Chem.Res*, 52, 9203 – 9226, 2013.
- MICHELSSEN, M. L.; HENDRIKS, E. M., “Physical properties from association models”. *Fluid Phase Equilibria*, 180(1):165–174, 2001.
- MÜLLER, E. A.; GUBBINS, K. E., “Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 2193-2211, 2001.
- NELDER, J.A.; MEAD, R., “A simplex method for function minimization”, *Comput. Journal*, 7, pp. 308–313, 1965.
- NIEDERBERGER, J.; GAMA, M. S.; SANTOS, L. C.; da SILVA, J. A.; VARGAS, C. E.; AHÓN, V. R. R.; Silva, E. P.; SOUZA, D. F. S.; AQUINO, C. A. S.; AIRES, J. S. S., “PETROX – PETROBRAS Technology in Process Simulation”. *Computer Aided Chemical Engineering*, 27, 675–680, 2009.
- ØI, L. E.; SELSTØ, E. T., *Process Simulation of Glycol Regeneration*, In: GPA Europe's meeting in Bergen, 2002
- ORBEY H.; SANDLER S.I., *Modeling Vapor-Liquid Equilibria: Cubic Equations of State and Their Mixing Rules*. Cambridge Series in Chemical Engineering, Cambridge University Press, 1998.
- PENG, D.Y.; ROBINSON, D.B., “A New Two-Constant Equation of State”. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* vol. 15 (1), p. 59-64, 1976.

- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; de AZEVEDO, E. G., *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria* (3rd edition). Prentice Hall International, 1999.
- PRO/II – THERMO DATA MANAGER 3.5. *User Guide*. Lake Forest: Invensys Systems, Inc., 2010.
- REDLICH, O.; KWONG, J. N. S., “On The Thermodynamics of Solutions”. *Chem. Rev.* 44 (1). p. 233–244, 1949.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M., “Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures”, *AIChE Journal*, 14(1), p. 135–144, 1968.
- SANTOS, J. P. L., *Equilíbrio de Fases de Misturas Polares e Iônicas via Equação de Estado Baseada em Modelo de Rede*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2010.
- SCHWAAB, M.; BISCAIA, E. C.; MONTEIRO, J. L.; PINTO, J. C., “Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization”. *Chemical Engineering Science*, 63, p. 1542 – 1552, 2008.
- SCHWAAB, M.; PINTO, J. C., *Análise de Dados Experimentais I: Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. Rio de Janeiro. E-Papers, 2007.
- SHI, Y.; EBERHART, R., “A Modified Particle Swarm Optimizer”. In: Proc. Conference on Evolutionary Computation, Anchorage, Alaska, p. 69-73, 1998.
- SOAVE, G., “Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state”. *Chemical Engineering Science*, 27(6):1197-1203, 1972.
- SOLBRAA, E., *Equilibrium and Non-Equilibrium Thermodynamics of Natural Gas Processing: Measurement and Modelling of Absorption of Carbon Dioxide into Methyl-diethanolamine Solutions at High Pressures*. Tese de Doutorado, Norwegian University of Science and Technology, Norway, 2002.
- SØRENSEN, J. M., ARLT, W., “Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection.1, Binary Systems”. *Chemistry Data Series*, Vol. 5; DECHEMA: Frankfurt/Main, Germany, 1995.
- SUZUKI, K.; SUE, H., “Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems at High Pressures: Carbon Dioxide–Methanol, Carbon Dioxide–Ethanol, Carbon Dioxide–1-Propanol, Methane–Ethanol, Methane–1-Propanol, Ethane–Ethanol, and Ethane–1-Propanol Systems”. *J. Chem. Eng. Data*, 35:63–66, 1990.
- VALTZ, A.; CHAPOY, A.; COQUELET, C.; PARICAUD, P.; RICHON, D., “Vapor-liquid equilibria in the CO₂-H₂O system, measurement and modeling from 278.2 to 318.2 K”. *Fluid Phase Equilibria*, 226, 333–344, 2004.

- VAN DER WAALS, J. D., *On the continuity of the gas and liquid state*. Tese de Doutorado, Leiden, 1873.
- VOUTSAS, E. C.; KONTOGEORGIS, G. M.; YAKOUMIS, V.; TASSIOS, D. P., “Correlation of Liquid–Liquid Equilibria for Alcohol / Hydrocarbon Mixtures Using the CPA Equation of State”. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 132, pp. 61–75, 1997.
- VOUTSAS, E. C.; YAKOUMIS, I. V.; TASSIOS, D. P., “Prediction of Phase Equilibria in Water / Alcohol/ Alkane Systems”. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 158–160, pp. 151–163, 1999.
- YAKOUMIS, I. V.; KONTOGEORGIS, G. M.; VOUTSAS, E. C.; TASSIOS, D. P., “Vapor–Liquid Equilibria for Alcohol / Hydrocarbon Systems Using the CPA Equation of State”. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 130, pp. 31–47, 1997.
- YAKOUMIS, I. V.; KONTOGEORGIS, G. M.; VOUTSAS, E. C.; HENDRIKS, E. M.; Tassios, D. P., “Prediction of Phase Equilibria in Binary Aqueous Systems Containing Alkanes, Cycloalkanes, and Alkenes with the Cubic–Plus–Association Equation of State”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 379, 4175–4182, 1998.
- WALAS, S. M., *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Boston, 1985.
- WERTHEIM, M. S., “Fluids with highly directional attractive forces: I. Statistical thermodynamics”. *J. Stat. Phys.*, 35(1-2):19–34, 1984. (a)
- WERTHEIM, M. S., “Fluids with highly directional attractive forces: II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations”. *J. Stat. Phys.*, 35(1-2):35–47, 1984. (b)
- WERTHEIM, M. S., “Fluids with highly directional attractive forces: III. Multiple attraction sites”. *J. Stat. Phys.*, 42(3-4):459–476, 1986. (a)
- WERTHEIM, M. S., “Fluids with highly directional attractive forces: IV. Equilibrium polymerization”. *J. Stat. Phys.*, 42(3-4):477–492, 1986. (b)
- WIEBE, R.; GADDY, V. L., “Vapor phase composition of carbon dioxide-water mixtures at various temperatures and at pressures to 700 atmospheres”. *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 475–477, 1941.
- WILSON, G. M., “Vapor-liquid equilibrium. XI: A new expression for the excess free energy of mixing”. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 127-130, 1964.
- WONG, S. H.; SANDLER, S. I., “A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State”, *AIChE Journal*, 38, 671–680, 1992.
- ZIRRAHI, M.; AZIN, R.; HASSANZADEH, H.; MOSHFEGHIAN, M. “Prediction of water content of sour and acid gases”. *Fluid Phase Equilibria*, 299 (2), 171–179, 2010.

COLAN [Internet]. The CAPE-OPEN Laboratories Network - [citado 2014, 23 de Dezembro]. Disponível em: <http://www.colan.org>

ASPEN [Internet]. Aspentech company - [citado 2014, 23 de Dezembro]. Disponível em: <http://www.aspentech.com>

Apêndice A

PETROBRAS' PROCESS SIMULATOR AND CUBIC PLUS ASSOCIATION (CPA) EQUATION OF STATE: A TOOL FOR FLOW ASSURANCE PROJECTS

Manuscrito submetido em 24 -12 - 2014 à

Computers & Chemical Engineering

**PETROBRAS' PROCESS SIMULATOR AND CUBIC PLUS ASSOCIATION
(CPA) EQUATION OF STATE: A TOOL FOR FLOW ASSURANCE
PROJECTS**

Letícia Cotia dos Santos^{1,2}, Samir Silva Abunahman¹, Frederico Wanderley
Tavares^{2,3}, Victor Rolando Ruiz Ahón^{4,5}, Georgios M. Kontogeorgis⁶

¹Petrobras – Centro de Pesquisas e Desenvolvimento (CENPES), Av. Horácio Macedo
950, 21941-915, Rio de Janeiro-RJ, Brazil.

²COPPE, Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro,
Av. Horácio Macedo 2030, 21945-970, Rio de Janeiro-RJ, Brazil.

³Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CEP 21949-
900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

⁴Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense,
Rua Passo da Pátria, 156, 24210-240, Niterói – RJ, Brazil.

⁵Centro Técnico Científico, Pontifícia Universidade Católica, Rua Marquês de São
Vicente, 225, 22453-900, Gávea, Rio de Janeiro-RJ, Brazil.

⁶Center for Energy Resources Engineering (CERE), Department of Chemical and
Biochemical Engineering, Technical University of Denmark, DK2800 Kgs. Lyngby,
Denmark.

Authors:

Ms. Letícia Cotia dos Santos^{1,2} leticiacotia@petrobras.com.br

Mr. Samir Silva Abunahman¹ sabunahman@petrobras.com.br

Prof. Frederico Wanderley Tavares² tavares@eq.ufrj.br

Prof. Victor Rolando Ruiz Ahón³ ruiz@vm.uff.br

Prof. Georgios M. Kontogeorgis⁴ gk@kt.dtu.dk

Abstract

Thermodynamic hydrate inhibitors are widely used in the oil and gas industry, by reducing the temperature or increasing the pressure of hydrate formation. Methanol is the inhibitor most widely used worldwide, though ethanol, MEG and TEG are common alternatives. On modeling these compounds, standard equations of state, such as SRK or PR, do not give reliable results due to association effects, especially in mixtures with water. Therefore, the CPA equation of state was included in an in-house process simulator as an in-built model in this work (PETROX®). In order to validate the implementation, comparisons were carried out through simulations of binary systems containing hydrate inhibitors and water or hydrocarbons using CPA and SRK. The results obtained for CPA are in good agreement with the experimental data validating the computational aspect and showing the improvement achieved by the addition of the association effect in the SRK model. CPA was then applied to calculate the loss of the inhibitor to the vapor phase as a function of temperature and pressure, in a system containing a natural gas stream and different amounts of water. Also the needed computational time of using CPA equation was compared with that using SRK in flashes calculations. Results show that the simulation time demand is not much larger than the time elapsed using SRK or other cubic equations of state. Finally, simulations of dehydration units using TEG were conducted and the CPA results were compared with two commercial simulators which used their available thermodynamic packages for glycol applications, proving that CPA calculations are in good agreement with these models and showing that this is an adequate way to simulate complex mixtures containing natural gas, water and hydrate inhibitors.

Keywords: glycol, methanol, ethanol, Cubic Plus Association (CPA), PETROX®, VLE

Corresponding Author: Frederico W. Tavares, tavares@eq.ufrj.br, phone: +55-21-3938-7650

1. INTRODUCTION

A group of chemicals widely used in the oil and gas industry are the gas hydrate inhibitors. As a last resort these, very expensive chemicals, are added directly to the reservoir fluid. Methanol is the thermodynamic hydrate inhibitor most frequently used worldwide. These chemicals are effective as inhibitors only in the aqueous phase by reducing the temperature or increasing the pressure of hydrate formation. Alternatives to methanol may be listed: ethanol, (mono) Ethylene Glycol (MEG) or Tri Ethylene Glycol (TEG). MEG is preferred in applications where temperatures are expected around $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ because of the low viscosity at low temperatures while the TEG is preferable when small vapor pressure is needed (Lundström, 2005). Both inhibitors can be recovered, however the regeneration of methanol or ethanol is not an economically viable process, because the loss to the vapor phase is high compared with glycols due to the volatility difference between these compounds. The precise knowledge of the equilibrium of hydrates in the presence of inhibitors and the phase equilibria of mixtures containing these compounds and water is therefore crucial to prevent hydrate formation problems and to design units for transportation, production and processing of natural gas (Haghighi , 2009).

Some of the thermodynamic models used in the oil and gas industry are the cubic equations of state (EoS); for example: Soave-Redlich-Kwong (SRK, Soave, 1972) and Peng-Robinson (PR, Peng and Robinson, 1976), both based on the van der Waals EoS. These equations are used especially because they are simple when compared to newer models, such as SAFT or CPA. Besides, over the years parameters for a wide number of compounds were determined and characterization methods to calculate these parameters for hydrocarbons have also been developed. However, hydrate inhibitors are compounds capable of forming hydrogen bonds. Both cubic equations of state do not have a term that takes into account the association effect, and their predictions can be very poor for such systems. Several theories have been developed and have an explicit treatment for the hydrogen bonds. Among these, one of the most important theories is the Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) (for a review see: Kontogeorgis and Folas, 2010). A large number of variants of the original equation have been developed and the theory has been improved over the years. Group contribution techniques were developed to estimate parameters for pure components when the experimental data are not available

(Avlund, 2011). Despite the great effort in improving the SAFT equation, there are still a number of unresolved problems and the computational effort to solve these equations is high making the application of this theory in engineering problems a particular challenge.

One of the equations obtained from a variant of the SAFT theory is the Cubic Plus Association equation of state (CPA). CPA was proposed by Kontogeorgis et al. (1996) to handle complex systems in a mathematically simpler way than SAFT. This equation was successfully applied to alcohols and water (Kontogeorgis et al., 1996) in binary mixtures containing alcohol and hydrocarbons (Voutsas et al., 1997; Yakoumis et al., 1997), polymers and solvents (Kontogeorgis et al., 2000), organic acids (Derawi et al., 2004), amines (Kaarsholm et al., 2005) multicomponent systems containing water / alcohol / alkanes (Kontogeorgis et al., 1999; Voutsas et al., 1999) and systems containing water / glycol / alcohol / alkanes (Derawi et al., 2003). In the absence of compounds which form hydrogen bonds, CPA reduces to SRK presenting itself as a balance between accuracy and simplicity, objects of interest in the oil and gas industry.

In addition to the simplicity and good performance with respect to modeling phase equilibria of complex systems, the computational implementation of the association term does not generate large simulation time demand, i.e. the simulation time is not much larger than the required times for simulations with SRK or other cubic equations of state. Because of these reasons, in this work, the CPA model, developed by the Center of Energy Resources Engineering (CERE), has been included in the Petrobras' Process Simulator (PETROX®). To the best of the authors' knowledge, it is the first time that this model is included in a process simulator as an in-built thermodynamic model without using the CAPE-OPEN protocol.

The application of new technologies in engineering designs involves not only the development of new mathematical models but also the implementations of these models in software for process simulation. Due to the characteristics of the oil and the natural gas processed by Petrobras, from the Brazilian waters, it is necessary to develop new technologies or new refining schemes for these specific feeds. Moreover, as the production in deep or ultra-deep waters is increasing, new challenges and new questions have to be answered. In this context, the development of an in-house process simulator has strategic advantages for the company and these tools become part of the technology

development. Therefore, this work aims to present results of calculations carried out using Petrobras' Process Simulator – PETROX® (Niederberger et al., 2009) after the inclusion of the CPA EoS, as one of the thermodynamic models available in the simulator. Although we present an implementation using the Petrobras' Process Simulator, the results and experience presented here are useful for other simulators and other research groups.

The CPA EoS and the Process Simulator are presented in some detail in the background section. The third section shows the interfacing or communication of the CPA model with the flash algorithms in the simulator. In the results section, computational efforts in using CPA or SRK are analyzed and comparisons with experimental data are presented. Industrial application results and conclusions are presented in the last sections.

2. BACKGROUND

2.1. Cubic Plus Association Equation of State (CPA EoS)

The CPA equation is composed by a summation of two terms: the classic Soave-Redlich-Kwong equation plus an association part from statistical thermodynamics. In terms of pressure, it is given by (equation 1) (Kontogeorgis et al., 1996):

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{V_m} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (1)$$

Where V_m is the molar volume, x_i is the mole fraction of component i , T is the temperature, P is the pressure, R is the universal gas constant and b is the co-volume.

The physical energy parameter ($a(T)$) is calculated by Equation 2:

$$a(T) = a_0 [1 + c_1 (1 - \sqrt{T_R})]^2 \quad (2)$$

X_{A_i} is the mole fraction of sites type A in molecule i not bonded to other active sites (equation 3):

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + \frac{1}{V_m} \sum_j x_j \sum_{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (3)$$

where $\Delta^{A_i B_j}$ is the association strength (equation 4), $\varepsilon^{A_i B_j}$ is the association energy, $\beta^{A_i B_j}$ is the association volume and $g(V_m)^{\text{ref}}$ is the radial distribution function for reference fluid (rigid spheres) (equation 5).

$$\Delta^{A_i B_j} = g(V_m)^{\text{ref}} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (4)$$

$$g(V_m)^{\text{ref}} = \frac{1}{1 - 1.9\eta}, \text{ with } \eta = \frac{1}{4V_m} b \text{ and } b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (5)$$

Therefore, five parameters are necessary to describe a pure component using CPA EoS: Three of them in the physical part of the equation (a_0 , b and c_1) and two in the association part ($\varepsilon^{A_i B_j}$ and $\beta^{A_i B_j}$). The co-volume b (see equation 4) is present in both parts of the EoS. For extending CPA EoS to mixtures, mixing rules and combining rules are required. Details are shown in Appendix A.

2.2. PETROX® – Petrobras' Process Simulator

Process simulation at Petrobras started in the end of the 60's, when independent computational programs to calculate phase equilibria and other properties were developed and used to design new operation units and to teach new engineers. However, these programs were not suitable for use in an entire plant analysis because the results had to be transferred from one module to another. In 1989, using a program developed by the Federal University of Rio de Janeiro (Castier, 1985) as its basis, a group of engineers started the development of the PETROX®. In 1993, after the implementation of the distillation column module, the first version was completed. The development of the conversion models had been started together with the transfer of technology from Kellogg for Fluid Catalytic Cracking units. At the same time, simulation models for Delayed Coke, Hydrotreating and Sulfur Recovery Units were developed in the Petrobras Research Center and included in the simulator. PETROX® has a graphical user interface written in C++ and C#.net and a calculation core written in C and in

FORTRAN. The graphical interface is the software communication with the user. The math calculations are performed in the simulation engine (FORTRAN) and the C language makes the communication between the other languages. Nowadays PETROX® has the same operation units that usually are present in other process simulators like Aspen Plus® and PRO II®. Additionally, it has more than 2200 characterized oils (national and foreign) and 750 pure components properties in its data bank.

3. COMPUTATIONAL ASPECTS: Interfacing the CPA model

Since 1999, the CPA has been developed by the CERE, Department of Chemical and Biochemical Engineering of the Technical University of Denmark (DTU). Latter on a thermodynamic property package based on CPA (named as ThermoSystem), which supports the CAPE-OPEN standard maintained by the CO-LaN consortium (Colan, 2014) has been developed (Breil et al., 2007) and used for industrial TEG process simulation using Aspen HYSYS process simulator (Arya et al., 2014). However, supporting only PT flashes (Arya et. al, 2014), this module calculates thermodynamic properties and transfers them to the Aspen HYSYS (or other process simulators) flash algorithms with no control about the numerical methods used in it. Convergence difficulties in extreme temperature and pressure conditions and the intention to conduct computational performance analysis in comparison with other EoS's are, among other factors, the main reasons to include the CPA model in one process simulator not using a CAPE OPEN protocol, but a Dynamic Link Library (dll) instead, making CPA an in-built thermodynamic model. One example of the numerical problems that was solved here will be presented in the results section. The implementation structure used in this work is showed in Figure 1.

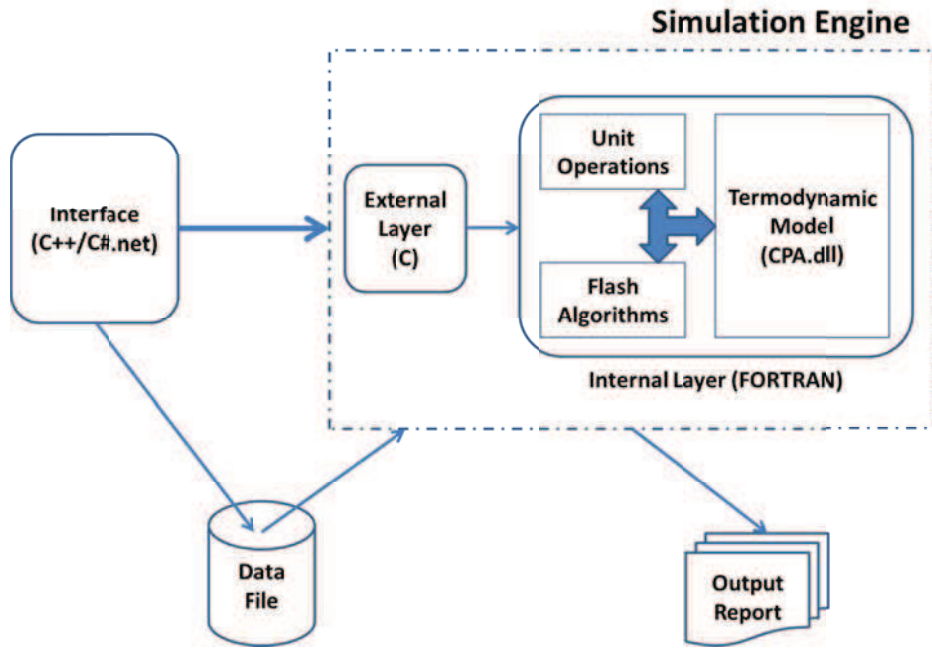


Figure 1: CPA and PETROX® link structure

In a first version, the focus of the implementation was in the natural gas processing including water, acid gases and hydrate inhibitors. Therefore, 25 components were considered and studied. They are: Oxygen, water, nitrogen, hydrogen sulfide, methane, ethane, propane, i-butane, n-butane, i-pentane, n-pentane, n-hexane, n-heptane, n-octane, n-nonane, n-undecane, n-dodecane, MEG, di-ethylene glycol (DEG), TEG, methanol and ethanol. The new thermodynamic package was called in its first version as CPA-Glycol. The CPA.dll reads the compounds, its properties and the operational conditions to calculate the fugacity coefficients and the residual properties in order to incorporate them to the flash algorithms. Other compounds like pseudo-components (non-associating) will be treated using the SRK model already implemented in the simulator. It is important to emphasize that the dll used here is the same library used to construct the ThermoSystem. In another words, the calculation core used in the PETROX is the same as that one used in the thermodynamic package developed by the CERÉ.

4. RESULTS AND DISCUSSION

To analyze the applicability of the CPA model in the simulator comparisons with NRTL (Renon and Prausnitz, 1968) and SRK have been made for binary mixtures containing hydrate inhibitors with water and methanol/ethanol with hydrocarbons respectively. CPA was then applied in binary mixtures containing glycols and hydrocarbons. All the experimental data references used in this work are available in Table 1. Numerical problems in multicomponent calculations have also been analyzed including time demand and sensitivity analysis to evaluate the hydrate inhibitors loss to the vapor phase. Finally, it is presented an example of an industrial application in a natural gas dehydration unit using TEG. The results obtained from PETROX® are compared with results obtained from Aspen Plus® and PRO II® commercial simulators using their own thermodynamic property packages for glycol applications. The CPA pure component parameters used in this work can be seen in Table 2, the NRTL binary interaction parameters (τ_{ij} , τ_{ji} , α_{ij}) in Table 3 and the CPA binary interaction parameters (k_{ij}) in Table 4.

Table 1: Experimental data used in this work

	Reference
MetOH + H ₂ O	Gmehling et al (1991–2014)
EtOH + H ₂ O	Gmehling et al (1991–2014)
MEG + H ₂ O	Chiavone et al (1993)
TEG + H ₂ O	Gmehling et al (1991–2014)
MEG + C ₁	Zheng et al (1999)
MEG + C ₂	Jou et al (2006)
TEG+C ₁	Jou et al (1987)
TEG+C ₂	Jou et al (1987)
MetOH + C ₃	Joung et al (2004)
MetOH+C ₆	Góral et al (2002)
EtOH + C ₁	Suzuki et al (1990)
EtOH + C ₃	Joung et al (2004)
EtOH + C ₄	Góral et al (2002)
EtOH + C ₅	Góral et al (2002)
EtOH + C ₆	Góral et al (2002)
EtOH + C ₇	Góral et al (2002)
EtOH + C ₈	Góral et al (2002)
EtOH + C ₉	Góral et al (2002)

Table 2. CPA pure components parameters used in this work. Water and Glycols are modelled as 4C molecules whereas alcohols as as 2B molecules (Ref: from the CERE databank).

	b (L/mol)	a_0 (bar.L ² .mol ⁻²)	c_1	ϵ (bar.L/mol)	$\beta * 10^3$
H ₂ O	0.0145	1.2278	0.6736	166.5595	69.2
MetOH	0.0310	4.0533	0.4310	245.9235	16.1
EtOH	0.0491	8.6721	0.7369	215.3321	8.0
MEG	0.0514	10.8196	0.6744	197.5308	14.1
TEG	0.1321	39.1282	1.1692	143.3779	18.8
C ₁	0.0291	2.3204	0.4472	0.0000	0.0
C ₂	0.0429	5.5067	0.5846	0.0000	0.0
C ₃	0.0578	9.1192	0.6307	0.0000	0.0
C ₄	0.0721	13.1435	0.7077	0.0000	0.0
C ₅	0.0910	18.1990	0.7986	0.0000	0.0
C ₆	0.1079	23.6823	0.8313	0.0000	0.0
C ₇	0.1254	29.1796	0.9137	0.0000	0.0
C ₈	0.1424	34.8769	0.9942	0.0000	0.0
C ₉	0.1604	41.2529	1.0463	0.0000	0.0

Table 3. NRTL binary interaction parameters (τ_{ji} , τ_{ij} and α_{ij}) used in this work.

	NRTL		
	τ_{ij}	τ_{ji}	α_{ij}
MetOH + H ₂ O	$-147.4092/RT^a$	$538.0563/RT^a$	0.2982
EtOH + H ₂ O	$11.3437/RT^a$	$1022.9466/RT^a$	0.2935
MEG + H ₂ O	$-52.6807/RT^a$	$16.1579/RT^a$	0.3047
TEG + H ₂ O	$-0.0015 - 0.234 * T^b$	$-1.704 + 0.004 * T^b$	2.8500

^a Gmehling et al. (1991–2014); $R = 1.9872041 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

^b Mostafazadeh et al. (2009).

Table 4. CPA binary interaction parameters (k_{ij}) used in this work (Ref: from the CERE databank).

	CPA
	k_{ij}
MetOH + H ₂ O	-0.0900
EtOH + H ₂ O	-0.1100
MEG + H ₂ O	-0.1150
TEG + H ₂ O	-0.1000
MEG + C ₁	0.1786

MEG + C ₂	0.1452
TEG+C ₁	0.1371+8.3100/T(K)
TEG+C ₂	0.1350

4.1. CPA Thermodynamic Model Validation

Glycols and alcohols form hydrogen bonds or similar interactions with themselves and with other compounds that have proton donor/acceptor (e.g. water). Cubic equations of state do not take into account these hydrogen bond effects and consequently they cannot accurately describe phase equilibria of these systems (Kontogeorgis and Folas, 2010).

At first, phase equilibria in systems containing water and hydrate inhibitors have been considered. We applied CPA in mixtures with water plus methanol (MeOH), Ethanol (EtOH), MEG, and TEG. The results are showed in Figure 2. The results using SRK (classical mixing rules) for systems with cross association effects are very poor and, therefore, they are not presented here. For comparison, we have used the NRTL model instead (Renon and Prausnitz, 1968). As can be seen the CPA results are in good agreement with experimental data showing the CPA equation of state is adequate to model these systems. Moreover, CPA can also be used at extreme conditions. In the natural gas processing this is of great importance especially when the transportation needs to be done at high pressures and low temperatures.

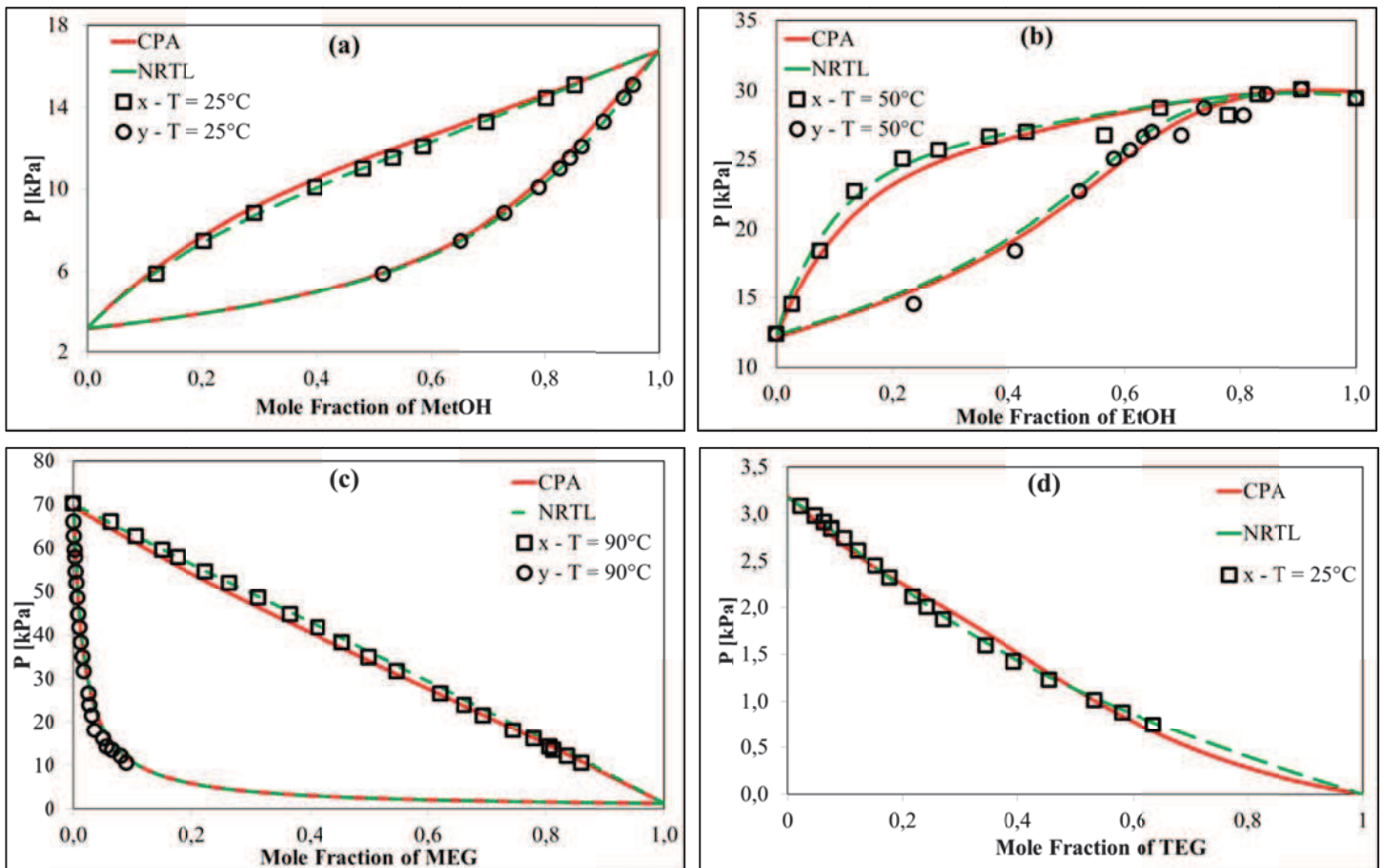


Figure 2: (a): water – methanol. (b): water-ethanol. (c): water-MEG. (d): water-TEG VLE. CPA and NRTL calculations are performed using 100 points. Solid line: CPA. Dashed line: NRTL. Experimental data are from: Gmehling et al., 1991–2014; Chiavone et al., 1993.

Methanol is the hydrate inhibitor most frequently used worldwide. In Figure 3, bubble point and dew point pressures obtained using CPA and SRK for binary mixtures containing methanol and hydrocarbons in different temperatures are presented and compared with experimental data. For these binary mixtures, CPA and SRK calculations are carried out using classical mixing and combining rules and $k_{ij} = 0$ to analyze the predictive capability of the both models. The CPA pure parameters used are presented in Table 2 and the SRK pure parameters are calculated using the components critical properties and its acentric factors. All the trends are constructed using 100 calculated points.

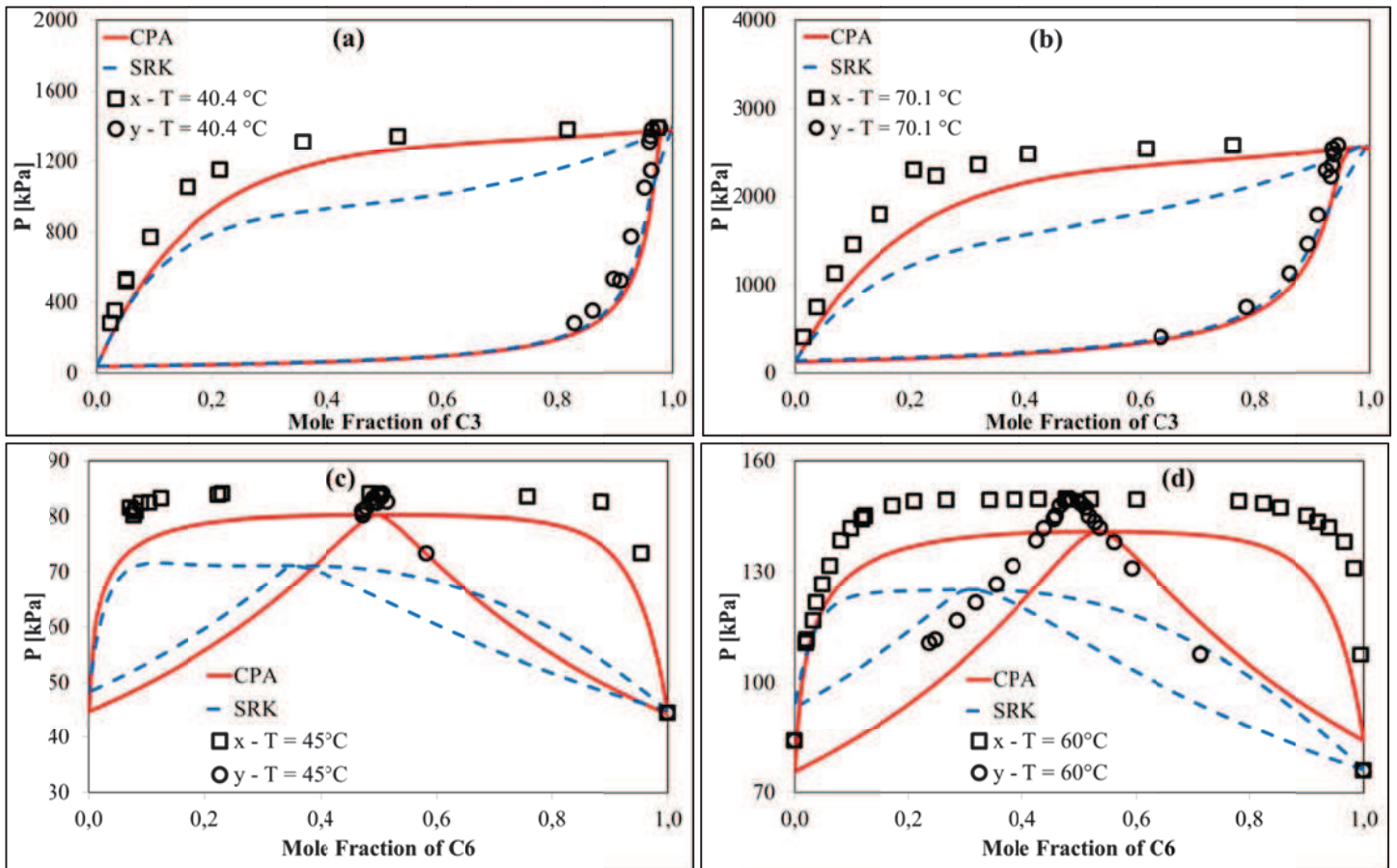


Figure 3: (a) and (b): Methanol – C₃ and (c) and (d): Methanol – C₆ VLE. All calculations are performed with $k_{ij} = 0$. Solid line: CPA. Dashed line: SRK. Experimental data are from: Joungh et al., 2004 and Góral et al., 2002.

The results obtained by the CPA model, as we expected, are clearly much better than the SRK results showing the applicability of this model for the self-associating systems analyzed.

Another thermodynamic hydrate inhibitor, largely used in Brazil, is ethanol. A more accurate knowledge on the phase behavior of the systems containing ethanol, water, hydrocarbons, in many cases, can represent fewer investments in the natural gas processing or flow assurance. In Figure 4, bubble point and dew point pressures obtained using CPA and SRK for binary mixtures containing ethanol and hydrocarbons are presented. The comparison between these two equations of state are performed in the same way we did with the binary mixtures containing methanol and hydrocarbons, i.e, classical mixing rules and $k_{ij} = 0$ for both models. The results obtained by the CPA EoS are, again, better than the results obtained by the SRK EoS as expected.

The bubble pressure average absolute deviations defined as, $AAP_{\text{bubble}}\% = (100/N_{\text{exp}}) \sum_{k=1}^{N_{\text{exp}}} |(P_{\text{bubble},k}^{\text{exp}} - P_{\text{bubble},k}^{\text{calc}})/P_{\text{bubble},k}^{\text{exp}}|$, for the systems analyzed with CPA EoS and compared with NRTL and SRK in section 4.1 are summarized in Tables 5 and 6, respectively.

Table 5: Bubble Pressure average absolute deviations ($AAP_{\text{bubble}}\%$) for comparison between CPA EoS and NRTL in binary mixtures containing water and hydrate inhibitors

	CPA	NRTL
MetOH + H ₂ O, T = 25°C	3.4	0.8
EtOH + H ₂ O, T = 50°C	2.6	2.2
MEG + H ₂ O, T = 90 °C	2.9	0.6
TEG + H ₂ O, T = 25 °C	4.0	1.5
Average	3.2	1.3

Table 6: Bubble Pressure average absolute deviations ($AAP_{\text{bubble}}\%$) for comparison between CPA and SRK EoS in binary mixtures containing alcohols and hydrocarbons

	CPA	SRK
MetOH + C ₃ , T = 40.4 °C	18.1	25.3
MetOH + C ₃ , T = 70.1 °C	20.4	36.9
MetOH + C ₆ , T = 45 °C	7.9	16.9
MetOH + C ₆ , T = 60 °C	8.6	19.2
EtOH + C ₁ , T = 25 °C	11.6	219.4
EtOH + C ₃ , T = 60.8 °C	10.9	30.9
EtOH + C ₄ , T = 20 °C	7.6	22.5
EtOH + C ₅ , T = 30 °C	6.8	25.0
EtOH + C ₆ , T = -10 °C	2.4	21.1
EtOH + C ₇ , T = 50 °C	4.3	17.8
EtOH + C ₈ , T = 75 °C	5.8	18.8
EtOH + C ₉ , T = 70 °C	2.4	10.5
Average	8.9	38.7

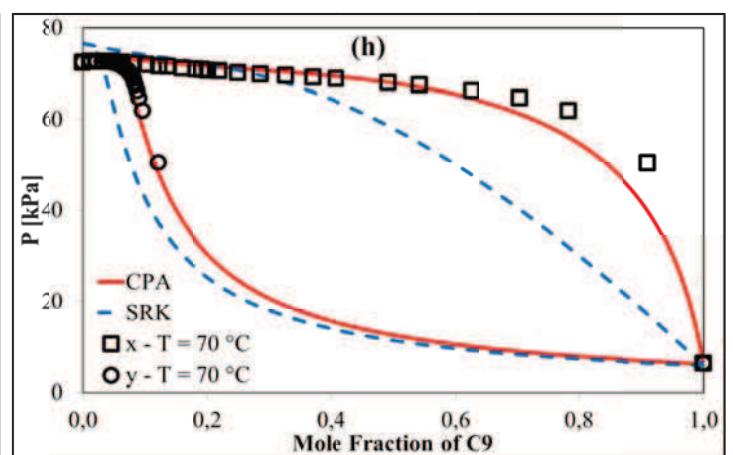
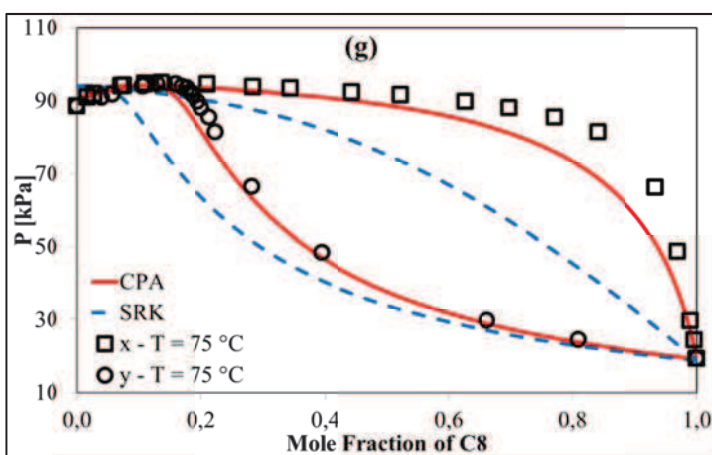
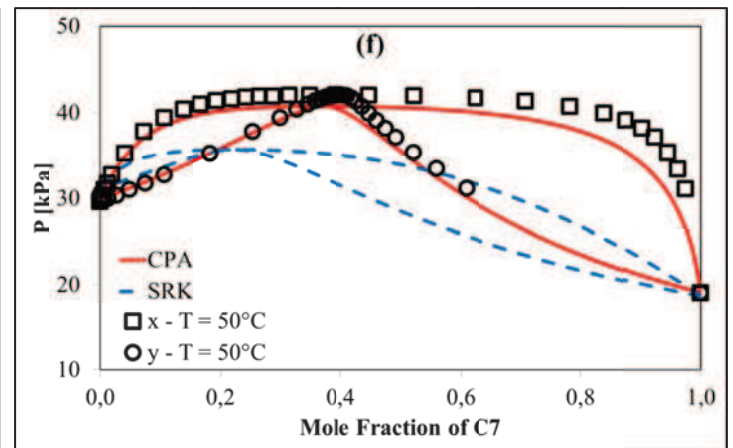
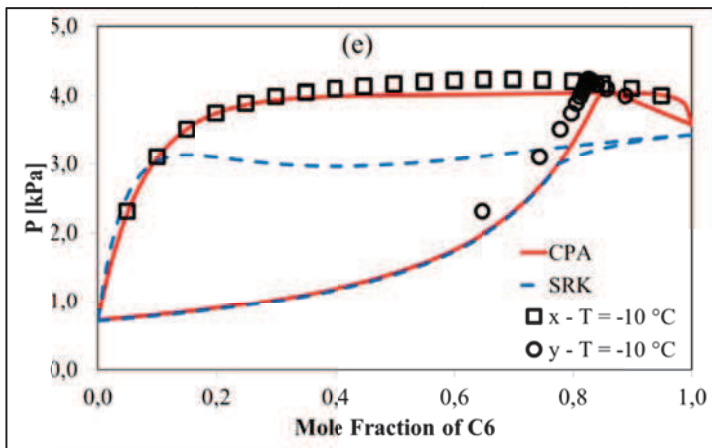
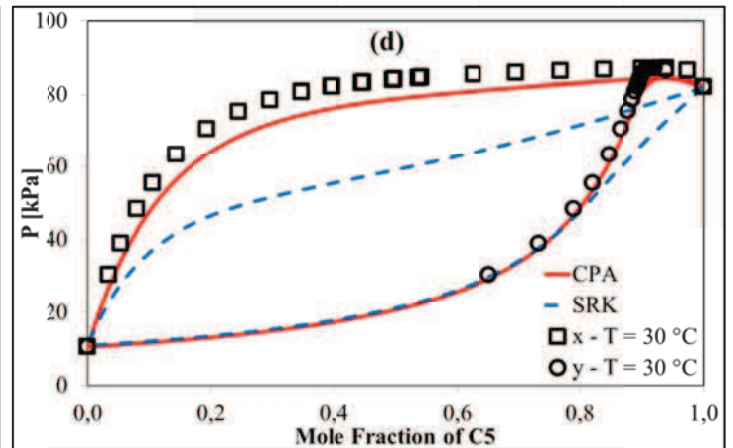
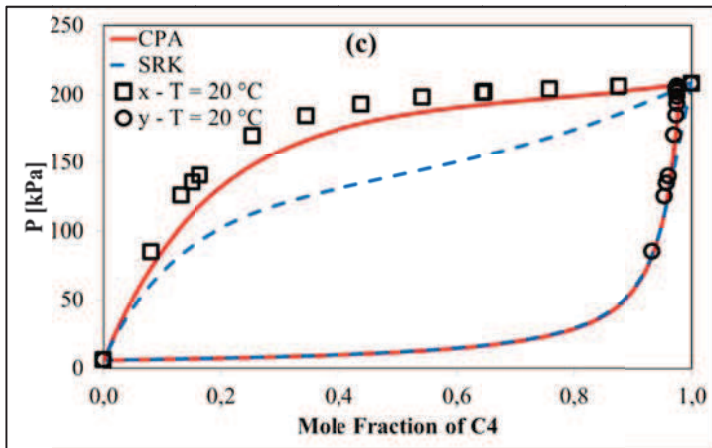
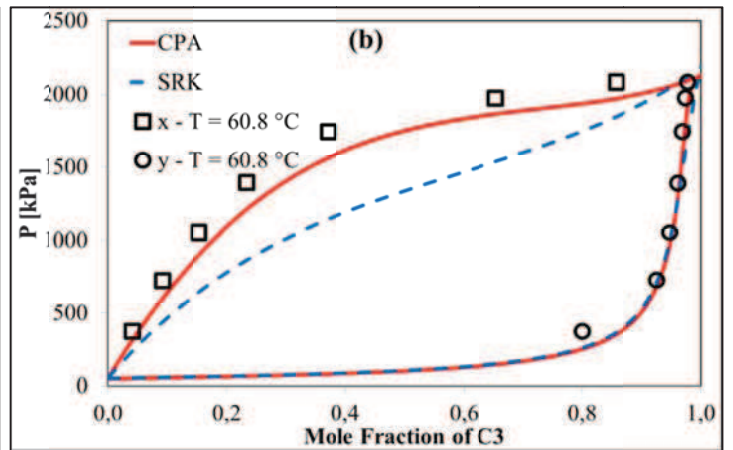
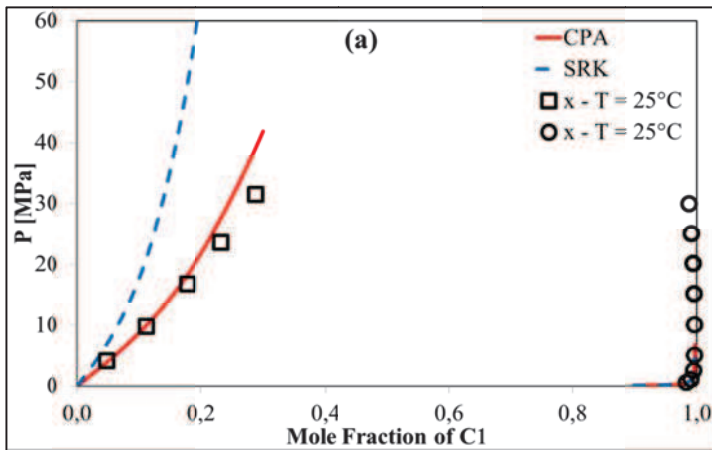


Figure 4: (a): Ethanol–C₁. (b): Ethanol–C₃. (c): Ethanol–C₄. (d): Ethanol–C₅. (e): Ethanol–C₆. (f): Ethanol–C₇. (g): Ethanol–C₈. (h): Ethanol–C₉ VLE. All calculations are performed with $k_{ij} = 0$. Solid line: CPA. Dashed line: SRK. Experimental data are from: Suzuki et al., 1990; Joung et al., 2004; Góral et al., 2002.

The results presented in Table 6 show the improvement achieved by the addition of the association effect in the SRK model. The CPA EoS results can be either improved by fitting the k_{ij} using phase equilibria binary data.

Once the implementation was validated, CPA EoS was then applied in VLE calculations in systems containing glycols and light hydrocarbons at different temperatures. Figures 5-8 show comparisons between the experimental and calculated bubble point pressures using the CPA EoS for the binary mixtures MEG-methane, MEG-ethane, TEG-methane and TEG-methane. All the CPA trends are constructed using 100 calculated points.

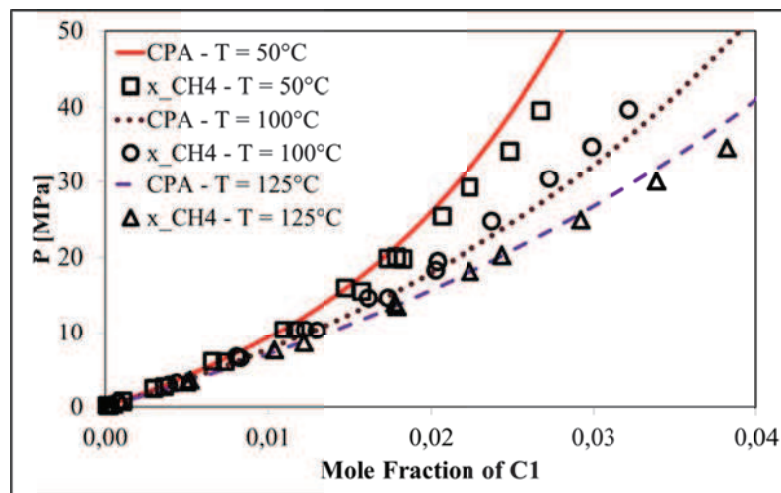


Figure 5: MEG – methane VLE ($k_{ij} = 0.1786$). Solid line: CPA at 50 °C. Dotted line: CPA at 100 °C. Dashed line: CPA at 125 °C. Experimental data are obtained from Zheng et al., 1999, and Jou et al, 1994 *apud* Zheng et al, 1999.

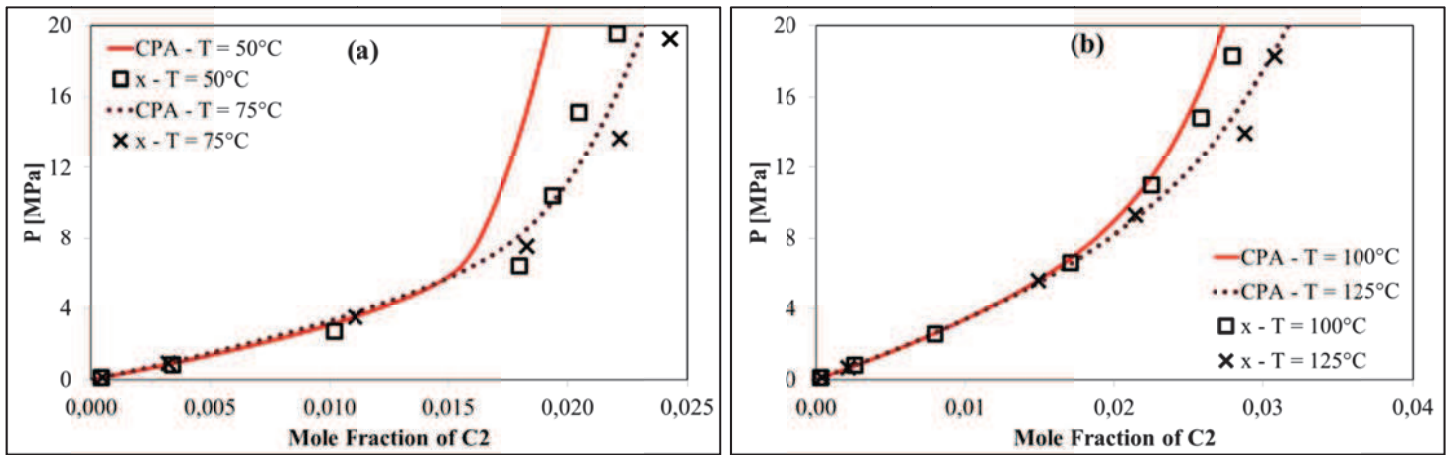


Figure 6: MEG – ethane VLE ($k_{ij} = 0.1452$). (a) Solid line: CPA at 50 °C. Dotted line: CPA at 75 ° (b) Solid line: CPA at 100°C. Dotted line: CPA at 125°C. Experimental data are from Jou et al., 2006.

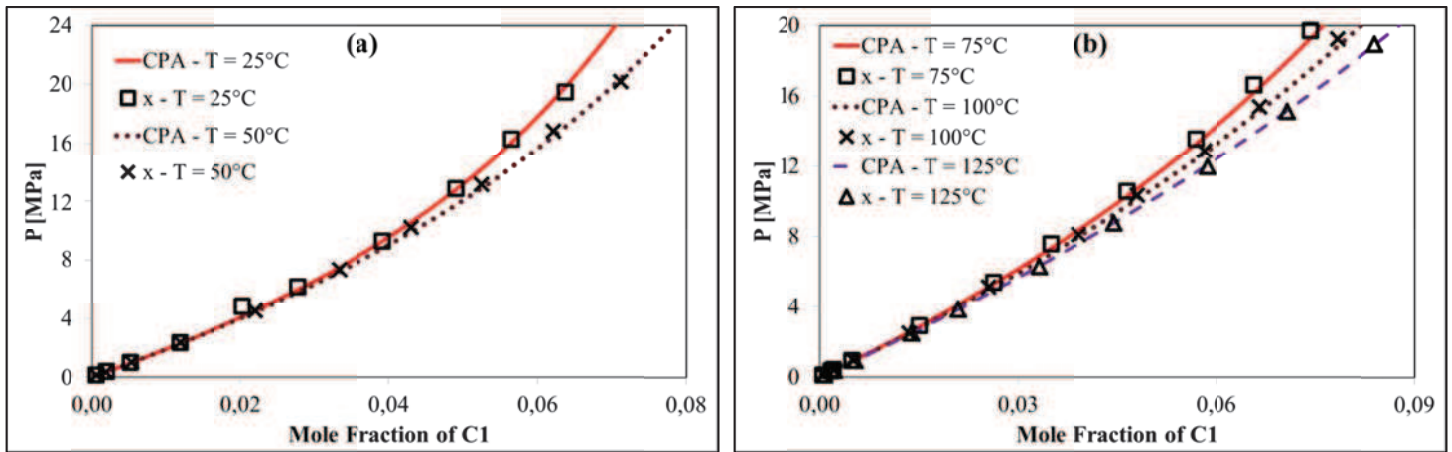


Figure 7: TEG – methane VLE ($k_{ij} = 0.1371 + 8.31 / T(K)$). (a) Solid line: CPA at 25 °C. Dotted line: CPA at 50°C. (b): Solid line: CPA at 75 °C. Dotted line: CPA at 100 °C. Dashed line: CPA at 125 °C. Experimental data are from: Jou et al., 1987.

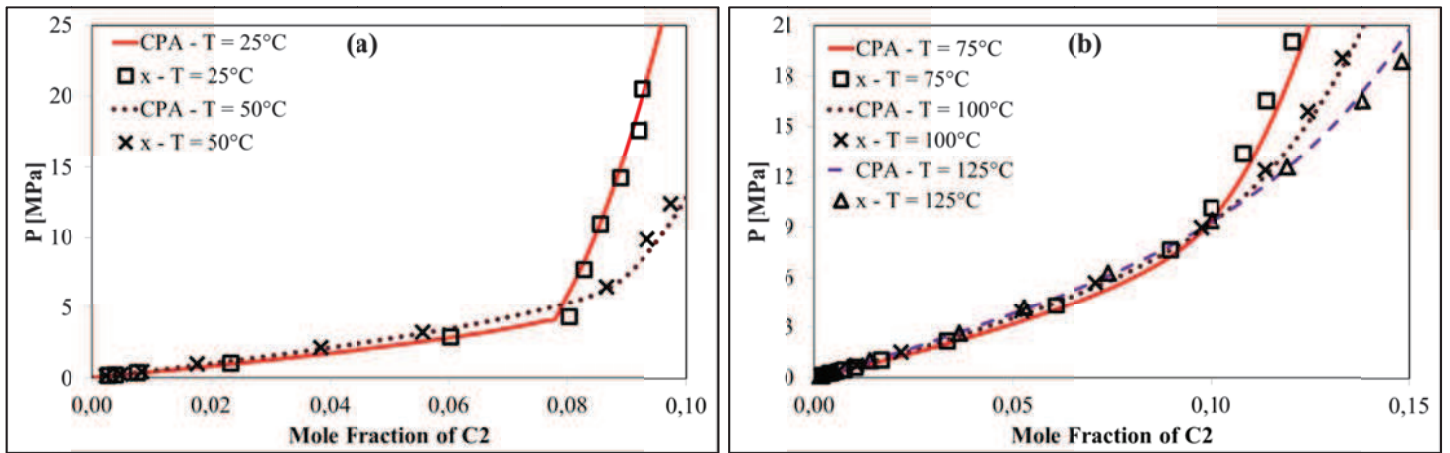


Figure 8: TEG – ethane VLE ($k_{ij} = 0.135$). (a): Solid line: CPA at 25 °C. Dotted line: CPA at 50 °C. (b): Solid line: CPA at 75 °C. Dotted line: CPA at 100 °C. Dashed line: CPA at 125 °C. Experimental data are from Jou et al., 1987.

Figures 5 – 8 show that the CPA model is a good choice to be used in glycol applications. These results are in good agreement with experimental data showing that the CPA provide nice phase equilibria calculations even when mixtures containing polar compounds with different sizes e.g., MEG with methane are evaluated. Examples of CPA average absolute deviations ($AAP_{\text{bubble}}\%$) for glycol applications are presented in Table 7.

Table 7: CPA Bubble Pressure average absolute deviations ($AAP_{\text{bubble}}\%$) in binary mixtures containing glycols and hydrocarbons

	CPA
MEG + C ₁ , T = 100 °C	6.4
MEG + C ₂ , T = 100 °C	6.3
TEG + C ₁ , T = 100 °C	1.3
TEG + C ₂ , T = 100 °C	3.3

4.2. Dealing with numerical problems: a typical example

One system of particular interest in the oil and gas industry is a multicomponent mixture containing natural gas, water and hydrate inhibitor. As mentioned in the

introduction section, the precise knowledge of the phase equilibria of these mixtures is crucial to prevent hydrate formation problems and to design natural gas process units. As it is well known, these chemicals are only effective as inhibitors in the aqueous phase. When they are added directly to the reservoir fluid it is important to quantify the loss of these chemicals to the vapor phase. To analyze that, the ThermoSystem was used in the Aspen HYSYS in one simulation using a mixer and a flash module. We mixed water with ethanol and a natural gas stream, hereafter, NKT (Petrobras, 2013). The simulation scheme is presented in Figure 9 and the NKT composition can be seen in Table 8. As the results were not reliable, we conducted a test assuming that the natural gas was almost pure methane to analyze the thermodynamic behavior of this compound. The feed for the flash calculation was then a mixture with 98.34 percent of methane, 0.99 percent of water and 0.66 percent of ethanol. The flash conditions were: 2°C and 250 bar. The results obtained using ThermoSystem in Aspen Plus® and PETROX® showed that only vapor product exist. However, looking at the phase envelope results and the sensitivity analyses made at a constant pressure (250 bar, Figure 10) it was possible to see that the mixture at this flash condition was above the dew point curve. Therefore, we could suspect that the problem was in the flash algorithm and not in the thermodynamic package. After some analysis we could solve the problem by changing the initialization procedure for the flash algorithm in the simulator. Usually the Wilson K-factors (Michelsen, 1993) are used as initial conditions. Now, in the implemented simulator, when there are supercritical compounds and the CPA model is used, the initial K-factors are calculated by the Chao and Seader approach (Chao and Seader, 1961) instead of Wilson (Michelsen, 1993). Calculations details are described in Appendix B. This is just an example, among others, of a successful application that could be achieved by including directly the CPA model in the simulator not using a built-in flash.

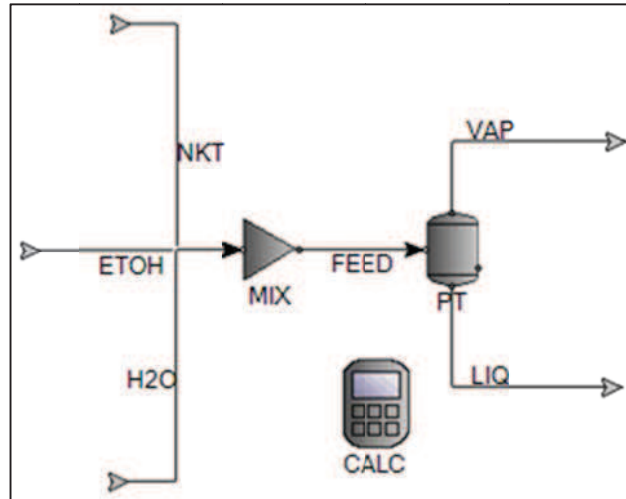


Figure 9: Simulation scheme. Sensitivity analyses to analyze the loss of hydrate inhibitor to the vapor phase in a mixture with: Natural Gas (NKT) plus Ethanol (EtOH) and water (H₂O).

Table 8: Gas Natural (NKT) composition

Compound	Composition (%)
C ₁	71.44
C ₂	12.31
C ₃	8.42
i-C ₄	1.16
n-C ₄	2.34
i-C ₅	0.44
n-C ₅	0.51
n-C ₆	0.22
n-C ₇	0.11
n-C ₈	0.03
n-C ₉	0.01
n-C ₁₀	0.01
N ₂	1.16
CO ₂	1.84

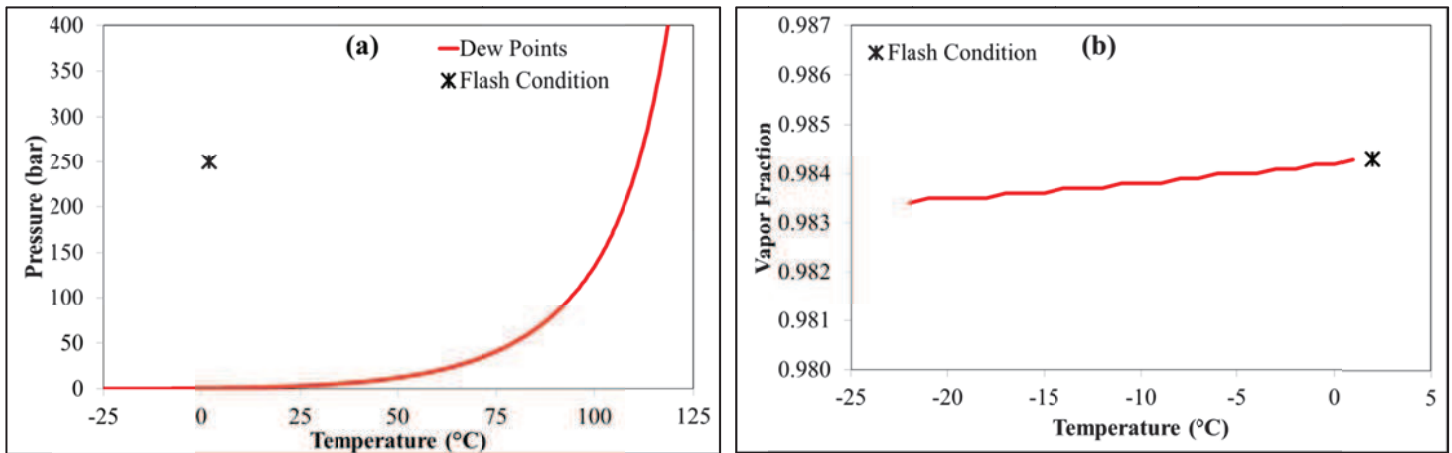


Figure 10: (a) Dew point calculations (300 points); (b) Sensitivity analyses at 250 bar. Mixture: 98.34 percent of methane, 0.99 percent of water and 0.66 percent of ethanol.

Figures 11 and 12 show important results for the oil and gas industry. Once the ethanol phase behavior was validated in mixtures with water and hydrocarbons in the last section, and the numerical problem on modeling mixtures with high methane content was solved, multicomponent calculations were performed to evaluate the ethanol loss to the vapor phase in several conditions. The axes in Figures 11 and 12 represent pressures and temperatures, the colors and the color bar represent the loss of hydrate inhibitor to the vapor phase ($100 * \left(\frac{\text{mol inhibitor}_{\text{vapor}}}{\text{mol inhibitor}_{\text{feed}}} \right)$). Calculations are performed using a sensitivity analysis tool with 20 temperature intervals and 20 pressure intervals.

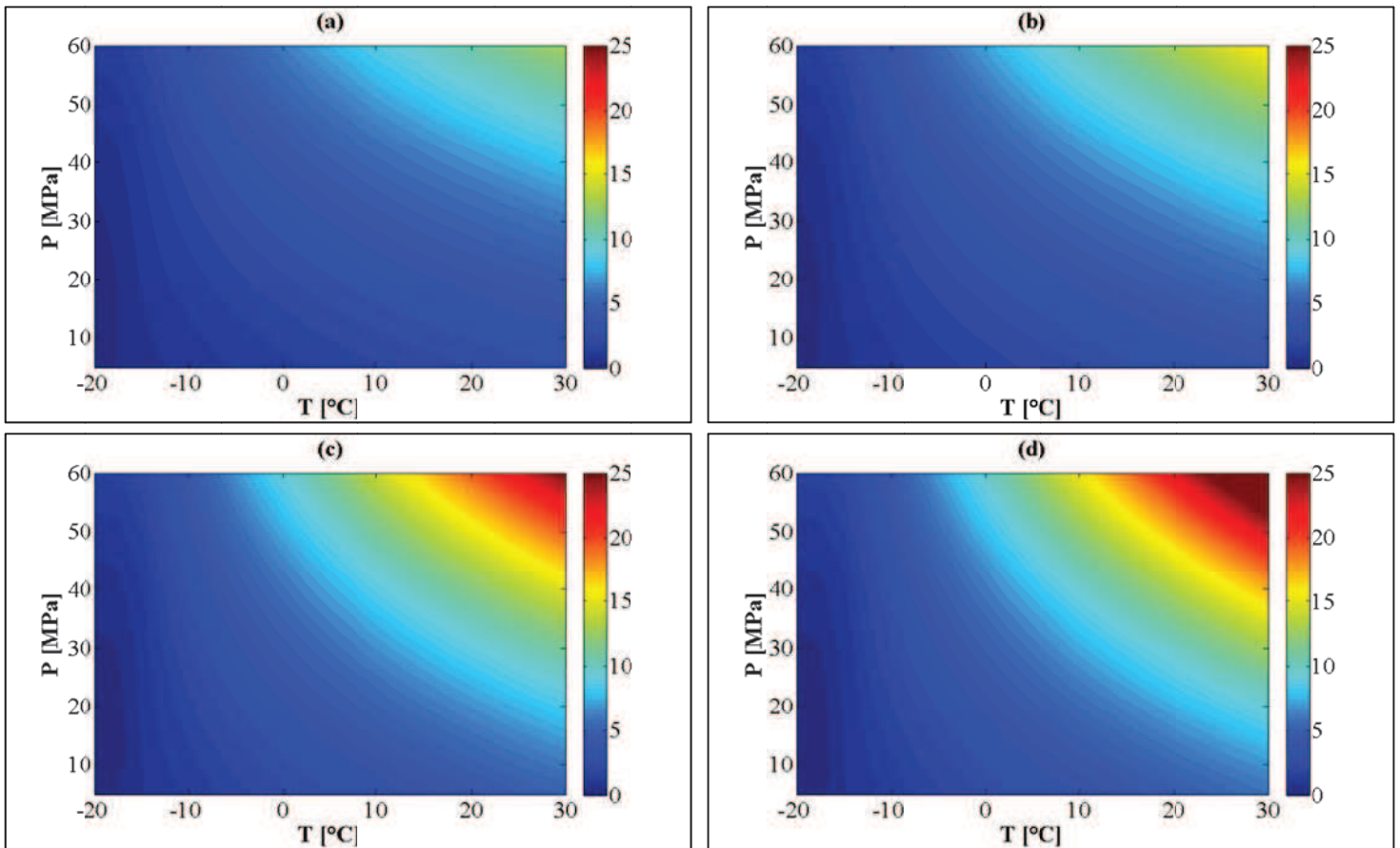


Figure 11: Ethanol Loss (%) to the vapor phase. Feed: 100 kmol/h NKT + 20 kmol/h Ethanol and: (a) 20 kmol/h H₂O; (b) 10 kmol/h H₂O; (c) 1 kmol/h H₂O; (d) 0.001 kmol/h H₂O

Based on Figure 11 it can be seen that, as expected, the ethanol loss increases if the amount of water decreases. However the maximum loss is about 25 percent.

Since the discovery of the Pre-Salt layer, in Brazilian waters, engineers have to deal with high pressure conditions. An increasing ethanol loss has motivated studies using MEG directly in the reservoir fluid. For comparison purposes, CPA calculation results using MEG are presented (Figure 12) for different amounts of water in the feed. The results indicate that the MEG loss is less than 1% for all the cases analyzed. In this section we present predictions for multicomponent systems. By comparing results with experimental data we will make sure that CPA provides reliable results at the conditions presented in Figures 11 and 12 using the given pure component parameters and binary parameters.

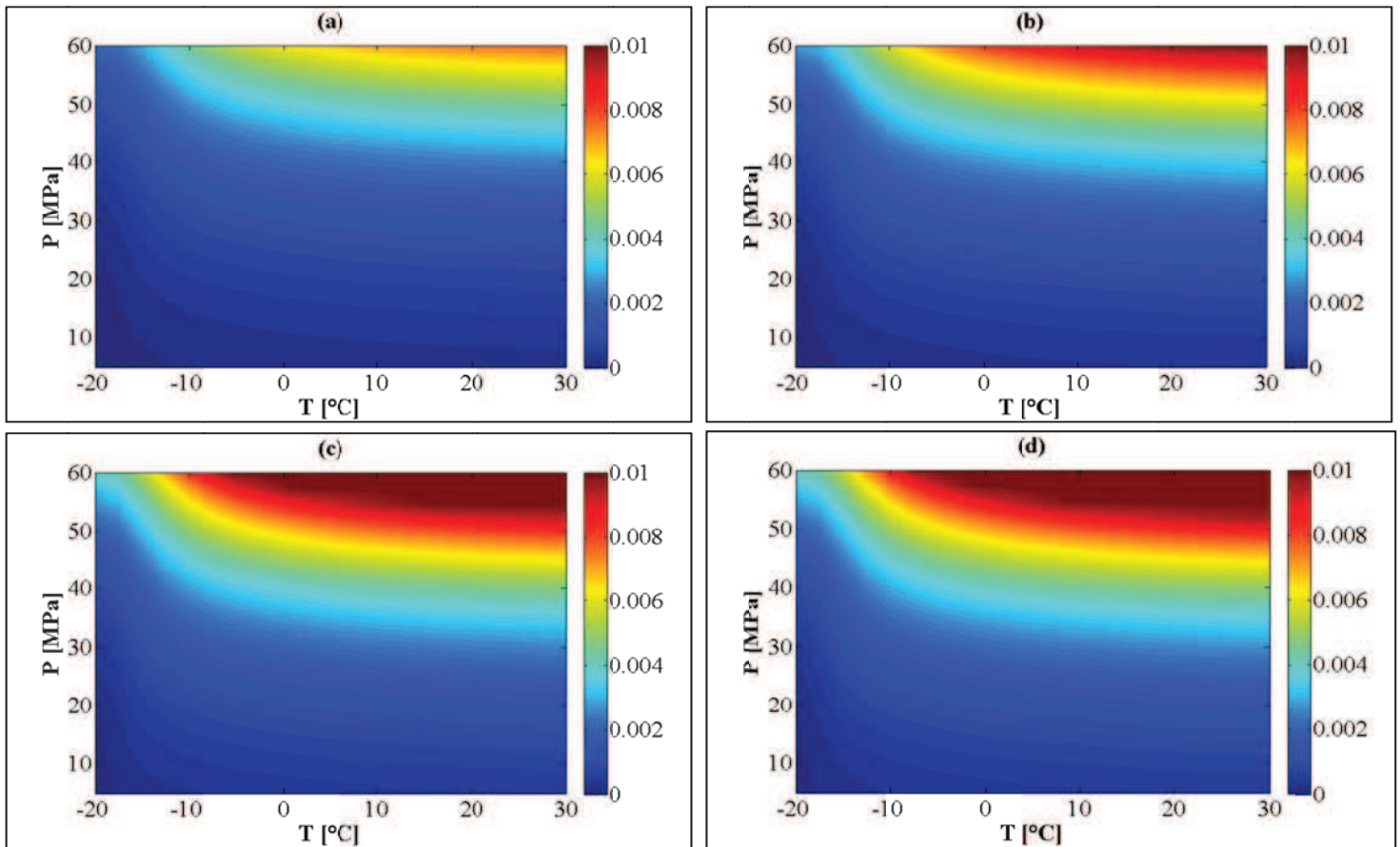


Figure 12: MEG Loss (%) to the vapor phase. Feed: 100 kmol/h NKT + 20 kmol/h MEG and: (a) 20 kmol/h H₂O ; (b) 10 kmol/h H₂O ; (c) 1 kmol/h H₂O; (d) 0.001 kmol/h H₂O

4.3. Computational Performance Analysis

Rigorous phase equilibrium calculation (e.g., flash) is a time-consuming part in process simulations, so it is important to evaluate and analyze the simulation time demand generated by the implementation of the association term. To perform this, the simulation flowsheet presented in Figure 9 was used to construct a computational performance analysis. Using a sensitivity analysis tool many simulations were performed and the simulation times are compared with results obtained from the SRK and PR equations of state. As the time demand depends also on other factors in the computer (memory for example) every analysis was conducted three times and the average performance was used and presented in Table 9. Flash simulations were carried out using a PC with an Intel ® Core™ i5 CPU; Q 650@ 3.2GHz; 4.00 GB RAM, Windows 7 professional.

Table 9: Speed comparison results: Flash calculations with CPA, SRK and PR

# of Flash calculations	Time elapsed (sec)		
	CPA	SRK	PR
10	< 1	< 1	< 1
100	2.0	1.3	1.3
1000	15.0	12.0	12.3
10000	178.0	164.7	166.0

As can be seen, the simulation times using CPA are slightly higher than those using SRK, which is similar to PR. These results indicate that the CPA EoS is as fast as cubic equations of state and useful in many engineering applications. Of course, the time demand depends on how the computational code is written and the convergence criteria used. Michelsen (2006) presents strategies to improve CPA convergence that makes it very convenient for engineering calculations.

4.4. Example of an Industrial Application – Natural Gas Dehydration Units using TEG

The Pre-Salt reservoirs from Santos Basin (Brazil) represent a discovery of huge volumes of light oil (28 to 30 degrees API), with high gas content (GOR in Tupi area greater than 200 m³/m³), ultra-deep-water (greater than 2,000 meters), deep carbonate reservoirs (deeper than 5,000 meters), spread over very large areas, high CO₂ content, high-pressure and low temperature (Beltrão et al., 2009). This scenario demands adaption and development of specific technologies for such conditions. TEG is used as an absorbent in natural gas dehydration units to remove the water from the natural gas before it is transported. Glycol absorbs also small quantities of methane and other pollutants which are emitted into to the atmosphere from the regenerator unit (Folas et. al, 2006). In order to overcome engineering challenges and to design/optimize the dehydration unit accurately, it becomes necessary to model accurately the thermodynamic behavior of such systems. Without accounting for the association effect, as showed in the section 4.1, cubic equations of state are not recommended in this case. The use of EoS/G^E or EoS/A^E models is one way to account, indirectly, for this effect. However, a more direct approach is to use an equation of estate coupled with the association theory (Arya et. al., 2014).

In order to compare results from these two different approaches, simulations are performed using CPA as an in-built thermodynamic model in PETROX® and thermodynamic property packages for glycol applications available in two well-known commercial process simulators.

4.4.1. PETROX .vs. ASPEN PLUS

The first system analyzed was one example available in the Aspen Plus commercial process simulator developed by Aspentech, which consist of a absorber colum using TEG to remove water from the natural gas. The thermodynamic method used in PETROX® was the CPA EoS and the model used in Aspen Plus was the TST (EoS/A^E), in accordance to what the User's Manual of the program recommends (Aspen, 2014). Arya et al. (2014) presented comparisons between ThermoSystem simulation results and available experimental data. In this work, our intention is to compare the packages provided for glycol application. The simulation flowsheet is shown in Figure 13. Where LTEG is the lean TEG, WGAS is the wet natural gas, RTEG is the rich TEG and DGAS is the dry natural gas.

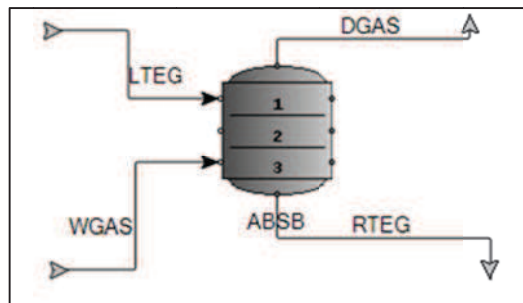


Figure 13: Absorber Flowsheet (made in PETROX®)

The obtained results are presented in Table 10. It can be seen that the results are similar. Looking at the rich TEG stream it is possible to see that the amount of absorbed water is similar and the temperature results are practically equal. The results obtained for the dry gas once more are practically the same. The values in bold show the water and TEG mole flow in the Rich TEG and the gas mole flows in the Dry Gas. The calculated temperatures are also similar indicating that not only

phase equilibria are well modeling with CPA, but also derivative properties like residual enthalpy.

Table 10: Absorber with TEG simulations results: Comparisons between PETROX using CPA model and ASPEN PLUS using TST (EoS/A^E) model.

	IN				OUT			
	Lean TEG		Wet Gas		Rich TEG		Dry Gas	
	PETROX	ASPEN	PETROX	ASPEN	PETROX	ASPEN	PETROX	ASPEN
Mole Flow, kmol/h	84.9732	84.9732	17331.9	17331.9	111.430	109.977	17305.5	17306.9
TEG	84.6203	84.6203	0.00000	0.00000	84.6186	84.6167	0.00170	0.00360
H2O	0.35290	0.35290	24.2647	24.2647	24.5570	24.4211	0.06060	0.19640
CO2	0.00000	0.00000	69.3277	69.3278	0.07880	0.01590	69.2506	69.3118
N2	0.00000	0.00000	277.311	277.311	0.01310	0.00250	277.300	277.308
C1	0.00000	0.00000	16292.0	16292.0	1.50950	0.25660	16290.5	16291.8
C2	0.00000	0.00000	467.962	467.962	0.11210	0.13830	467.841	467.824
C3	0.00000	0.00000	133.456	133.456	0.08250	0.15320	133.369	133.303
C4	0.00000	0.00000	43.3298	43.3298	0.26820	0.11770	43.0607	43.2122
C5	0.00000	0.00000	13.8655	13.8656	0.16350	0.08820	13.7014	13.7774
C6	0.00000	0.00000	10.3992	10.3992	0.02630	0.16710	10.3718	10.2321
Mass Flow, kg/h	12714.2	12714.2	296997	296997	13214.7	13190.6	296496	296521
Temperature, °C	40.5556	40.5556	29.4444	29.4444	30.7868	30.7999	31.3330	31.5005
Pressure, kPa	4136.85	4136.85	3447.38	3447.38	3447.38	3447.38	3447.38	3447.38
Molecular Weight	149.626	149.626	17.1358	17.1358	118.592	119.940	17.1331	17.1331

4.4.2. PETROX .vs. PRO II

To improve our comparison, we also analysed the applicability and consistency of the CPA model in a entire natural gas dehydration unit using as an example one simulation flowsheet indicated by the Pro II process simulator (Pro II, 2010). The complexity of this case is higher than the former because it includes different units and recycles. The CPA model was used in PETROX® and SRKM ($a_{ij} = F(a_i, a_j, k_{ij}, k_{ji}, C_{ij})$) was used in PRO II. Even though the Panagiotopoulos-Reid modification, used in SRKM, is useful to represent highly polar systems, the equation stated is restricted for binary systems. SimSci-Esscor modified the a_{ij} term by including another empirical constant (C_{ij}) that measures interaction between components (Pro II, 2010). The simulation flowsheet is presented in Figure 14 and Table 11 shows comparison results.

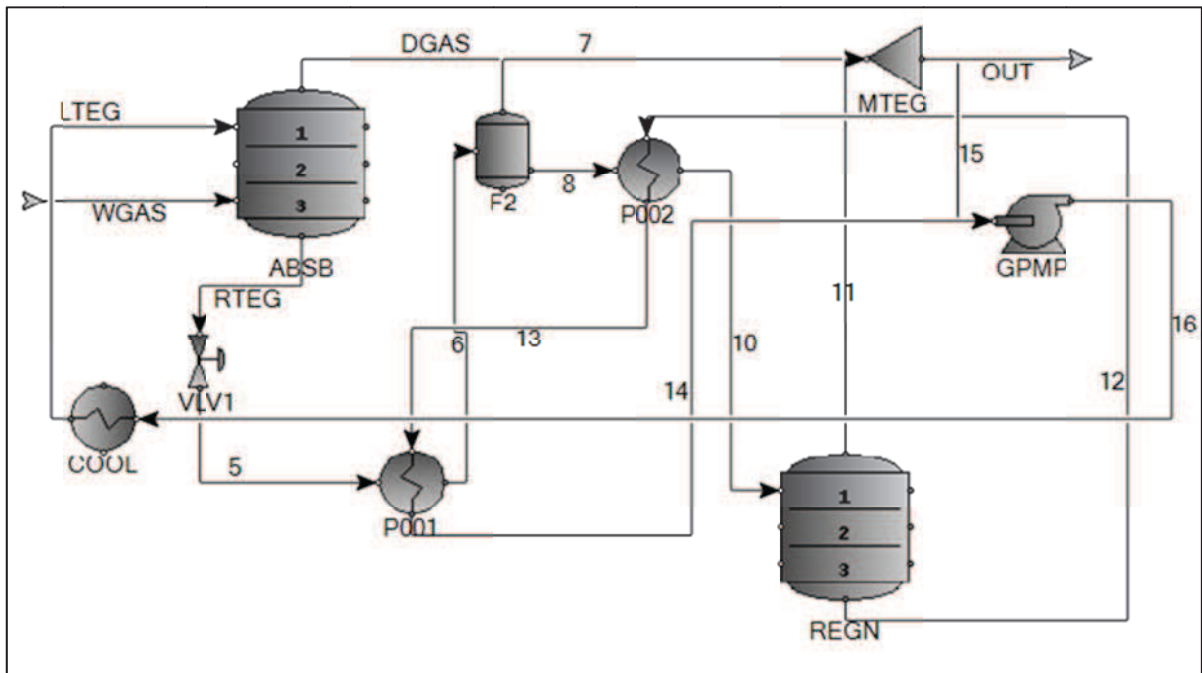


Figure 14: Natural Gas dehydration unit with TEG Flowsheet (made in PETROX®)

Table 11: Absorber simulations results taken from one natural gas dehydration unit using TEG: Comparisons between PETROX using CPA model and PRO II using SRKM model.

	IN				OUT			
	Lean TEG		Wet Gas		Rich TEG		Dry Gas	
	PETROX	PRO II	PETROX	PRO II	PETROX	PRO II	PETROX	PRO II
Mole Flow, kmol/h	18.8157	18.4846	1943.22	1943.22	22.1981	20.6593	1939.84	1941.05
TEG	16.7610	16.7963	0.00000	0.00000	16.7608	16.7957	0.00020	0.00060
H2O	2.05460	1.68820	0.87970	0.87970	2.85710	2.45700	0.07710	0.11090
CO2	0.00000	0.00000	26.5127	26.5127	0.08520	0.08660	26.4286	26.4261
C1	0.00000	0.00000	1711.96	1711.96	0.96200	0.40140	1710.96	1711.56
C2	0.00000	0.00000	124.503	124.503	0.27640	0.07550	124.249	124.427
C3	0.00000	0.00000	33.2332	33.2332	0.21770	0.05140	33.0265	33.1817
C4	0.00000	0.00000	4.64220	4.64220	0.07640	0.03670	4.56810	4.60550
C5	0.00000	0.00000	1.37900	1.37900	0.04290	0.00490	1.33720	1.37410
C6	0.00000	0.00000	1.04890	1.04890	0.00690	0.01290	1.04330	1.03590
Mass Flow, kg/h	2554.10	2552.79	35861.4	35861.8	2647.17	2612.02	35769.5	35802.4
Temperature, °C	54.4400	54.4445	26.6667	26.6672	27.0826	27.0606	28.9942	29.0146
Pressure, kPa	51.6539	51.6543	51.6542	51.6543	51.6542	51.6543	51.6542	51.6543
Molecular Weight	135.743	138.103	18.4546	18.4548	119.252	126.433	18.4394	18.4449

In this case, even with the existence of recycles and different convergence criteria used by both simulators, the results are similar especially when looking at the principal components in Rich TEG and Dry Gas streams in bold. The calculated temperatures are close to each other. We used several significative digits to show the temperature differences and the exactly result obtained by both simulators. However, from an engineering point of view both results are the same, showing that CPA EoS can be used to simulate TEG units for design and optimization. Besides, accounting the association effect directly, as we are doing using CPA, could be more suitable than the EoS/A^E models and also more suitable than adjustments made by the inclusion of an empirical constant and asymmetric interactions ($k_{ij} \neq k_{ji}$) for applications at high pressure conditions and an inclusion of such model in commercial process simulators is encouraged.

5. CONCLUSIONS

The results presented here show that using an association theory coupled with SRK EoS (CPA) we can have satisfactory description of the systems containing methanol, ethanol, MEG, TEG, water and hydrocarbons usually present in natural gas streams. The obtained results in simulations of binary systems containing self-associating compounds using CPA EoS are in good agreement with experimental data, opposite to SRK EoS. When systems with cross-association were evaluated such as mixtures with ethanol and water, the CPA results are similar to the NRTL method, with an advantage that we could use CPA even in extreme high pressure conditions like when ethanol is used as a hydrate inhibitor and it is added directly to the reservoir fluid.

CPA is a rather recently developed model and it is not available in commercial process simulators (Arya et al, 2014). To use this for process design, we include the thermodynamic package based on CPA in PETROX[®]. The addition of an association term increases the simulation time demand, but the tests performed in this work show that the difference when compared with SRK and PR is very small, showing that CPA is adequate and useful for simulators and tests in reservoir simulations are also encouraged.

After the model validation CPA was applied to multicomponent systems. Loss of hydrate inhibitor for the vapor phase as a function of temperature and pressure were illustrated. The applicability of the CPA EoS was tested by simulating an entire natural gas dehydration unit using TEG. It was validated by comparisons with two well-known commercial simulators. The results found by the CPA method implemented on PETROX® are similar to those found by Aspen Plus and PRO II showing that it is as reliable as currently available thermodynamic packages glycol applications. Besides, most of them use EoS/G^E models for such applications and CPA is a more direct way to account for association effects.

Appendix: A

Cubic Plus Association Equation of State – Mixing and combining rules

For extending CPA EoS to mixtures, conventional mixing rules are employed in the physical term for the energy and co-volume b parameters. For the energy parameter $a_{ij}(T)$, the geometric mean rule is used (A.1). For systems that contain only self-associating mixtures, e.g., glycol with n-alkanes, the interaction parameter k_{ij} is the only adjustable parameter (A.2).

$$a(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j \alpha_{ij}(T) \quad (\text{A.1})$$

$$\alpha_{ij}(T) = \sqrt{a_i(T)a_j(T)}(1 - k_{ij}) \quad (\text{A.2})$$

In the expression for the association strength in the CPA EoS (equation 4), we have the parameters $\varepsilon^{A_i B_j}$ and $\beta^{A_i B_j}$ called the cross-association energy and the association volume. To calculate these parameters combining rules are also need. Usually for cross-association systems, e.g., glycol with water, CR-1 (A.3 and A.4) and Elliott (A.5) combining rules are used and, therefore they were used in this work.

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}}{2} \quad (\text{A.3})$$

$$\beta^{A_i B_j} = \sqrt{\beta^{A_i B_i} \beta^{A_j B_j}} \quad (\text{A.4})$$

$$\Delta^{A_i B_j} = \sqrt{\Delta^{A_i B_i} \Delta^{A_j B_j}} \quad (\text{A.5})$$

For modeling system with solvation, e.g., glycol with benzene, not presented in this work, modified CR-1 combining rule is used. The cross association volume $\beta^{A_i B_j}$ is fitted to experimental data and CR-1 combining rule is used for the cross association energy parameter $\varepsilon^{A_i B_j}$. Although we do not present results with such system here, this combining rule is also implemented in the simulator.

At last we can list a customized CR-1 rule where the cross association volume $\beta^{A_i B_j}$ and the cross association energy $\varepsilon^{A_i B_j}$ are both fitted to experimental data. Li and

Firoozabadi (2009) present results using this combining rule for systems that they call “pseudo-associating” like water with CO₂.

Appendix: B

Initial K-factors: components above the critical conditions in flash algorithm using the CPA equation of state

The vapor-liquid equilibrium ration is given by equation B.1:

$$K \equiv \frac{y_i}{x_i} \equiv v_i^0 \frac{y_i}{\phi_i} \quad (\text{B. 1})$$

The quantity v^0 is a pure component property and can be correlated within the framework of the principle of corresponding states. The liquid fugacity coefficient of a pure component is a well-defined thermodynamic property under conditions where the component actually exists as a liquid. At conditions where the component does not exist as a liquid the v^0 becomes hypothetical and the correlations proposed by Lyndersen, Greemkorn and Hougen (1955) and by Curl and Pitzer (1958) cannot be used. Such conditions may occur in mixtures when the temperature is above the critical temperature of the component. Chao and Seader (1961) proposed an extension which has been correlated within the framework of Pitzer's modified form of the principle of corresponding states. (equation B.2).

$$\log v^0 = \log v^{(0)} + \omega \log v^{(1)} \quad (\text{B. 2})$$

According to Chao and Seader (1961), the first term on the right-hand side of the equation B.2 gives the fugacity coefficient of simple fluids characterized by a zero value of the acentric factor. The second term is in the nature of the correction, accounting for departure of properties of real fluids from those of the simple fluids. They have been fitted with approximating functions and are given by equations B.3 and B.4:

$$\begin{aligned} \log v^{(0)} = & A_0 + \frac{A_1}{T_r} + A_2 T_r + A_3 T_r^2 + A_4 T_r^3 + (A_5 + A_6 T_r + A_7 T_r^2) P_r \\ & + (A_8 + A_9 T_r) P_r^2 - \log P_r \end{aligned} \quad (\text{B. 3})$$

$$\log v^{(1)} = -4.23893 + 8.65808T_r - \frac{1.22060}{T_r} - 3.15224T_r^3 - 0.025(P_r - 0.6) \quad (\text{B.4})$$

The coefficients in equation B.3 can be found in Table 1 from Chao and Seader, 1961. For methane and hydrogen special coefficients are also presented in the same reference.

The activity coefficient γ is given by the Hildebrand's (1950) equation which belongs to the van Laar type (equation B.5):

$$\ln \gamma_i = \frac{V_{m,i}(\delta_i - \bar{\delta})^2}{RT} \quad (\text{B.5})$$

The solubility parameter δ_i and the liquid molar volume $V_{m,i}$ are found in table 2 from Chao and Seader, 1961. $\bar{\delta}$ is an average of the solubility parameter for the solution given by equation B.6:

$$\bar{\delta} = \frac{\sum_i x_i V_{m,i} \delta_i}{\sum_i x_i V_{m,i}} \quad (\text{B.6})$$

The fugacity coefficients of the compounds in the vapor phase were considered equal to 1 (equation B.7):

$$\phi_i = 1 \quad (\text{B.7})$$

Nomenclature

List of Abbreviations

AAP_{bubble} % = average absolute deviation, defined as:

$$\text{AAP}_{\text{bubble}} \% = (100/N_{\text{exp}}) \sum_{k=1}^{N_{\text{exp}}} |(P_{\text{bubble},k}^{\text{exp}} - P_{\text{bubble},k}^{\text{calc}})/P_{\text{bubble},k}^{\text{exp}}|$$

CPA = cubic plus-association

CR-1 = combining rule 1

mCR-1 = modified combining rule 1

EoS = equation of state

SAFT = statistical associating fluid theory

SRK = Soave-Redlich-Kwong

PR = Peng Robinson

CERE = Center for Energy Resources Engineering

DTU = Technical University of Denmark

List of symbols

a_0 = physical energy parameter of CPA EoS– bar L² mol⁻²

b = co-volume parameter – L mol⁻¹

c_1 = parameter in the energy term of CPA EoS

g = radial distribution function

k_{ij} = binary interaction parameter

K = equilibrium ratio

N_{exp} = number of experiments

P = pressure

R = ideal gas universal constant

T = temperature

V_m = molar volume

X_{A_i} = fraction of sites A in molecule i not bonded at other sites

x_i = mole fraction of component i in the liquid phase

y_i = mole fraction of component i in the vapor phase

Greek Letters

$\alpha_{ij}, \tau_{ij}, \tau_{ji}$ = NRTL binary interaction parameter

$\beta^{A_i B_j}$ = association volume parameter between a type-A site in molecule i and a type-B site in molecule j

γ = activity coefficient

$\Delta^{A_i B_j}$ = association strength between a type-A site in molecule i and a type-B site in molecule j ($L \text{ mol}^{-1}$)

δ_i = solubility parameter of the component i

$\bar{\delta}$ = average of the solubility parameter for the solution

$\varepsilon^{A_i B_j}$ = association energy between a type-A site in molecule i and a type-B site in molecule j (bar L mol^{-1})

ρ_{Liq} = liquid density

ϕ_i = fugacity coefficient of the component i

Superscripts / subscripts

calc = calculated

Exp = experimental

r = reduced

Acknowledgments

This work is dedicated to the PETROX team and to Carlos Alberto Dantas Moura for his 50 years at Petrobras. The authors thank CNPq, CAPES, ANP, FAPERJ and Petrobras for financial support.

References

- Arya A, Maribo-Mogensen B, Tsivintzelis I, Kontogeorgis GM. Process Design of Industrial Triethylene Glycol Process using the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State. *Ind Eng Chem*. 2014; 53 (29):11766–11778.
- Avlund AS, Kontogeorgis GM, Michelsen ML. Modeling Systems Containing Alkanolamines with the CPA Equation of State. *Ind Eng Chem Res*. 2008; 47:7441–7446.
- Avlund AS, Eriksen DK, Kontogeorgis GM, Michelsen ML. Application of association models to mixtures containing alkanolamines. *Fluid Phase Equilibria*. 2011; 306:31–37.
- Beltrão RLC, Sombra CL, Lage ACVM, Fagundes Netto JR, Henriques CCD. Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil. *Offshore Technology Conference*, Houston, Texas, USA; 2009.
- Brunner E, Hültenschmidt W. Fluid Mixtures at High Pressure – VIII. Isothermal Phase Equilibria in the Binary Mixtures: (Ethanol + Hydrogen or Methane or Ethane). *J Chem Thermodynamics*. 1990; 22:73–84.
- Castier M. Desenvolvimento de um programa executivo para a simulação de processos químicos [dissertation]. Rio de Janeiro (RJ): COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro; 1985. Portuguese.
- Chao KC, Seader JD. A General Correlation of Vapor-Liquid Equilibria in Hydrocarbon Mixtures. *AIChE Journal*. 1961; 7:598–605.
- Chiavone-Filho O, Proust P, Rasmussen P. Vapor-Liquid Equilibria for Glycol Ether + Water Systems. *J Chem Eng Data*. 1993; 38:128–131.
- Curl Jr RF, Pitzer KS. Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids – Enthalpy, Free Energy and Entropy. *Ind Eng Chem*. 1958; 50:265.
- Derawi SO, Kontogeorgis GM, Michelsen ML, Stenby EH. Extension of the cubic-plus-association equation of state to glycol-water crossassociating systems. *Ind Eng Chem Res*. 2003; 42(7):1470–1477.
- Derawi SO, Zeuthen J, Michelsen ML, Stenby EH, Kontogeorgis GM. Extension of the CPA Equation of State to Organic Acids. *Fluid Phase Equilibria*. 2004; 225(1/2):107–113.

- Gmehling J, Onken U, Arlt W, Granzheuser P, Weidlich U, Kolbe B, et al. Chemistry Data Series, Volume I: Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Dechema. 1991-2014.
- Góral M, Oracz P, Skrzecz A, Bok A, Mączyński A. Recommended Vapor-Liquid Equilibrium Data. Part 1: Binary n-Alkanol-n-Alkane Systems. *J Phys Chem Ref Data*. 2002; 31(3):701–748.
- Haghighi H. Phase Equilibria Modelling of Petroleum Reservoir Fluids Containing Water, Hydrate Inhibitors and Electrolyte Solutions [dissertation]. Petroleum Engineering, Heriot-Watt University; 2009.
- Hildebrand JH, Scott RL. The Solubility of Nonelectrolytes. 3rd ed. New York: Reinhold; 1950.
- Jou FY, Deshmukh RD, Otto FD, Mather AE. Vapor-Liquid Equilibria for Acid Gases and Lower Alkanes in Triethylene Glycol. *Fluid Phase Equilibria*. 1987; 36:121–140.
- Jou FY, Schmidt KAG, Mather AE. Vapor-Liquid Equilibrium In The System Ethane + Ethylene Glycol. *Fluid Phase Equilibria*. 2006; 240:220–223.
- Joung SN, Shin HY, Kim HS, Yoo KP. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium Data and Modeling of Propane + Methanol and Propane + Ethanol Systems. *J Chem Eng Data*. 2004; 49:426–429.
- Kaarsholm M, Derawi SO, Michelsen ML, Kontogeorgis GM. Extension Of The Cubic-Plus-Association (CPA) Equation Of State To Amines. *Ind Eng Chem Res*. 2005; 44(12):4406–4413.
- Kontogeorgis GM, Voutsas EC, Yakoumis IV, Tassios DP. An Equation Of State For Associating Fluids. *Ind Eng Chem Res*. 1996; 35:4310–4318.
- Kontogeorgis GM, Yakoumis IV, Vlamos PM. Application of the sCPA Equation of State for Polymer Solutions. *Computational and Theoretical Polymer Science*. 2000; 10(6):501–506.
- Kontogeorgis GM, Yakoumis IV, Heijer H, Hendriks E, Moorwood T. Multicomponent Phase Equilibrium Calculations For Water-Methanol-Alkane Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*. 1999; 158–160:201–209.
- Li Z, Firoozabadi A. Cubic-Plus-Association Equation of State for Water-Containing Mixtures: Is “Cross Association” Necessary? *AIChE Journal*. 2009; 55:1803–1813.
- Lundstrøm C. Modeling of Phase Equilibria for Petroleum Reservoir Fluids Containing Water and Hydrate Inhibitors [dissertation]. Denmark: Center for Phase

Equilibria and Separation Processes (IVC–SEP), Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark; 2005.

Lydersen AL, Greenkorn RA, Hougen OA. Generalized Thermodynamic Properties of Pure Fluids. Eng Expt Station Report No 4. Madison, Wisconsin:Univ. Wisconsin; 1955 oct.

Mostafazadeh AK, Rahimpour MR, Shariati A. Vapor-Liquid Equilibria of Water + Triethylene Glycol (TEG) and Water + TEG + Toluene at 85 kPa. J Chem Eng Data. 2009; 54:876–881.

Niederberger J, Gama MS, Santos LC, Da Silva JA, Vargas CE, Ahón VRR, et al. PETROX – PETROBRAS Technology in Process Simulation, Computer Aided Chemical Engineering. 2009; 27:675–680.

Nourozieh H, Kariznovi M, Abedi J. Phase Equilibrium Measurements and Thermodynamic Modeling of Methane Alcohol Systems at Ambient Temperature. J Chem Thermodynamics. 2012; 54:165–170.

Peng DY; Robinson DB. A New Two-Constant Equation of State. Ind Eng Chem Fundam. 1976; 15(1):59–64.

PETROBRAS, Report - Boletins de Gases para Exportação; 2013. Portuguese

PETROX. Versão 3.4. [S.l.]: Petrobras; 2012.

PRO/II – THERMO DATA MANAGER 3.5. User Guide. Lake Forest: Invensys Systems, Inc. 2010. (a)

PRO/II. Version 9.0. [S.l.]: Invensys Systems Inc. 1994-2010. (b)

Renon H, Prausnitz JM. Local Compositions In Thermodynamic Excess Functions For Liquid Mixtures. AIChE Journal. 1968; 14:135–144.

Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. Chemical Engineering Science. 1972; 27(6):1197–1203.

Suzuki K, Sue H. Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems at High Pressures: Carbon Dioxide–Methanol, Carbon Dioxide–Ethanol, Carbon Dioxide–1-Propanol, Methane–Ethanol, Methane–1-Propanol, Ethane–Ethanol, and Ethane–1-Propanol Systems. J Chem Eng Data. 1990; 35:63–66.

Tsuji T, Hiaki T, Hongo M. Vapor-Liquid Equilibria of the Three Binary Systems: Water + Tetraethylene Glycol (TEG), Ethanol + TEG, and 2-Propanol + TEG. Ind Chem Eng Res. 1998; 37:1685–1691.

Voutsas EC, Kontogeorgis GM, Yakoumis V, Tassios DP. Correlation of Liquid–Liquid Equilibria for Alcohol / Hydrocarbon Mixtures Using the CPA Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*. 1997; 132:61–75.

Voutsas EC, Yakoumis IV, Tassios DP. Prediction of Phase Equilibria in Water / Alcohol/ Alkane Systems. *Fluid Phase Equilibria*. 1999; 158–160:151–163.

Yakoumis IV, Kontogeorgis GM, Voutsas EC, Tassios DP. Vapor–Liquid Equilibria for Alcohol / Hydrocarbon Systems Using the CPA Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*. 1997; 130:31–47.

Zheng DQ, Ma WD, Wei R, Guo TM. Solubility Study of Methane, Carbon Dioxide and Nitrogen in Ethylene Glycol at Elevated Temperatures and Pressures. *Fluid Phase Equilibria*. 1999; 155:277–286.

Colan [Internet]. The CAPE-OPEN Laboratories Network - [cited 2014 Dec 23]. Available from: <http://www.colan.org>

Aspen [Internet]. Aspen tech company - [cited 2014 Dec 23]. Available from: <http://www.aspentech.com>

Apêndice B

MODELING WATER SATURATION POINTS IN NATURAL GAS
STREAMS CONTAINING CO₂ AND H₂S – COMPARISONS WITH
DIFFERENT EQUATIONS OF STATE

Manuscrito submetido em 26 -10 - 2014 à

Industrial & Engineering Chemistry Research

Revisado em 15-12-2014

Aceito em 17-12 – 2014

Modeling Water Saturation Points in Natural Gas Streams Containing CO₂ and H₂S—Comparisons with Different Equations of State

Letícia C. dos Santos,^{†,‡} Samir S. Abunahman,[†] Frederico W. Tavares,^{*,‡} Victor R. R. Ahón,[§] and Georgios M. Kontogeorgis^{||}

[†]Petrobras—Centro de Pesquisas e Desenvolvimento (CENPES), Av. Horácio Macedo 950, 21941-915, Rio de Janeiro—RJ, Brazil

[‡]COPPE, Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Horácio Macedo 2030, 21945-970, Rio de Janeiro—RJ, Brazil

[§]Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria, 156, 24210-240, Niterói—RJ, Brazil

^{||}Center for Energy Resources Engineering (CERE), Department of Chemical and Biochemical Engineering, Technical University of Denmark, DK2800 Kgs. Lyngby, Denmark

S Supporting Information

ABSTRACT: Since the discovery of the Pre-Salt layer in Brazilian waters, production of high gas–oil ratio (GOR) has increased considerably. This gas has a high content of water, CO₂, and sometimes H₂S. A study in different conditions was conducted using several equations of state (EoS) such as Peng–Robinson, GERG-modified Peng–Robinson (PR-ISO-04), Soave–Redlich–Kwong, and Cubic Plus Association (CPA). Petrobras' Process Simulator has been used to perform the phase equilibrium calculations. All the EoS except for CPA used parameters from the literature. A new parameter estimation procedure for CPA has been proposed using a particle swarm optimization algorithm followed by the SIMPLEX method presenting themselves together as an optimal approach. The results show that PR-ISO-04 can be considered to be an improvement compared to the original Peng–Robinson but CPA appears to be the most promising approach to be used for predicting dew points for water-containing mixtures, especially at high pressures.

1. INTRODUCTION

The Pre-Salt reservoirs from Santos Basin (Brazil) represent a discovery of huge volumes of light oil (28 to 30 degrees API), with high gas content in a very short time span. This basin represents a challenging scenario: ultradeep water (greater than 2000 m), deep carbonate reservoirs (deeper than 5000 m), spread over very large areas, with a high gas–oil ratio (GOR in the Tupi area greater than 200 m³/m³), CO₂ content (8–12% in Tupi), high pressure, and low temperature.¹ This scenario demands adaption and development of specific technologies for such conditions.

Natural gas processing consists of removal of several components, such as water, acid gases, and heavy hydrocarbons—usually liquid fractions of C₆₊ substances—in order to adjust its properties for transport and distribution and for meeting commercial specifications.² Some compounds must be removed from natural gas due to limitations in the following production steps, and others must be removed to follow current legislation, for example:

- Hydrogen sulfide (H₂S): toxic and corrosive
- Carbon dioxide (CO₂): corrosive and can crystallize in certain process conditions
- Heavy hydrocarbons: can condensate in transport systems
- Water (H₂O): can form hydrate and cause corrosion

The control of water, acid gases, and heavy hydrocarbons content is obtained by unit operations performing the purification of natural gas based on the separation of these components

from the processed gas. For this, separation processes such as absorption, adsorption, and gas permeation fractionation are utilized.³ Almost all the separation processes are based on the transfer of matter between the phases present: the component to be separated is selectively transferred from the gaseous to a liquid or solid phase.

For design or analysis of these separation units, thermodynamic properties are often necessary, especially to predict the phase equilibrium data. The importance of thermodynamic calculations may be evidenced by the fact that often more than 40% of the cost in many processes is related to the separation units.⁴

In order to overcome these engineering challenges, it becomes necessary to model the thermodynamic behavior of natural gas mixtures containing water, CO₂, and H₂S in different conditions.

Currently there are several equations of state (EoS) that are used to describe the behavior of these streams, but there are no thorough literature comparisons between these EoS at high pressure conditions. Therefore, this work aims to present results of calculations carried out with Peng–Robinson (PR)⁵ and Soave–Redlich–Kwong (SRK);⁶ GERG-modified Peng–Robinson (PR-ISO-04),⁷ and Cubic Plus Association (CPA)⁸ EoS. Moreover, all phase equilibrium calculations were performed

Received: October 26, 2014

Revised: December 15, 2014

Accepted: December 17, 2014

Published: December 17, 2014

using Petrobras' Process Simulator—PETROX,⁹ making these results useful for design and real time process analysis.

The PR-ISO-04 and CPA EoS, implemented in PETROX, are the focus of this study, and they are presented in some detail in the second section of this paper. In the third section, the plug-ins for CPA and PR-ISO-04 with PETROX are discussed. The formulated parameter estimation problem for a pure compound with the CPA EoS is described in the fourth section. It is established that CPA parameters depend a lot on the initial guess, and a new procedure is proposed to overcome this problem. Finally, results and conclusions are presented in the last sections.

2. EQUATIONS OF STATE (EOS)

Among the EoS mentioned in the previous section, the original Soave–Redlich–Kwong,⁷ as well as Peng–Robinson,⁵ are already well-known in the literature, and therefore, they will not be discussed further here.

The GERG (*Groupe Européen de Recherche Gazière*) group proposed a modification for the Peng–Robinson EoS in 2004 focused on the relationship between water content and water dew point (and vice versa) of natural gas at high pressures (up to 300 bar). It is standardized in ISO-18453 and will be described in the next section.

Another relevant equation in the literature is the Cubic Plus Association Equation of State (CPA EoS). Because it takes into account hydrogen bonds such as those present in water, it was decided to use CPA EoS in this work and compare its performance to the more established models. Besides, CPA reduces to SRK for nonassociating compounds. This means that pure component parameters are available for these compounds and the already-optimized binary interaction parameters between these compounds can be used.¹⁰ Moreover, as the petroleum industry is familiar with cubic equations of state, it may be more willing to use CPA than other SAFT-type models. This equation of state has been applied successfully in several systems in the oil and gas industry such as alcohol and water,⁸ binary mixtures with alcohol and hydrocarbons,¹¹ and amines.¹²

2.1. GERG-Modified Peng–Robinson EoS. The method proposed by GERG is based on the Peng–Robinson EoS, modifying the alpha-function for water, shown in eq 1.

$$\alpha(T_R) = [1 + A_1(1 - T_R^{1/2}) + A_2(1 - T_R^{1/2})^2 + A_3(1 - T_R^{1/2})^4]^2 \quad (1)$$

In which $T_R = T/T_c$ is the reduced temperature. T_c is the critical temperature for each compound, and the coefficients (A_1 , A_2 , and A_3) of eq 1 are divided into two parts: For vapor pressure data below 273.15 K, $A_1 = 0.106\ 025$, $A_2 = 2.683\ 845$, $A_3 = -4.756\ 38$. For vapor pressure data above 273.15 K, $A_1 = 0.905\ 436$, $A_2 = -0.213\ 781$, $A_3 = 0.260\ 05$.

Besides, the binary interaction parameters (k_{ij}) were calculated by a least-squares fit algorithm, using data from ref 13 for binary mixtures with water and from ref 14 for the other binary systems, as it is listed in ISO-18453. Binary mixtures with H_2S remain the same as in the original PR. For the binary systems water– CO_2 , water– C_1 , and water– C_2 , it was necessary to include a temperature dependent parameter to obtain a better description of the phase equilibrium (eq 2):

$$k_{ij}(T) = k_{ij,0} + k_{ij,1} \left(\frac{T}{273.15} - 1 \right) \quad (2)$$

All calculations carried out with the GERG-modified Peng–Robinson method used k_{ij} listed in ref 7. For the binary mixture water– C_1 , it has been also tested a different approach for temperatures above 313.15 K detailed in the results section.

2.2. Cubic Plus Association Equation of State. The CPA equation, proposed by Kontogeorgis et al.,⁸ is composed by a summation of two terms: the classic Soave–Redlich–Kwong equation plus an association part deducted from statistical thermodynamics. In terms of pressure, it is given by (eq 3):

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{V_m} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (3)$$

In which V_m is the molar volume, x_i is the mole fraction of component i , T is the temperature, P is the pressure, R is the universal gas constant, and b is the covolume. $a(T)$ is the physical energy parameter and is calculated by eq 4:

$$a(T) = a_0 [1 + c_1(1 - \sqrt{T_R})]^2 \quad (4)$$

In eq 3, X_{A_i} is the mole fraction of sites type A in molecule i not bonded to other active sites (eq 5).

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + \frac{1}{V_m} \sum_j x_j \sum_{B_j} \Delta^{A,B_j}} \quad (5)$$

where Δ^{A,B_j} is the association strength (eq 6), ϵ^{A,B_j} is the association energy, β^{A,B_j} is the association volume, and $g(V_m)^{\text{ref}}$ is the radial distribution function for reference fluid (rigid spheres) (eq 7).

$$\Delta^{A,B_j} = g(V_m)^{\text{ref}} \left[\exp\left(\frac{\epsilon^{A,B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A,B_j} \quad (6)$$

$$g(V_m)^{\text{ref}} = \frac{1}{1 - 1.9\eta}, \quad \text{with } \eta = \frac{1}{4V_m} b \text{ and } b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (7)$$

Therefore, five parameters are necessary to describe a pure component using CPA EoS: Three of them in the physical part of the equation (a_0 , b , and c_1) and two in the association part (ϵ^{A,B_j} and β^{A,B_j}). For nonassociating compounds, CPA equation turns into a classic cubic equation of state (SRK in this case), though its parameters can be estimated based on experimental data of vapor pressure and/or liquid density in order to get better results in some cases. For extending CPA EoS to mixtures, combining rules for the association energy and the association volume are required for cross-associating systems.

3. LINK WITH PETROBRAS' PROCESS SIMULATOR (PETROX)

Using a program developed by the Federal University of Rio de Janeiro in 1985, a group of engineers started the development of PETROX in 1989, and in 1993 its first version was made available, after the implementation of its first module, the distillation column.⁹ Later on other modules were implemented into PETROX, forming the software as it is today.

PETROX consists of a graphic interface written in C++ and C#.net and a simulation engine written in C and Fortran

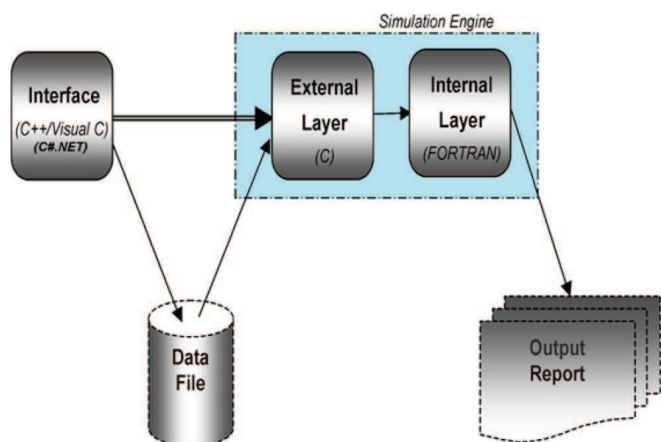


Figure 1. PETROX's structure (Reprinted with permission from the work of Niederberger et al.⁹ Copyright 2009 Elsevier).

(Figure 1). The graphic interface makes the communication with the user easier, and it is this part of the code that reads input data and carries them over to the software core. Math calculations are made in Fortran and the external layer in C promotes communication between the former languages. It is available for Petrobras employees, but it also can be used by universities for research purposes.

To include the PR-ISO-04 EoS in PETROX, the original PR EoS, already implemented, was used as the basis and the modifications described in section 2.1 were included.

In order to include CPA EoS in the simulator, most of the necessary modifications were made inside the calculation core, inserting the model developed by the Center for Energy Resources Engineering (CERE) from Denmark Technical University (DTU). There were also some changes in the interface, regarding input data and communication with other modules already implemented in the simulator. Computational aspects will be discussed in a future work. Additionally, parameter estimation for CO₂, pure water, and its interaction parameters with CO₂ at high pressure conditions has been done in order to validate the implementation and to evaluate a novel approach to calculate these parameters.

4. PARAMETER ESTIMATION FOR CPA

Mathematical models are often used in chemical process industry for experimental data analysis, chemical and biochemical processes behavior evaluation, designs, control, and optimization. They consist of a system of equations (algebraic or differential) which represents the relationship between independent and dependent variables. In the case of EoS, these variables are the thermodynamic properties of the system, and it is possible from them to calculate and sometimes predict operational process conditions.

According to Schwaab et al.,¹⁵ in order to evaluate variables that cannot be measured (model parameters), they must be estimated from available experimental data by minimizing an objective function which measures the difference between model predictions and experimental results but always considering that the experimental data have errors.

Usually, these models are nonlinear (as is the case in this work), rendering analytical solutions unavailable. Consequently, numerical iterative procedures must be used both for the minimization of the objective function and for the evaluation of the parameter interval. Also, there are other obstacles in the minimization of the objective function when there are

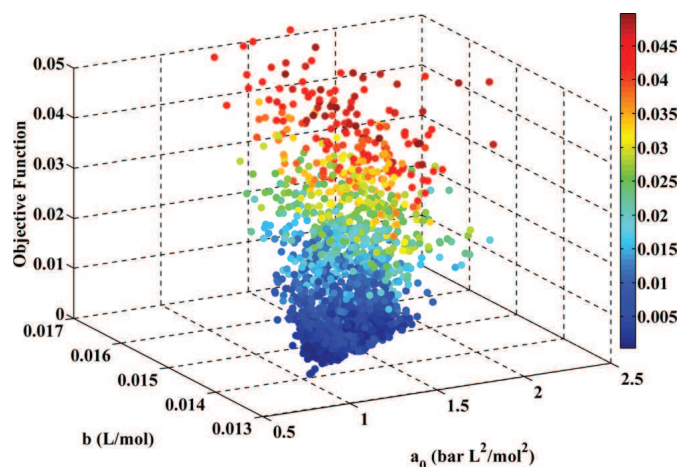


Figure 2. PSO selected results for water (4C scheme) for a_0 and b parameters. Objective function calculated by eq 8. Experimental data used from DIPPR correlations.¹⁹

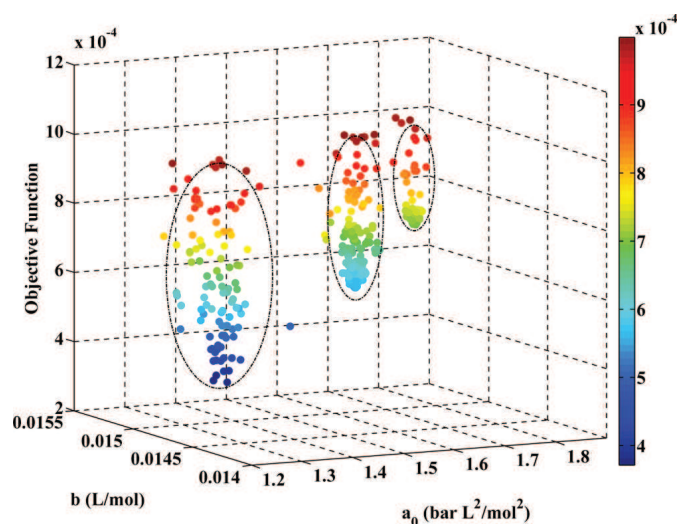


Figure 3. PSO selected results for water (4C scheme) for a_0 and b parameters. Objective function calculated by eq 8. Experimental data used from DIPPR correlations¹⁹ (Zoom): (dashed–dotted line) to guide the reader.

nonlinear models such as the size of the parameter space, the existence of local minima, the continuity of the objective function, and the sensitivity of the objective function to each model parameter.¹⁶

The last two points can cause numerical difficulties experienced by standard methods of optimization, which are derivative-based ones. Therefore, stochastic methods, such as particle swarm optimization (PSO), are better suited for these calculations.

4.1. Algorithm—Particle Swarm Optimization. The optimization method used in this work is particle swarm optimization, first presented by Kennedy and Eberhart.¹⁷ PSO is based on behavior of animals which live in flocks, such as fishes and birds. It optimizes the objective function through exchange of information among the particles (individuals) of a group. Each particle remembers the best solution found by itself and by the whole swarm. They move at variable speeds along the search space (parameters space), corresponding to a sum of three members: one related to inertia (how the particle moves); another related to the attraction of the particle to the best point it has found; and the last one related to the attraction of the particle to the best point the swarm has found.¹⁷

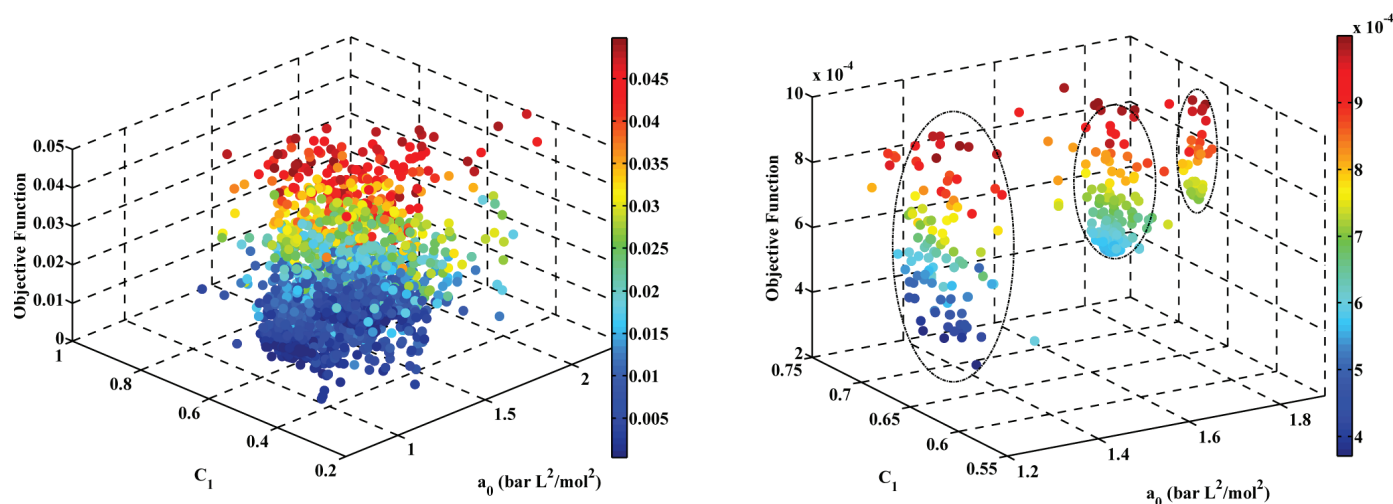


Figure 4. PSO selected results for water (4C scheme) for a_0 and c_1 parameters. Objective function calculated by eq 8. Experimental data used from DIPPR correlations:¹⁹ (left) objective function until 0.05; (right) objective function until 0.001; (dashed–dotted line) to guide the reader.

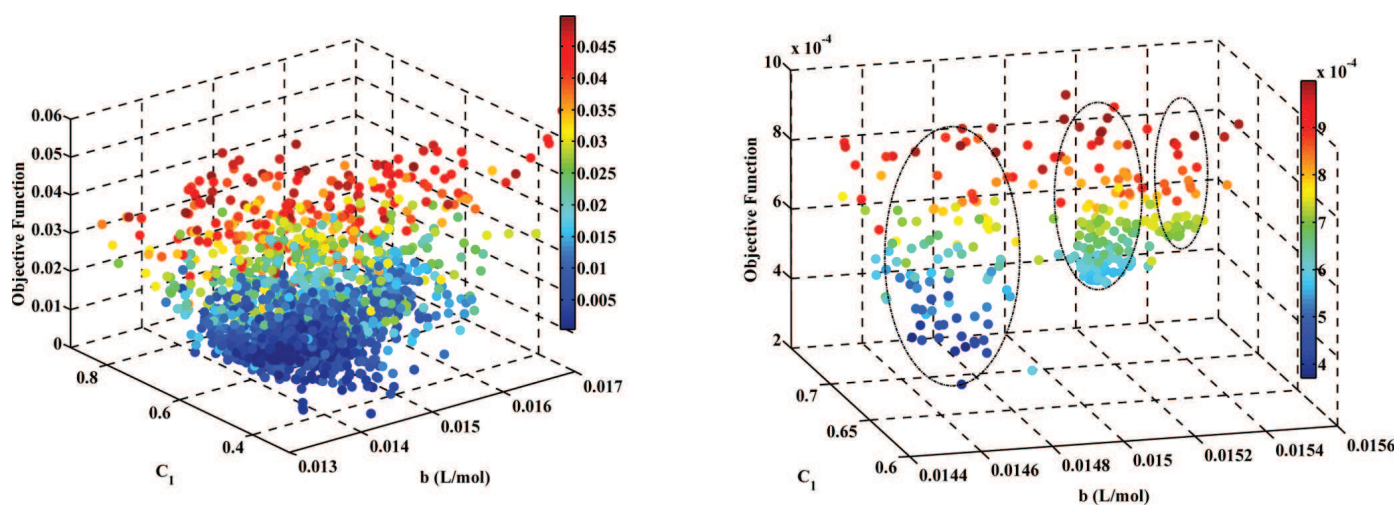


Figure 5. PSO selected results for water (4C scheme) for b and c_1 parameters. Objective function calculated by eq 8. Experimental data used from DIPPR correlations:¹⁹ (left) objective function until 0.05; (right) objective function until 0.001; (dashed–dotted line) to guide the reader.

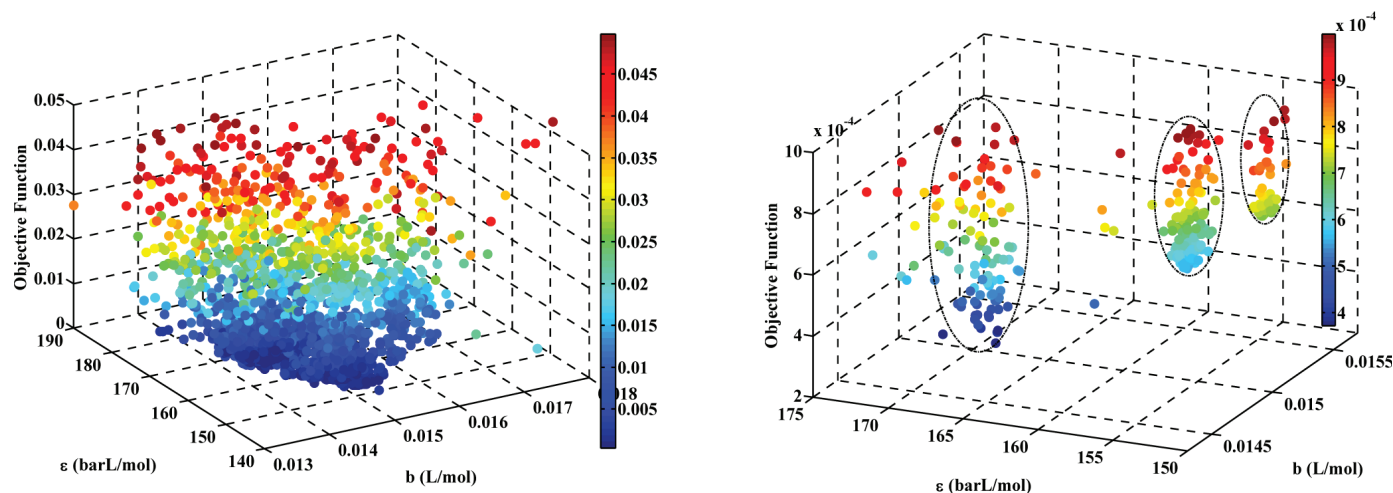


Figure 6. PSO selected results for water (4C scheme) for b and ϵ parameters. Objective function calculated by eq 8. Experimental Data used from DIPPR correlations:¹⁹ (left) objective function until 0.05; (right) objective function until 0.001; (dashed–dotted line) to guide the reader.

The main advantages of this method are its simplicity and strength due to searches' random and global features

especially in the initial iterations.¹⁸ As they evolve, the particles concentrate around more specific regions, near the final

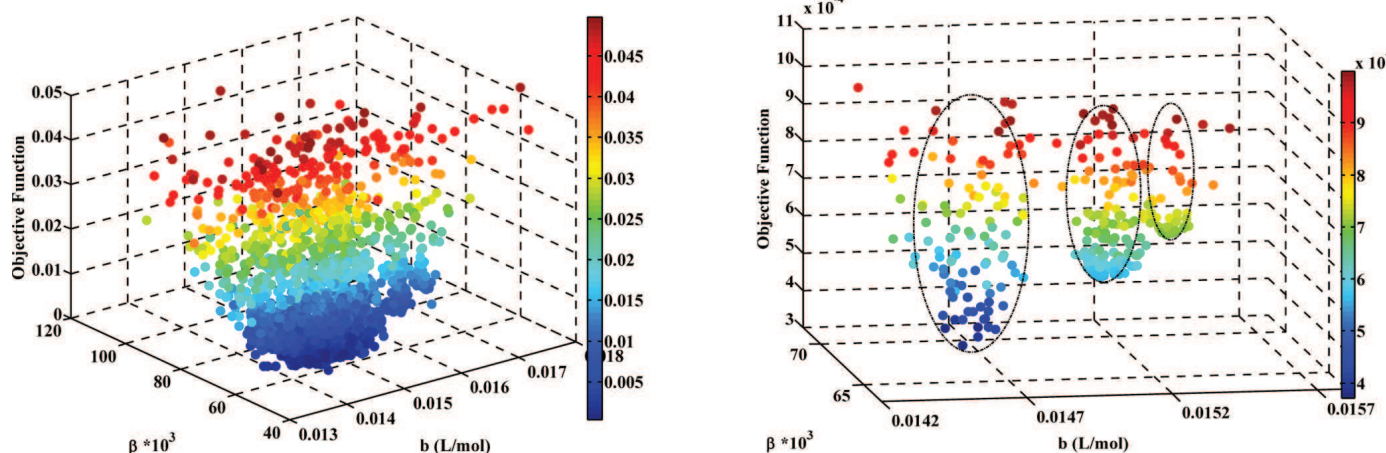


Figure 7. PSO selected results for water (4C scheme) for b and β parameters. Objective function calculated by eq 8. Experimental data used from DIPPR correlations:¹⁹ (left) objective function until 0.05; (right) objective function until 0.001; (dashed–dotted line) to guide the reader.

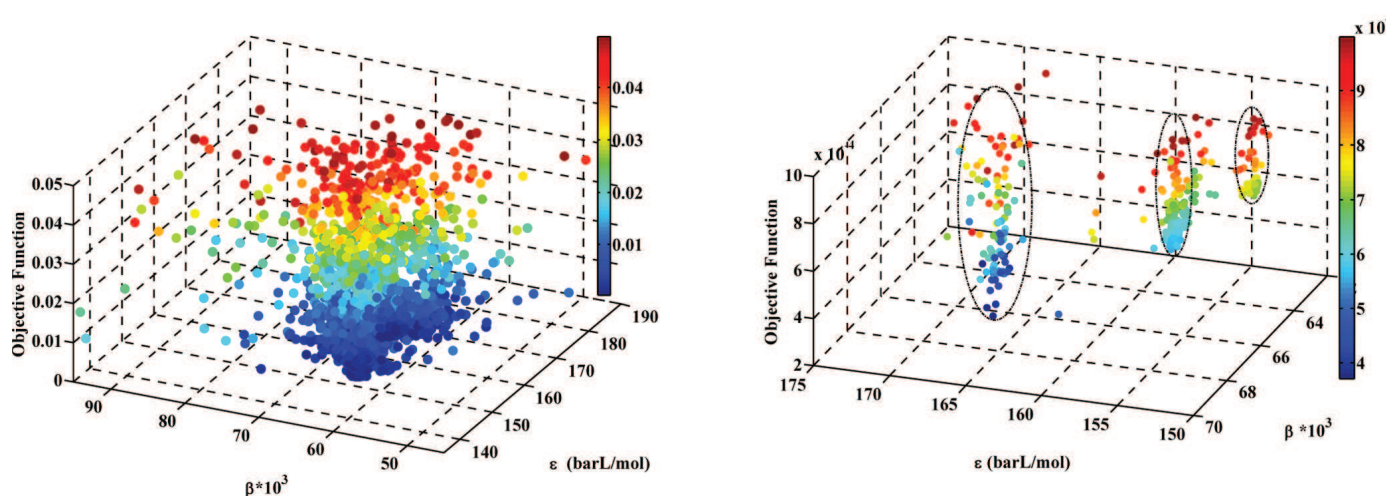


Figure 8. PSO selected results for water (4C scheme) for ϵ and β parameters. Objective function calculated by eq 8. Experimental data used from DIPPR correlations:¹⁹ (left) objective function until 0.05; (right) objective function until 0.001; (dashed–dotted line) to guide the reader.

Table 1. CPA Pure Component Parameters Used in This Work^a

	b (L/mol)	a_0 (bar·L ² /mol ²)	c_1	ϵ (bar·L/mol)	$\beta \times 10^3$
water	0.0145	1.2277	0.6740	166.5489	69.2
CO ₂	0.0274	3.5082	0.7602	0	0
H ₂ S	0.0285	4.4505	0.6027	0	0
C ₁	0.0291	2.3204	0.4472	0	0
C ₂	0.0429	5.5067	0.5846	0	0
C ₃	0.0578	9.1193	0.6307	0	0
iC ₄	0.0747	12.9101	0.7021	0	0
nC ₄	0.0721	13.1435	0.7077	0	0

^aValues in bold were investigated in this work. The others are from the CEREDATA database.

solution. The global search is called exploration, and the local search is called exploitation, and proper balancing between them (manipulating search parameters) is very important for assuring simultaneously global search and good precision of results.¹⁵

4.2. Methodology. In order to guarantee a global character in the parameter estimation for the CPA EoS, the problem has been divided into three parts in this work: The first subproblem is to define an appropriate metric, and this step is crucial

because the procedure of parametric inference can be developed based on this. The second subproblem is to find the optimum point for the metric formulated. Later it is necessary to analyze the results through a quality assessment performed prediction.

For the pure compound parameter estimation we have used correlation data from the Design Institute for Physical Property package, hereafter referred to as DIPPR (2004).¹⁹ The metric used is given by the following eq 8.

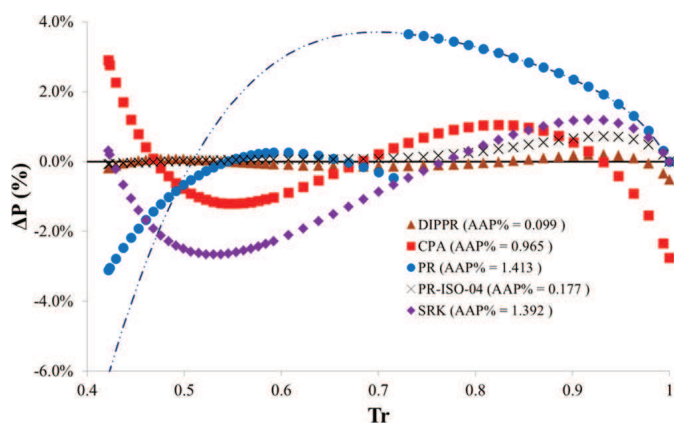


Figure 9. Errors in vapor pressure predictions for water by CPA (4C scheme) (■), PR-ISO-04 (×), PR (●), SRK (◆), and DIPPR correlations (▲). Experimental data from ref 19.

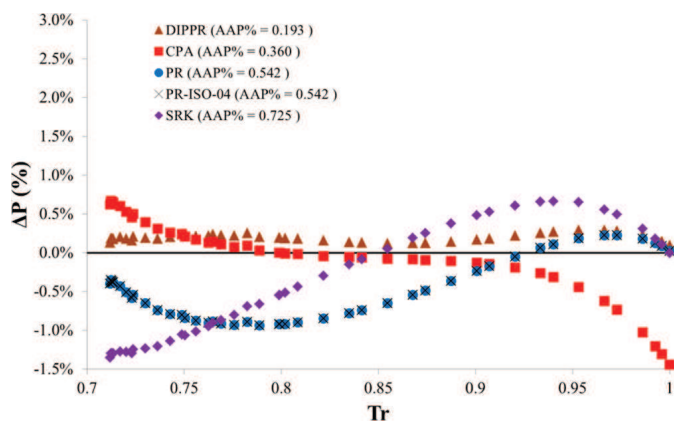


Figure 10. Errors in vapor pressure predictions for CO₂ by CPA (nonassociating) (■), PR-ISO-04 (×), PR (●), SRK (◆), and DIPPR correlations (▲). Experimental data from ref 19.

$$\text{ObjFunction} = \frac{1}{N_{\text{exp}}} \left[\sum_{k=1}^{N_{\text{exp}}} \frac{(P_k^{\text{sat,calc}} - P_k^{\text{sat,exp}})^2}{(P_k^{\text{sat,exp}})^2} + \frac{(\rho_k^{\text{liq,calc}} - \rho_k^{\text{liq,exp}})^2}{(\rho_k^{\text{sat,exp}})^2} \right] \quad (8)$$

Where $P_k^{\text{sat,calc}}$ and $\rho_k^{\text{liq,calc}}$ are vapor pressure and liquid density calculated by the CPA EoS, $P_k^{\text{sat,exp}}$ and $\rho_k^{\text{sat,exp}}$ are the experimental correlation data, and N_{exp} is the number of experimental data.

By using the PSO algorithm it has been selected a parameter inference to use as an initial guess in the SIMPLEX method²⁰ for improved performance.¹⁸

5. RESULTS AND DISCUSSION

Support Information Table S1 summarizes the references of the experimental data used in this work. The results with the various models are shown in the next subsections.

5.1. CPA EoS Pure Parameter Estimation. Although water has been previously modeled by Kontogeorgis et al.,³² in this work it has been decided to look at the objective function behavior and its relation with the five CPA parameters. It is important to emphasize that even if the pure parameters estimated in this study turn out to be close to those already presented in the literature, this work presents a new way to perform these calculations without initial guess dependency. It should also give a better understanding about the CPA model parameters. The calculations were made using 100 points in the reduced temperature range of $T_R = 0.42-0.95$. Using the PSO algorithm more than 3000 calculations have been performed to construct a sensitivity analysis regarding the pure parameters for water. The results are presented in a 3D form in Figures 2–8. In these figures, the color points change according to the objective function value for each pair of parameters.

First of all, looking at Figure 2, it appears that the sensitivity of the objective function to a_0 and b parameter is not going to cause numerical difficulties if one of these selected values is used as an initial guess in standard methods of optimization. However, using a zoom in Figure 2, see Figure 3, it can be seen that one of the obstacles in minimization with nonlinear models is the existence of local minima. Three regions are shown in Figure 3 and, in this case, if the wrong initial guess is used in a derivative-based method the search will not be global and the parameters estimated are not going to be the best values.

The same can be concluded with the other physical parameter combinations presented in Figures 4 and 5. As the b parameter is somewhat special, appearing in both the physical and in the association part of the CPA EoS, Figures 6–8 shows the objective function trends with respect to b and ϵ ; b and β ; ϵ and β .

Based on Figures 2–8, we can select the appropriate initial value to be used in the SIMPLEX algorithm; therefore, the final parameter set for water can be found. As the pure parameters calculated in this work for water (see Table 1) are basically the same as those published by Kontogeorgis et al.,³² these results confirm that the PSO algorithm followed by the SIMPLEX algorithm is successful and can be used in many cases especially when there is no knowledge about the CPA parameter space.

Table 2. CPA Binary Interaction (k_{ij}) Parameters Used in This Work^a

k_{ij}	water	CO ₂	H ₂ S	C ₁	C ₂	C ₃	<i>i</i> C ₄	<i>n</i> C ₄
water		0.0046 + 0.000331T (K)	0.1913	0.0098	0.5437 + 143.2/T(K)	0.1135	0	0.0875
CO ₂	0.0046 + 0.000331T (K)		0.1179	0.0882	0.1335	0.1522	0	0.1122
H ₂ S	0.1913	0.1179		0.0760	0.0847	0.0917	0.0761	0.0897
C ₁	0.0098	0.0882	0.0760		0	0	0	0
C ₂	0.5437 + 143.2/T (K)	0.1335	0.0847	0		0	0	0
C ₃	0.1135	0.1522	0.0917	0	0		0	0
<i>i</i> C ₄	0.0000	0.0000	0.0761	0	0	0		0
<i>n</i> C ₄	0.0875	0.1122	0.0897	0	0	0	0	

^aValues in bold were investigated in this work. The others are from the CERE databank.

Table 3. Water Molar Fraction Average Deviations for All Equations of State in This Study and the Percentage of the Experimental Data Available Used to Calculate the Error Due to the Convergence Problems in Some Points

		CPA	PR-ISO-04	SRK	PR
water–CO ₂	AAY%	16.110	12.292	25.780	20.300
	convergence%	100.0	69.2	56.9	49.2
water–H ₂ S	AAY%	11.030	9.588	15.308	9.770
	convergence%	100.0	66.0	72.3	66.0
water–C ₁	AAY%	6.757	8.785	6.901	6.686
	convergence%	100.0	82.6	82.6	82.6
water–C ₁ –C ₂ –nC ₄	AAY%	1.759	5.023 (2.615*)	2.427	2.035
	convergence%	100.0	100.0	100.0	100.0
water–C ₁ –C ₂ –C ₃ –iC ₄ –nC ₄	AAY%	13.743	13.054	25.430	22.063
	convergence%	100.0	100.0	100.0	100.0
water–C ₁ –C ₂ –C ₃ –CO ₂	AAY%	5.157	7.133	18.969	15.009
	convergence%	100.0	100.0	100.0	100.0
water–C ₁ –H ₂ S–CO ₂	AAY%	7.591	21.249	36.342	30.268
	convergence%	100.0	100.0	94.7	100.0
water–C ₁ –C ₃ –H ₂ S–CO ₂	AAY%	11.172	33.353 (16.906*)	34.567	22.809
	convergence%	100.0	83.8	81.1	81.1

*Values in brackets indicate the AAY% when k_{ij} (water–C₁) was modified.

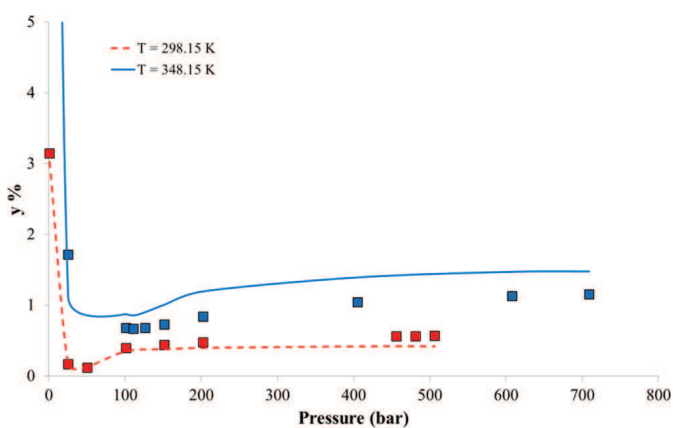


Figure 11. Water content predictions (mole fractions $\times 100$) in CO₂ phase calculated by CPA (■): (solid line) experimental data from ref 21 at 348.15 K. (dashed line) experimental data from ref 21 at 298.15 K.

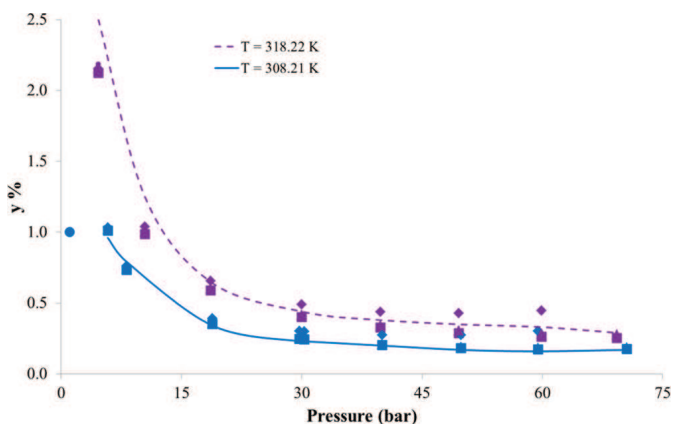


Figure 12. Water content predictions (mole fractions $\times 100$) in the CO₂ phase calculated by CPA (■), SRK (◆), PR (●), and PR-ISO-04 (▲) Eos: (solid line) experimental data from ref 22 at 308.21 K; (dashed line) experimental data from ref 22 at 318.22 K.

This can be stated as Kontogeorgis and co-workers have made extensive and time-consuming studies (described e.g. by Yakoumis et al.³³) for determining the optimum association

scheme and parameters for water with CPA. Essentially, several water parameter sets were found that, in those earlier CPA studies were checked against liquid–liquid equilibrium (LLE) data for water–alkanes for arriving to a single water set for the model.

The approach presented in this work offers an alternative to this earlier more laborious and time-consuming (and less systematic) approach.

The same procedure was applied for CO₂ (nonassociating compound) in the reduced temperature range of $T_R = 0.7–0.95$. The calculated errors in terms of vapor pressure for both compounds are shown in Figures 9 and 10. In these figures $\Delta P\%$ is defined as $100(P_k^{\text{calc}} - P_k^{\text{exp}})/P_k^{\text{exp}}$ where P_k^{exp} is the experimental vapor pressure accepted in the DIPPR database and P_k^{calc} is the calculated value. AAP% is the average absolute deviation for DIPPR correlations and the four equations of state evaluated in this work, defined as $\text{AAP}\% = (100/\text{NP}) \sum_{k=1}^{\text{NP}} |P_k^{\text{calc}} - P_k^{\text{exp}}|/P_k^{\text{exp}}$. For water, PETROX uses modified α -functions for SRK³⁴ and for PR³⁵ (eqs 9 and 10).

$$\alpha_{\text{SRK_water}} = [1 + 0.662(1 - T_R^{0.8})]^2 \quad (9)$$

$$\alpha_{\text{PR_water}} = [1.008568 + 0.8215(1 - T_R^{0.5})]^2, \quad T_R^{0.5} < 0.85 \quad (10)$$

In Figure 9, the dash-dot line represents the errors in the vapor pressure predictions for the PR using the original alpha-function.⁵ It can be seen that the modification used (eq 10) improved the results for this model for $T_R^{0.5} < 0.85$.

The smallest average absolute deviation for water is obtained using PR-ISO-04, possibly due to modifications of the original PR particularly toward improving the results for water with natural gas. For CO₂, CPA performs better than the other models evaluated in this study showing that the optimization procedure proposed to minimize the objective function is quite successful. Also it is always possible to calculate the vapor pressure in the critical condition with CPA; however these results should be used carefully because the biggest errors predictions are exactly in the critical area once the highest temperature used in the parameter estimation procedure is

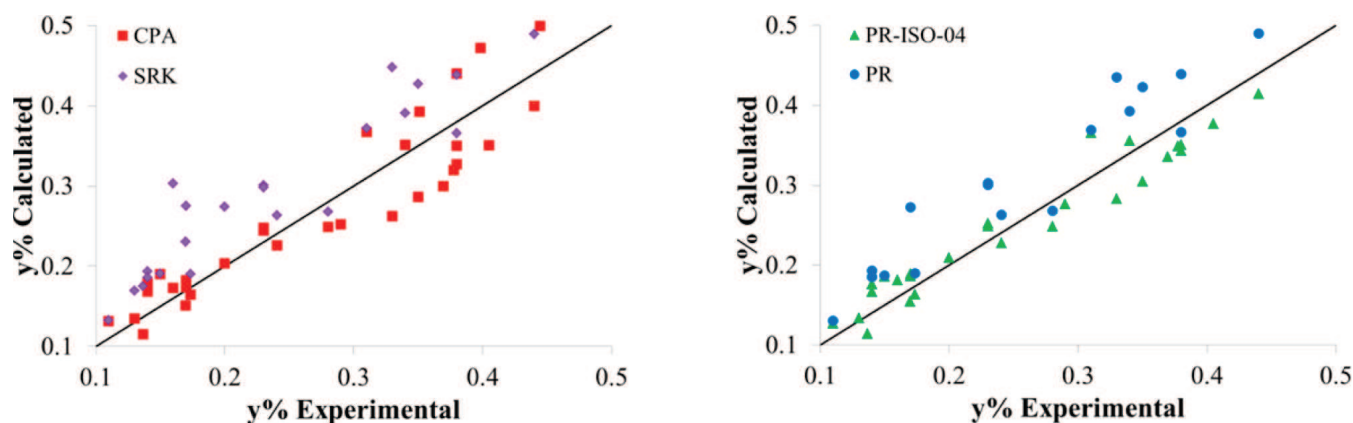


Figure 13. Water content calculations (mole fractions $\times 100$) versus experimental data in the binary mixture: water–CO₂ calculated by CPA (■) and SRK (◆) [left]; PR (●) and PR-ISO-04 (▲) [right] EoS: (solid line) experimental data from refs 21 and 22.

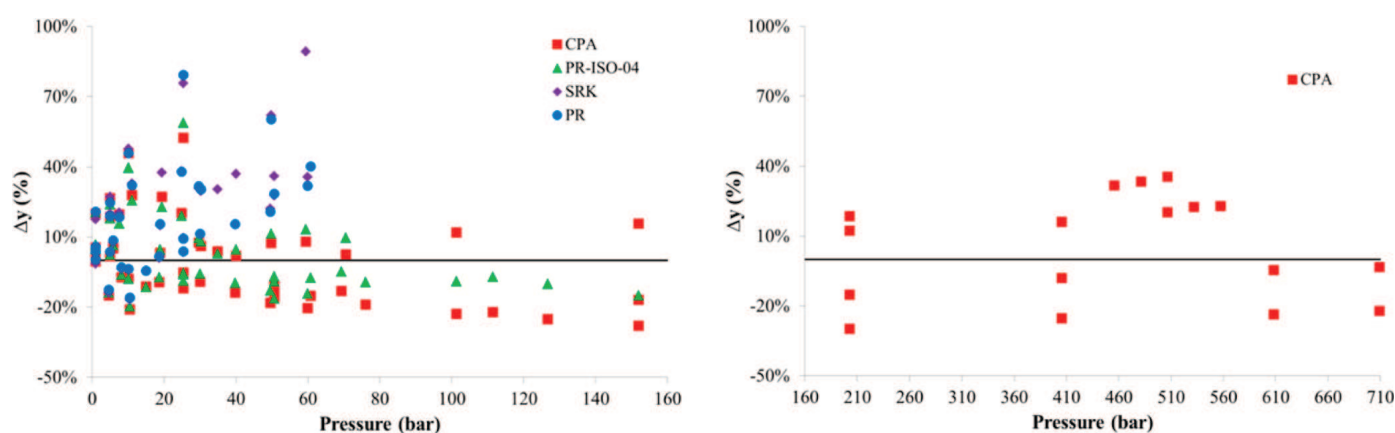


Figure 14. Water content errors calculations in the binary mixture water–CO₂ calculated by CPA (■), SRK (◆), PR (●), and PR-ISO-04 (▲): (left) 0 < pressure (bar) < 160; (right) 160 < pressure (bar) < 710; (solid line) experimental data from ref 21 and 22.

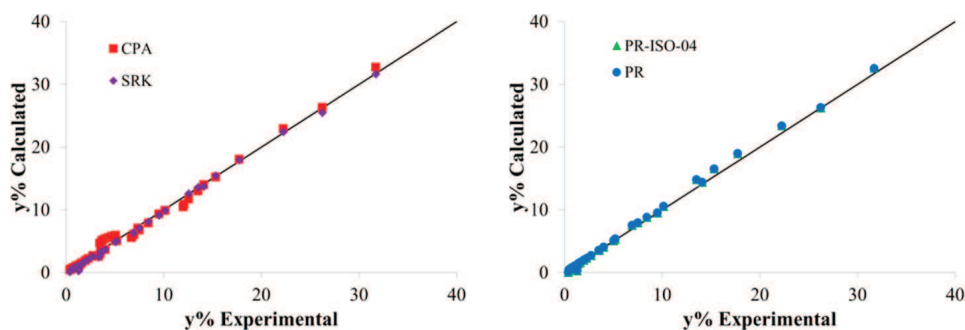


Figure 15. Water content calculations (mole fractions $\times 100$) versus experimental data in the binary mixture: water–H₂S calculated by CPA (■) and SRK (◆) [left]; PR (●) and PR-ISO-04 (▲) [right] EoS: (solid line) experimental data from ref 23.

smaller than the critical point (CPA AAP% ($T_R < 0.95$) = 0.887).

Support Information Table S2 summarizes the absolute deviations in pressure for water and CO₂ for all equations of state studied in this work.

Tables 1 and 2 show, respectively, the parameters used in this work for pure components (Table 2) and the binary interactions parameters (k_{ij}) (Table 3) for the CPA EoS. The values in bold were investigated in this work, and the others are from the CERE databank.

5.2. CPA Mixture Calculations (CO₂–Water). It has been stated that the natural gas in the Pre-Salt cluster, Santos basin, in Brazilian waters, has a high content of water and carbon dioxide. Therefore, phase equilibria for the binary mixture is

important and had been analyzed here as well. For similar cases Li and Firoozabadi³⁶ presented a significant improvement by applying a concept which they called “pseudo-association”. According to them, the origin of the cross association can be due to the permanent quadrupolar moment of CO₂. In a similar fashion, in this work it has been considered that there is cross association between water and CO₂; however CO₂ remains as a nonself-associating compound i.e. for modeling pure CO₂ only the three parameters of the physical term are necessary. The same procedure has been used previously with CPA by Tsivintzelis et al.³⁷ Here, the cross association volume (0.0159) and the reduced cross association energy (1.7×10^3 (K)) were fitted simultaneously with the binary interaction parameter (k_{ij}). Due to the complexity for modeling this mixture, it was

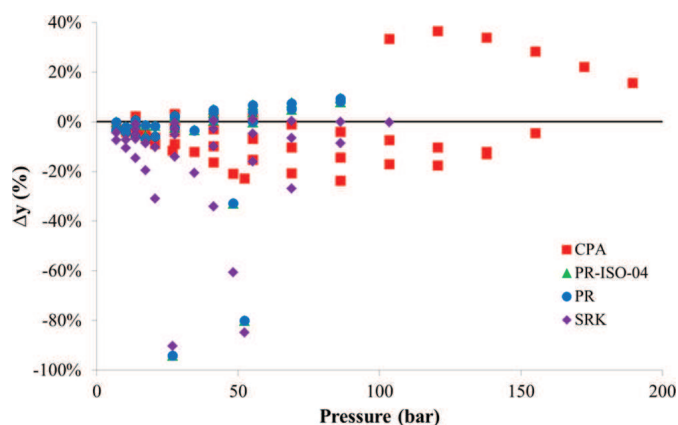


Figure 16. Water content error calculations in the binary mixture water–H₂S calculated by CPA (■), SRK (◆), PR (●), and PR-ISO-04 (▲): (solid line) experimental data from ref 23.

necessary to define a temperature dependent k_{ij} ($k_{ij}(T) = k_{ij,0} + k_{ij,1}T$). The objective function used in this case is similar to the one defined in eq 8 but now with Dew point pressure as the only dependent variable. Experimental data from refs 21 and 22 have been used to calculate dew point pressures. Figure 11 shows the water content calculations at high pressures for the CPA EoS. For pressures greater than 100 bar, CPA can describe satisfactorily water–CO₂ and appears to be a robust and promising model for predicting dew points at these conditions. The same cannot be seen with cubic equations of state. Due to the high degree of immiscibility in both the organic and water phases, some simulators have a special property method to treat the water phase as organic-free (also called free water).³⁸ This practice works well for water and hydrocarbons,³⁹ but in this case (water–CO₂), we can only find reliable results for cubic EoS for pressures up to 100 bar (Figure 12).

CPA has been previously used with success for CO₂–water systems, e.g. by Tsvintzelis et al.³⁷ Also Li and Firoozabadi³⁶ developed an accurate model by using a cubic-plus-association equation of state, which was combined with Peng–Robinson. The thermodynamic perturbation theory together with PR were used to describe the physical contribution and hydrogen bonding of water. In that work it was shown the same tendency as can be seen in Figure 11. It is expected that the water content in a vapor binary mixture decreases as the pressure increases. However, in mixtures with CO₂ this tendency changes at some point and this effect is pronounced at low temperatures. Assuming cross association, the SRK-based CPA,

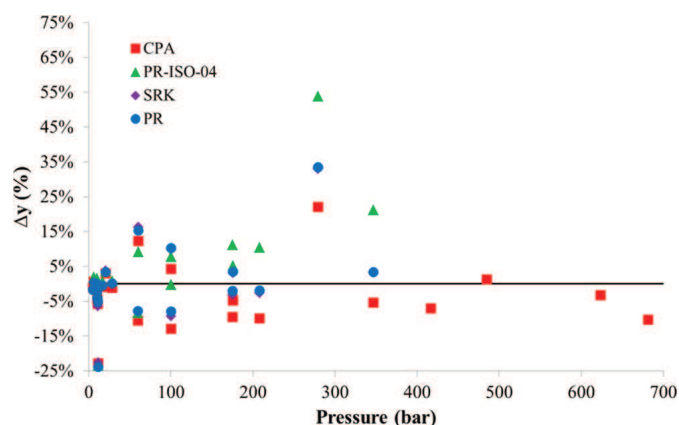


Figure 18. Water content error calculations in the binary mixture water–C₁ calculated by CPA (■), SRK (◆), PR (●), and PR-ISO-04 (▲): (solid line) experimental data from refs 24–25.

used in this work, can also reproduce this binary mixture behavior and the results are in good agreement with the experimental data. Moreover, among the four equations of state evaluated in this work, CPA is the only one that can actually describe well aqueous CO₂ mixtures at high pressures and presents a promising advanced model to be used in the oil and gas industry.

At this point, it is important to emphasize that according to the ISO-18453 the PR-ISO-04 can be used up to 300 bar; however, there were no presented results for the binary mixture water–CO₂ in that reference and it was not possible for us to obtain successful results from 200 to 300 bar.

5.3. Water Saturation Point Calculations. The importance of water-containing mixtures is widely recognized in many areas particularly in the fields of energy and environment (see, e. g., refs 36, 40, and 41). In the natural gas processing this is of great importance especially in cases when the transportation needs to be done at high pressures and low temperatures. More accurate knowledge on the phase behavior of such systems, in many cases, can represent fewer investments in the following process steps and, in other cases, represent flow assurance. However, it has been challenging to accurately describe these water-containing systems due to the non-idealities largely due to hydrogen bonding of water molecules and others (cross association between water and CO₂ for example). In Figures 13–28 are presented calculations performed with the SRK, PR, PR-ISO-04, and CPA EoS compared to experimental data for different mixtures of interest in the

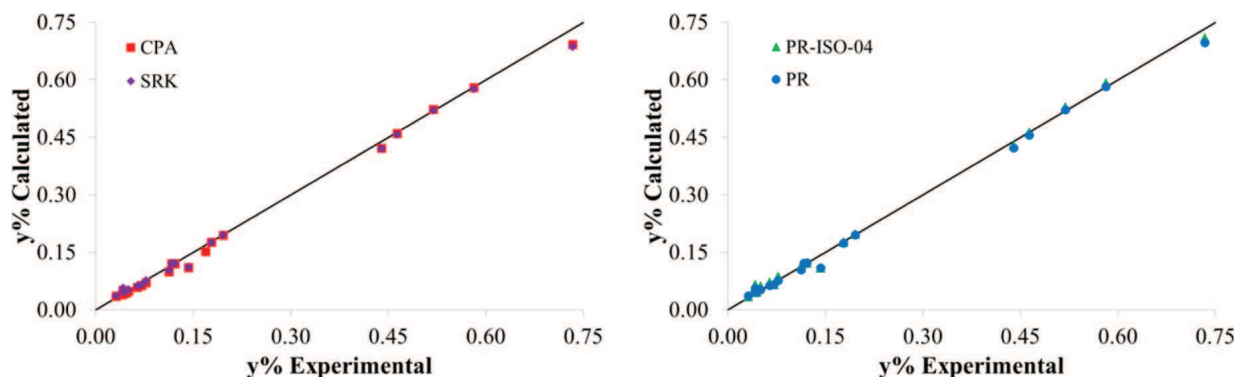


Figure 17. Water content calculations (mole fractions $\times 100$) versus experimental data in the binary mixture: water–C₁ calculated by CPA (■) and SRK (◆) [left]; PR (●) and PR-ISO-04 (▲) [right] EoS: (solid line) experimental data from refs 24 and 25.

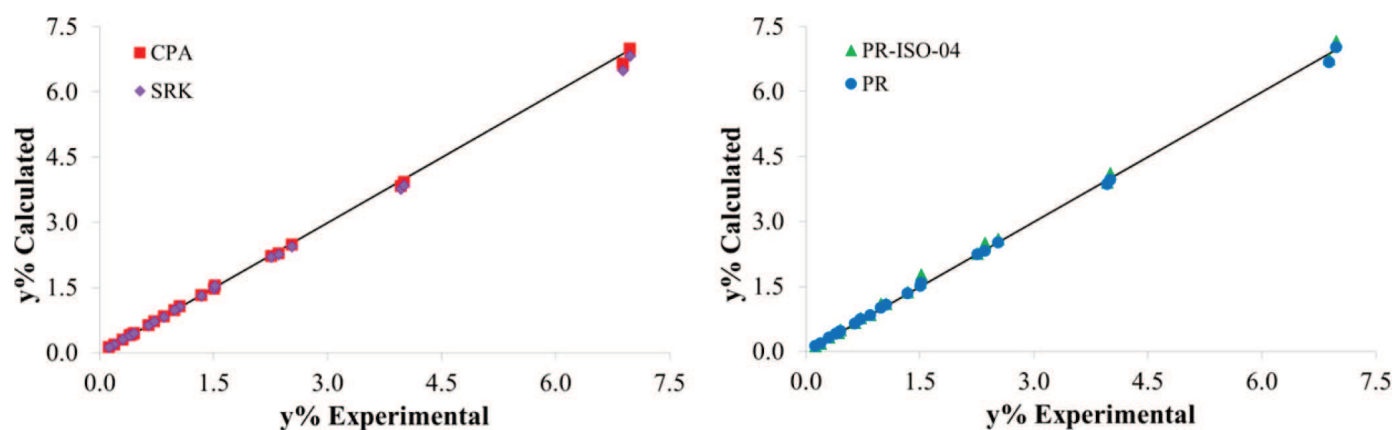


Figure 19. Water content calculations (mole fractions $\times 100$) versus experimental data for the multicomponent mixture water–natural gas (94% C_1 + 4% C_2 + 2% nC_4) calculated by CPA (■) and SRK (◆) [left]; PR (●) and PR-ISO-04 (▲) [right] EoS: (solid line) experimental data from ref 26.

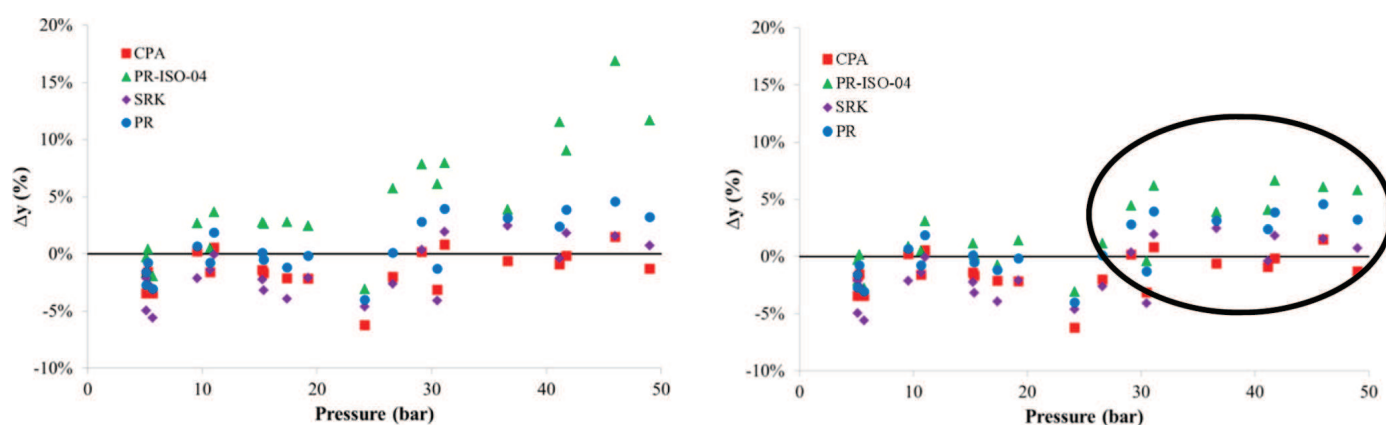


Figure 20. Water content errors calculations for the multicomponent mixture water–natural gas (94% C_1 + 4% C_2 + 2% nC_4) calculated by CPA (■), SRK (◆), PR (●), and PR-ISO-04 (▲). [left]; CPA (■), SRK (◆), PR (●), and PR-ISO-04 (▲) with k_{ij} for water– C_1 modified [right]: (solid line) experimental data from ref 26.

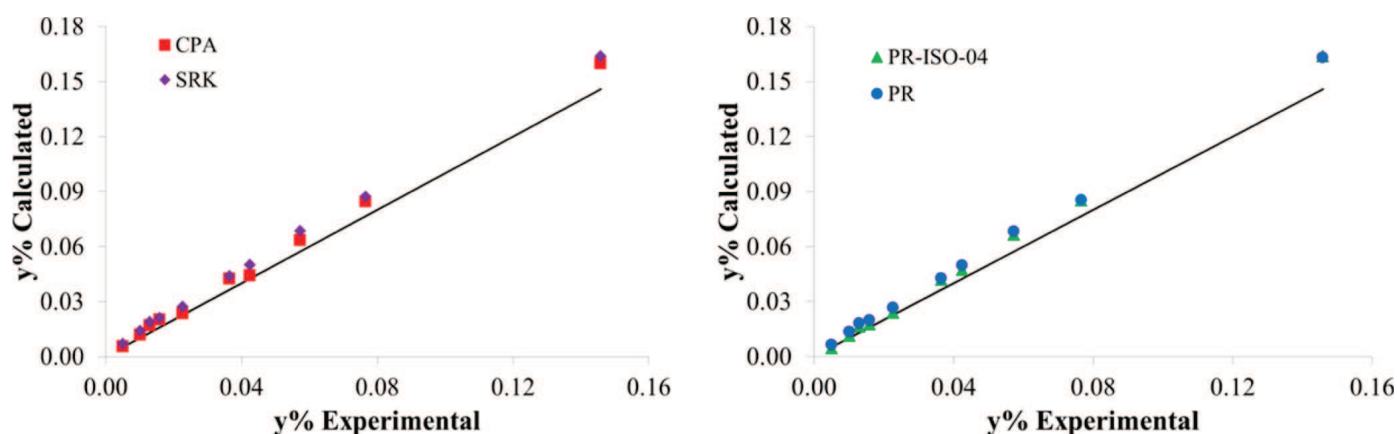


Figure 21. Water content calculations (mole fractions $\times 100$) versus experimental data for the multicomponent mixture water–natural gas (84.4% C_1 + 10% C_2 + 4% C_3 + 0.6% iC_4 + 1% nC_4) calculated by CPA (■) and SRK (◆) [left]; PR (●) and PR-ISO-04 (▲) [right] EoS: (solid line) experimental data from ref 27.

natural gas industry. For each case evaluated in this work, we present comparisons between the experimental and calculated water mole fractions by the four equations of state. We also present deviations versus pressure in order to easier understand the modeling trends and results. $\Delta y\%$ is the deviation between the calculated water content and the experimental data and is defined as $100(y_{\text{water}}^{\text{calc}} - y_{\text{water}}^{\text{exp}})/y_{\text{water}}^{\text{exp}}$. Each calculation presented in Figures 13–28 was carried out using a dew point flash with pressure specified. To calculate the water content we have used

a calculator that can manipulate the water stream until the flash temperature becomes equal to the experimental value. It is important to emphasize that, in some extreme cases presented here, the pair temperature and pressure represent a point outside the phase envelope, and in these cases, we will not be able to get convergence in the calculator module.

The first system analyzed is the water content calculations in a binary mixture with CO_2 . In this case CPA EoS performs better than the other equations as can be seen in Figures 13 and 14.

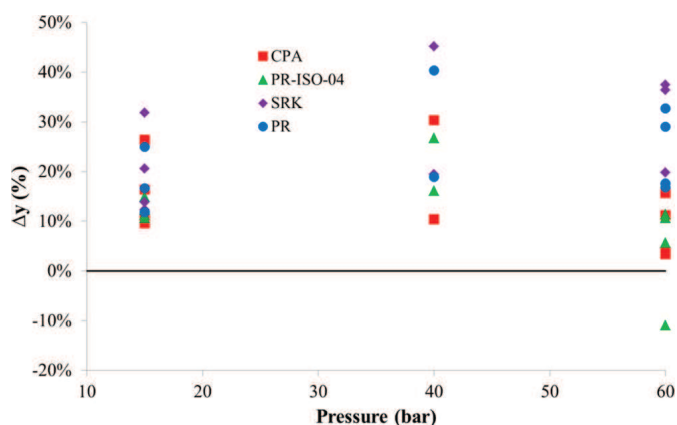


Figure 22. Water content error calculations for the multicomponent mixture water–natural gas (84.4% C_1 + 10% C_2 ; 4% C_3 + 0.6% iC_4 + 1% nC_4) calculated by CPA (■), SRK (◆), PR (●), and PR-ISO-04 (▲): (solid line) experimental data from ref 27.

The average absolute deviation (AAY%) for CPA is 16.1% against experimental data from refs 21 and 22. The results obtained by PR-ISO-04 are also in good agreement with the experimental data with an AAY% = 12.3%; however, as can be seen in Figure 14, it was not possible to get convergence in dew point calculations in the simulator in 30% of the cases (pressures >160 bar).

Figures 15 and 16 show the results for the binary water– H_2S . In this work, to make calculations with CPA EoS, H_2S is treated as proposed by Tsvintzelis et al.:⁴² two proton donors in solvation with water and no self-association. For pressures greater than 160 bar only CPA can calculate the pressure dew point and water content. This treatment represents an improvement (AAY% = 11.0%) in relation to SRK (AAY% = 15.3%).

Although we could obtain convergence for PR-ISO-04 in only 66% of the cases against 100% for CPA, the modified Peng–Robinson has the best absolute deviation in this case (AAY% = 9.6%). As a suggestion for future work, a similar approach to that applied to water– CO_2 in the CPA calculations could be used for water– H_2S to improve the results at high pressures.

Figures 17 and 18 show the results for the binary mixture water–methane. In this case CPA deviations (AAY% = 6.8%) are basically the same as for SRK (AAY% = 6.9%); however, once more, CPA can deal with water content mixtures at high

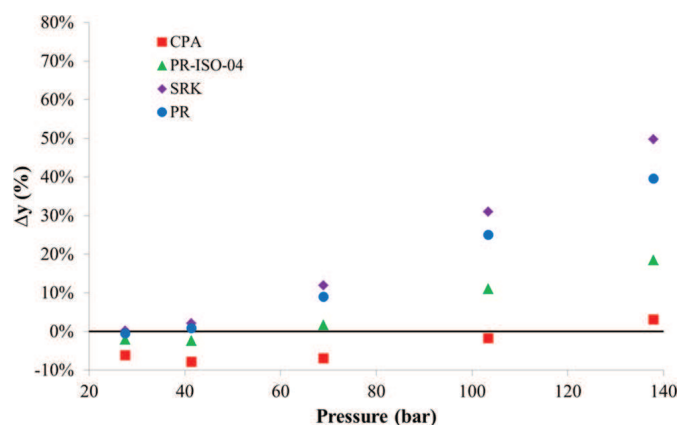
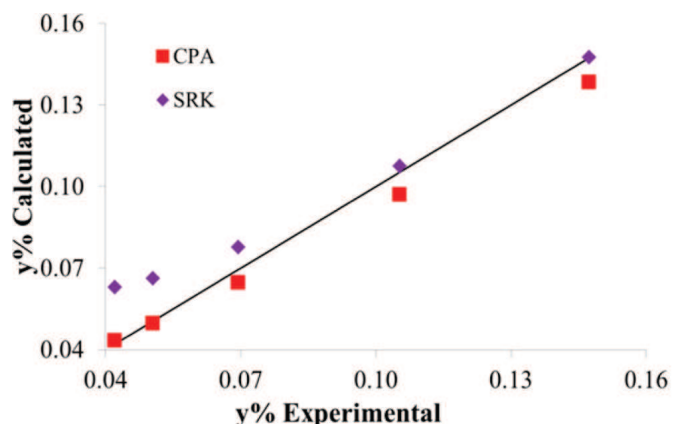


Figure 24. Water content error calculations for the multicomponent mixture water–natural acid gas (13% CO_2 + 75% C_1 + 8% C_2 + 4% C_3) calculated by CPA (■), SRK (◆), PR (●), and PR-ISO-04 (▲): (solid line) experimental data from ref 28.

pressures converging in all the cases against the data from both references used (refs 24 and 25).

PR-ISO-04 calculations are not quite as good in this case (AAY% = 8.8%), and the results from the original PR are actually better (AAY% = 6.7%).

Following the work on binary mixtures, some calculations have been performed also for multicomponent systems. Natural gas mixtures with and without acid gases have been studied. Figures 19 and 20 show some calculation results for a natural gas mixture with 94% of methane. The deviations for all equations of state evaluated in this case are small and all can reproduce the experimental data. The CPA EoS shows a rather small deviation (AAY% = 1.8%) but systematically underestimates the water content.

Once again PR-ISO-04 calculations (AAY% = 5.0%) are worse than PR (AAY% = 2.0%). As mentioned previously in the PR-ISO-04 equation a temperature dependent k_{ij} for the binary mixture water– C_1 is used. Also, the range of temperature defined in the ISO-18453⁷ is $223.15 \leq T$ (K) < 258.15 and $278.15 < T$ (K) ≤ 313.15 . To deal with this problem, in this work, the k_{ij} was set to a constant value for temperatures greater than 313.15 K and equal to the calculated value at this temperature. Figure 20 shows the errors in PR-ISO-04 predictions with the original k_{ij} (left) and with the modified one

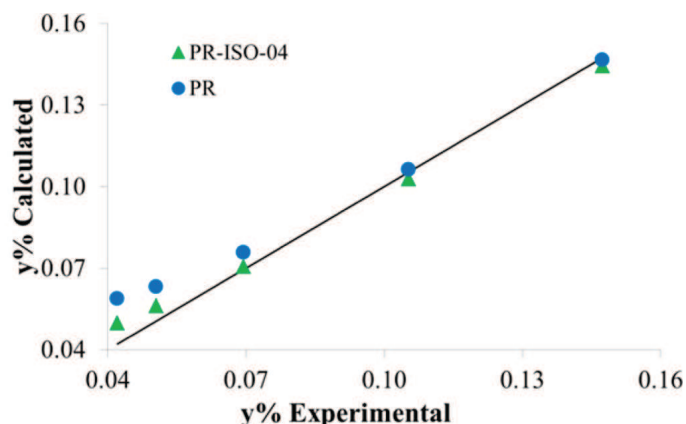


Figure 23. Water content calculations (mole fractions $\times 100$) versus experimental data for the multicomponent mixture water–natural acid gas (13% CO_2 + 75% C_1 + 8% C_2 + 4% C_3) calculated by CPA (■) and SRK (◆) [left]; PR (●) and PR-ISO-04 (▲) [right] EoS: (solid line) experimental data from ref 28.

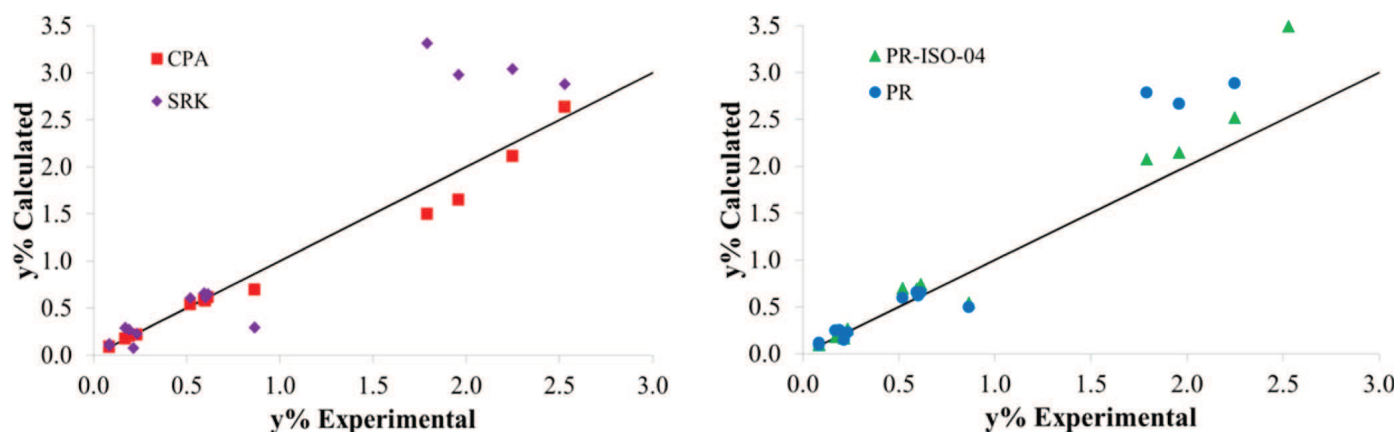


Figure 25. Water content calculations (mole fractions $\times 100$) versus experimental data for the multicomponent mixture water–natural acid gas ($C_1 + CO_2 + H_2S$) in different compositions calculated by CPA (■) and SRK (◆) [left]; PR (●) and PR-ISO-04 (▲) [right] EoS: (solid line) experimental data from refs 29 and 30.

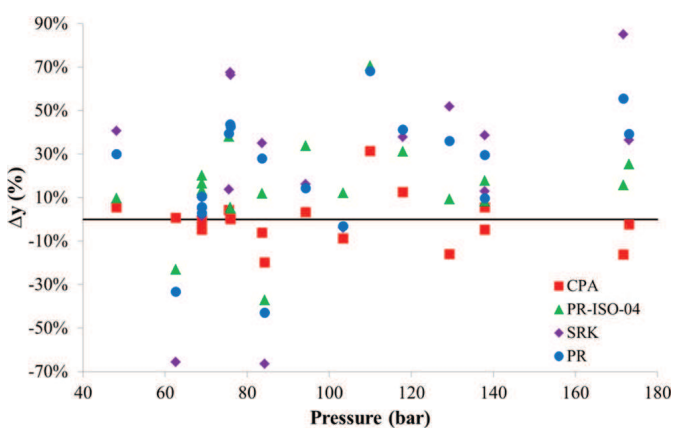


Figure 26. Water content error calculations for the multicomponent mixture water–natural acid gas ($C_1 + CO_2 + H_2S$) in different compositions calculated by CPA (■), SRK (◆), PR (●), and PR-ISO-04 (▲): (solid line) experimental data from refs 29 and 30.

(right), and it is possible to conclude that with this strategy the calculations with PR-ISO-04 are improved (AAY% = 2.6%).

Figures 21 and 22 show comparisons in water content calculations and the associated errors for a natural gas mixture with 84.4% C_1 , 10% C_2 , 4% C_3 , 0.6% iC_4 , and 1% nC_4 . CPA (AAY% = 13.7%) and PR-ISO-04 (AAY% = 13.1%) have essentially the

same performance in this case. Both of them perform much better than either SRK (AAY% = 25.4%) or PR (AAY% = 22.1%).

Figures 23 and 24 show comparisons in water content calculations and associated errors for a natural acid gas mixture with 13% CO_2 , 75% C_1 , 8% C_2 , and 4% C_3 . CPA has the smallest average deviation in this case (AAY% = 5.2%) compared to PR-ISO-04 (AAY% = 7.1%), with the latter presenting a significant improvement compared to PR (AAY% = 15.0%). Moreover, as can be seen in Figure 24 the error tendency increases with pressure for all EoS, except CPA.

Figures 25 and 26 show the results for the multicomponent mixture of water–natural acid gas ($C_1 + CO_2 + H_2S$) in different compositions. In this case, CPA average deviation is lowest among the equations of state evaluated (AAY% = 7.6%). As can be seen in Figure 26, PR (AAY% = 30.3%) and SRK (AAY% = 36.3%), usually applied in the oil and gas industry, have a poor performance in this case even for low pressures. PR-ISO-04 (AAY% = 21.2%) presents slightly better results than the original PR once there is some improvements for CO_2 , due to its temperature dependent k_{ij} for CO_2 –water and a new k_{ij} for CO_2 – C_1 , but H_2S is treated in the same way as in the original PR.

Looking at the results obtained from PR-ISO-04 (Figure 26), because of the dew point temperatures in some experimental data being higher than 313.15 K, calculations have been

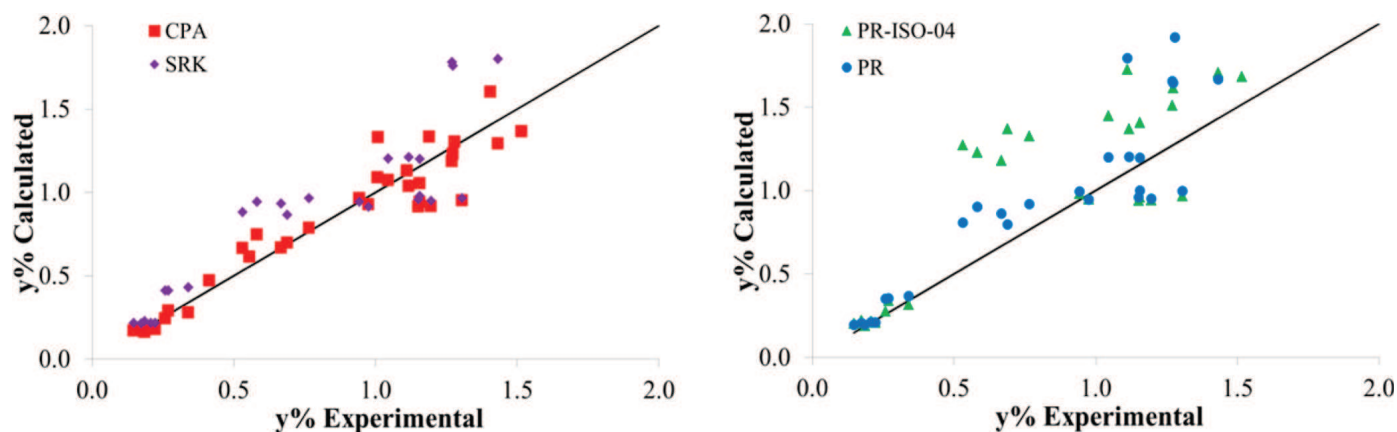


Figure 27. Water content calculations (mole fractions $\times 100$) versus experimental data for the multicomponent mixture water–natural acid gas ($C_1 + C_3 + CO_2 + H_2S$) in different compositions calculated by CPA (■) and SRK (◆) [left]; PR (●) and PR-ISO-04 (▲) [right] EoS: (solid line) experimental data from ref 31.

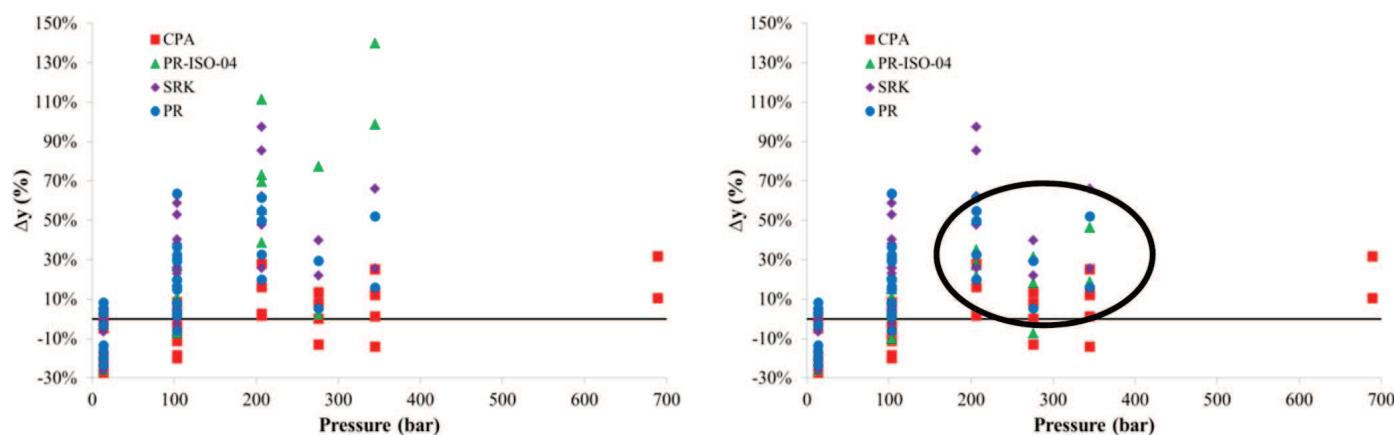


Figure 28. Water content errors calculations for the multicomponent mixture water–natural acid gas ($C_1 + C_3 + CO_2 + H_2S$) calculated by CPA (■), SRK (◆), PR (●), and PR-ISO-04 (▲) [left]; CPA (■), SRK (◆), PR (●), and PR-ISO-04 (▲) with k_{ij} for water– C_1 modified [right]: (solid line) experimental data from ref 31.

performed using the same approach as presented Figure 20 in order to confirm our proposal about the water– C_1 expression for k_{ij} . We selected different mixtures containing C_1 , H_2S , and CO_2 but also C_3 which presents average deviations for PR-ISO-04 calculations (AAY% = 33.4%) higher than original PR (AAY% = 12.3). Figures 27 and 28 show these results.

After setting k_{ij} (water– C_1) to be a constant for temperatures above 313.5 K the PR-ISO-04 average deviation becomes equal to 16.9%. There was an improvement in the PR-ISO-04 calculations; however, CPA EoS (AAY% = 11.2%) remains the best option in this case. As can be seen in Figure 28, it is easier to get module convergence for PR-ISO-04 (84% of the experimental data) and CPA (100% of the experimental data) EoS for these mixtures compared to the SRK and PR models.

All the results for the water saturation point calculations are summarized in Table 3. References used to each mixture are indicated in Supporting Information Table S1.

6. CONCLUSIONS

CPA is overall more accurate than SRK and the other two equations of state in modeling polar substances such as water and H_2S . However, its results are very much improved depending on the estimation approach used to obtain the parameters. It has been showed here that the CPA EoS is an advanced nonlinear model, and can present local minima in the objective function minimization procedure. Using particle swarm optimization followed by SIMPLEX method it was possible to look at the parameter search space without initial guess dependency. This is very significant, as it had been previously established that CPA parameters depend a lot on the initial guess in the parameter estimation process.

Among all equations of state evaluated in this work, CPA appears to be the most promising approach to be used for predicting dew points for water-containing mixtures. The accuracy of CPA can be improved by assuming that CO_2 is cross-associating with water (without being itself a self-associating molecule) doing the parameter estimation using experimental data at high pressures. It should be analyzed, in a future work, if the same is the case for H_2S .

PR-ISO-04 can be considered to be an improvement compared to the original PR. However, for mixtures with methane in high concentrations, results obtained from PR-ISO-04 are not in good agreement with the experimental data. On the other hand, the equation is simpler than CPA, making the

calculations somewhat faster. Computational aspects to speed up CPA calculations should be discussed in a future work.

All the calculations have been carried out using a process simulator, which makes these equations available for process design, process analysis, and real time optimization.

■ ASSOCIATED CONTENT

📄 Supporting Information

Tables S1 and S2 as described in the text. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org/>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: tavares@eq.ufrj.br. Phone: +55-21-3938-7650.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank CNPq, CAPES, ANP, FAPERJ, and PETROBRAS for financial support.

■ NOMENCLATURE

List of Abbreviations

AAP% = average absolute deviation, defined as $AAP\% = (100/NP) \sum_{k=1}^{NP} |(p_k^{exp} - p_k^{calc})/p_k^{exp}|$
 AAY% = average absolute deviation, defined as $AAY\% = (100/NP) \sum_{k=1}^{NP} |(y_k^{exp} - y_k^{calc})/y_k^{exp}|$
 CERE = Center for Energy Resources Engineering
 CPA = Cubic Plus Association
 CR-1 = combining rule 1
 DIPPR = Design Institute for Physical Property
 ECR = Elliott combining rule
 EoS = equations of state
 GERG = Groupe Européen de Recherche Gazière
 GOR = gas–oil ratio
 ISO = International Organization for Standardization
 NP = number of points effectively calculated (i.e., converged)
 PR = Peng–Robinson
 PR-ISO-04 = GERG-modified Peng–Robinson method, described in ISO-18453
 PSO = particle swarm optimization
 SAFT = statistical associating fluid theory
 SRK = Soave–Redlich–Kwong

List of Symbols

a_0 = physical energy parameter of CPA EoS, bar·L²/mol²
 b = covolume parameter, L/mol
 c_1 = parameter in the energy term of CPA EoS
 g = radial distribution function
 k_{ij} = binary interaction parameter
 N_{exp} = number of experiments
 P = pressure
 R = ideal gas universal constant
 T = temperature
 V_m = molar volume
 X_{A_i} = fraction of sites A in molecule i not bonded at other sites
 y = vapor mole fraction of water

Greek Letters

$\beta^{A,B}$ = association volume parameter between a type A site in molecule i and a type B site in molecule j
 $\Delta^{A,B}$ = association strength between a type A site in molecule i and a type B site in molecule j , L/mol
 $\Delta P\%$ = $100(P_k^{\text{exp}} - P_k^{\text{calc}})/P_k^{\text{exp}}$
 $\Delta Y\%$ = $100(y_k^{\text{exp}} - y_k^{\text{calc}})/y_k^{\text{exp}}$
 $\varepsilon^{A,B}$ = association energy between a type A site in molecule i and a type B site in molecule j (bar·L/mol)
 ρ_{Liq} = liquid density

Superscripts/Subscripts

c = critical
 calc = calculated
 exp = experimental
 R = reduced
 sat = saturated

REFERENCES

- Beltrão, R. L. C.; Sombra, C. L.; Lage, A. C. V. M.; Fagundes Netto, J. R.; Henriques, C. C. D. Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil. *Offshore Technology Conference*, Houston, Texas, USA, May 4–7, 2009.
- Lundström, C. Modeling of Phase Equilibria for Petroleum Reservoir Fluids Containing Water and Hydrate Inhibitors. Master Thesis, Center for Phase Equilibria and Separation Processes (IVC-SEP), Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, Denmark, 2005.
- Solbraa, E. Equilibrium and Non-Equilibrium Thermodynamics of Natural Gas Processing: Measurement and Modelling of Absorption of Carbon Dioxide into Methyldiethanolamine Solutions at High Pressures. PhD Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Norway, 2002.
- Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; De Azevedo, E. G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd ed.; Prentice Hall International, 1999.
- Peng, D. Y.; Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1976**, *15* (1), 59–64.
- Soave, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.* **1972**, *27* (6), 1197–1203.
- International Organization for Standardization. *ISO 18453: Natural gas - Correlation between water content and water dew point*, First ed.; 2004.
- Kontogeorgis, G. M.; Voutsas, E. C.; Yakoumis, I. V.; Tassios, D. P. An equation of state for associating fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 4310–4318.
- Niederberger, J.; Gama, M. S.; Santos, L. C.; Da Silva, J. A.; Vargas, C. E.; Ahón, V. R. R.; Silva, E. P.; Souza, D. F. S.; Aquino, C. A. S.; Aires, J. S. S. PETROX–PETROBRAS Technology in Process Simulation. *Comput.-Aided Chem. Eng.* **2009**, *27*, 675–680.
- Avlund, A. S.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L. Modeling Systems Containing Alkanolamines with the CPA Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 7441–7446.
- Voutsas, E. C.; Kontogeorgis, G. M.; Yakoumis, V.; Tassios, D. P. Correlation of Liquid–Liquid Equilibria for Alcohol/Hydrocarbon Mixtures Using the CPA Equation of State. *Fluid Phase Equilib.* **1997**, *132*, 61–75.
- Kaarsholm, M.; Derawi, S. O.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M. Extension of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to amines. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44* (12), 4406–4413.
- Oellrich, L. R.; Althaus, K. GERG Technical Monograph TM14. Relationship between water content and water dew point keeping in consideration the gas composition in the field of natural gas. *Verein Deutscher Ing.* **2001**, *3*, 679.
- Knapp, H.; Döring, R.; Oellrich, L.; Plöcker, U.; Prausnitz, J. M. *Vapour–Liquid equilibria for mixtures of low boiling substances*; Dechema data series; Dechema: Frankfurt, 1982; Vol. VI, Part 1.
- Schwaab, M.; Biscaia, E. C.; Monteiro, J. L.; Pinto, J. C. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. *Chem. Eng. Sci.* **2008**, *63*, 1542–1552.
- Hibbert, D. B. Genetic algorithms in chemistry. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1993**, *19* (3), 277–293.
- Eberhart, R.; Kennedy, J. Particle swarm optimization. *International Conference of Neural Networks*, Perth, Australia, Nov 27–Dec 1, 1995.
- Das, S.; Koduru, P.; Gui, M.; Cochran, M.; Wareing, A.; Welch, S. M.; Babin, B. R. Adding Local search to Particle Swarm Optimization. *IEEE Congress on Evolutionary Computation*, Canada, July 16–21, 2006.
- American Institute of Chemical Engineers. Design Institute for Physical Properties, DIADDEM, 2004.
- Nelder, J. A.; Mead, R. A simplex method for function minimization. *Comput. J.* **1965**, *7*, 308–313.
- Wiebe, R.; Gaddy, V. L. Vapor phase composition of carbon dioxide-water mixtures at various temperatures and at pressures to 700 atm. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 475–477.
- Valtz, A.; Chapoy, A.; Coquelet, C.; Paricaud, P.; Richon, D. Vapor-liquid equilibria in the CO₂-H₂O system, measurement and modeling from 278.2 to 318.2 K. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *226*, 333–344.
- Selleck, F. T.; Carmichael, L. T.; Sage, B. H. Phase behavior in the hydrogen sulfide–water system. *Ind. Eng. Chem.* **1952**, *44* (9), 2219–2226.
- Mohammadi, A. H.; Chapoy, A.; Richon, D.; Tohidi, B. Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling of Water Content in Methane and Ethane Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 7148–7162.
- Olds, R. H.; Sage, B. H.; Lacey, W. N. Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. *Ind. Eng. Chem.* **1942**, *34* (10), 1223–1227.
- Chapoy, A.; Mohammadi, A. H.; Tohidi, B. Estimation of Water Content for Methane + Water and Methane + Ethane + *n*-Butane + Water Systems Using a New Sampling Device. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 1157–1161.
- Folas, G. K.; Froyna, E. W.; Lovland, J.; Kontogeorgis, G. M.; Solbraa, E. Data and prediction of water content of high pressure nitrogen, methane and natural gas. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *252*, 162–174.
- Maddox, R. N.; Lilly, L. L.; Moshfeghian, M.; Elizondo, E. Estimating Water Content of Sour Natural Gas Mixtures. *Laurence Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, OK, March, 1988.
- Gas Processors Suppliers Association. *GPSA Engineering Databook*, 11th ed.; GPSA Press, 1998; section 20, pp 20–28.
- Huang, S. S. S.; Leu, A. D.; Ng, H. J.; Robinson, D. B. The phase behavior of two mixtures of methane, carbon dioxide, hydrogen sulfide, and water. *Fluid Phase Equilib.* **1985**, *19*, 21–32.
- Ng, H. J.; Chen, C. J.; Schroeder, H. *Water Content of Natural Gas Systems Containing Acid Gas*; Gas Processors Association, 2001; GPA Research Report RR-174.
- Kontogeorgis, G. M.; Yakoumis, I. V.; Heijer, H.; Hendriks, E.; Moorwood, T. Multicomponent phase equilibrium calculations for water-methanol-alkane mixtures. *Fluid Phase Equilib.* **1999**, *158–160*, 201–209.

(33) Yakoumis, I. V.; Kontogeorgis, E. C.; Voutsas, Hendriks, E. M.; Tassios, D. P. Prediction of Phase Equilibria in Binary Aqueous Systems Containing Alkanes, Cycloalkanes, and Alkenes with the Cubic-Plus-Association Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 4175–4182.

(34) Kabadi, V.; Danner, R. A Modified Soave-Redlich-Kwong Equation of State for Water-Hydrocarbon Phase Equilibria. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1985**, *24*, 537–541.

(35) Peng, D. Y.; Robinson, D. B. Two and Three-Phase Equilibrium Calculations for Coal Gasification and Related Processes. *Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications*; Newman, S. A., Ed.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, D.C., 1980; Vol. 393, pp 393–414.

(36) Li, Z.; Firoozabadi, A. Cubic-Plus-Association Equation of State for Water-Containing Mixtures: Is “Cross Association” Necessary? *AIChE J.* **2009**, *55*, 1803–1813.

(37) Tsivintzelis, I.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H. Modeling phase equilibria for acid gas mixtures using the cpa equation of state. part II: Binary mixtures with CO₂. *Fluid Phase Equilib.* **2011**, *306*, 38–56.

(38) Carlson, E. C. Don't Gamble with Physical Properties For Simulations. *Chemical Engineering Progress* **1996**, No. October, 35.

(39) Tang, Y.; Saha, S. An Efficient Method to Calculate Three-Phase Free-Water Flash for Water-Hydrocarbon Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 189–197.

(40) Kontogeorgis, G. M.; Folas, G. *Thermodynamic Models for Industrial Applications—From classical and advanced mixing rules to association theories*; Wiley: Amsterdam, 2010.

(41) Zirrahi, M.; Azin, R.; Hassanzadeh, H.; Moshfeghian, M. Prediction of water content of sour and acid gases. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *299* (2), 171–179.

(42) Tsivintzelis, I.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H. Modeling phase equilibria for acid gas mixtures using the cpa equation of state. part I. mixtures with H₂S. *AIChE J.* **2010**, *56*, 2965–2982.

Supporting Information for

Modeling Water Saturation Points in Natural Gas Streams Containing CO₂ and H₂S - Comparisons with different Equations of State

Leticia C. dos Santos^{1,2}, Samir S. Abunahman¹, Frederico W. Tavares^{2,*}, Victor R. R. Ahón³,
Georgios M. Kontogeorgis⁴

¹Petrobras – Centro de Pesquisas e Desenvolvimento (CENPES), Av. Horácio Macedo 950, 21941-915, Rio de Janeiro-RJ, Brazil.

²COPPE, Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Horácio Macedo 2030, 21945-970, Rio de Janeiro-RJ, Brazil.

³Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria, 156, 24210-240, Niterói – RJ, Brazil.

⁴Center for Energy Resources Engineering (CERE), Department of Chemical and Biochemical Engineering, Technical University of Denmark, DK2800 Kgs. Lyngby, Denmark.

Corresponding Author

Frederico W. Tavares, tavares@eq.ufrj.br, phone: +55-21-3938-7650

Table S1. Experimental data used in this work

	Reference
Pure Water	DIPPR ¹⁹
Pure CO ₂	DIPPR ¹⁹
Water-CO ₂	Wiebe and Gaddy ²¹ ; Valtz et al. ²²
Water-H ₂ S	Selleck et al. ²³
Water-C ₁	Mohammadi et al. ²⁴ ; Olds, Sage, Lacey ²⁵
Water-C ₁ -C ₂ -nC ₄	Chapoy et al. ²⁶
Water-C ₁ -C ₂ -C ₃ -iC ₄ -nC ₄	Folas et al. ²⁷
Water-C ₁ -C ₂ -C ₃ -CO ₂	Maddox et al. ²⁸
Water-C ₁ -H ₂ S-CO ₂	GPSA ²⁹ ; Huang et al. ³⁰
Water-C ₁ -C ₃ -H ₂ S-CO ₂	Ng, Chen e Schroeder ³¹

Table S2. Pressure deviations for water and CO₂ for all equations of state evaluated in this work.

	water ($0.42 < T_R < 1.0$)	CO ₂ ($0.7 < T_R < 1.0$)
CPA max $\Delta P\%$	2.890	1.440
CPA AAP%	0.965	0.360
CPA AAP% ($T_R < 0.95$)	0.887	0.245
PR max $\Delta P\%$	3.652	0.935
PR AAP%	1.413	0.542
PR-ISO-04 max $\Delta P\%$	0.720	0.935
PR-ISO-04 AAP%	0.177	0.542
SRK max $\Delta P\%$	2.663	1.350
SRK AAP%	1.392	0.796

Apêndice C

MODELING MEA WITH THE CPA EQUATION OF STATE: A
PARAMETER ESTIMATION STUDY ADDING LOCAL SEARCH TO
PSO ALGORITHM

Manuscrito submetido em 04-12-2014 à

Fluid Phase Equilibria

MODELING MEA WITH THE CPA EQUATION OF STATE: A PARAMETER ESTIMATION STUDY ADDING LOCAL SEARCH TO PSO ALGORITHM

Letícia Cotia dos Santos^{1,2}, Frederico Wanderley Tavares^{2,3}, Victor Rolando Ruiz Ahón⁴, Georgios M. Kontogeorgis⁵

¹Petrobras – Centro de Pesquisas e Desenvolvimento (CENPES), Av. Horácio Macedo 950, 21941-915, Rio de Janeiro-RJ, Brazil.

²Programa de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Horácio Macedo 2030, 21945-970, Rio de Janeiro-RJ, Brazil.

³Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CEP 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

⁴Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria, 156, 24210-240, Niterói – RJ, Brazil.

⁵Center for Energy Resources Engineering (CERE), Department of Chemical and Biochemical Engineering, Technical University of Denmark, DK2800 Kgs. Lyngby, Denmark.

Authors:

Ms. Letícia Cotia dos Santos^{1,2} leticiacotia@petrobras.com.br

Prof. Frederico Wanderley Tavares^{2,3} tavares@eq.ufrj.br

Prof. Victor Rolando Ruiz Ahón⁴ ruiz@vm.uff.br

Prof. Georgios M. Kontogeorgis⁵ gk@kt.dtu.dk

Abstract

Due to the intensification of environmental constraints combined with the tendency to process crude oils with high C/H, S/H ratios and natural gas with increasing CO₂/CH₄ and H₂S/CH₄ ratios, acid gas removal from gas streams is probably the most required process in the petroleum and gas industries nowadays. Absorption with aqueous alkanolamines such as MEA, is one commonly used process for this purpose. On modeling MEA with CPA, it has been shown that only the co-volume b parameter does not present local minima near the final solution and, also, VLE data are not sufficient to estimate reliable parameters for MEA. This work proposes adding LLE information systematically in the CPA parameter estimation procedure. At first, the parameter search space is defined by the results from the PSO sensitivity analysis for VLE considering the experimental error for vapor pressures and liquid densities (objective function cut off). Then, two possible methodologies are discussed: The first one uses all the possible parameter sets and check them against the LLE and VLE experimental data. The second method explicitly incorporates LLE information into the objective function and uses both PSO and PSO- Simplex hybrid algorithm to improve the convergence and refine the final solution. With this methodology it was possible to model simultaneously LLE and VLE. The CPA was then applied for a mixture containing cross-association (MEA-Water) and the results show good agreement with experimental data indicating the effectiveness of the proposed strategies.

Keywords: MEA, Cubic Plus Association (CPA), Parameter Estimation, PSO algorithm, VLE, LLE

Corresponding Author: Frederico W. Tavares, tavares@eq.ufrj.br, phone: +55-21-3938-7650

1. INTRODUCTION

Acid gases are frequently present in industrial gas streams and have to be removed for corrosion prevention, operational, economical and/or environmental reasons. Several commercial processes are available to deal with this problem (the acid gas removal). Chemical absorption using an aqueous alkanolamine solvent is the most commonly used process in the gas treating industry [1]. Besides, alkanolamines are low cost liquids easily produced in the ethylene oxide industry. This qualifies alkanolamine absorption for application on conventional coal power plants [2], in post combustion CO₂ capture [3], etc. Primary (monoethanolamine - MEA), secondary (diethanolamine - DEA), tertiary (methyldiethanolamine - MDEA), and hindered (2-amino-2-methylpropanol - AMP) alkanolamines are commonly encountered in acid gas(es) + water + alkanolamine(s) systems with industrial applications. Good characteristics for CO₂ capture, such as: absorption capacity, fast kinetics, water solubility, and low cost [4, 5], makes MEA a benchmark solvent.

Although alkanolamines are widely used in many industrial sectors and are considered promising solvents, relatively little attention has been given in their thermodynamic modeling with advanced association theories [6]. Because alkanolamines are compounds with more than one functional groups the modeling with association theories is a particular challenge. Avlund et al. [6, 7] have applied the Cubic Plus Association equation of state (CPA) [8] to mixtures of MEA, DEA and MDEA with hydrocarbons, water and alcohols concluding that VLE data are not sufficient to model these systems and at least one other information is needed. Because CPA reduces to Soave-Redlich-Kwong (SRK) [9] for non-associating compounds and because the petroleum industry is familiar with cubic equations of state, we considered a good choice to focus on CPA rather than other SAFT-type models. Besides, CPA has been applied successfully in several systems in the oil and gas industry including alcohols [8] and amines [10].

Mathematical models are often used in chemical process industry for experimental data analysis and for processes behavior evaluation. In order to evaluate variables that cannot be measured (model parameters), these parameters must be estimated from available experimental data [11]. However, when these models are nonlinear (as is the case here), there are other obstacles in the minimization of the objective function such as: the size

of the parameter space; the existence of local minima and the sensitivity of the objective function to each model parameter [12]. These obstacles can cause numerical difficulties experienced by standard methods of optimization (derivative-based methods). Recently, Santos et al. [13], showed, by modeling water with CPA EoS, that stochastic methods, such as Particle Swarm Optimization (PSO), are better suited for these calculations. However, because of the substantial error associated with the experimental data, among other factors, in the case of MEA several feasible solutions can be found. This demands additional information in order to choose appropriately the best parameter set.

In recent years, we can find several attempts in the literature regarding the use of equations of state for modeling different types of components. However, a common feature exhibited is the lack of information about the optimization method used to estimate the model parameters. Moreover, it is not well established the sensitivity of model parameters related to the initial guess used in the optimization procedure. Santos et al. [13] showed that the methodology to estimate parameters for thermodynamic advanced models, as the case of the CPA EoS, is an important part of the modeling work once the results are strongly dependent of the procedure used.

Therefore, this work aims to present results of calculations carried out with two different approaches that include binary liquid-liquid equilibrium data directly into the CPA parameter estimation. The CPA EoS, the parameter estimation problem and the optimization methods used here are presented in some detail in the background section. In the third section the complete methodology for both proposed approaches is explained and illustrated. Results comparisons and conclusions are presented in the last sections.

2. BACKGROUND

2.1. Cubic Plus Association Equation of State (CPA EoS)

The CPA equation is composed by a summation of two terms: the classic Soave-Redlich-Kwong equation plus an association part deducted from statistical thermodynamics. In terms of pressure, it is given by (Equation 1) [8]:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{V_m} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (1)$$

where V_m is the molar volume, x_i is the mole fraction of component i , T is the temperature, P is the pressure, R is the universal gas constant and b is the co-volume.

The physical energy parameter ($a(T)$) is calculated by Equation 2:

$$a(T) = a_0 [1 + c_1 (1 - \sqrt{T_R})]^2 \quad (2)$$

X_{A_i} is the mole fraction of sites type A in molecule i not bonded to other active sites (Equation 3).

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + \frac{1}{V_m} \sum_j x_j \sum_{B_j} X_{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (3)$$

where $\Delta^{A_i B_j}$ is the association strength (Equation 4), $\varepsilon^{A_i B_j}$ is the association energy, $\beta^{A_i B_j}$ is the association volume and $g(V_m)^{\text{ref}}$ is the radial distribution function for the reference fluid (rigid spheres) (Equation 5).

$$\Delta^{A_i B_j} = g(V_m)^{\text{ref}} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (4)$$

$$g(V_m)^{\text{ref}} = \frac{1}{1 - 1.9\eta}, \text{ with } \eta = \frac{1}{4V_m} b \text{ and } b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (5)$$

Therefore, five parameters are necessary to describe a pure component using the CPA EoS: Three of them are used in the physical part of the equation (a_0 , b and c_1) and two in the association part: $\varepsilon^{A_i B_j}$, the association energy between a type-A site in molecule i and a type-B site in molecule j and $\beta^{A_i B_j}$, the association volume parameter between a type-A site in molecule i and a type-B site in molecule j [8]. For extending the CPA EoS to mixtures, classical mixing rules were used for the physical parameters. Geometric and arithmetic combining rules are used for the attractive parameter (a) and the co-volume (b), respectively. Besides, combining rules for the association energy and the association volume are required for cross-associating systems. Folas et al. [14] showed that CPA can successfully model systems containing aromatics hydrocarbons by using a modification of the CR-1 combining rule (defined as mCR-1): The cross association volume is fitted to experimental data. In this work we are using a modified

CR-1 in the liquid-liquid equilibria for the binary mixture MEA-Benzene, however in order to reduce the number of the parameters needed to define the binary system MEA-Benzene, we consider that the association volume from the association effect between site A in MEA and site B in Benzene (β_{cross}) is equal to the association volume obtained from the association effect between site A in MEA and site B in MEA ($\beta^{A_i B_j}$).

2.2. Parameter Estimation

Parameter estimation is to use a model as reference and to change the parameters until the predicted values obtained by the reference model are as close as possible to the experimental data. In this context, the first part of the problem consists in to define the objective function to be used as a metric to evaluate how close we are from the experimental values.

Experimental data can be considered as random variables with a probability distribution defined by Equation 6 [11].

$$P(\underline{Z}^{exp}; \underline{Z}^*, \underline{V}) \quad (6)$$

Equation 6 describes the probability to obtain the experimental values (Z^{exp}), considering the real unknown values (Z^*) and the measurements of the experimental errors (\underline{V}). In this context, the estimation procedure is to maximize the Equation 6 subject to the model restrictions (Equation 7).

$$\underline{G}(\underline{Z}^*, \underline{\theta}) = \underline{0} \quad (7)$$

Where $\underline{\theta}$ is the vector that contains the model parameters, and \underline{G} is the vector of model functions. Assuming that the model is perfect and the experiments are well done, it is possible to admit that the experimental values are the ones with the highest probability. Therefore, we should maximize the probability to obtain the experimental data.

In this work, we use the following assumptions: when the experimental errors follow the normal distribution and the independent variable (x) is known with good precision, to maximize the probability function is the same as to minimize Equation 8.

$$S(\underline{\theta}) = (\underline{y}^* - \underline{y}^{exp})^T \underline{\underline{V}}^{-1} (\underline{y}^* - \underline{y}^{exp}) \quad (8)$$

where y is the dependent variable. The model can be rewritten as:

$$y^* = f(x^*, \underline{\theta}) \quad (9)$$

when the experimental measurements of the dependent variables are uncorrelated, the matrix $\underline{\underline{V}}$ is diagonal, consequently, the Equation 8 can be written as:

$$S(\underline{\theta}) = \sum_{i=1}^{N_{exp}} \sum_{j=1}^{N_y} \frac{(y_{i,j}^* - y_{i,j}^{exp})^2}{\sigma_{i,j}^2} \quad (10)$$

where the $\sigma_{i,j}^2$ is the variance of the dependent variable y_j in the experiment i . N_{exp} and N_y are the number of experiments and the number of the variables, respectively. Therefore, when all the variances are equal, commonly assumed in models with just one independent variable, Equation 10 can reduce to the well-known least square function (Equation 11) [11].

$$S(\underline{\theta}) = \sum_{i=1}^{N_{exp}} (y_i^* - y_i^e)^2 \quad (11)$$

Therefore, the metric used to evaluate the effectiveness of model predictions given the calculated parameters, is somewhat arbitrary. However, it is important to be aware of the assumptions that have been considered when choosing each objective function.

In this work, $y_{i,j}^e$ e $y_{i,j}^*$ are the experimental data and the calculated values using CPA EoS, respectively; $\underline{\theta}$ is the vector that contains the 5 parameters of the model. The details will be described in Section 3. The Particle Swarm Optimization method has been used to minimize the objective function constructed using Equation 11.

2.2.1 Particle Swarm Optimization (PSO)

The Particle Swarm Optimization (PSO), first presented by Kennedy and Eberhart [15], is based on behavior of animals which live in flocks, such as birds. To initialize the method it is necessary to define the number of the animals (particles) and their positions inside the search limits which are first defined randomly. Each individual of a group remembers the best solution (the objective function calculated) found by itself and by the whole group (swarm). They move at variable speeds along the search space (parameters space) exchanging information with each other (Equations 12 and 13).

$$v_{p,d}^{k+1} = w \cdot v_{p,d}^k + \gamma_1 r_1 (x_{p,d}^{ind} - x_{p,d}^k) + \gamma_2 r_2 (x_d^{glo} - x_{p,d}^k) \quad (12)$$

$$x_{p,d}^{k+1} = x_{p,d}^k + v_{p,d}^{k+1} \quad (13)$$

In which p is the particle and d is the search direction. k is the iteration counter and v is the particle pseudo-velocity at position x . x^{ind} and x^{glo} represent regions inside the search limits with the best objective function values. x^{ind} is the best position for each particle while x^{glo} is the best position found by the whole swarm. r_1 and r_2 are two random numbers between $[0,1]$. γ_1 , γ_2 and w are search parameters and proper balancing between them is very important for assuring simultaneously global search and good precision of results [16]. In this work, we have changed these PSO parameters during the search in order to describe the behavior of the objective function regarding the CPA parameters among the iterations. More details are showed in Section 3.1.

The main disadvantage of this method is the number of times that the objective function evaluation is needed which requires higher computation effort compared to standard optimization methods. However, this information can be used to construct a sensitivity analysis to verify the parameter influence in the minimization procedure. This statistical analysis can help defining new strategies/procedures in the parameter estimation.

It is important to state that the accuracy of the PSO results are only dependent on its own parameters, the number of iterations and the number of particles used [17]. Therefore, in order to add local search to the PSO algorithm and to assure the repeatability of the results found, in this work, we are using a hybrid algorithm which combines the PSO and the Nelder-Mead algorithms.

2.2.2 Nelder – Mead Simplex Based Local Search

Since its publication in 1965, the Nelder-Mead “simplex” algorithm (hereafter SIMPLEX) [18] has become one of the most widely used methods for nonlinear unconstrained optimization [19]. The Nelder-Mead method attempts to minimize a scalar-valued nonlinear function of n real variables using only function values, without any derivative information (explicit or implicit). The Nelder-Mead method thus falls in the general class of direct search methods. A large subclass of direct search methods, including the Nelder-Mead method, maintain at each step a nondegenerate “simplex”, a geometric figure in n dimensions of nonzero volume that is the convex hull of $n + 1$ vertices. Each iteration begins with a simplex, specified by its $n + 1$ vertices, $X(k)$, $k = \{1, 2, \dots, n + 1\}$, and the associated function values. One or more test points are computed, along with their function values, and the iteration terminates with bounded level sets.

The Nelder- Mead algorithm [18] was proposed as a method for minimizing a real-valued function $f(x)$ for $x \in R^n$. Four scalar parameters must be specified to define a complete Nelder-Mead method: coefficients of reflection, expansion, contraction, and shrinkage. For a discussion of this method see, for example, [19].

3. METHODOLOGY

Although systems containing alkanolamines have been previously modeled with the CPA EoS by Avlund et al. [6, 7], the authors concluded that the pure component vapor pressures and liquid densities are not sufficient to obtain reliable parameters. Despite the encouraging results obtained by Avlund et al. [6], they do not consider the parameters presented to be final.

Liang et al. [20] tried to include residual isochoric heat capacity and speed of sound information in the parameter estimation for water and concluded that the temperature dependency is not well described within this framework. Kontogeorgis and Folas [21] suggested the use of liquid-liquid equilibrium data as a metric to check the quality of the pure parameter sets found in the normal parameter estimation procedure. This strategy

was used to obtain CPA EoS parameters for water (described by Yakoumis et al.[22]) and others pure components satisfactorily (e.g. methanol and glycols).

In this work we propose a methodology to include liquid-liquid equilibrium data directly into the parameter estimation procedure. Here, two different approaches are presented in the next sections. As the intention is to reduce the dependence of the initial parameter estimates, both approaches have a common previous step using only pure vapor-liquid information (see Eq. (14)) to look for a good parameter search space.

The pure MEA vapor pressures and liquid densities necessary for the procedure are taken from the Design Institute for Physical Property package, hereafter DIPPR (2004) [23]. The metric used for pure vapor-liquid equilibria (VLE) is given by the following Equation (14).

$$\text{ObjFunction}_{\text{VLE}} = \frac{1}{N_{\text{exp}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \left[\frac{(P_i^{\text{sat,calc}} - P_i^{\text{sat,exp}})^2}{(P_i^{\text{sat,exp}})^2} + \frac{(\rho_i^{\text{Liq,calc}} - \rho_i^{\text{Liq,exp}})^2}{(\rho_i^{\text{Liq,exp}})^2} \right] \quad (14)$$

Where $P_i^{\text{sat,calc}}$ and $\rho_i^{\text{Liq,calc}}$ are the vapor pressure and liquid density calculated by the CPA EoS; $P_i^{\text{sat,exp}}$ and $\rho_i^{\text{sat,exp}}$ are the experimental smoothed data and N_{exp} is the number of experimental data.

The metric used for binary liquid-liquid equilibria (LLE) is given by Equation (15).

$$\text{ObjFunction}_{\text{LLE}} = \frac{1}{N_{\text{exp}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \left[(x_{o,i}^{\text{MEA,calc}} - x_{o,i}^{\text{MEA,exp}})^2 + (x_{p,i}^{\text{hc,calc}} - x_{p,i}^{\text{hc,exp}})^2 \right] \quad (15)$$

Where $x_{o,i}^{\text{MEA,calc}}$ is the MEA composition in the organic phase and $x_{p,i}^{\text{hc,calc}}$ is the hydrocarbon composition in the polar phase, both calculated by the CPA EoS. Whereas $x_{o,i}^{\text{MEA,exp}}$ and $x_{p,i}^{\text{hc,exp}}$ are the experimental data.

3.1. VLE and LLE: sequential calculations (Approach A)

The first approach presented here systematically uses the pure component vapor pressures and liquid densities to estimate parameter sets that are statistically acceptable

(comparing with reported errors). In a second step, the binary LLE data are used to select the best set of parameters among the feasible ones. This approach is conceptually similar to what was described by Yakoumis et al. [22], and also used by Avlund et al. [6]. However, in these previous works, only a few parameter sets were checked against LLE data. This methodology is illustrated in Figure 1. Using the PSO method to find the search space, it is possible to check against LLE data, all the possible parameter sets that could represent VLE pure vapor pressures and liquid densities satisfactorily within the error of the experimental data.

The PSO default case is defined by: 100 particles, $\gamma_1 = 1.5$, $\gamma_2 = 1.5$, $w = w_0 + \frac{(w_f - w_0)(k-1)}{(k_{maximum}-1)}$, $w_0 = 0.75$ and $w_0 = 0.2$. For the first 20 iterations, these default parameters were used. Then, using the graphical analysis of the objective function, the PSO parameters were changed in order to control the velocity of the method when the particles were inside the feasible region (objective functions less than the cut off value).

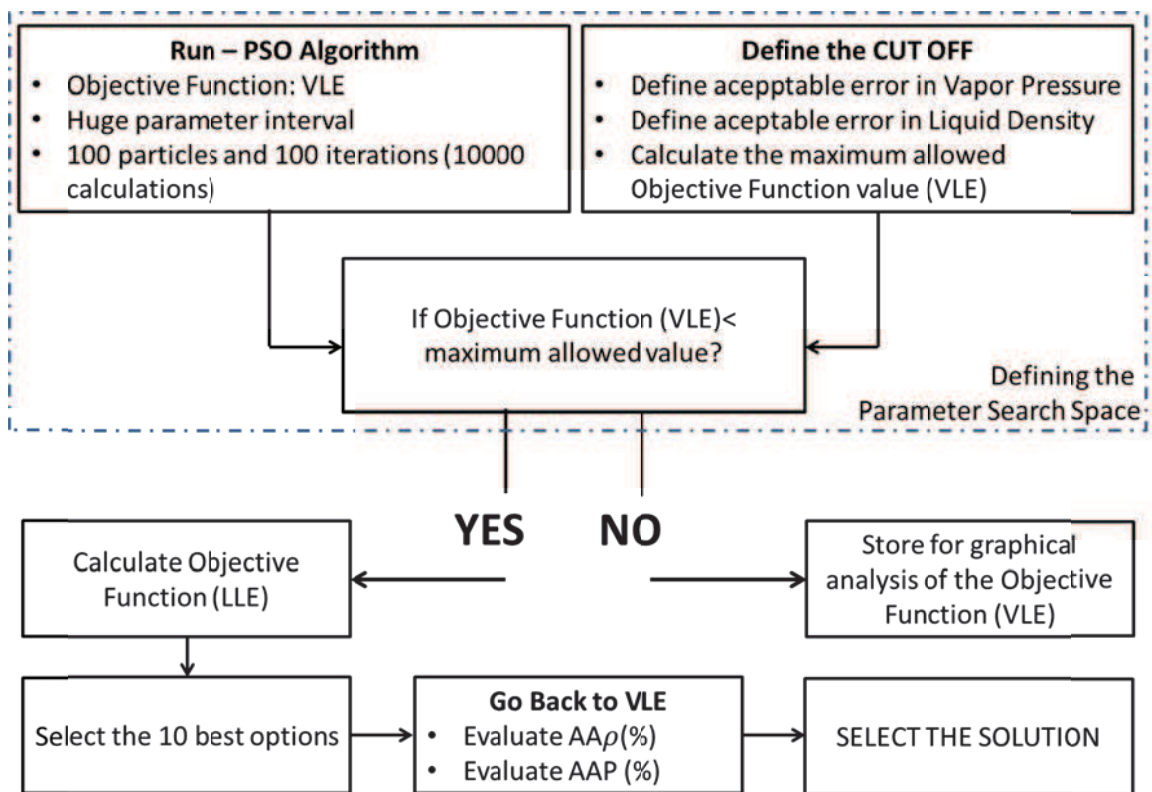


Figure 1: Methodology for Approach A: VLE and LLE sequential calculations

3.2. VLE and LLE simultaneously: Multi-objective analysis using the PSO-Simplex Hybrid Algorithm (Approach B)

In the approach B, we used directly the pure VLE and binary LLE data. The objective function, now, is a combination of two terms: The objective function from VLE calculations plus the objective function from LLE calculations in a binary system (Equation 16), both weighted by a factor, considered here at first, as a unit.

$$ObjFunction_{MO} = ObjFunction_{VLE} + ObjFunction_{LLE} \quad (16)$$

Das et al. [16], using a stochastic and a deterministic optimization algorithm, present two different hybridization schemes: tandem and cascade. In this work the cascade scheme has been adopted. The stochastic optimization process is applied to all particles in the swarm, followed by the further improvement using Nelder-Mead simplex search.

The algorithm for this scheme is:

1. $k = 0$.
2. Initialize particle positions (randomly).
3. Initialize all velocities (with zeros).
4. Update positions according to equation 13.
5. Evaluate the objective function at each particle position.
6. Update each particle individual best.
7. Update global best.
8. Update velocity according to equation 12.
9. $k = k + 1$.
10. If $k > k_{maximum}$, call SIMPLEX, else go to 4.

In this work, in order to reduce the computational effort, a first step is conducted using only pure VLE data in the PSO algorithm so as to select a good parameter search interval, as described in Section 3.1. In this scenario, the multi-objective optimization is performed only near the final solution using search interval defined in the previous step and using a SIMPLEX stop criteria defined as 10^{-8} . The complete methodology is illustrated in Figure 2.

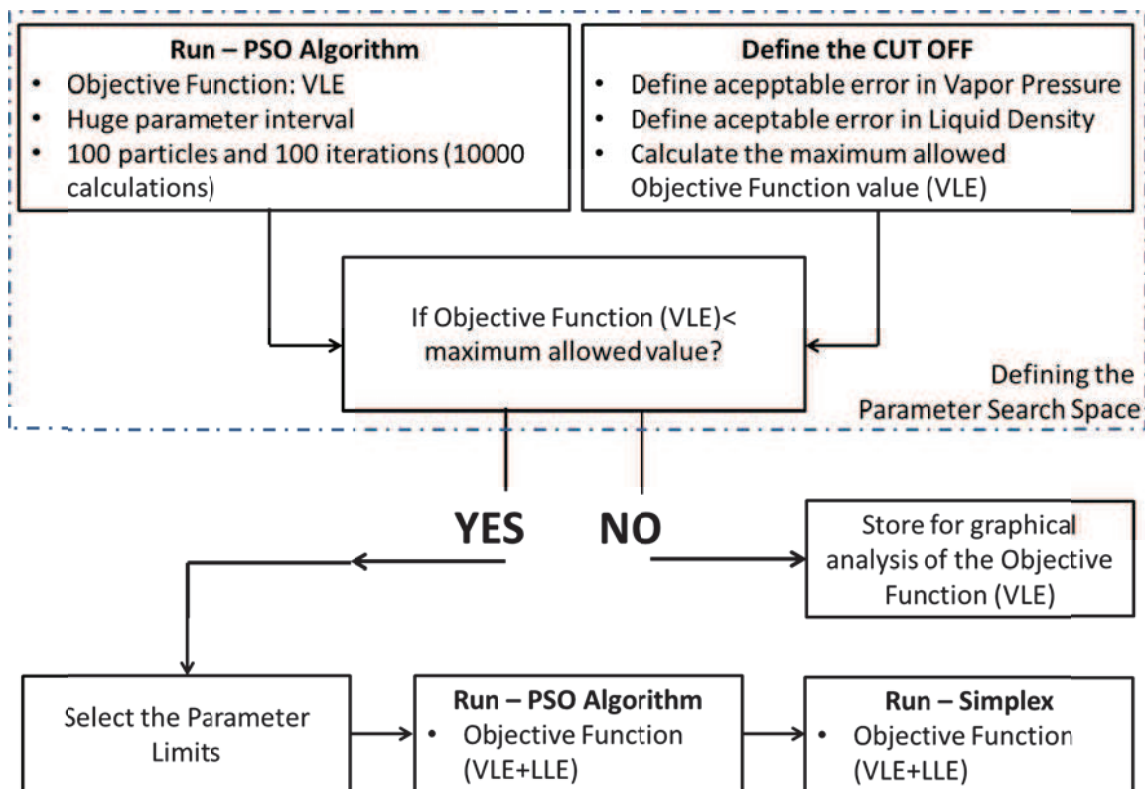


Figure 3: Methodology for Approach B: VLE and LLE simultaneously

4. RESULTS AND DISCUSSION

We select MEA to analyze the applicability of the proposed methodologies. Besides being of interest to the oil and gas industry, MEA is also important from a scientific point of view because it is a multifunctional compound to be used for testing the applicability of association theories. Table 1 summarizes the references of the experimental data used in this work. The results with the two approaches are shown in the next sub-sections. All calculations with MEA were performed using the 4C scheme for both MEA and water as suggested by Avlund et al.[6] (For more details about the association schemes see, e.g., [7] and [21]).

Table 1: Experimental data used in this work

	Reference
Pure MEA	DIPPR (2004)
MEA - Benzene	Sørensen and Art (1995)
MEA - Water	Landolt-Börnstein (2008)

4.1. Defining the parameter search space

As it is well-known, CPA is a nonlinear thermodynamic model, so at first we will present results for the parametric sensitivity analysis from PSO calculations using only pure VLE data. This shows how the parameter intervals for the next steps have been selected.

The DIPPR database indicates, for MEA, errors less than 10% in the vapor pressure and less than 3% in the liquid densities. Because it is not reasonable to have a model that is better than the experimental data, using Equation 8 and assuming that, in the limit for all experimental data, $P_i^{\text{sat,calc}} = 1.1P_i^{\text{sat,exp}}$ and $\rho_i^{\text{Liq,calc}} = 1.03\rho_i^{\text{Liq,exp}}$, we find that the $\text{ObjFunction_VLE}_{\text{MEA}} \leq 0.0109$. The objective function calculations were conducted using 100 points in the reduced temperature range of $T_R = 0.42 - 0.90$. Using the PSO algorithm, more than 4000 calculations have been selected to construct a sensitivity analysis regarding the pure parameters for MEA. The results are presented in a 3D form in Figures 3 and 4. In these figures, the color points change according to the objective function value and it is possible to see, in Figure 3, how the particles move along the search space in the first iterations and concentrate around the solution. Figure 4 shows this evolution for the a_0 and b parameters.

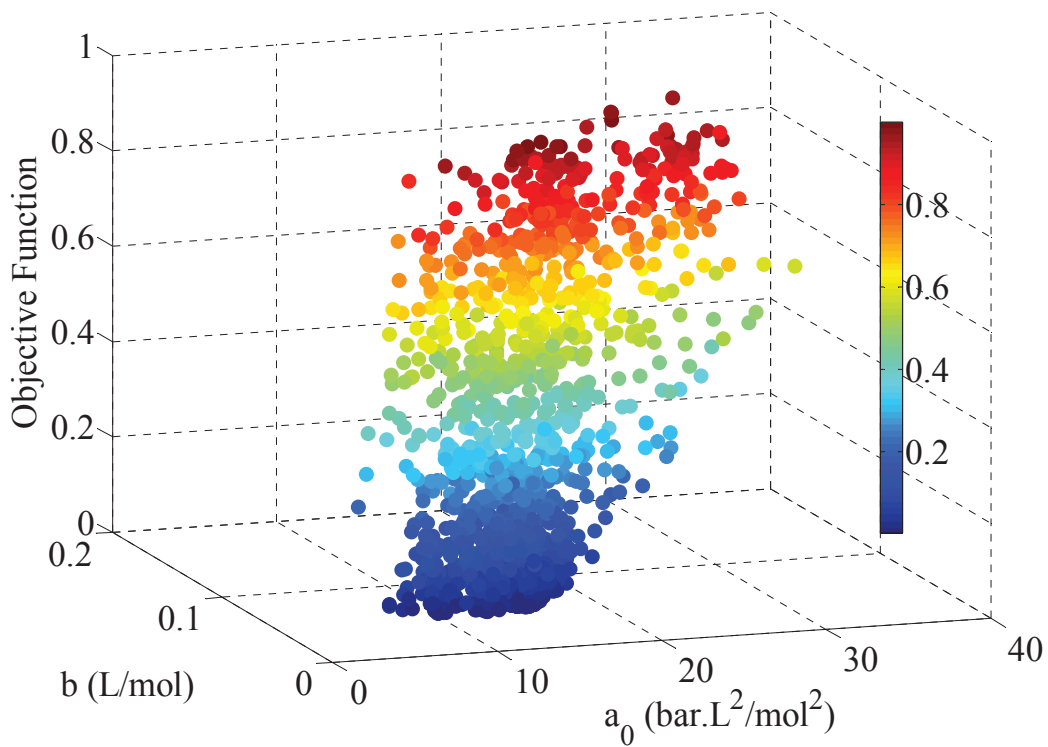


Figure 3: PSO selected results for MEA (4C scheme) for a_0 and b parameters. Objective function calculated by Equation 14. Experimental data used from DIPPR correlations [23].

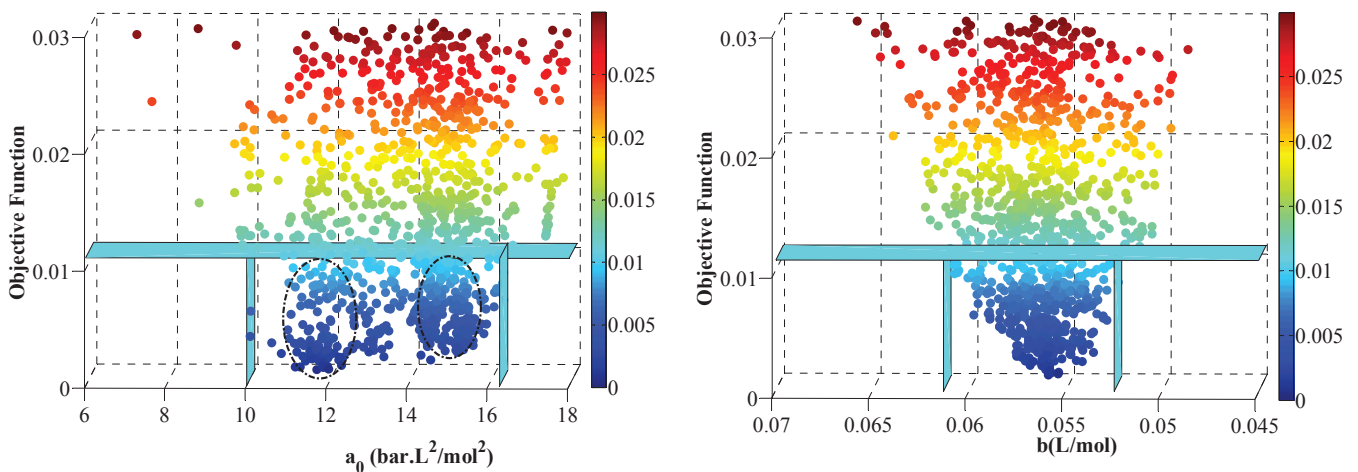


Figure 4: PSO selected results for MEA (4C scheme) for a_0 and b parameters (Zoom). Objective function calculated by Equation 14. Experimental data used from DIPPR correlations [23]. Left: a_0 parameter analysis. Right: b parameter analysis. Flat Plates and Dash-dotted line: To guide the reader.

At this point, it is important to emphasize that as it is impossible to see a 5D plot, we presented these 3D figures as examples but each pair (a_0 , b) have 3 others associated CPA parameters values (c_1 , ϵ and β). The same graphical objective function analysis (not shown here) was conducted considering all the possible parameter combinations and all of them presented a similar behavior. This means that because of the large error associated with the vapor pressure and liquid density experimental data for MEA, among other factors, it is still possible to find more than one local minimum, even if we select the parameter interval based on the limit calculated for the objective function using the experimental data error.

In another work, developed by our research group [13], we have shown that for water this does not happen and that the pure VLE data are enough to find the best parameter set for the CPA EoS. The DIPPR database indicates, for water, errors less than 0.2% in the vapor pressure and less than 1% in the liquid densities. This provides a cut off for the objective function at which there is only one region for all the five water CPA parameters ($\text{ObjFunction_VLE}_{\text{Water}} \leq 0.000104$). A completely different behavior is found for MEA.

It is important to notice that, the b parameter presents a very nice and define minimum not only when it is plotted against a_0 but also against the other 3 parameters. These results show in a mathematically way two important things: 1) VLE data are not enough to define the CPA parameters for MEA; 2) using standard optimization methods to estimate the CPA parameters it will be possible to find different parameters sets but the b parameter will be around the same value in every set found. This entire procedure has been also done for DEA and MDEA and the same conclusions can be obtained. In other words, the local minimum exists for the CPA parameters with the b parameter as an exception.

For approach A, 442 possible results have been selected ($\text{ObjFunction_VLE}_{\text{MEA}} \leq 0.0109$) and for approach B the parameter interval presented in the Table 2 has been used.

Table 2: CPA Parameter Interval for MEA

	Lower Bound	Upper Bound
$a_0(\text{bar} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2})$	10.000	16.278
$b(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.05249	0.06131
c_1	0.350	1.149
$\varepsilon(\text{bar} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	93.45	217.31
$\beta \cdot 10^3$	2.67	18.47

4.2. Approach A

All the 442 parameter sets selected in the last item were tested in the calculation of liquid-liquid equilibria for the MEA-benzene binary system as a metric information to select the best parameter set. We select a system with solvation to test, also, a new alternative to reduce the number of adjustable parameters in the CPA model. To do so, benzene was considered as a non-self-associating compound and its pure parameters were calculated from its critical properties and acentric factor. To take into account for the solvation effect on modeling this system, Avlund et al. [6] used the mCR-1 combining rule and fitted the cross association volume in the binary mixture MEA-Benzene. In this work, as the intention is to select the best pure parameter set, we do not wish to estimate any additional parameter and we assume that $\beta_{cross} = \beta_{polar\ compound}$. The binary interaction parameter k_{ij} is also considered to be zero.

The top 10 results found in this step were checked against VLE data once more to calculate the average absolute deviations in terms of vapor pressure and liquid density for pure MEA (Table 3). The set number 3, shown in bold, was considered to be the final solution because it provides the best calculations in VLE (Objective Function (VLE) = 0.0040), while maintaining good results in pure compound properties and LLE predictions as can be seen in Figures 5 and 6. In other words, set number 3 presents the minimum value if we sum both terms (Objective Function (VLE) + Objective Function (LLE)).

In order to show the improvement obtained with this approach, a comparison with Avlund et al. [6] results (using only pure parameters) is presented in Figure 6.

Table 3: Top 10 MEA pure parameters sets selected from LLE calculations in the binary system: MEA-Benzene

	a_0 ($\text{bar} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$)	b ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)	c_1	ε ($\text{bar} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\beta \cdot 10^3$	ObjFunction (LLE)	AAP(%)	AA ρ (%)
1	14.599	0.05499	0.5143	186.47	4.84	2.22×10^{-5}	6.6126	2.7512
2	12.544	0.05422	0.7067	180.29	7.70	2.27×10^{-5}	7.2505	2.9853
3	14.382	0.05532	0.6268	184.21	4.73	3.81×10^{-5}	3.9046	2.1637
4	13.824	0.05523	0.6045	191.81	4.91	4.02×10^{-5}	5.1911	2.1819
5	12.483	0.05446	0.7105	180.35	9.09	4.77×10^{-5}	8.4919	3.1561
6	14.618	0.05531	0.4832	206.60	2.92	6.21×10^{-5}	5.3849	2.0353
7	14.557	0.05487	0.4266	203.69	3.57	6.25×10^{-5}	4.4736	2.8383
8	14.673	0.05373	0.4832	206.76	2.90	6.76×10^{-5}	5.5101	2.0336
9	13.477	0.05472	0.5667	198.74	4.41	7.00×10^{-5}	6.0275	2.4345
10	15.731	0.05625	0.5665	192.17	2.67	7.62×10^{-5}	5.9548	1.4573

It is important to emphasize that the same methodology can be used with alkanolamine – aliphatic hydrocarbon but it should be necessary to estimate k_{ij} for all the possible parameter sets selected in section 4.1 in an internal loop of the methodology.

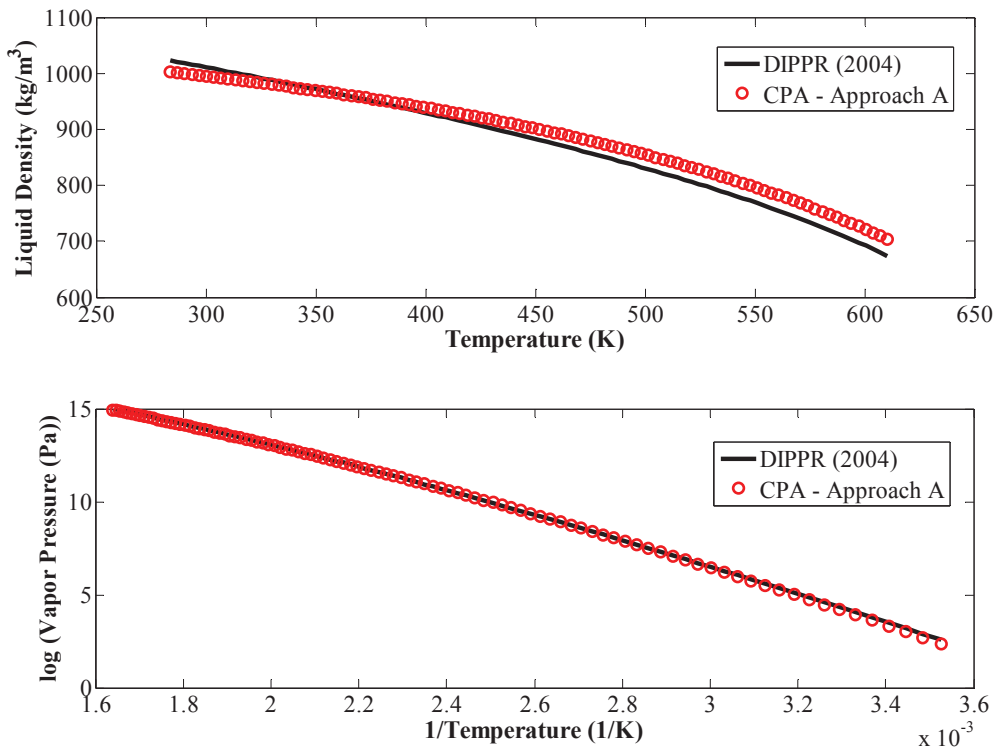


Figure 5: MEA pure VLE calculations (MEA described with 4C scheme) with Parameters set number 3 (Approach A). Experimental correlated data used from DIPPR correlations.

At this point it is important to emphasize that with this methodology we could model the binary mixture using only information from the pure components parameters (Figure 6).

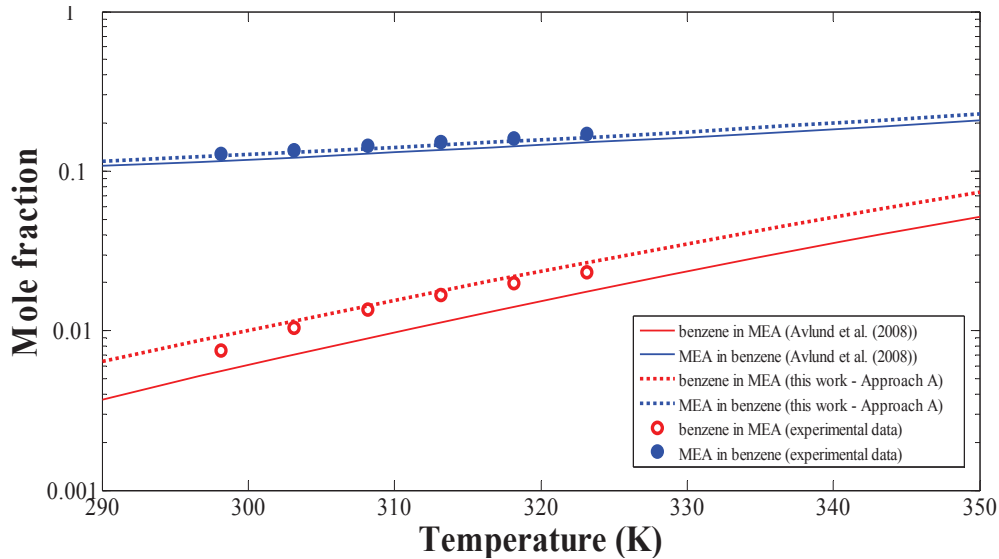


Figure 6: MEA-benzene LLE with 4C scheme for MEA. Experimental data used from Sørensen and Art (1995). Solid line: Calculations performed using MEA pure parameters published by Avlund et al. [6], $k_{ij} = 0$ and $\beta_{cross} = 0$. Dash-dotted line: Calculations performed with parameter set number 3 (approach A), $k_{ij} = 0$ and $\beta_{cross} = \beta_{MEA}$.

4.3. Approach B

The parameter interval presented in Table 2 was used as a search space in the multi-objective analysis. The objective function used in approach B is defined by Equation 16.

A parametric sensitivity analysis (not shown here), similar to the one presented in Section 4.1, was performed to study the behavior of the new objective function and verify if the analyses would indicate more than one solution in the search space defined in Table 2. Once more the co-volume is the only parameter that presents a clear and defined minimum, the others parameters exhibit local minima inside the search interval. In order to guarantee a global search we have used the PSO-Simplex Hybrid Algorithm [16] for the next steps. Once the objective function defined by Equation 16 is only used in a restrict parameter limits, the default PSO parameters were used.

Table 4 shows results for 2 different sets. Set number 1 represents the results obtained when the pure PSO was used. Set number 2 are the parameter results improved by using the Nelder-Mead simplex algorithm together with the PSO. Although sets 1 and 2 are similar, we consider that set 2 is the final one (in bold), because simplex provides reproducibility and repeatability in the parameter calculations and slightly better VLE and LLE calculations. MEA VLE calculations are shown in Figure 7 and MEA-Benzene LLE calculations in Figure 8.

Table 4: MEA pure parameters sets obtained from MEA VLE calculations plus LLE calculations in the binary system: MEA-Benzene

	a_0 ($\text{bar} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$)	b ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)	c_1	ε ($\text{bar} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\beta \cdot 10^3$	ObjFunction (VLE)	ObjFunction (LLE)	ObjFunction (VLE+LLE)
1	13.198	0.05558	0.8209	160.84	10.22	6.34×10^{-4}	2.53×10^{-4}	8.87×10^{-4}
2	13.118	0.05552	0.8211	161.17	10.39	6.39×10^{-4}	2.45×10^{-4}	8.85×10^{-4}

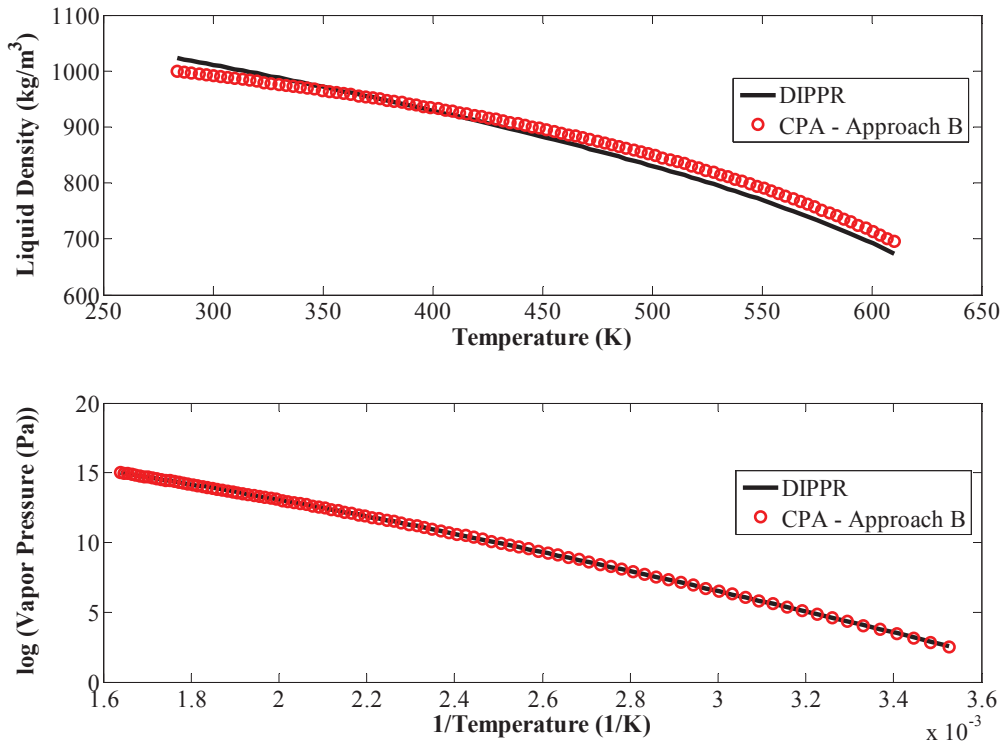


Figure 7: MEA VLE calculations (4C scheme) with Pure Parameters set number 2 (Approach B). Experimental correlated data used from DIPPR correlations [23].

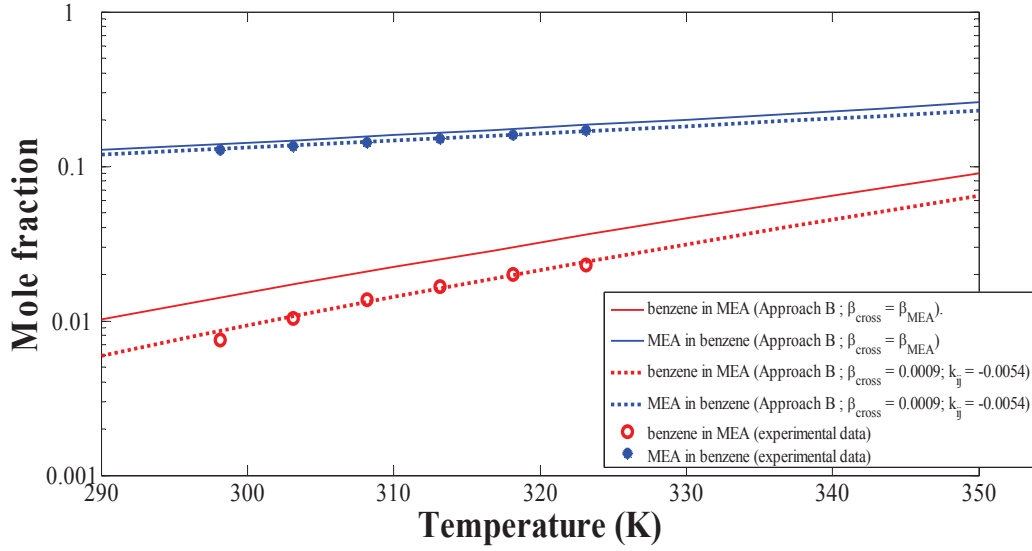


Figure 8: MEA-benzene LLE with 4C scheme for MEA. Experimental data used from Sørensen and Art [24]. Solid line: Calculations performed using MEA pure parameters set number 2 (Approach B), $k_{ij} = 0$ and $\beta_{cross} = \beta_{MEA}$. Dash-dotted line: Calculations performed with parameter set number 2 (approach B), $k_{ij} = -0.0054$ and $\beta_{cross} = 0.0009$.

The average deviations in terms of vapor pressures and liquid densities are small ($AAP(\%) = 1.26$ and $AA\rho(\%) = 1.73$) compared with the approach A. However, looking at Figure 8 and comparing Table 3 with Table 4, it can be seen that Equation 16 gives privilege to VLE data despite the magnitude of the terms in the objective function.

As stated in the Background Section, for extending CPA EoS to mixtures, conventional mixing rules are employed for the energy ($a(T)$) and co-volume (b) parameters. For the energy parameter $a_{ij}(T)$, the geometric mean rule is used (Equation 18). For systems that contain only self-associating mixtures, e.g., glycol with n-alkanes, the interaction parameter k_{ij} is the only adjustable parameter (Equation 18).

$$a(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}(T) \quad (17)$$

$$a_{ij}(T) = \sqrt{a_i(T)a_j(T)}(1 - k_{ij}) \quad (18)$$

To improve the LLE results in this approach k_{ij} and β_{cross} were also estimated simultaneously in the binary mixture ($k_{ij} = -0.0054$ and $\beta_{cross} = 0.0009$). This gave us the smallest VLE errors and the smallest objective function in LLE calculations for

the binary mixture MEA-Benzene (Objective Function (LLE) = 2.0355×10^{-6}). Therefore, we found better solutions for both VLE and LLE but using an additional parameter. In a future work two different procedures would be explored using approach B: to estimate β_{cross} using the binary LLE data or to change the weight in the $ObjFunction_{MO}$ to search for an optimal solution between VLE and LLE in order to avoid the estimation of any additional parameter.

4.4. Cross-Associating VLE mixture

CPA was then applied to binary VLE for the cross-associating mixture MEA-Water. Results for both approaches A and B were checked against VLE experimental data from the Landolt-Bornstein Database, hereafter, Landolt-Börnstein [25]. CPA parameters for water were obtained in a recently work [13] and are very similar to those presented in ref. [26]. The CR-1 combining rule was used to take into account the cross-association effect. To improve the prediction results k_{ij} was estimated and the trends are showed in Figure 9.

Table 5 summarizes the results in comparison with those presented by Avlund et al. (2008). Almost the same errors are obtained in the bubble point and in the dew point pressures and somewhat lower values for k_{ij} 's.

Moreover, as can be seen in Figure 9 and in Table 5, the results for both approaches (A and B) are very similar. The MEA parameters found in approaches A and B, show that the greatest differences between them are in the association parameters. In order to analyze this behavior, the MEA association strength divided by the radial distribution function was calculated as a function of temperature for both pairs: ε and β . The results are shown in Figure 10. Based on this Figure, it can be concluded that the association strengths are basically the same, which can explain the similar CPA calculations behavior and give us the confidence that both approaches presented here are quite successful.

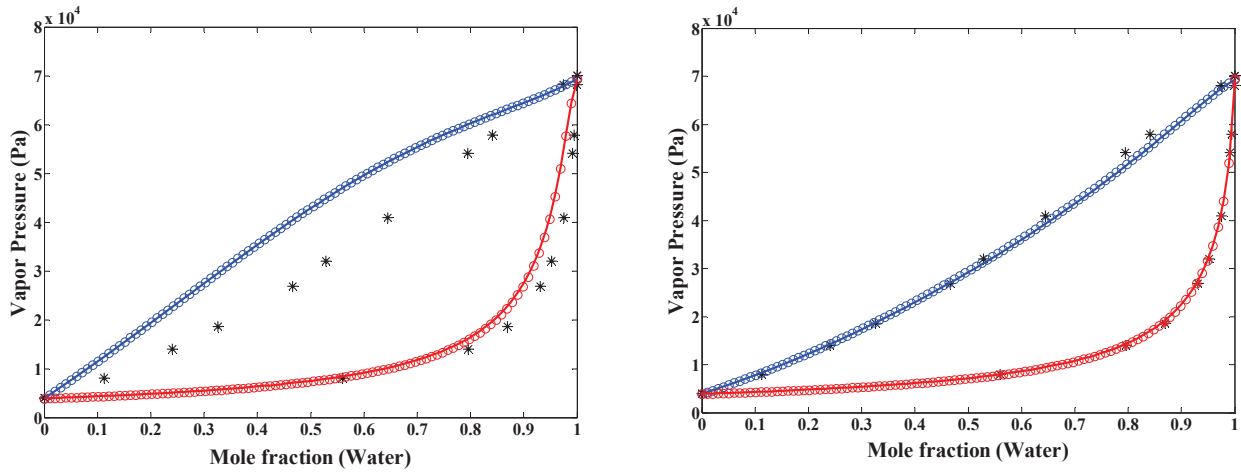


Figure 9: MEA-Water VLE (363.15K) with 4C scheme for MEA and for Water. Experimental data from Landolt-Börnstein [25]. Symbols (\circ): Calculations performed with parameter set number 3 (approach A); Solid line: Calculations performed using MEA pure parameters set number 2 (Approach B). Left: $k_{ij} = 0$. Right: $k_{ij} =$ fitted (Table 5).

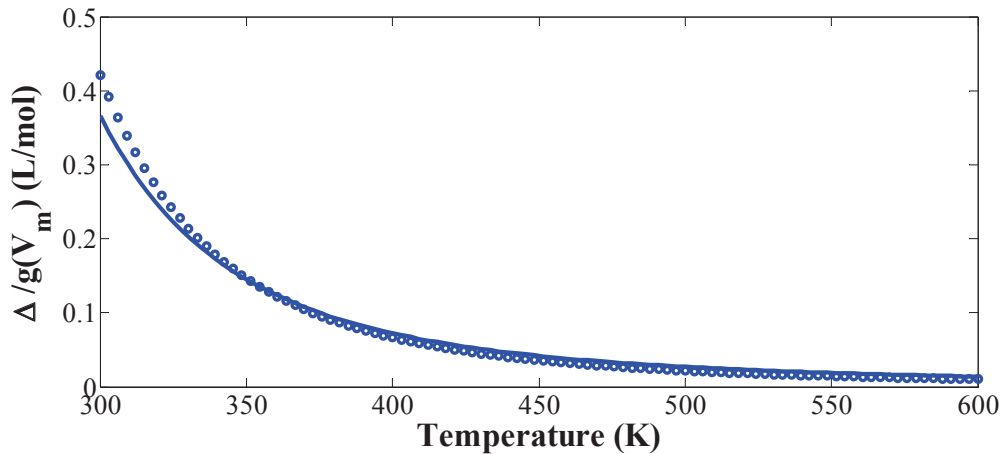


Figure 10: $\Delta/g(V_m)$ for MEA. (\circ): Calculations performed using MEA pure parameters set number 3 (Approach A). Solid line: Calculations performed with parameter set number 2 (approach B).

Table 5: Average absolute deviations for both approaches presented in the binary system: MEA-Water in comparison to literature parameters.

	k_{ij}	$AAP_{bubble}(\%)$	$AAP_{dew}(\%)$
Avlund et al. (2008)	-0.1650	3.78	3.62
Approach A (set 3)	-0.1507	2.71	1.94
Approach B (set 2)	-0.1545	2.45	1.95

5. Conclusions

The results presented in this work show that the CPA EoS can give quite satisfactory description of the alkanolamine systems upon providing a good set of parameters.

The parametric sensitivity analysis constructed using the PSO algorithm indicated, among other factors, that in consequence of the substantial errors associated with the experimental data for MEA, pure VLE information are not enough to obtain the best parameters for the CPA EoS using the proposed methodologies. Besides, among the five CPA parameters the co-volume b is the only parameter that does not exhibit two or more local minima.

Therefore, two different methodologies were proposed for improving the pure parameter estimation of CPA by including LLE data in the procedure. The results using sequential calculations or explicitly incorporating this information in the objective function are quite adequate and may provide a systematic way to improve the parameter estimation for the CPA EoS and the applicability could be analyzed with other SAFT-type models, especially when multiple solutions are possible. By modeling pure MEA and the binary mixture with benzene (LLE), it has been shown that the proposed methodologies are indeed effective. And it is important to emphasize that assuming $\beta_{cross} = \beta_{polar\ compound}$ it was possible to model the binary mixture MEA-Benzene without fitting any additional parameter (Approach A). When the results for both approaches proposed in this work were tested in the binary mixture with MEA - water (VLE), the new parameters give as small deviations, for dew point and bubble point pressures with lower values for k'_{ij} s, as the other parameter set available in the literature. This results may explain why different research groups provide different parameter sets for the modeling the same compound with CPA EoS.

In a future work, LLE calculations with approach B can be improved by doing a sensitivity analyses in the PSO to find the balance of interest between VLE and LLE or using fuzzy dominance as a metric by the simplex.

6. Nomenclature

List of Abbreviations

AAP% = average absolute deviation, defined as:

$$AAP\% = (100/N_{exp}) \sum_{k=1}^{N_{exp}} |(P_k^{exp} - P_k^{calc})/P_k^{exp}|$$

$AAP_{bubble}\%$ = average absolute deviation, defined as:

$$AAP_{bubble}\% = (100/N_{exp}) \sum_{k=1}^{N_{exp}} |(P_{bubble,k}^{exp} - P_{bubble,k}^{calc})/P_{bubble,k}^{exp}|$$

$AAP_{dew}\%$ = average absolute deviation, defined as:

$$AAP_{dew}\% = (100/N_{exp}) \sum_{k=1}^{N_{exp}} |(P_{dew,k}^{exp} - P_{dew,k}^{calc})/P_{dew,k}^{exp}|$$

$AA\rho\%$ = average absolute deviation, defined as:

$$AA\rho\% = (100/N_{exp}) \sum_{k=1}^{N_{exp}} |(\rho_k^{exp} - \rho_k^{calc})/\rho_k^{exp}|$$

CPA = cubic plus association

CR-1 = combining rule 1

DIPPR = Design Institute for Physical Property

EoS = equation of state

PSO = particle swarm optimization

SAFT = statistical associating fluid theory

SRK = Soave-Redlich-Kwong

List of symbols

a_0 = physical energy parameter of CPA EoS – bar $L^2 \text{ mol}^{-2}$

b = co-volume parameter – $L \text{ mol}^{-1}$

c_1 = parameter in the energy term of CPA EoS

g = radial distribution function

k_{ij} = binary interaction parameter

N_{exp} = number of experiments

P = pressure

R = ideal gas universal constant

T = temperature

V_m = molar volume

X_{A_i} = fraction of sites A in molecule i not bonded at other sites

v = pseudo – velocity

x^{ind} = best position for each particle

x^{glo} = best position by the hole swarm

r_1 and r_2 = random numbers between [0,1]

γ_1, γ_2 and w = PSO search parameters

Greek Letters

$\beta^{A_i B_j}$ = association volume parameter between a type-A site in molecule i and a type-B site in molecule j

$\Delta_{A_i B_j}$ = association strength between a type-A site in molecule i and a type-B site in molecule j ($L \text{ mol}^{-1}$)

$\varepsilon^{A_i B_j}$ = association energy between a type-A site in molecule i and a type-B site in molecule j (bar L mol^{-1})

ρ_{Liq} = liquid density

Superscripts / subscripts

calc = calculated

Exp = experimental

R = reduced

sat = saturated

7. Acknowledgments

The authors thank CNPq, CAPES, ANP, FAPERJ and PETROBRAS for financial support.

8. References

- [1] Huttenhuis, P.J.G. ; Agrawal, N.J.; Hogendoorn, J.A.; Versteeg, G.F. Gas solubility of H₂S and CO₂ in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **2007**, 55(1-2), 122-134.
- [2] Kvamsdal, H. M.; Rochelle, G. T. Effects of the Temperature Bulge in CO₂ Absorption from Flue Gas by Aqueous Monoethanolamine. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 867.
- [3] Medeiros, J.L.; Barbosa, L.C.; Araújo, O. Q. F. Equilibrium Approach for CO₂ and H₂S Absorption with Aqueous Solutions of Alkanolamines: Theory and Parameter Estimation. *Ind.Eng.Chem.Res.***2013**, 52, 9203 – 9226.
- [4] Solbraa, E. Equilibrium and Non-Equilibrium Thermodynamics of Natural Gas Processing: Measurement and Modelling of Absorption of Carbon Dioxide into Methyldiethanolamine Solutions at High Pressures. PhD Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Norway, **2002**.
- [5] Lepaumier, H.; Picq, D.; Carrette, P. L. New Amines for CO₂ Capture. I. Mechanisms of Amine Degradation in the Presence of CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 9061.
- [6] Avlund, A. S.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L. Modeling Systems Containing Alkanolamines with the CPA Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 7441–7446.
- [7] Avlund, A. S.; Eriksen, D. K.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L. Application of association models to mixtures containing alkanolamines. *Fluid Phase Equilibria*. **2011**, 306, 31-37.
- [8] Kontogeorgis, G. M.; Voutsas, E. C.; Yakoumis, I. V.; Tassios, D. P. An equation of state for associating fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, 35, p. 4310–4318.
- [9] Soave, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, **1972**, 27(6):1197–1203.
- [10] Kaarsholm, M.; Derawi, S.O.; M. L. Michelsen; G. M. Kontogeorgis. Extension of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to amines. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44(12):4406–4413.
- [11] Schwaab, M.; Biscaia, E. C.; Monteiro, J. L.; Pinto, J. C. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. *Chemical Engineering Science*, **2008**, 63, 1542–1552.

- [12] Hibbert, D. B. Genetic algorithms in chemistry. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **1993**, 19 (3), 277–293.
- [13] Santos, L. C.; Abunahman, S.S.; Tavares, F. W., Ahón, V.R.R.; Kontogeorgis, G.M. Modeling Water Saturation Points in Natural Gas Streams Containing CO₂ and H₂S – Comparisons with different Equations of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2015**, 54, 743–757.
- [14] Folas, G. K.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Stenby, E.H. Application of the Cubic-Plus-Association (CPA) equation of state to complex mixtures with aromatic hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res*, **2006**, 45, 1527–1538.
- [15] Eberhart, R.; Kennedy, J. Particle swarm optimization. In: International Conference of Neural Networks, Perth, Australia, **1995**.
- [16] Das, S.; Koduru, P.; Gui, M.; Cochran, M.; Wareing, A.; Welch, S. M.; Babin, B. R. Adding Local search to Particle Swarm Optimization. *IEEE Congress on Evolutionary Computation*, Canada, July 16-21, **2006**.
- [17] Prata, D. M; Schwaab, M.; Lima, E.L.; Pinto, J.C. Nonlinear dynamic data reconciliation and parameter estimation through particle swarm optimization: Application for an industrial polypropylene reactor. *Chemical Engineering Science*, **2009**, 64, 3953 – 3967.
- [18] Nelder, J.A.; Mead, R. A simplex method for function minimization, *Comput. J.*, **1965**, 7, 308–313.
- [19] Lagarias, J.C.; Reeds, J.A.; Wright, M.H.; Wright, P.E. Convergence properties of the Nelder-Mead Simplex method in low dimensions, *J. Optim.*, **1998**, 9, 112–147.
- [20] Liang, X.; Tsivintzelis, I.; Kontogeorgis, G.M. Modeling Water Containing Systems with the Simplified PC-SAFT and CPA Equations of State. *Ind.Eng.Chem.Res.***2014**, 53, 14493 – 14507.
- [21] Kontogeorgis, G. M.; Folas, G. Thermodynamic Models for Industrial Applications – From classical and advanced mixing rules to association theories. Amsterdam. Wiley, 2010.
- [22] Yakoumis, I. V.; Kontogeorgis, E. C.; Voutsas, Hendriks, E. M.; Tassios, D. P. Prediction of Phase Equilibria in Binary Aqueous Systems Containing Alkanes, Cycloalkanes, and Alkenes with the Cubic–Plus–Association Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, 379, 4175–4182.
- [23] American Institute of Chemical Engineers, Design Institute for Physical Properties, DIADDEM, 2004.

- [24] SØRENSEN, J. M., ARLT, W., “Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection.1, Binary Systems”. *Chemistry Data Series*, Vol. 5; DECHEMA: Frankfurt/Main, Germany, 1995.
- [25] Landolt-Bornstein Data base. “Vapor – Liquid Equilibrium of the Mixture H₂S + C₂H₇NO (LB 4998, EVLM 1131), Springer Materials. 2008.
- [26] Kontogeorgis, G. M.; Yakoumis, I. V.; Heijer, H.; Hendriks, E.; Moorwood, T. Multicomponent phase equilibrium calculations for water-methanol-alkane mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, **1999**, 158–160:201–209.