



UMIDADE EM CORRENTES SINTÉTICAS DE GÁS COM ALTO TEOR DE CO₂:
ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM TERMODINÂMICA

Thales Cainã dos Santos Barbalho

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.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares
Papa Matar Ndiaye

Rio de Janeiro
Novembro de 2024

UMIDADE EM CORRENTES SINTÉTICAS DE GÁS COM ALTO TEOR DE CO₂:
ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM TERMODINÂMICA

Thales Cainã dos Santos Barbalho

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

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares

Papa Matar Ndiaye

Aprovada por: Prof. Frederico Wanderley Tavares

Prof. Papa Matar Ddiaye

Prof. Frederico de Araujo Kronemberger

Prof. Márcio Luis Lyra Paredes

Prof. Lúcio Cardoso Filho

Prof. Osvaldo Chiavone Filho

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO DE 2024

Barbalho, Thales Cainã dos Santos

Umidade em correntes sintéticas de gás com alto teor de CO₂: estudo experimental e modelagem termodinâmica / Thales Cainã dos Santos Barbalho. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2024.

XIV, 134 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares

Papa Matar Ndiaye

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2024.

Referências Bibliográficas: p. 92-107.

1. Umidade. 2. Dados experimentais. 3. Modelagem termodinâmica. I. Tavares, Frederico Wanderley *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

A minha mãe, Joana D'arc, in memoriam.

Agradecimentos

A Deus por me presentear com muita saúde, fortalecendo-me com as virtudes da perseverança, esperança e fé, que foram essenciais para a conclusão dessa jornada.

À Vanessa, minha esposa, que com sua paciência, amizade, companheirismo e amor, tornou essa jornada mais alegre e divertida.

Ao meu pai, Moisés Barbalho, por ter apoiado a minha vinda para o Rio de Janeiro. Obrigado por tudo. Você é minha fortaleza.

Às minhas irmãs, Talitha e Thaisa, pelo apoio e carinho durante toda a minha vida. Aos meus sobrinhos e familiares. Amo todos vocês.

Aos meus orientadores, Fred e Papa, pelo suporte necessário fazendo com que esse trabalho fosse possível e pelos ensinamentos diários nos quais levarei, com toda certeza, para minha vida pessoal e profissional.

Aos PEQ'adores (Aliny, Cliff, Dênis, Felipe, Luiza e Thessa) pelas viagens, casamentos, brincadeiras e resenhas ao longo desses anos.

À Amanda, Bruno, Arthur, Larissa e Renata pelas conversas e incentivos que foram essenciais para a realização deste trabalho.

Aos meus colegas e professores do ATOMS, pelo aprendizado durante esse tempo.

Ao ATOMS por toda infraestrutura fornecida, e as agências financiadoras CAPES, CNPq e Coppetec pelo apoio financeiro.

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

UMIDADE EM CORRENTES SINTÉTICAS DE GÁS COM ALTO TEOR DE CO₂:
ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM TERMODINÂMICA

Thales Cainã dos Santos Barbalho

Novembro/2024

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares

Papa Matar Ndiaye

Programa: Engenharia Química

Na primeira parte deste trabalho, dados experimentais foram obtidos de teor de água em dióxido de carbono, metano e suas misturas foram obtidas utilizando uma micro-balança de cristal de quartzo. Esta metodologia vem sendo amplamente empregada devido sua capacidade de analisar misturas com baixo teor de umidade. Foi observado que para pressões de até 60 bar e mistura de até 53% de CO₂, o aumento da pressão provoca uma diminuição no teor de água. Para misturas com alto teor de CO₂ acima de CO₂ (acima de 70%) e pressões maior que 70 bar, o teor de água aumenta com o aumento da pressão. Na segunda parte as equações CPA e PC-SAFT foram empregados e diversos esquemas de associação de água foram testados. Foram usados mais de 580 dados experimentais da literatura para este propósito. Para os sistemas binários de água + gás ácido (CO₂ ou H₂S), água + N₂ e água + alcanos leves, o esquema de associação tipo 4C para a água mostrou melhor desempenho. Para correntes de gás natural, com e sem gases ácidos, ambas as equações CPA e PC-SAFT de desempenho equivalente de estado.

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

WATER CONTENT IN GAS MIXTURES WITH HIGH CO₂ CONCENTRATION:
EXPERIMENTAL STUDY AND THERMODYNAMIC MODELING

Thales Cainã dos Santos Barbalho

November/2024

Advisors: Frederico Wanderley Tavares

Papa Matar Ndiaye

Department: Chemical Engineering

In the first part of this work, experimental data were obtained from water content in carbon dioxide, methane and their mixtures were obtained using a quartz crystal microbalance. This methodology has been widely used due to its ability to analyze mixtures with low moisture content. It has been observed that for pressures up to 60 bar and mixing up to 53% CO₂, the increase in pressure causes a decrease in water content. For mixtures with high CO₂ content (above 70% molar) and pressures greater than 70 bar, the water content increases with increasing pressure. In the second part of this work, the CPA and PC-SAFT equations were used to correlate the data obtained. Several water association schemes were tested. More than 580 experimental data from the literature were used for this purpose. For the binary systems of water + acid gas (CO₂ or H₂S), water + N₂ and water + light alkanes, the type 4C association scheme for water showed better performance. For natural gas streams, with and without acid gases, both CPA and PC-SAFT equations of equivalent state performance.

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
Capítulo 1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos.....	4
1.3 Organização do texto	4
Capítulo 2 Revisão bibliográfica	5
2.1 Umidade em correntes de gás natural.....	5
2.1.1 Técnicas para medir o teor de água	5
2.1.2 Métodos de cálculo da umidade	9
2.2 Modelagem termodinâmica	12
2.2.1 Equação de estado Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT).....	12
2.2.2 Equação de estado <i>Cubic Plus Association</i> (CPA).....	20
2.2.3 Modelos de associação	23
2.3 Estimação de parâmetros	26
2.4 Estado da arte.....	28
Capítulo 3 Materiais e métodos.....	33
3.1 Materiais	33
3.2 Metodologia experimental.....	33
3.2.1 Saturação do sistema	33
3.2.2 Medição do teor de água.....	36
3.3 Metodologia computacional	39
3.4 Estimação de parâmetros	42

3.5 Desenvolvimento de ferramenta para Aspen Hysys®	48
Capítulo 4 Resultados e discussões	50
4.1 Resultados experimentais	50
4.2 Modelagem termodinâmica	57
4.2.1 Sistemas H ₂ O + CO ₂ e H ₂ O + C ₁	57
4.2.2 Sistemas H ₂ O + H ₂ S e H ₂ O + N ₂	69
4.2.3 Sistemas H ₂ O + C ₂ e H ₂ O + C ₃	77
4.2.4 Sistemas H ₂ O + Misturas de gás (com/sem gases ácidos).....	81
4.3 Resultados da aplicação no Aspen Hysys®	87
Capítulo 5 Conclusões e sugestões de trabalhos futuros	90
Referências	92
Apêndice A – Coeficientes de equações.....	108
Apêndice B – Dados experimentais utilizados	110
Apêndice C – Cartas para cálculo do teor de água em gases	128
Apêndice D – <i>Water content in CO₂-C₁ mixtures: New saturation setup and measurements using a quartz-crystal microbalance.</i>	131
Apêndice E - Publicações	133
E.1 Artigos em periódicos	133
E.2 Trabalhos enviados para congressos	133

Lista de Figuras

Figura 1-1: Bloco de hidrato retirado de uma tubulação presente no mar do Japão, retirado de Freire (2013).....	1
Figura 2-1: Esquema do espelho resfriado, adaptado de Funke et al. (2013).....	6
Figura 2-2: Componentes básicos da microbalança de cristal de quartzo, adaptado de Funke et al. (2003).....	7
Figura 2-3: Esquema de funcionamento do TDLAS, adaptado de Chapoy et al. (2010).	8
Figura 2-4: Formação de uma molécula pela EdE PC-SAFT, de acordo com Gross e Sadowski (2001).	13
Figura 3-1: Sistema de saturação desenvolvido no Laboratório ATOMS.....	34
Figura 3-2: Equipamentos utilizados no sistema de saturação. TB: banho termostático, TI: indicador de temperatura, PI: indicador de pressão, HPF: célula de alta pressão, DM: microscópio digital, VS: cilindro de amostragem, SC: cilindro de saturação, SP: bomba seringa, PC: computador.....	35
Figura 3-3: Laboratório de umidade do ATOMS.....	36
Figura 3-4: Microbalança de cristal de quartzo, modelo 3050 OLV, utilizado para as análises de teor de água.	37
Figura 3-5: Esquema de medição do teor de água. VS: cilindro de amostragem, QCM: microbalança de cristal de quartzo, PI: indicador de pressão, PRV: válvula reguladora de pressão, PSV: válvula de segurança.	38
Figura 3-6: Painel de medição da microbalança de cristal de quartzo.	38
Figura 3-7: Algoritmo para o cálculo da umidade proposto por Shiguematsu (2014)...	42
Figura 3-8: Algoritmo para estimação de parâmetros utilizando a PSO.	43
Figura 3-9 - Metodologia aplicada para construir a operação unitária de cálculo do teor de água no Aspen HYSYS®.	49
Figura 3-10 - Execução do cálculo do teor de água no Aspen HYSYS®.	49
Figura 4-1: Pressão versus teor de água em C1, na temperatura de 298 K. Dados da literatura de Chapoy et al. (2003, 2005).	56
Figura 4-2: Pressão versus teor de água em CO ₂ , na temperatura de 298 K. Dados da literatura de Valtz et al. (2004), Wiebe & Gaddy (1941) and Hou et al. (2013).	56
Figura 4-3: Pressão versus teor de água em CO ₂ , a 283, 323 e 353 K, considerando a água: a) 2B, b) 3B e c) 4C.	60

Figura 4-4: Pressão versus teor de água em CO ₂ , a 304, 348 e 373 K, considerando a água: a) 2B, b) 3B e c) 4C.	61
Figura 4-5: Pressão versus teor de água em C1, a 298, 318 e 327 K, considerando a água: a) 2B, b) 3B e c) 4C.	64
Figura 4-6: Pressão versus teor de água em C1, a 313, 344 e 377 K, considerando a água: a) 2B, b) 3B e c) 4C.	65
Figura 4-7: Pressão versus teor de água em CO ₂ , a 298 K, considerando a água como 2B.	66
Figura 4-8: Pressão versus teor de água em C1, a 298 K, considerando a água 3B.	66
Figura 4-9: Pressão versus teor de água, na temperatura de 298 K, em misturas com: a) 14 % C1 e 86 % CO ₂ , b) 26 % C1 e 74 % CO ₂ , e c) 47 % C1 e 53 % CO ₂ (composições molares em base seca).	68
Figura 4-10: Fração molar de CO ₂ versus teor de água em misturas C1 + CO ₂ , a 298 K e 81 bar.	69
Figura 4-11: Pressão versus teor de água em H ₂ S, a 310, 377 e 410 K, considerando a água: a) 2B, b) 3C e c) 4C.	73
Figura 4-12: Pressão versus teor de água em N ₂ , a 293, 323 e 352 K, considerando a água: a) 2B, b) 3B e c) 4C.	76
Figura 4-13: Pressão versus teor de água em C2, a 310, 344 e 377 K, considerando a água: a) 2B, b) 3B e c) 4C.	79
Figura 4-14: Pressão versus teor de água em propano, a 338, 369 e 383 K, considerando a água: a) 2B, b) 3B e c) 4C.	80
Figura 4-15: Pressão versus teor de água em mistura com 90 % C1 e 10 % CO ₂ , em diferentes temperaturas e considerando a água como 4C.	83
Figura 4-16: Pressão versus teor de água em mistura com 88,65 % C1 e 11,35 % CO ₂ , em diferentes temperaturas e considerando a água como 4C.	83
Figura 4-17: Pressão versus teor de água em mistura com 79,78 % C1 e 20,22 % CO ₂ , em diferentes temperaturas e considerando a água como 4C.	84
Figura 4-18: Pressão versus teor de água saturada em misturas de C1 + CO ₂ com diferentes composições, em fração molar, e temperaturas.	84
Figura 4-19: Pressão versus teor de água em misturas com 82,17 % C1 - 17,83 % H ₂ S e 91,7 % C1 - 8,3 % H ₂ S, a 328 K e considerando a água como 4C.	85
Figura 4-20: Pressão versus teor de água em mistura com 30 % C1, 60 % CO ₂ e 10 % H ₂ S, em diferentes temperaturas e considerando a água como 4C.	85

Figura 4-21: Pressão versus teor de água saturada em 13% de CO ₂ + 75% de C ₁ + 8% de C ₂ + 4% de C ₃ a 299 K e 84% de C ₁ + 10% de C ₂ + 4% de C ₃ + 2% de C ₄ em diferentes temperaturas. Composição em fração molar.	86
Figura 4-22: Pressão versus teor de água saturada em uma mistura de 94% de C ₁ + 4% de C ₃ + 2% de C ₄ , em fração molar, em diferentes temperaturas.	86
Figura 4-23: Interface da operação unitária de cálculo do teor de água no Aspen HYSYS®.	87
Figura C- 1: Gráfico de cálculo de teor de água em gás natural de McKetta e Wehe (1958).	129
Figura C- 2: Gráfico de correção do cálculo de teor de água em gás natural contendo gases ácidos de Wichert e Wichert (2003).	130

Lista de Tabelas

Tabela 2-1: Esquemas de associação da água, adaptado de Kontogeorgis & Folas (2010).	25
Tabela 3-1: Condições de injeção para CO ₂ e metano.....	35
Tabela 3-2: Parâmetros da água para a equação de estado CPA.....	45
Tabela 3-3: Parâmetros da água para a equação de estado PC-SAFT.....	46
Tabela 3-4: Parâmetros das equações de estado CPA e PC-SAFT para os componentes puros utilizados neste trabalho.	47
Tabela 4-1: Dados experimentais, obtidos neste trabalho, do teor de água em sistemas com alta concentração de CO ₂ a 298 K.	55
Tabela 4-2: Comparação entre as abordagens e os esquemas de associação da água em sistema contendo CO ₂ , utilizando a CPA. Dados retirados de: Valtz et al. (2004), Wiebe & Gaddy (1941), Bamberger et al. (2004), Hou et al. (2013) e Meyer & Harvey (2015). Faixa de temperatura: 283.15 - 373.15 K. Número de dados experimentais: 173.	58
Tabela 4-3: Comparação entre as abordagens e os esquemas de associação da água em sistema contendo CO ₂ , utilizando a PC-SAFT. Dados retirados de: Valtz et al. (2004), Wiebe & Gaddy (1941), Bamberger et al. (2004), Hou et al. (2013) e Meyer & Harvey (2015). Faixa de temperatura: 283.15 - 373.15 K. Número de dados experimentais: 173.	59
Tabela 4-4: Comparação dos esquemas de associação da água em sistema contendo C ₁ , utilizando CPA e PC-SAFT. Dados retirados de: Sultanov et al. (1972), Chapoy et al. (2003) e Olds et al. (1942); Faixa de temperatura: 313.12 - 573.2 K. Número de dados experimentais: 110.....	63
Tabela 4-5: Comparação entre as abordagens e os esquemas de associação da água em sistema contendo H ₂ S, utilizando a CPA. Dados retirados de: Selleck et al. (1952). Faixa de temperatura: 302.65 - 410.93 K. Número de dados experimentais: 45.	71
Tabela 4-6: Comparação entre as abordagens e os esquemas de associação da água em sistema contendo H ₂ S, utilizando a PC-SAFT. Dados retirados de: Selleck et al. (1952). Faixa de temperatura: 302.65 - 410.93 K. Número de dados experimentais: 45.	72
Tabela 4-7: Comparação dos esquemas de associação da água em sistema contendo N ₂ , utilizando CPA e PC-SAFT. Dados retirados de: Mohammadi et al. (2005) e Folas et al.,	

(2007); Faixa de temperatura: 258.15 - 363.08 K. Número de dados experimentais: 67.	75
Tabela 4-8: Comparação dos esquemas de associação da água em sistemas contendo etano ou propano, utilizando CPA e PC-SAFT.....	78
Tabela 4-9: Erro relativo médio do cálculo do teor de água em diferentes misturas gasosas, considerando o esquema de associação 4C para água, utilizando a CPA (set 3) e a PC-SAFT (set 5).	82
Tabela 4-10: Cálculo comparativo do teor de água entre a metodologia do Aspen HYSYS® e este trabalho.	89
Tabela A- 1: Coeficientes utilizados na correlação de Ning et al., (2000).....	108
Tabela A- 2: Constantes universais das Equações 2.24 e 2.25.....	109
Tabela B- 1: Dados experimentais do teor de água em CO ₂	110
Tabela B- 2: Dados experimentais do teor de água em H ₂ S.	115
Tabela B- 3: Dados experimentais do teor de água em N ₂	116
Tabela B- 4: Dados experimentais do teor de água em C ₁	118
Tabela B- 5: Dados experimentais do teor de água em C ₂	120
Tabela B- 6: Dados experimentais do teor de água em C ₃	122
Tabela B-7: Dados experimentais do teor de água em CO ₂ + C ₁	123
Tabela B- 8: Dados experimentais teor de água em H ₂ S + C ₁	125
Tabela B- 9: Dados experimentais do teor de água em H ₂ S + CO ₂ + C ₁	125
Tabela B- 10: Dados experimentais do teor de água em C ₁ + C ₂ + C ₃ + nC ₄	126

Capítulo 1 Introdução

1.1 Motivação

Quantificar a umidade em correntes de gás natural é de grande importância para o processamento deste, tanto na produção quanto na etapa de distribuição. Correntes de gás saturadas com água podem causar problemas no seu transporte, com a formação de hidratos (Figura 1) ou de corrosão da tubulação.



Figura 1-1: Bloco de hidrato retirado de uma tubulação presente no mar do Japão, retirado de Freire (2013).

O óleo oriundo do Pré-sal tem um alto valor comercial por ser leve (apresenta grau API acima de 25). Porém, uma alta razão gás-óleo, um alto teor de CO₂, altas pressões (até 1000 bar) e baixas temperaturas (Beltrão *et al.*, 2009), faz com que as tecnologias existentes para a remoção de água e de gases ácidos precisem ser adaptadas (Dos Santos, 2015). Em virtude disso, é necessário o aprimoramento das técnicas de monitoramento das propriedades de interesse das correntes gasosas (Chapoy *et al.*, 2003).

Uma técnica amplamente empregada é o espelho resfriado, que detecta o ponto de orvalho de uma corrente de gás. O princípio consiste em diminuir gradativamente a

temperatura do espelho sobre o qual circula o gás até que a condensação seja observada (Folas *et al.*, 2007).

Uma outra técnica que mede diretamente umidade é a micro-balança de cristal de quartzo. Esta técnica compara as mudanças na oscilação da frequência de um cristal de quartzo. Uma vez que a massa do cristal muda com a adsorção do vapor de água, a frequência muda (Funke *et al.*, 2003).

Uma terceira técnica para quantificação de água em correntes de gás é a espectroscopia de absorção a laser com diodo ajustável (TDLAS). Comparado aos dois métodos, a espectroscopia de absorção a laser com diodo ajustável (TDLAS) é o de maior custo, porém é uma técnica robusta que consegue medir a umidade de forma rápida. A técnica utiliza a lei de Beer-Lambert, a umidade é determinada pela quantidade de luz infravermelha absorvida pelo gás, no comprimento de onda da água (Zhang *et al.*, 2011).

. Dados experimentais confiáveis são geralmente utilizados para desenvolver modelos adequados para determinação de propriedades termodinâmicas, auxiliando no projeto, dimensionamento e otimização de equipamentos.

As equações de estado (EdE) cúbicas, como Soave-Redlich-Kwong (SRK) ou Peng-Robinson (PR), são amplamente difundidas na indústria de óleo e gás, entretanto, elas têm uma melhor predição para substâncias não polares (Abunahman, 2018), como é o caso de alguns compostos presentes no gás natural como a água (substância polar) e gases ácidos (como H₂S e CO₂) que podem formar ligações de hidrogênio. Nesse caso, as EdE *Cubic Plus Association* (CPA) e *Perturbed Chain -Statistical Associating Fluid Theory* (PC-SAFT) conseguem computar esse tipo de interação.

A EdE CPA proposta por Kontogeorgis *et al.* (1996), foi desenvolvida com o objetivo de calcular as propriedades termodinâmicas de sistemas complexos. O modelo CPA combina uma EdE cúbica com um termo associativo proposto na EdE SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*, Huang e Radosz, 1990, 1991). O modelo CPA mostrou bom desempenho na descrição de sistemas contendo álcoois e água (Kontogeorgis *et al.*, 1996), e CO₂ e água (Tsvintzelis *et al.*, 2011).

A EdE PC-SAFT foi proposta por Gross e Sadowski (2001), e é uma modificação da EdE SAFT, com a proposta de um termo de dispersão usando a teoria da perturbação

de Baker e Henderson (1967a; 1967b). Fouad *et al.* (2014) e Nasrifar *et al.* (2017) utilizaram essa equação para descrever sistemas com água e alcanos leves.

Para sistemas ricos em CO₂ e com baixo teor de água, existe uma lacuna experimental e teórica para quantificação da água presente da água presente em corrente. A relevância do tema está associada à produção de gás associado com grande quantidade de CO₂, principalmente em poços do Pré-sal. Desta forma, além dados experimentais robustos nestas condições, a estimação de parâmetros dos modelos termodinâmicos utilizando estes dados, se torna uma etapa fundamental para melhorar o desempenho das equações.

Entre os métodos de otimização existentes, destacam-se o Enxame de Partículas (PSO) proposto por Kennedy e Eberhart (1995) como método estocástico, e o dos Poliedros Flexíveis (SIMPLEX) criado por Nelder e Mead (1965) como método determinístico.

A PSO não depende dos valores iniciais, o que o torna atrativo principalmente para o cálculo de funções não lineares nos parâmetros, como é o caso das EdE CPA e PC-SAFT (Dos Santos 2015). Abunahman (2018) utilizou a PSO para estimar os parâmetros da CPA para componentes puros, e estimou o parâmetro de interação binária do sistema contendo água, CO₂ e metano usando a umidade como métrica na função objetivo.

O método SIMPLEX é simples de ser implementado, não precisa calcular as derivadas da função objetivo e é eficiente para encontrar soluções ótimas perto do chute inicial (Nelder e Mead, 1965). Burgess e Wu (2011) estimaram parâmetros da PC-SAFT para alcanos, em condições de alta pressão (até 260 MPa) e temperatura (260 °C).

Para isso, as técnicas mencionadas podem ajudar a aumentar a confiabilidade nos dados medidos. Os modelos acima citados, aliado aos métodos de estimação, apresentam-se como uma opção viável para descrever esse tipo de sistema, com componente fortemente polar como a água.

1.2 Objetivos

Com base no exposto, o objetivo principal da tese foi determinar experimental o teor de água em misturas de CO₂ e metano, com altos teores de CO₂, utilizando a microbalança de cristal de quartzo e correlacionar os dados obtidos utilizando as equações de estado CPA e PC-SAFT.

Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Desenvolver e validar uma metodologia de saturação dos gases analisados;
- Determinar o teor de água utilizando a microbalança de cristal de quartzo;
- Realizar a modelagem termodinâmica usando as equações de estado CPA e PC-SAFT, investigando diferentes esquemas de associação da água (2B, 3B e 4C);
- Estimar parâmetros de associação cruzada e de interação binária da água com gases ácidos, como CO₂ e H₂S;
- Estimar parâmetros de interação binária com C1, C2, C3 e N₂;
- Correlacionar os dados obtidos experimentalmente com as equações de estado utilizadas.

1.3 Organização do texto

Este texto está dividido em cinco partes. No Capítulo 1 foi mostrado a motivação e relevância do tema, bem como os objetivos a serem alcançados. O Capítulo 2 é apresentado a fundamentação teórica e o estado da arte sobre a determinação do teor de água, incluindo aparatos experimentais e modelagem termodinâmica. A metodologia empregada de modo a atingir os objetivos são mostrados no Capítulo 3 e, na sequência, os resultados obtidos são exibidos no Capítulo 4. As conclusões e as sugestões de trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 5.

Capítulo 2 Revisão bibliográfica

2.1 Umidade em correntes de gás natural

A água é uma das impurezas mais indesejáveis e comuns dentre os contaminantes do gás natural produzido. A maior parcela do gás sempre estará próxima da saturação ou na saturação (máxima quantidade possível de água na fase vapor) da água nas condições de temperatura e pressão de produção (Damascena, 2018).

Este contaminante precisa ser removido total ou parcialmente (desidratação), porque a ausência de água mantém a eficiência dos dutos que transportam o gás (a água condensa e reduz a área de passagem do fluxo de gás), evita a formação de um meio altamente corrosivo em contato com gases ácidos presentes no gás natural e evita a formação de hidratos (Gudmundsson, 2018).

Em virtude disso, o controle da umidade no processamento do gás natural tem um papel fundamental na garantia do escoamento deste. Como o nível de exigência com essa propriedade se tornou mais rigoroso, existe uma demanda por técnicas mais sensíveis (Funke, 2003).

2.1.1 Técnicas para medir o teor de água

Dentre as técnicas existentes, as principais são: os higrômetros, as microbalanças oscilatórias e os espectroscópios. Esses últimos conseguem medir traços de umidade, podendo chegar na escala de ppbv. Três dessas metodologias serão destacadas a seguir.

O método do espelho resfriado consiste na medição do ponto de orvalho da água, por meio da condensação. Como vantagem temos que ele oferece uma alta precisão, ótima estabilidade e resposta rápida (Aimikhe e Iyuke, 2017). Entretanto, em baixas concentrações (abaixo de 500 ppbv), a condensação da água pode ser confundida com impurezas presentes nas correntes de gás natural, precisando assim de uma maior quantidade de amostra para a obtenção de dados confiáveis. A Figura 2-1 apresenta o esquema do espelho resfriado.

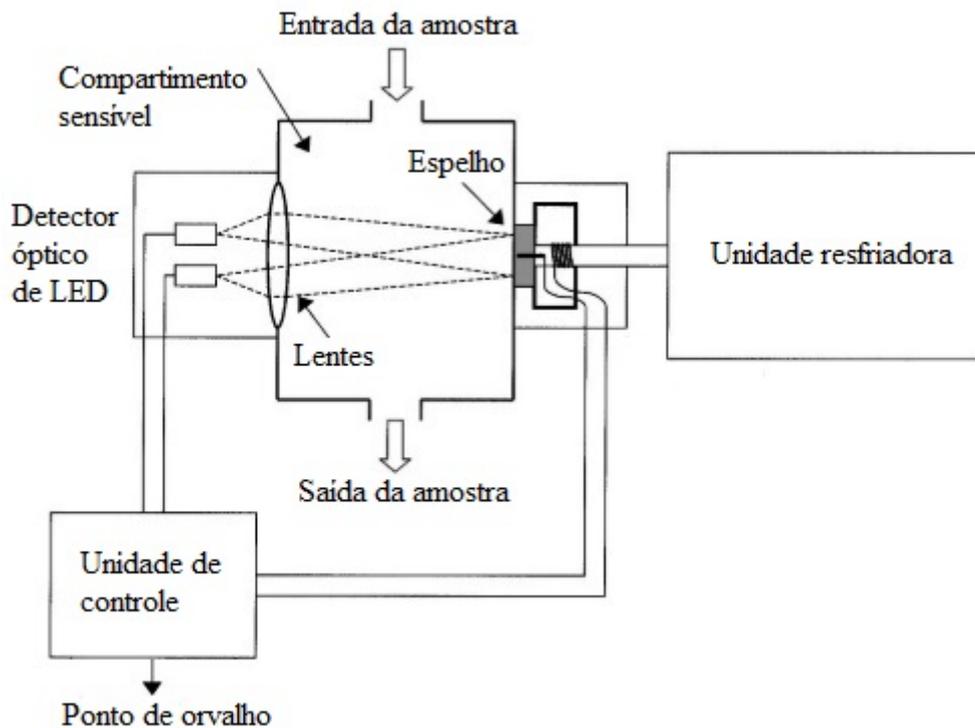


Figura 2-1: Esquema do espelho resfriado, adaptado de Funke et al. (2013).

O funcionamento consiste na passagem da amostra por um compartimento sensível que contém o espelho e as lentes que distribuem as luzes vindas das fontes. O gás entra em uma temperatura mais elevada, e vai sendo gradativamente resfriado, por meio de uma unidade de resfriamento, até que ocorra a condensação da água.

A detecção do ponto de orvalho pode ser feita de forma manual, que depende da percepção do operador, ou de forma automática, por meio da conversão da quantidade de luz incidente no espelho que diminui à medida que ocorre a condensação (Herring, 2010). O detector óptico de LED é que envia o sinal para a unidade de controle. Com esse valor, podemos calcular a umidade utilizando correlações ou modelos termodinâmicos.

Outra forma de medir é utilizando uma microbalança de cristal de quartzo, que mede a umidade por meio da diferença na frequência de oscilação a partir da absorção de água por parte do filme polimérico que reveste o cristal de quartzo (O’Sullivan e Guilbault, 1999). A Equação 2.1 expressa essa diferença.

$$\Delta f = - C_m \Delta m \quad (2.1)$$

Sendo Δf a mudança na frequência. C_m é propriedade do cristal e Δm é a variação de massa por unidade de área. A Figura 2-2 mostra os componentes básicos da microbalança.

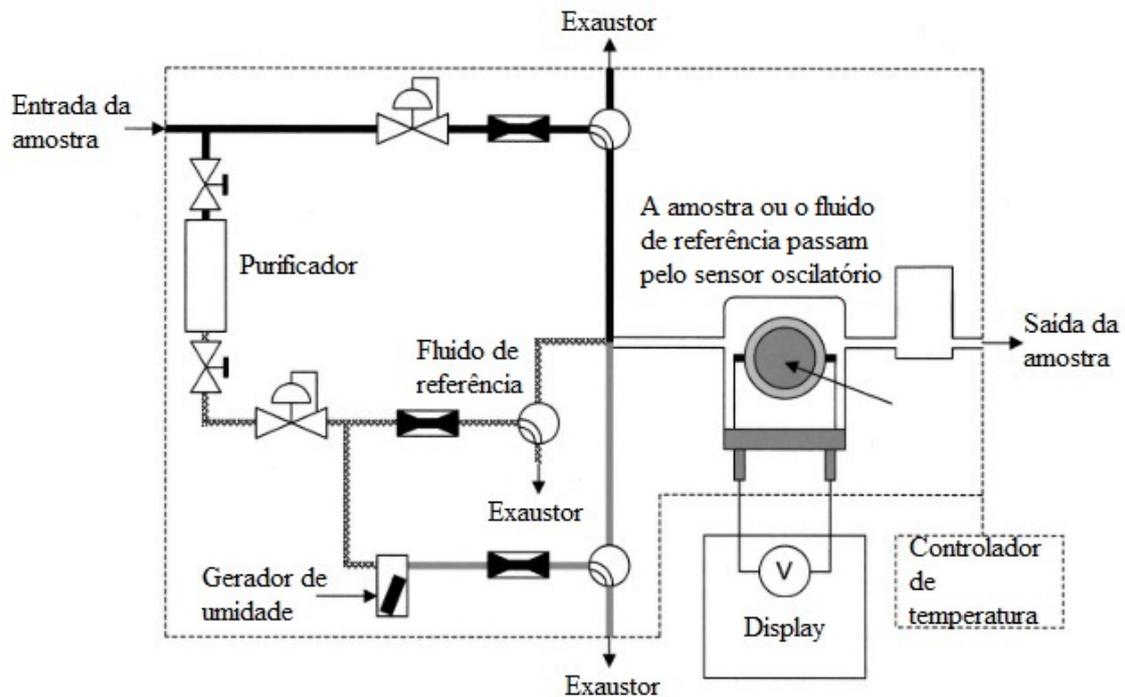


Figura 2-2: Componentes básicos da microbalança de cristal de quartzo, adaptado de Funke et al. (2003).

A amostra e o fluido de referência (que nada mais é do que a amostra após passar pelo purificador, removendo assim a água presente na amostra) passam pelo sensor oscilatório em intervalos curtos de tempo. Assim, a diferença de frequência devido a absorção de umidade durante cada ciclo pode ser determinada pela Equação 2.2 (Funke et al., 2003). O exaustor faz a limpeza da linha, enquanto o gerador de umidade é usado para auxiliar na calibração do equipamento.

$$\Delta f = (f_{amostra} - f_{cristal}) - (f_{ref} - f_{cristal}) \quad (2.2)$$

A quantidade de água absorvida pelo sensor tem forte dependência com a temperatura e pressão. Por isso, o sistema deve ser controlado com precisão para melhorar a reprodutibilidade e a acurácia do método (O'Sullivan e Guilbault, 1999). Outro ponto importante é que para a obtenção de baixos níveis de umidade, a eficiência do purificador é essencial para fornecer um fluido de referência confiável. O filme polimérico precisa ser substituído antes que esteja saturado com água.

Já o TDLAS é uma técnica espectroscópica que utiliza um laser com diodo ajustável, trabalhando de acordo com o princípio fundamental da Lei de Beer-Lambert. A Figura 2-3 mostra o esquema de funcionamento do TDLAS.

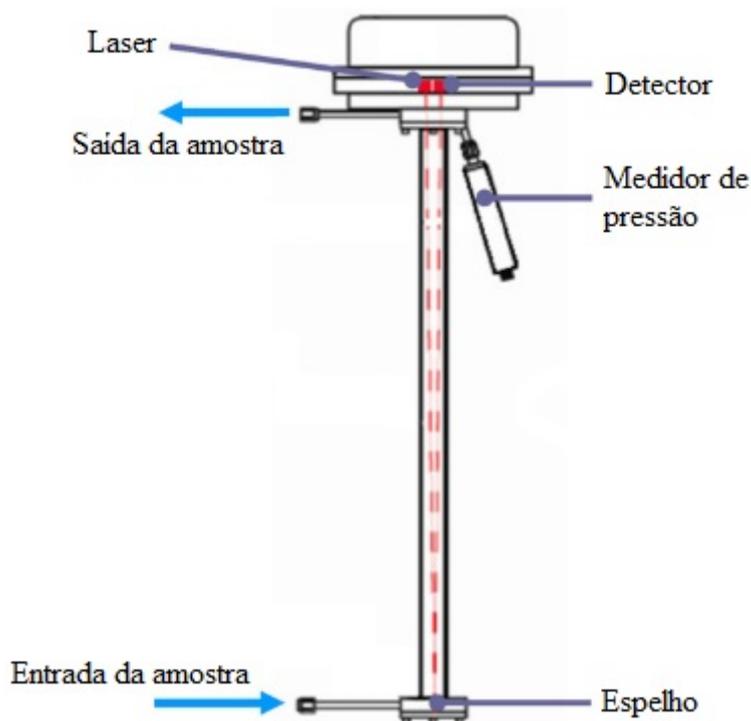


Figura 2-3: Esquema de funcionamento do TDLAS, adaptado de Chapoy et al. (2010).

O princípio envolve a concentração de luz infravermelha próxima ao comprimento de onda do harmônico da molécula a ser medida, no caso a água presente no gás natural.

Esta absorverá a energia da luz e vibrará em frequências específicas. A perda de energia resultante pode ser medida pelo detector presente no TDLAS (Chapoy *et al.*, 2010). A Lei de Beer-Lambert é mostrada na Equação 2.3.

$$\ln(I^0/I) = S \times L \times N \quad (2.3)$$

Em que I é a intensidade do feixe depois de passar pela amostra, I^0 é a medida da intensidade de referência, S é a constante de absorção, L é o comprimento do caminho do feixe através da amostra e N é o número de moléculas de água contidas no caminho do feixe.

Por usar componentes ópticos de alta qualidade, é pouco provável que o TDLAS perca desempenho ao longo do tempo. Porém, a necessidade de minimizar a umidade em correntes de gás natural, principalmente no que diz respeito ao processamento desse gás, faz com que esse método tenha limitação para medidas de baixos teores de água, principalmente para sistemas contendo CO₂ (Funke *et al.*, 2003).

Apesar do aprimoramento cada vez maior das técnicas analíticas, podem ocorrer situações em que não seja possível determinar a umidade nas correntes de gás natural. Porém, conhecendo-se propriedades como temperatura, pressão e composição do gás, temos a possibilidade de utilizar cálculos empíricos ou aplicar modelos termodinâmicos conhecidos.

2.1.2 Métodos de cálculo da umidade

Os primeiros a tentarem entender o equilíbrio de fases entre hidrocarbonetos e água foram Olds e Lacey (1942), considerando a importância do assunto para a indústria do petróleo. Naquela época existiam poucos dados experimentais a elevadas temperaturas. Entretanto, alguns autores já investigavam a possível formação de hidratos (Shiguematsu, 2014).

Em 1958, McKetta e Wehe (1958) reuniram dados experimentais de diversos autores e construíram uma carta generalizada para leitura do teor de água de várias

composições de gás natural. Com as informações de temperatura (entre -45,6 e 148,89 °C) e pressão (até 689 bar) do sistema, o teor de água e a possibilidade de formação de hidratos podem ser determinados, mas apenas para um gás com densidade igual a 0,6 (Carroll, 2014).

Essa carta é utilizada para gás doce, ou seja, gases sem a presença de componentes ácidos como CO₂ e H₂S. Em virtude disso, Sharma e Campbell (1969) propuseram um método de cálculo da umidade (w) em gás natural, incluindo os que contém gases ácidos. As Equações 2.4 e 2.5 apresentam esse método.

$$k = \left(\frac{P_{\text{água}}^{\text{sat}}}{P} \right) \left(\frac{f_{\text{água}}^{\text{sat}}/P_{\text{água}}^{\text{sat}}}{f_{\text{água}}/P} \right) \left(\frac{P}{P_{\text{água}}^{\text{sat}}} \right)^{0,0049} \quad (2.4)$$

$$w = 47484k \left(\frac{f_{\text{água}}^{\text{sat}}}{f_{\text{gas}}} \right)^Z \quad (2.5)$$

O fator k é calculado a partir da fugacidade da água nas condições de saturação (T e P^{sat}) e da fugacidade da água nas condições do sistema (T e P), podendo essa última ser estimada utilizando cartas de umidade. Sharma e Campbell (1969) utilizaram uma correlação para o cálculo do fator de compressibilidade, Z , presente na Equação 2.5, enquanto a fugacidade do gás foi calculada usando modelo proposto por McLeod e Campbell (Shiguematsu, 2014).

Pela dificuldade em calcular a fugacidade do gás e o fator de compressibilidade, Carroll (2014) comenta que Maddox (1974) desenvolveu um método que calcula a umidade (w) a partir de três fatores: presença de água no gás doce (w_{gd}), água dissolvida em CO₂ (w_{CO_2}) e em H₂S ($w_{\text{H}_2\text{S}}$). O primeiro é calculado pela carta de McKetta-Wehe, enquanto as outras são estimadas utilizando cartas específicas dos componentes. A Equação 2.6 apresenta o cálculo da umidade, em que y é a fração molar.

$$w = y_{\text{gd}}W_{\text{gd}} + y_{\text{CO}_2}W_{\text{CO}_2} + y_{\text{H}_2\text{S}}W_{\text{H}_2\text{S}} \quad (2.6)$$

Robinson *et al.* (1977) descrevem um método de cálculo de teor de água em gases ácidos baseado em EdE SRK para ambas as fases, vapor e líquida. Utilizaram também, regra de mistura clássica e regra de combinação geométrica com estimação de parâmetros de interação binária. Deste modo foram construídas várias cartas isobáricas para auxiliar na estimativa do teor de água para gases contendo metano, CO₂ e H₂S.

Segundo Carroll (2014), em 1990, Bukacek sugeriu uma correlação simples para o cálculo da umidade em correntes sem gases ácidos. Ele utiliza o modelo ideal, onde a umidade é assumida como a razão entre a pressão de vapor da água pura e a pressão do sistema, adicionado a um fator de desvio conforme mostram as Equações 2.7 e 2.8, nas unidades do SI.

$$w = 760,4 \frac{p_{\text{água}}^{\text{sat}}}{P} + 0,016016B \quad (2.7)$$

$$\log B = \frac{-1713,66}{273,15+T} + 6,69449 \quad (2.8)$$

Posteriormente, Shiguematsu (2014) comenta que Wichert e Wichert (1993) publicaram cartas de correção do teor de umidade para gases ácidos baseadas em dados experimentais da época. Em 2003, com novos dados, fizeram uma correção destas cartas, pois as originais resultavam em estimativas de teor de água mais baixas, principalmente na região de baixas pressões. Este método corrige o valor de teor de água lido da carta de McKetta e é válido para pressões de até 700 bar e temperaturas de 10 a 175 °C.

Ning *et al.* (2000) fizeram uma correlação baseado nas cartas de McKetta-Wehe. Nesse método, a umidade é correlacionada com a temperatura, e os coeficientes são dependentes da pressão (apresentados no Apêndice A), conforme mostra a Equação 2.9.

$$w = a_0(P) + a_1(P)T + a_2(P)T^2 \quad (2.9)$$

Zhu *et al.* (2015) apresentam uma revisão sobre as mais diversas correlações existentes para o cálculo da umidade em correntes de gás natural. Porém, com as exigências cada vez maiores no processamento de gás natural, torna-se necessário o uso de equações mais robustas, que possuem mais fundamentação teórica em relação a consistência termodinâmica e com possibilidade de extrapolação.

Embora sejam amplamente utilizadas na indústria do petróleo e gás, as EdE cúbicas apresentam limitações na predição de correntes com baixa concentração de água e em regiões próximas ao ponto crítico. Com isso, na modelagem termodinâmica, as EdE CPA e PC-SAFT serão apresentadas com o intuito de ajudar a cobrir essa lacuna.

2.2 Modelagem termodinâmica

2.2.1 Equação de estado Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT)

Gross e Sadowski (2001) realizaram modificações na EdE SAFT, de modo a aplicar à teoria da perturbação de Barker e Henderson (1967a; 1967b) no termo de dispersão da equação, que calcula as forças atrativas e repulsivas.

Em versões anteriores da EdE SAFT, essa teoria foi aplicada nas esferas rígidas e depois havia a formação das cadeias. Essa a diferença da EdE PC-SAFT, primeiro ela forma as cadeias e depois é adicionada a teoria em questão para formação dos complexos (Huang e Radosz, 1990). A Figura 2-4 mostra o procedimento para formação de uma molécula da EdE PC-SAFT.

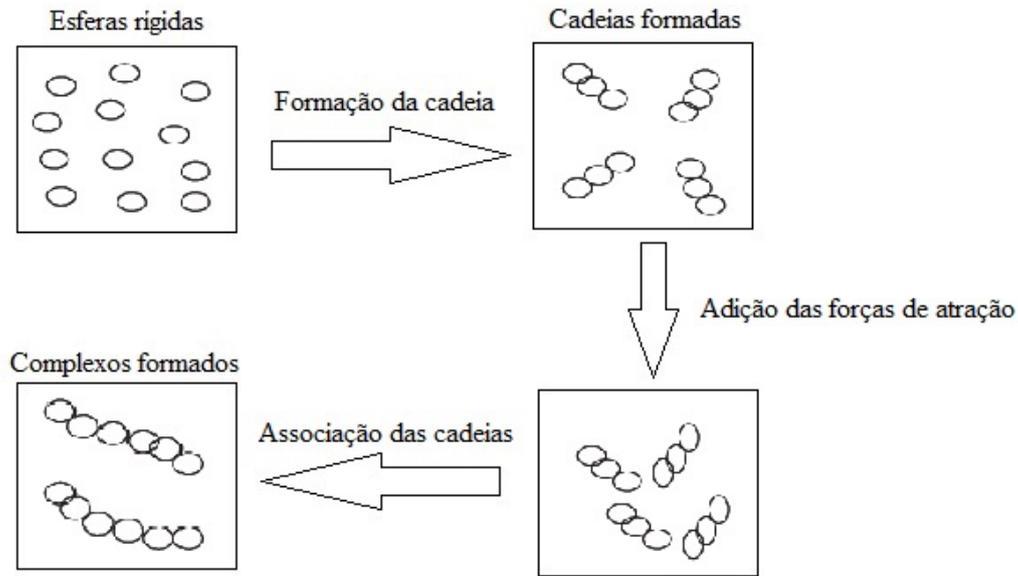


Figura 2-4: Formação de uma molécula pela EdE PC-SAFT, de acordo com Gross e Sadowski (2001).

Outra vantagem da PC-SAFT é que, a partir da teoria de cadeias rígidas, ela pode ser aplicada as cadeias reais de qualquer tamanho, tanto esferas como polímeros (Gross e Sadowski, 2001). Nesse tipo de abordagem, as moléculas são consideradas cadeias compostas de segmentos esféricos. O potencial por pares dos segmentos da cadeia é dado pelo potencial poço quadrado modificado, sugerido por Chen e Kreglewski (1977), conforme mostra a Equação 2.10.

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < (\sigma - s_1) \\ 3\epsilon & (\sigma - s_1) \leq r < \sigma \\ -\epsilon & \sigma \leq r < \lambda\sigma \\ 0 & r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (2.10)$$

Em que $u(r)$ é o par potencial, r a distância radial entre dois segmentos, σ o diâmetro do segmento, ϵ denota profundidade do poço e λ é a largura reduzida do poço.

Esse modelo leva em consideração um aspecto importante do comportamento real das moléculas, a repulsão suave (Gross e Sadowski, 2001).

De acordo com as teorias da perturbação, as interações entre as moléculas podem ser divididas entre um termo de referência e um termo de perturbação. Para calcular a primeira parte, um fluido de referência que não gere atração é utilizado. A acurácia desse termo indica um bom desempenho da equação. Em relação a segunda parte, a teoria de Barker e Henderson (1967a; 1967b) é utilizada.

Neste caso, com o fluido de referência tendo forte repulsão e o diâmetro de segmento dependente da temperatura, ao utilizar a Equação 2.10 podemos calcular a repulsão suave pela Equação 2.11.

$$d_i(T) = \sigma_i \left[1 - 0,12 \exp\left(\frac{-3\epsilon_i}{kT}\right) \right] \quad (2.11)$$

Com base no que foi mostrado, a Equação 2.12 mostra a EdE completa, em termos da energia livre de Helmholtz residual, na forma adimensional (\tilde{a}^{res}).

$$\tilde{a}^{res} = \frac{A^{res}}{NkT} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} + \tilde{a}^{assoc} \quad (2.12)$$

Na equação, \tilde{a}^{hc} refere-se à contribuição da formação de cadeias de esferas rígidas, enquanto \tilde{a}^{disp} calcula as contribuições das forças dispersivas e atrativas. Quando existem componentes associativos no sistema, o termo \tilde{a}^{assoc} aparece.

Baseado na teoria da perturbação de Wertheim (1984a, 1984b, 1986a, 1986b), Chapman *et al.* (1988) desenvolveram o termo de formação de cadeias de esferas rígidas, que é mostrado na Equações 2.13 e 2.14.

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln(g_{ii}^{hs}) \quad (2.13)$$

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (2.14)$$

Em que, x_i é a fração molar de cadeias do componente i e m_i o número de segmentos na cadeia do componente i . Os termos \tilde{a}^{hs} e g_{ii}^{hs} são a energia de Helmholtz para esferas rígidas segundo a equação de Mansoori *et al.* (1971) e a função distribuição radial para segmentos do componente i no sistema de esfera rígida de acordo com Boublík (1970), mostradas nas Equações 2.15 e 2.16, respectivamente. Sendo o parâmetro ζ calculado pela Equação 2.17, com n variando de 0 a 3.

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^3} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) \right] \quad (2.15)$$

$$g_{ii}^{hs} = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (2.16)$$

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad (2.17)$$

Conforme mencionado, a teoria de Barker e Henderson (1967a; 1967b) foi utilizada por Gross e Sadowski (2001) para calcular a parte atrativa das interações entre as cadeias, conforme mostra a Equação 2.18.

$$\tilde{a}^{disp} = \frac{A_1}{kTN} + \frac{A_2}{kTN} \quad (2.18)$$

Nessa teoria, cada segmento da cadeia foi considerado como esférico e que a interação entre duas cadeias é a soma de todas as interações segmento-segmento, de acordo com as Equações 2.19 e 2.20.

$$\frac{A_1}{kTN} = -2\pi\rho m^2 \left(\frac{\epsilon}{kT}\right) \sigma^3 \int_1^\infty \tilde{u}(x) g^{hc} \left(m; x \frac{\sigma}{d}\right) x^2 dx \quad (2.19)$$

$$\frac{A_2}{kTN} = -\pi\rho m \left(1 + Z^{hc} \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} m^2 \left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^2 \sigma^3 \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \int_1^\infty \tilde{u}(x) g^{hc} \left(m; x \frac{\sigma}{d}\right) x^2 dx\right] \quad (2.20)$$

Em que x é a distância radial reduzida em torno do segmento ($x = r/\sigma$), $\tilde{u}(x) = u(x)/\epsilon$ denota a função potencial reduzida, e $g^{hc} \left(m; x \frac{\sigma}{d}\right)$ é a média da função distribuição radial segmento a segmento da cadeia rígida, com o diâmetro do segmento dependente da temperatura (Gross & Sadowski, 2001). O termo Z^{hc} na Equação 2.20 pode ser obtido pela Equação 2.21. Em que a fração de empacotamento η é igual ao ζ_3 definido na Equação 2.17, que representa a densidade reduzida de segmentos.

$$\left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right) = \left\{1 + m \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-m) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2}\right\} \quad (2.21)$$

As integrais presentes nas Equações 2.19 e 2.20 precisam ser resolvidas em torno do termo $g^{hc}(r)$, porém essa resolução é demorada e demanda um grande esforço computacional (Gross & Sadowski, 2001). Elas são funções apenas da densidade e do número de segmentos. Considerando que a dependência da temperatura no termo $g^{hc} \left(m; x \frac{\sigma}{d}\right)$ pode ser negligenciada, então podemos substituí-las por séries de potência na densidade η . Os seus coeficientes são funções que dependem do tamanho da cadeia (Gross & Sadowski, 2001), conforme mostram as Equações 2.22 e 2.23.

$$I_1(\eta, m) = \int_1^\infty \tilde{u}(x) g^{hc} \left(m; x \frac{\sigma}{d}\right) x^2 dx = \sum_{i=0}^6 a_i(m) \eta^i \quad (2.22)$$

$$I_2(\eta, m) = \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \int_1^\infty \tilde{u}(x) g^{hc} \left(m; x \frac{\sigma}{d}\right) x^2 dx\right] = \sum_{i=0}^6 b_i(m) \eta^i \quad (2.23)$$

Gross & Sadowski (2001) usaram as expressões propostas por Liu & Hu (1996) para o cálculo dos coeficientes (Equações 2.24 e 2.25), onde foi levado em consideração a ligação de um segmento com o seu vizinho, e a possibilidade desse último com o próximo segmento.

$$a_i(m) = a_{0i} + \frac{m-1}{m} a_{1i} + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} a_{2i} \quad (2.24)$$

$$b_i(m) = b_{0i} + \frac{m-1}{m} b_{1i} + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} b_{2i} \quad (2.25)$$

As constantes a_{0i} , a_{1i} , a_{2i} , b_{0i} , b_{1i} e b_{2i} foram obtidas através de uma regressão a partir de dados experimentais. Elas são universais, desde que seja satisfeito as condições de m variando de 1 (molécula esférica) a infinito (cadeia infinitamente longa), e η de 0 (gás ideal) a 0,74 (maior empacotamento dos segmentos em estrutura FCC) (Gross & Sadowski, 2001). Elas são mostradas na Tabela A-2 do Apêndice A.

No caso de sistemas binários ou multicomponentes, aplicando a regra de mistura de van der Waals nas Equações 2.19 e 2.20 chegamos nas Equações 2.26 e 2.27.

$$\frac{A_1}{kTN} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT}\right) \sigma_{ij}^3 \quad (2.26)$$

$$\frac{A_2}{kTN} = -\pi\rho\bar{m} \left(1 + Z^{hc} \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} I_2(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT}\right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (2.27)$$

O parâmetro \bar{m} (número médio de segmentos) é calculado pela regra de mistura linear, enquanto ϵ_{ij}/k (energia do segmento) e σ_{ij} (diâmetro do segmento) são calculados pela regra de combinação proposta por Berthelot-Lorentz, apresentadas nas Equações 2.28 e 2.29.

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.28)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (2.29)$$

A teoria de Wertheim (1984a; 1984b; 1986a; 1986b) foi utilizada por Chapman *et al.* (1990) para computar as interações existentes ao longo dos segmentos, como por exemplo, as ligações de hidrogênio. A Equação 2.19 apresenta a energia de Helmholtz para o termo associativo.

$$\tilde{a}^{assoc} = \sum_A \left[\ln X_A - \frac{X_A}{2} \right] + \frac{1}{2} M \quad (2.30)$$

Em que M é o número de sítios associativos de cada molécula, X_A é a fração molar de moléculas não ligadas ao sítio A e o somatório em A representa todos os sítios associativos de uma molécula. Esse termo pode ser calculado pela Equação 2.31.

$$X_A = (1 + N_{AV} \sum_B X_B \Delta^{AB})^{-1} \quad (2.31)$$

Em que N_{AV} é o número de Avogrado e o Δ^{AB} é a força de associação entre os sítios A e B da molécula, e apresentada na Equação 2.32.

$$\Delta^{AB} = 4\pi F^{AB} \int_0^{r_c} r^2 g(r)^{seg} dr \quad (2.32)$$

O termo F^{AB} é calculado pela Equação 2.33. A integral pode ser aproximada, como explicado por Chapman *et al.* (1988), transformando assim a Equação 2.32 na Equação 2.34.

$$F^{AB} = \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{AB}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.33)$$

$$\Delta^{AB} = d^3 g(d)^{seg} \kappa^{AB} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{AB}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.34)$$

Em que ε^{AB}/k e κ^{AB} são a energia da associação e o volume de interação entre o sítio A e o sítio B da molécula. A força de associação é dependente de duas propriedades do segmento: do diâmetro, d , e da função de distribuição radial, $g(d)^{seg}$. Chapman et al. (1990) aproximaram os segmentos a esferas rígidas, aproximando também a função de distribuição radial a sugerida por Carnahan & Starling (1969), conforme mostra a Equação 2.35. Sendo η a densidade reduzida calculada pela Equação 2.36.

$$g(d)^{seg} \approx g(d)^{hs} = \frac{2-\eta}{2(1-\eta)^3} \quad (2.35)$$

$$\eta = \frac{\pi N_{AV}}{6} \rho d^3 m \quad (2.36)$$

Aplicando o termo de associação a misturas, temos que a energia de Helmholtz é calculada pela Equação 2.37.

$$\tilde{a}^{assoc} = \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left[\ln X_{A_i} - \frac{X_{A_i}}{2} \right] + \frac{1}{2} M_i \right] \quad (2.37)$$

A chave do termo de associação é o X_{A_i} , que relaciona a fração dos sítios A do componente i que não estão ligados a outros sítios ativos, sendo dependente da força de associação entre os sítios, de acordo com a Equação 2.38.

$$X_{A_i} = \left(1 + N_{AV} \sum_j \sum_{B_j} \rho_j X_{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right)^{-1} \quad (2.38)$$

Sendo ε^{AiBj}/k e κ^{AiBj} a energia e o volume de associação entre o sítio A da molécula i e o sítio B da molécula j, respectivamente, temos que a força de associação calculada pela Equação 2.39.

$$\Delta^{AiBj} = d_{ij}^3 g_{ij}(d_{ij})^{seg} \kappa^{AiBj} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{AiBj}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.39)$$

O termo d_{ij} é a média ponderada entre o diâmetro dos segmentos da molécula i e da j. Novamente, aproximando a função de distribuição radial dos segmentos para a expressão relacionada a mistura de esferas rígidas, calcula-se utilizando a Equação 2.16.

2.2.2 Equação de estado *Cubic Plus Association* (CPA)

A EdE CPA combina a simplicidade de uma equação cúbica (por exemplo SRK ou PR) com o termo de associação química que aparece na EdE SAFT (Kontogeorgis *et al.*, 1996). A Equação 2.22 descreve a CPA em termos do fator de compressibilidade.

$$Z = Z^{cúbica} + Z^{assoc} \quad (2.40)$$

Na equação acima, o termo $Z^{cúbica}$ relaciona as interações físicas que uma EdE cúbica consegue relacionar. A Equação 2.23 exemplifica essa parte utilizando a EdE SRK.

$$Z^{cúbica} = \frac{Z}{Z - b} - \frac{a(T)}{Z + b} \quad (2.41)$$

O termo $a(T)$ (apresentado pela Equação 2.42) relaciona a energia de atração entre as moléculas, sendo dependente da temperatura, enquanto b é o co-volume dessas.

$$a(T) = a_0 \left[1 + c_1 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (2.42)$$

Já o termo Z^{assoc} é referente aos efeitos polares ou de associação decorrentes da teoria de Wertheim (1984a; 1984b; 1986a; 1986b), mostrada na Equação 2.24. Essa teoria é a mesma utilizada na EdE SAFT, apresentada anteriormente, e foi escolhida por ser mais geral que as outras e cobrir diferentes tipos de esquema de associação (Kontogeorgis *et al.*, 2006).

$$Z^{assoc} = \sum_i x_i \sum_i \rho_i \sum_{A_i} \left[\frac{\partial X^{A_i}}{\partial \rho_i} \left(\frac{1}{X^{A_i}} - \frac{1}{2} \right) \right] \quad (2.43)$$

O termo $\Delta^{A_i B_j}$, que é a força de associação entre o sítio A na molécula i e o sítio B na molécula j, que é dado pela Equação 2.21, usado para calcular o termo X_{A_i} foi simplificado, sendo reescrita na forma encontrada na Equação 2.25.

$$\Delta^{A_i B_j} = g(\eta) \left[\exp \left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT} \right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (2.44)$$

Onde $\varepsilon^{A_i B_j}$ e $\beta^{A_i B_j}$ são a energia da associação e o volume de interação entre o sítio A da molécula i e o sítio B da molécula j, respectivamente. O b_{ij} é o valor médio dos co-volumes das moléculas i e j, enquanto $g(\eta)$ é a função de distribuição radial simplificada proposta por Kontogeorgis *et al.* (1996), apresentado na Equação 2.45. Com η calculado pela Equação 2.46.

$$g(\eta) = \frac{1}{1-1,9\eta} \quad (2.45)$$

$$\eta = \frac{b}{4v} \quad (2.46)$$

Uma vez que esteja sendo analisado um sistema multicomponente, é necessário trabalhar com regras de mistura. Uma delas é regra de mistura clássica de Van der Waals, onde podemos calcular os parâmetros $a_{\text{mix}}(T)$ e b_{mix} da mistura, conforme mostram as Equações 2.47 e 2.48.

$$a_{\text{mix}}(T) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j [a_i(T)a_j(T)]^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (2.47)$$

$$b_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (2.48)$$

Em que, x_i é a composição do componente i na mistura e k_{ij} é o parâmetro de interação binária entre os componentes i e j . Este último pode ser obtido através da regressão de dados experimentais, utilizando uma expressão que pode depender da temperatura (Bjorner, 2016), de acordo com a Equação 2.49.

$$k_{ij} = k_{ij,0} + k_{ij,1}T + k_{ij,2}T^{-1} \quad (2.49)$$

Quando a mistura envolve dois ou mais componentes que sejam associativos, por exemplo água e etanol, eles realizam a chamada associação cruzada, sendo necessário uma regra de combinação para calcular essa força (Kontogeorgis & Folas, 2010).

Dentre as existentes, a Regra de Combinação 1 (CR-1) e a Regra de Combinação de Elliott (ECR) são as que apresentaram mais aplicações. As Equações 2.50 e 2.51 mostram como são calculadas a energia e o volume da associação cruzada com a CR-1. Enquanto a Equação 2.52 mostra o cálculo da força de associação cruzada pela ECR.

$$\epsilon^{A_i B_j} = \frac{\epsilon^{A_i B_i} + \epsilon^{A_j B_j}}{2} \quad (2.50)$$

$$\beta^{A_i B_j} = (\beta^{A_i B_i} \beta^{A_j B_j})^{0,5} \quad (2.51)$$

$$\Delta^{A_i B_j} = (\Delta^{A_i B_i} \Delta^{A_j B_j})^{0,5} \quad (2.52)$$

Quando o sistema envolve um componente auto-associativo e um não-associativo, por exemplo água e hidrocarbonetos, pode ocorrer uma associação cruzada por indução e isso é chamado de solvatação (Kontogeorgis & Folas, 2010). Essa regra de combinação pode ser usada também no caso da associação cruzada entre CO₂ e água.

$$\epsilon^{A_i B_j} = \frac{\epsilon^{ass}}{2} \quad (2.53)$$

Folas et al. (2006) utilizaram a Regra de Combinação 1 modificada (CR-1m) para calcular a energia de associação, conforme mostra a Equação 2.53, onde ϵ^{ass} é referente ao componente associativo. O volume de associação por sua vez é obtido por regressão a partir de dados experimentais.

2.2.3 Modelos de associação

Em virtude de o presente trabalho estudar sistemas envolvendo água, dióxido de carbono e metano, existem modelos termodinâmicos capazes de contabilizar explicitamente a auto-associação da água, bem como a solvatação da água com o dióxido de carbono (Dos Santos, 2015). A associação cruzada da água com o metano é negligenciada, exceto quando o sistema se encontra em pressões elevadíssimas (Li e Firoozabadi, 2009).

De acordo com Economou e Donohue (1991, 1996), existem três grandes famílias de modelos de associação:

- Teoria química, onde ocorre a formação de novas espécies e a extensão da associação é determinada pelo número de oligômeros formados, como função da densidade, temperatura e composição. Essas novas espécies tem as mesmas propriedades do seu monômero constituinte;
- A teoria de rede, que leva em consideração o número de ligações formadas entre os segmentos de diferentes moléculas que ocupam sítios adjacentes a rede. O número de ligações determina a extensão da associação;
- A teoria da perturbação, na qual a energia total decorrente das ligações de hidrogênio é calculada a partir da mecânica estatística, e um importante parâmetro neste caso é o número de sítios ligados por molécula.

Em comum, temos que o ponto principal dessas teorias é na determinação da fração molar de monômeros. Nesse trabalho foram utilizadas EdE que usam a teoria da perturbação de Wertheim (1984a; 1984b; 1986a; 1986b), sendo mostrada a equação que calcula essa fração a partir dessa teoria.

Porém, o termo de associação das EdE é dependente da escolha do esquema de associação, isto é, do número e tipo dos sítios ativos para o componente associativo (Kontogeorgis *et al.*, 2006). A Tabela 2-1 mostra como a água pode ser representada pelos possíveis esquemas de associação: 2B, 3B e 4C, segundo a terminologia adotada por Huang e Radosz (1990).

Tabela 2-1: Esquemas de associação da água, adaptado de Kontogeorgis & Folas (2010).

Fórmula	Tipo	Fração de sítios
	2B	$X_A = X_B \rightarrow X_1 = X_A X_B$
	3B	$X_A = X_B; X_C = (2X_A - 1) \rightarrow X_1 = X_A X_B X_C$
	3B	$X_A = X_B; X_C = (2X_A - 1) \rightarrow X_1 = X_A X_B X_C$
	4C	$X_A = X_B = X_C = X_D \rightarrow X_1 = X_A X_B X_C X_D$

No esquema 2B existem dois sítios ativos, um formado pelos pares de elétrons do átomo de oxigênio e outro pelos átomos de hidrogênio. Por haver equivalência entre os sítios, considera-se que X_A é igual a X_B . O mesmo acontece no esquema 4C, onde temos quatro sítios equivalentes (Huang e Radosz, 1990).

Já no esquema 3B temos duas possibilidades, ou os pares de elétrons do oxigênio são considerados apenas um sítio ou os dois hidrogênios. Em ambos os casos ocorre uma assimetria de associação, ou seja, o sítio C não equivalente aos sítios A e B (Huang e Radosz, 1990).

Segundo Huang e Radosz (1990) quanto mais sítios a molécula apresentar, mais rigoroso será o cálculo da fração molar de monômeros. Por isso em casos envolvendo misturas com mais de um componente associativo, é interessante simplificar o modelo de associação de uma molécula, como por exemplo, a da água.

Gross e Sadowski (2002) consideraram a água como sendo 2B ao aplicar a EdE PC-SAFT. Porém, na mistura entre água e ácido acético, Perakis *et al.* (2006) obteve melhores resultados ao considerar a água como 3B, aplicando a EdE CPA. Em virtude das forças interações moleculares entre ela e o ácido, houve um enfraquecimento das interações de auto-associação da água. Fouad *et al.* (2015) considerou a água 4C ao estudar a umidade em correntes de gás natural.

Tsivintzelis *et al.* (2011) estudaram vários sistemas envolvendo CO₂, considerando diferentes esquemas de associação para este composto, ao aplicar a EdE CPA. Destacando os sistemas de interesse deste trabalho, o melhor resultado do sistema com água (considerando este 4C) ocorreu quando foi levado em consideração a associação cruzada entre eles (solvatação). Já entre CO₂ e C1, o melhor resultado foi quando não foi considerado a associação entre eles, o que é esperado.

2.3 Estimação de parâmetros

As equações de estado apresentadas apresentam um conjunto de parâmetros necessários para cada componente de um determinado sistema. Esses valores são encontrados ao relacionar um modelo com dados experimentais, por meio de uma função objetivo.

Podemos separar os métodos de resolução dessa função como determinístico ou estocástico. Schwaab e Pinto (2007) comenta que um método é considerado determinístico quando cada experimento é associado a um resultado bem definido, enquanto o estocástico associa cada experimento a um conjunto possível de resultados.

Um exemplo de método determinístico é dos poliedros flexíveis (SIMPLEX) proposto por Nelder e Mead (1965) consiste em calcular a função objetivo e identificar a pior solução (W), considerando que ele tem n dimensões e $n + 1$ vértices. Então, o valor W é refletido em torno do centroide (C), de acordo com as Equações 2.26 e 2.27.

$$C = \frac{\sum X(k)}{n} \quad (2.26)$$

$$R = C + B(C - W) \quad (2.27)$$

Onde $X(k)$, com $k = \{1, 2, \dots, n+1\}$, é o resultado da função objetivo. B é o fator de reflexo que varia entre 0 e 1.

Frequentemente, o valor de W é substituído pelo seu reflexo (R). Caso ele seja a melhor solução, ele é expandido (R_e) através de um coeficiente de expansão (η) (Dos Santos, 2015), conforme mostra a Equação 2.28.

$$R_e = C + \eta(C - W) \quad (2.28)$$

Entretanto, se R é pior que W , então o poliedro é contraído (R_c) através de um coeficiente de contração (κ). A Equação 2.29 apresenta esse cálculo.

$$R_c = C - \kappa(C - W) \quad (2.29)$$

O procedimento se repete até que o critério de convergência seja satisfeito. Nelder e Mead (1965) sugere começar o método SIMPLEX pelos vértices do poliedro, porém existem funções que não se comportam de modo contínuo, então em certos pontos o cálculo pode não convergir (Abunahman, 2018).

O método do enxame de partículas (PSO), proposto por Kennedy e Eberhart (1995), é um exemplo de método estocástico. Ele baseia-se no comportamento de animais que vivem em bando, em que consiste na otimização de uma função objetivo através de troca de informações entre as partículas do grupo (Shiguematsu, 2014).

Cada indivíduo do enxame encontra uma solução particular, comparando está com a melhor solução encontrada pelo grupo, ao longo da trajetória de busca. Os compartilhamentos de informações entre as partículas são apresentados pelas Equações 2.30 e 2.31.

$$v_{p,d}^{k+1} = w \cdot v_{p,d}^k + \gamma_1 r_1 (x_{p,d}^{ind} - x_{p,d}^k) + \gamma_2 r_2 (x_d^{glo} - x_{p,d}^k) \quad (2.30)$$

$$x_{p,d}^{k+1} = x_{p,d}^k + v_{p,d}^{k+1} \quad (2.31)$$

Onde p é a partícula, d a direção da busca, k representa o número da iteração, v é a velocidade da partícula na posição x , x^{ind} é a melhor posição encontrada pela própria partícula e x^{glo} a melhor posição encontrada pelo grupo. Os valores de r_1 e r_2 variam de 0 a 1, enquanto γ_1 , γ_2 e w são parâmetros do método.

Dos Santos (2015) comenta que a grande desvantagem desse método é o esforço computacional causado pelo número de vezes em que a função objetivo precisa ser calculada. Porém, isso ajuda a verificar a influência que os parâmetros exercem sobre o modelo. Outra vantagem, e que esse método consegue identificar vários mínimos globais através do cálculo da função objetivo em todo o espaço de busca (Schwaab *et al.*, 2008).

2.4 Estado da arte

Em relação aos métodos experimentais, nos últimos anos têm-se aplicado células de alta pressão, espelho resfriado acoplado a saturadores, espectroscopia de infravermelho, cromatógrafos e TDLAS para a medição da umidade em correntes de gás natural, seja elas reais ou sintéticas.

Torres *et al.* (2024) realizaram uma revisão crítica acerca das metodologias existentes para a determinação da umidade, bem como também sobre os modelos termodinâmicos utilizados para o cálculo dessa propriedade.

Cavalcanti Filho *et al.* (2024) e Burgass & Chapoy (2023) mediram o teor de água em CO₂ enquanto o sistema estava em equilíbrio com hidratos. Ambos utilizaram higrômetro de varredura diferencial.

Tanto Cavalcanti-Filho *et al.* (2020) e Adeniyi *et al.* (2020) usaram uma adsorção de laser de diodo ajustável para medir o teor de água. A diferença está na forma de saturar

a mistura gasosa, enquanto os primeiros utilizavam células de equilíbrio, os últimos faziam o gás passar por um tubo imerso em banho com água e glicol.

Damascena (2018) mensurou a umidade em correntes sintéticas de gás natural (CO₂ + C₁) utilizando a técnica de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR). A temperatura foi de 50 °C e a faixa de pressão de 5 a 200 bar. À medida que a pressão aumentava ocorria um decréscimo na umidade, acontecendo o contrário em relação a temperatura. A faixa de umidade mensurada foi de 0,003 a 0,017, em fração molar.

Liu *et al.* (2018) obtiveram dados experimentais de umidade para correntes contendo CO₂, C₁ e H₂S (em base seca). A concentração máxima de CO₂ foi de 5 %. A medição ocorreu através da utilização de um cromatógrafo gasoso que recebia o gás que saía de um vaso saturador. Após estimação de parâmetros, a EdE CPA descreveu de forma satisfatória os dados obtidos. A faixa de temperatura foi de 3 a 33 °C, enquanto a de pressão era de 3 a 58 bar. A umidade medida variou de 0,28 a 16 %, em base molar.

Loring *et al.* (2017) calcularam a quantidade de água dissolvida no sistema CO₂ + C₁ usando a técnica de espectroscopia de infravermelho. Observaram que a quantidade de água aumentava com o aumento da concentração de CO₂, mantendo a temperatura a 50 °C e a pressão em 90 bar. Os resultados estavam de acordo com a literatura, para uma faixa de água variando de 8 a 25 mmol/L.

Aimikhe e Iyuke (2017) obtiveram dados experimentais de umidade em correntes de gás natural com quantidade inferior a 70 % de metano. Para tanto, utilizaram o método do espelho resfriado, verificando assim a temperatura de orvalho. Os dados obtidos tiveram boa concordância com as equações de estado SRK e PR, para uma faixa de temperatura de orvalho variando entre 10 e 18 °C, com umidade medida entre 1 e 6 %, em base molar.

Kastanidis (2017) estudaram o sistema ternário CO₂ + C₁ + H₂O em condições de equilíbrio trifásico com possível formação de hidrato. Foi verificada boa concordância entre os dados obtidos e os reportados na literatura, em condições próximas do equilíbrio trifásico.

Chapoy *et al.* (2016) mediram a umidade em correntes sintéticas, com concentração máxima de 50 % de CO₂, utilizando o TDLAS. Os dados obtidos variaram entre 0,09 e 0,30 %, em base molar, e tiveram boa concordância com a EdE CPA, tanto

quando foi utilizado PR tanto como SRK na parte cúbica da equação, para uma faixa de temperatura entre 20 e 40 °C e pressão entre 30 e 60 bar.

Kastanidis *et al.* (2015) validaram um aparato experimental, que consistia em uma célula de alta pressão, através da obtenção de dados experimentais dos sistemas CO₂ + H₂O e CO₂ + C₁. Foram obtidos dados consistentes com os reportados na literatura.

Jasperson *et al.* (2015) estudaram o equilíbrio entre CO₂ e água, em alta pressão e baixa temperatura, a fim de se verificar a necessidade de instalação de um desidratador em tubulações com fluxo contendo alto teor de CO₂. Utilizando um aparato com princípio eletrostático e outro a alta pressão, foi observado que o teor de água nessas correntes não tem dependência com a pressão, concluindo-se que não era necessário a instalação do equipamento em questão.

Fouad *et al.* (2015) utilizaram um analisador de umidade juntamente com um vaso saturador a alta pressão (até 1000 bar) para estudar os sistemas H₂O + CO₂ + C₁ e H₂O + H₂S + C₁. Para concentrações de CO₂ de até 70 %, a equação PC-SAFT conseguiu fazer a predição do comportamento dos sistemas, para uma faixa de temperatura variando entre 30 e 200 °C, com a umidade sendo medida entre 0,03 e 35 %, em base molar.

Entre os modelos termodinâmicos utilizados para fazer a predição dos sistemas pertencentes ao gás natural, temos tanto EdE cúbicas (PR ou SRK), como EdE não cúbicas (CPA, SAFT e PC-SAFT).

Barbalho et al. (2024) estimaram a associação de volume cruzado de H₂O + CO₂ e os parâmetros de interação binária para os sistemas H₂O + CO₂ e H₂O + C₁, com o objetivo de melhorar a precisão das Equações de Estado CPA e PC-SAFT, considerando os esquemas de associação 2B, 3C e 4C para a água.

Cavalcanti Filho et al. (2024) aplicaram a CPA para modelar o teor de água em sistemas de CO₂ e CO₂ + C₁. Burgass & Chapoy (2023) utilizaram a mesma equação para modelar o teor de água em CO₂ enquanto o sistema estava em equilíbrio com hidratos. Ambos consideraram a água como 4C.

Abunahman (2018) propôs uma métrica para a estimação de parâmetros da EdE CPA utilizando dados de umidade no ponto de orvalho. Após a obtenção de novos parâmetros da água e para a mistura binária com o CO₂, os resultados tiveram um ajuste melhor quando comparado com os dados da literatura.

Moortgat (2018) desenvolveu uma metodologia para melhorar a resolução da CPA. Foram sugeridos três caminhos para o chute inicial do Z e dos X_{Ai} , que são equações não lineares. Além de propor correlações para o cálculo da associação cruzada entre água e o CO₂, e para os k_{ij} da água com CO₂, e da água com C1. Essa obteve resultados satisfatórios em sistemas modelo de gás natural, sendo aplicado também a simulação de reservatórios.

Wang *et al.* (2018) estimaram, a partir da PR-CPA, os parâmetros da água, e propôs uma correlação para o k_{ij} da água com o CO₂. Também obteve o volume da associação cruzada (β^{AiBj}) entre os dois componentes anteriormente citados.

HejratiLahijani e Xiao (2017) modelaram o sistema ternário CO₂ + C1 + H₂O através da equação de estado SAFT em uma ampla faixa de temperatura e pressão. A predição do equilíbrio vapor-líquido-hidrato esteve de acordo com os resultados experimentais presentes na literatura, com uma alta precisão.

Nasrifar *et al.* (2017) utilizaram a PC-SAFT para fazer a predição da umidade em sistemas contendo CO₂ + C1 + H₂S. Simulando concentrações de CO₂ a 20 % (máximo), foram obtidos resultados condizentes com a literatura, considerando um esquema de associação 4C para a água.

Zhao e Lvov (2016) modelaram o sistema CO₂ + C1 + H₂O utilizando a EdE Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) com modificações na regra de mistura de Wong-Sandler. Os resultados estão em concordância com os dados experimentais estudados.

Medeiros *et al.* (2016) fizeram modificações nas equações de estado SRK e PR de modo a melhorar o desempenho em relação a sistemas envolvendo gás natural, evitando assim de utilizar equações mais complexas como PC-SAFT ou CPA. Apesar das limitações, essas alterações geraram resultados coerentes com outros métodos de cálculo do teor de água.

Dos Santos (2015) desenvolveram um novo procedimento de estimação de parâmetros para a CPA, utilizando a PSO seguido do método SIMPLEX. A CPA obteve desempenho melhor quando comparado as EdE PR e SRK para sistemas envolvendo CO₂ + C1 + H₂O + H₂S.

Analisando a literatura de um modo geral, percebe-se que são escassos os dados de umidade em sistemas com alta concentração de CO₂. Além disso, nenhum trabalho

mencionado utilizou a microbalança de cristal de quartzo para medir o teor de água em amostras gasosas. Essa técnica é vantajosa por requerer um pequeno fluxo de amostra no equipamento, uma resposta rápida e alta precisão de medição.

É importante visar também a avaliação ampla dos esquemas de associação de água e o desempenho das EdE CPA e PC-SAFT com base em dados existentes na literatura de teor de água saturada em gás natural, com e sem gases ácidos, estimando novos parâmetros para melhorar a precisão dessas equações de modo descrever o comportamento das correntes de gás natural.

Capítulo 3 Materiais e métodos

3.1 Materiais

Foram utilizados CO₂ de alta pureza (99,99 %) e C1 (99,99 %), fornecidos pelas empresas Linde e AirGas, respectivamente. Água deionizada foi utilizada em todos os experimentos. N₂ de alta pureza (99,999 %), fornecido pela empresa Messer, foi usado para a limpeza da microbalança de cristal de quartzo antes e depois de cada experimento.

3.2 Metodologia experimental

Conforme mencionado na Seção 1.2, metodologia experimental consistiu na obtenção do teor de água em sistemas com alta concentração de CO₂, seguindo as etapas de saturação do gás e medição utilizando a microbalança de cristal de quartzo.

3.2.1 Saturação do sistema

O sistema de saturação foi desenvolvido no Laboratório ATOMS I-142, localizado no Centro de Tecnologia da UFRJ. A Figura 3-1 apresenta o aparato experimental utilizado.



Figura 3-1: Sistema de saturação desenvolvido no Laboratório ATOMS.

O procedimento de saturação foi realizado com base no método sintético estático e inclui uma célula de alta pressão (HPF), uma célula de saturação (SC) e um cilindro de amostragem (VS). O HPF consiste em uma célula de volume variável, desenvolvida por Braga et al. (2022), com volume utilizável de 100 mL.

A célula possui uma camisa embutida com orifícios longitudinais por onde circula um fluido refrigerante, proveniente de um banho termostato (TB, Lauda E20). Um termopar tipo K com incerteza de 0,1 K e um transdutor de pressão com incerteza de 0,01 MPa (Swagelok, modelo S) foram colocados dentro da célula para monitoramento de temperatura e pressão, respectivamente.

Os indicadores de temperatura e pressão, (PI e TI, respectivamente) foram fornecidos pela NOVUS (modelo N1500). O HPF possui uma janela lateral de safira para a fonte de luz e uma janela frontal de safira que permite o monitoramento em tempo real a partir de um dispositivo de microscópio digital. A célula do pistão tem um volume de 750 ml e um pistão flutuante permite um rigoroso controle de pressão. O cilindro de amostragem de vapor para amostragem de gás é uma célula de volume constante com um volume de 300 mL. O esquema de saturação é mostrado na Figura 3-2.

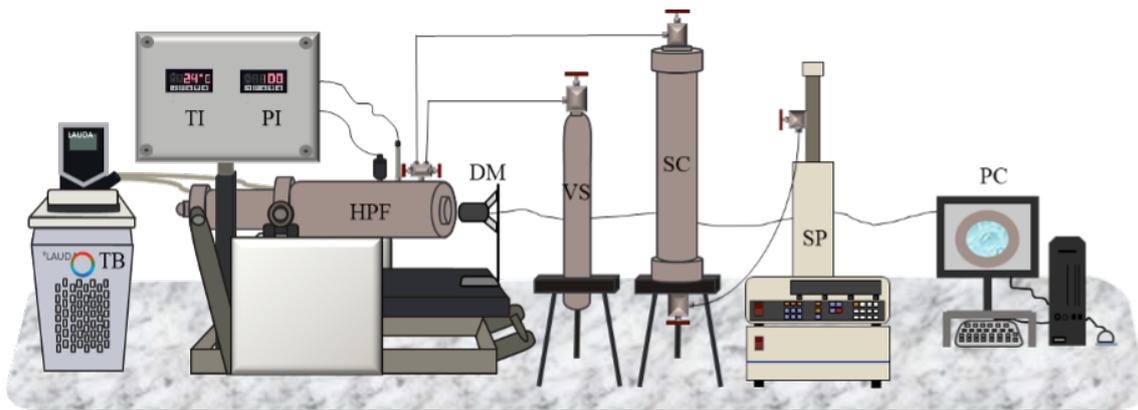


Figura 3-2: Equipamentos utilizados no sistema de saturação. TB: banho termostático, TI: indicador de temperatura, PI: indicador de pressão, HPF: célula de alta pressão, DM: microscópio digital, VS: cilindro de amostragem, SC: cilindro de saturação, SP: bomba seringa, PC: computador.

O processo de saturação começa inserindo 200 mL de água deionizada no cilindro de saturação. Uma determinada quantidade de gás é então injetada usando uma bomba de seringa (modelo 260). Para injeção de mistura, um determinado volume de mistura de gás correspondente a uma proporção molar previamente fixada é injetado, usando uma bomba de seringa separada.

As densidades de metano puro e CO₂ foram retiradas do NIST (Chemistry WebBook, SRD 69) e são mostradas na Tabela 3-1. Depois que a água e o gás são injetados, a pressão do cilindro é elevada para 250 bar e o sistema é mantido nessa condição por pelo menos 24 horas para atingir a condição de equilíbrio.

Tabela 3-1: Condições de injeção para CO₂ e metano.

	Temperatura (K)	Pressão (bar)	Densidade (g/mL)
CO ₂	282.15	150	0.95891
C1	282.15	200	0.17488

Para amostragem de fase gasosa, o seguinte procedimento é usado. O HPF e a célula do cilindro de amostragem de vapor são aquecidos a 333 K, conectados ao processo

de linha e lavados com nitrogênio seco. O conjunto é então conectado a uma bomba de vácuo e evacuado por 30 minutos para remover qualquer vestígio de umidade residual.

Dois estágios de despressurização são então executados. Primeiro, a válvula micrométrica que conecta o cilindro de saturação ao HPF é aberta. O microscópio digital, através da janela de safira, permite detectar qualquer vestígio de líquido drenado durante a primeira etapa de despressurização.

A segunda etapa consiste na abertura da válvula micrométrica que conecta o HPF e o cilindro de amostragem de vapor (VS), e todo sistema é mantido isolado por tempo suficiente (cerca de 2 horas) para estabilidade da pressão. O VS foi então desconectado do HPF e o teor de água foi medido usando a microbalança de cristal de quartzo (QCM).

3.2.2 Medição do teor de água

As análises do teor de água foram feitas no Laboratório de Umidade do ATOMS, localizado no Coppecomb, prédio anexo ao Centro de Tecnologia da UFRJ. O laboratório dispõe de laser de diodo ajustável (TDLAS) e microbalança de cristal de quartzo para análise do teor de água, espelho resfriado para medição do ponto de orvalho de amostras gasosas e um outro laser para determinação dos teores de CO₂ e metano. A Figura 3-3 apresenta o espaço utilizado.

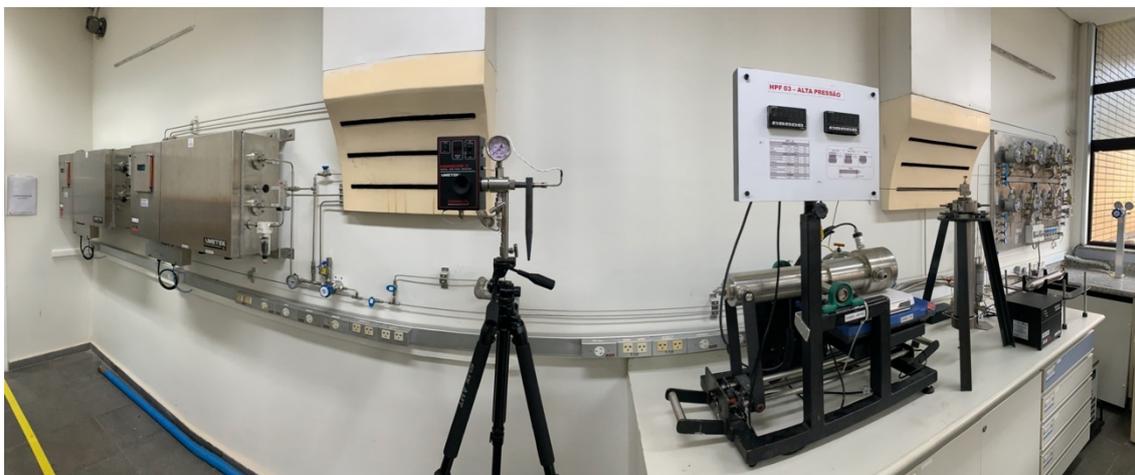


Figura 3-3: Laboratório de umidade do ATOMS.

Por questões operacionais, a microbalança de cristal de quartzo (Figura 3-4) foi escolhida para a determinação do teor de água das amostras utilizadas.



Figura 3-4: Microbalança de cristal de quartzo, modelo 3050 OLV, utilizado para as análises de teor de água.

O QCM e as linhas de processo foram limpos com nitrogênio ultrapuro, para evitar qualquer vestígio de umidade, antes das medições de umidade. O cilindro de amostragem de vapor (VS) é conectado à linha de processo QCM (Figura 3-5), com a pressão de entrada controlada por uma Válvula Reguladora de Pressão (PRV) operando até 30 psi.

Conforme mencionado na Seção 2.1.1 o fundamento de medição do QCM é a comparação da frequência de vibração entre o gás seco e o gás úmido ao fluir em um cristal de quartzo revestido com um material higroscópico. O sensor possui um sistema de amostragem por secador que adsorve completamente o conteúdo de água no fluxo de gás para expor alternadamente o elemento do sensor a um gás de referência seco. A diferença nas frequências registradas foi convertida em conteúdo de água em uma faixa de 0 – 2500 ppm, com uma incerteza de 10%. A Figura 3-5 apresenta o esquema

operacional e a Figura 3-6 mostra o painel de medição da microbalança através do software do próprio equipamento.

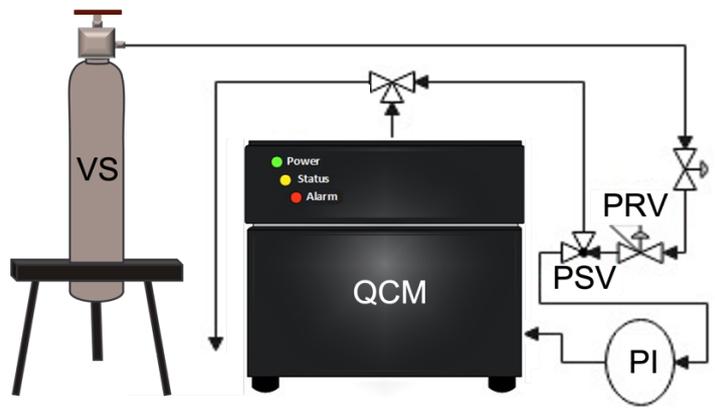


Figura 3-5: Esquema de medição do teor de água. VS: cilindro de amostragem, QCM: microbalança de cristal de quartzo, PI: indicador de pressão, PRV: válvula reguladora de pressão, PSV: válvula de segurança.

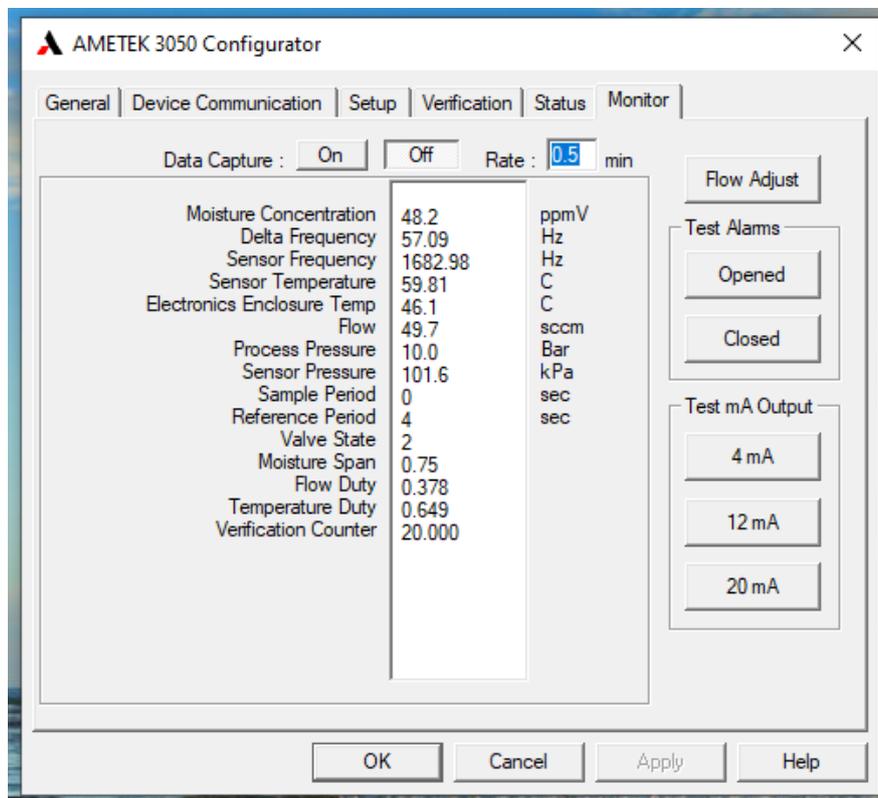


Figura 3-6: Painel de medição da microbalança de cristal de quartzo.

Todos os experimentos foram realizados em duplicata. A média experimental foi calculada pela Equação 3.1, enquanto o desvio foi calculado pela Equação 3.2.

$$y_{H_2O} = \frac{\sum_{i=1}^2 y_{H_2O}^i}{2} \quad (3.1)$$

$$d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^2 (y_{H_2O}^i - y_{H_2O})^2}{2}} \quad (3.2)$$

3.3 Metodologia computacional

No presente trabalho, será utilizada a metodologia proposta por Shiguematsu (2014). Segundo a autora, o número de mols de água pode variar de um valor próximo a zero até valores elevados, portanto foi utilizada uma função auxiliar com intervalo definido. A Equação 3.3 apresenta essa função.

$$y_{H_2O} = -\ln(\varepsilon) \quad (3.3)$$

Como ε varia 0 a 1, o número de mols de água pode variar de 0 a infinito. Uma vez que os métodos usuais não possam ser aplicados diretamente para o cálculo da umidade, Shiguematsu (2014) propôs uma adaptação do algoritmo do ponto de orvalho.

Considerando que estamos na pressão de orvalho, a parte que lhe cabia no algoritmo foi substituído pela determinação do número de mols de água, utilizando a Equação 3.1. Com isso, é possível converter a composição de um gás em base seca ($y_{i_{bs}}$) para base úmida (y_i) pela Equação 3.4.

$$y_i = \frac{y_{i_{bs}}}{(1+y_{H_2O})} \quad (3.4)$$

Considerando o equilíbrio entre as fases líquida e vapor, temos a igualdade de potenciais químicos entre as fases, conforme a Equação 3.5.

$$\mu_i^l = \mu_i^v \quad (3.5)$$

Ou, em termos de fugacidade dos componentes em cada fase, de acordo com a Equação 3.6.

$$f_i^l = f_i^v \quad (3.6)$$

A fugacidade pode ser expressa em termos do seu coeficiente, estando as fases nas mesmas T e P. A igualdade resultante é mostrada na Equação 3.7.

$$x_i \widehat{\phi}_i^l = y_i \widehat{\phi}_i^v \quad (3.7)$$

O coeficiente de fugacidade de cada componente em cada fase será calculado pelas EdE CPA e PC-SAFT, considerando a abordagem ϕ - ϕ . Para isso, podemos calcular o fator de compressibilidade utilizando a Equação 3.8.

$$Z = 1 + \eta \left(\frac{\partial \bar{a}^{res}}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} \quad (3.8)$$

Calculado o fator de compressibilidade, o coeficiente de fugacidade para cada componente foi obtido pela Equação 3.9.

$$\ln\phi_i = \frac{\mu_i^{res}(T,v)}{kT} - \ln Z \quad (3.9)$$

Sendo o termo dependente do potencial químico residual (Equação 3.10) é determinado a partir da energia de Helmholtz residual e suas derivadas com relação a composição do sistema, e do fator de compressibilidade calculado anteriormente.

$$\frac{\mu_i^{res}(T,v)}{kT} = a^{res} + (Z - 1) + \left(\frac{\partial a^{res}}{\partial x_i} \right)_{T,v,k \neq i} - \sum_{j=1}^{n_c} \left[x_j \left(\frac{\partial a^{res}}{\partial x_j} \right)_{T,v,k \neq j} \right] \quad (3.10)$$

A Figura 3-7 mostra o algoritmo utilizado para o cálculo da umidade. No algoritmo, y_{bs} é o vetor de frações molares dos componentes em base seca.

O erro relativo (ER %) e o erro relativo médio (ERM %) quando comparados os valores experimentais de umidade e os cálculos realizados foram obtidos utilizando as Equações 3.11 e 3.12. Em que N_p é o número de pontos experimentais utilizados, VAR_{exp} o valor experimental e VAR_{cal} o valor calculado.

$$ER \% = \frac{|VAR^{cal} - VAR^{exp}|}{VAR^{exp}} \quad (3.11)$$

$$ERM \% = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \frac{|VAR^{cal} - VAR^{exp}|}{VAR^{exp}} \quad (3.12)$$

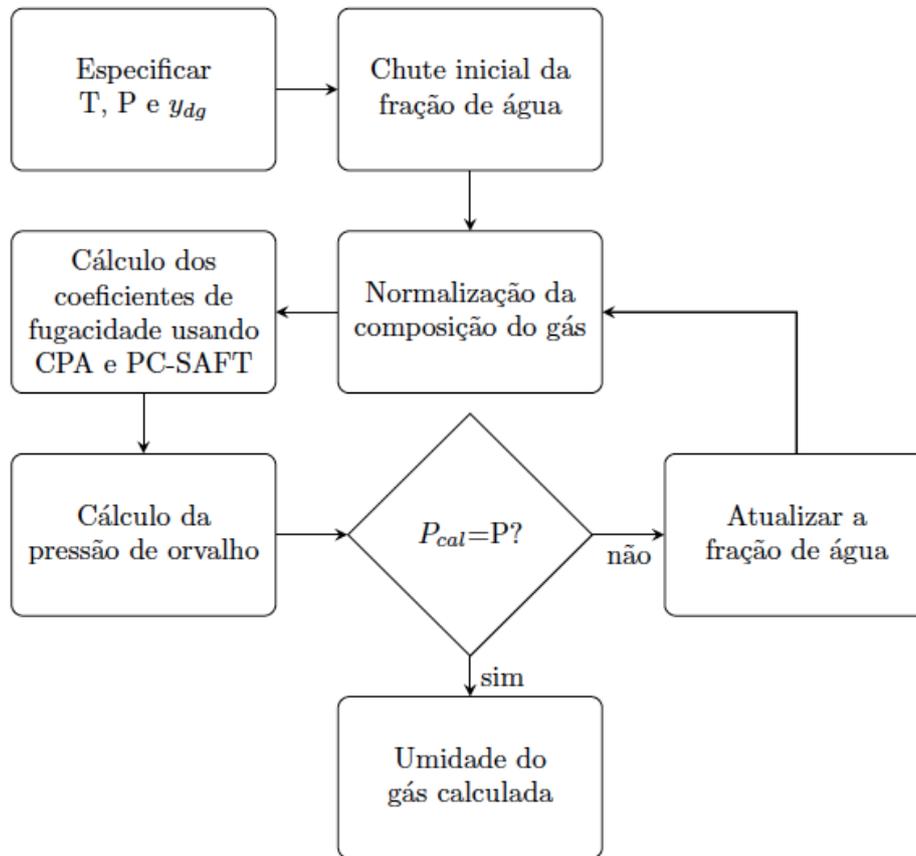


Figura 3-7: Algoritmo para o cálculo da umidade proposto por Shigematsu (2014).

3.4 Estimação de parâmetros

Para melhorar a precisão dos modelos utilizados, foi empregada uma base de dados com 459 pontos de dados experimentais para a estimativa dos parâmetros. O método do enxame de partículas foi aplicado utilizando a Equação 3.13 como função objetivo, uma vez que os dados de entrada foram os de umidade. Em que $F.O_{TA}$ é função objetivo e as variáveis $y_{H_2O}^{exp}$ e $y_{H_2O}^{cal}$ são as umidades experimentais e calculadas.

$$F.O_{TA} = \frac{1}{N_{exp}} \sum_{i=1}^{N_{exp}} \left[\frac{(y_{H_2O}^{cal} - y_{H_2O}^{exp})^2}{(y_{H_2O}^{exp})^2} \right] \quad (3.13)$$

A Figura 3-8 mostra o algoritmo básico de funcionamento da PSO, enquanto a Tabela 3-2 apresenta a configuração utilizada para esse método. Em sistemas envolvendo água + CO₂ ou água + H₂S, na qual ocorre associação cruzada, foram estimados os k_{ij} e, o β^{cross} e κ^{cross} para CPA e PC-SAFT, respectivamente. Em sistemas contendo componentes não-associativos, foi estimado somente o k_{ij} .

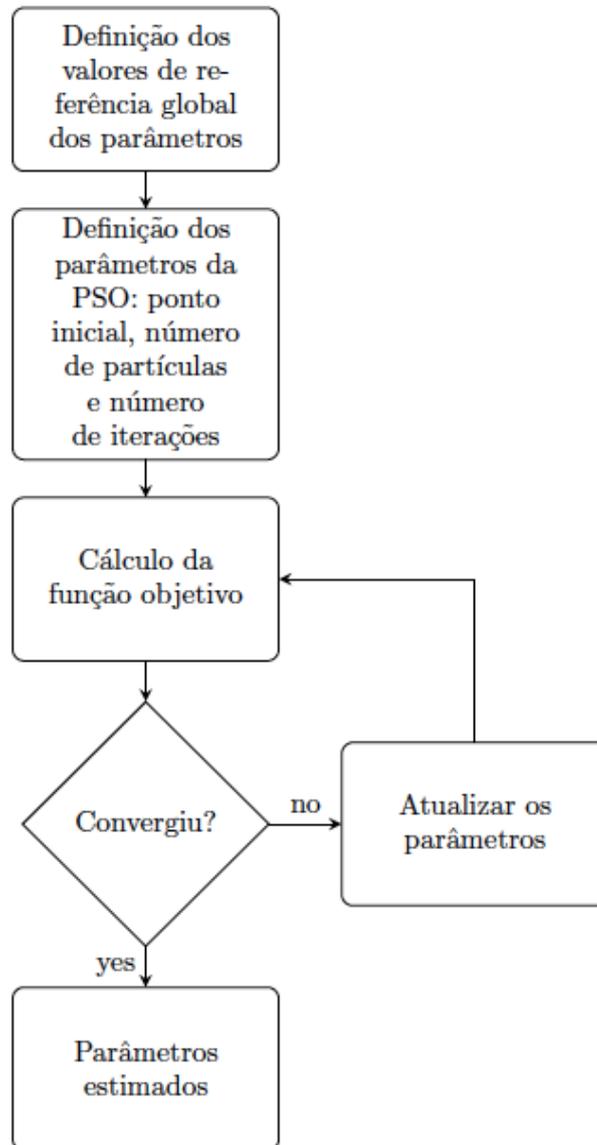


Figura 3-8: Algoritmo para estimação de parâmetros utilizando a PSO.

Tabela 3-2 - Configuração da PSO.

Intervalo de busca do k_{ij}	-0.5 – 0.5
Intervalo de busca do β^{cross}	0.0001 – 0.5
Intervalo de busca do κ^{cross}	0.0001 – 1.5
Número de partículas	Máximo 100
Número de iterações	Máximo 100 por partícula

Os dados de umidade para os sistemas estudados foram coletados na literatura e são apresentados no Apêndice B. As Tabelas 3-3, 3-4 e 3-5 apresentam todos os parâmetros utilizados para a água e os demais componentes estudados, para ambas as EdE. Diferentes esquemas de associação foram considerados para a água (2B, 3B e 4C), sendo três abordagens analisadas para cada uma das situações:

- Primeira abordagem: CO₂ e H₂S foram considerados como não associativos;
- Segunda abordagem: CO₂ e H₂S realizam solvatação com a água, e o valor da energia de associação é $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}/2$;
- Terceira abordagem: CO₂ e H₂S realizam solvatação com a água, e os valores da energia de associação são 14 (Tsivintzelis et al., 2011) e 10.8 (Tsivintzelis et al., 2010) kJ / mol, respectivamente.

Tabela 3-3: Parâmetros da água para a equação de estado CPA.

Esquema de Associação		a_0 (L ² bar /mol ²)	b (L/mol)	c_1	ϵ (barL/mol)	β	%ERM P^{sat}	%ERM ρ^{liq}	Referência
2B	set 1	2.9813	0.0145	0.0001	285.982	0.013	1.77	1.37	Kontogeorgis et al. (2010)
3B	set 1	1.5096	0.01414	1.5553	160.009	0.219	1.60	4.60	Kontogeorgis et al. (2010)
	set 2	3.2421	0.01537	0.7017	141.55	0.0619	0.45	0.53	Kontogeorgis et al. (2006)
4C	set 1	2.2519	0.01556	0.6108	141.371	0.0608	1.35	1.47	Kontogeorgis et al. (2010)
	set 2	1.2277	0.01451	0.6736	166.55	0.0692	0.78	1.2	Kontogeorgis et al. (1999)
	set 3	1.0978	0.0145	1.012	157.79	0.0891	0.62	1.11	Abunahman et al. (2019)

Tabela 3-4: Parâmetros da água para a equação de estado PC-SAFT.

Esquema de Associação		m	σ (Å)	ϵ/k (K)	κ	ϵ/k (K)	% ERM P^{sat}	% ERM ρ^{liq}	Referência
2B	set 1	2.5398	2.079	207.55	0.4327	2335.46	1.89	2.57	Kontogeorgis et al. (2010)
	set 2	1.0656	3.0007	366.51	0.0666	2501.0	2.30	6.22	Gross et al. (2002)
	set 3	1.3112	2.7613	327.62	0.0936	2123.1	0.82	4.28	Aparicio-Martinez & Hall (2007)
3B	set 1	3.3731	1.867	182.13	0.444	2019.93	2.00	3.39	Kontogeorgis et al. (2010)
	set 2	1.796	2.4697	327.62	0.1304	1558.4	0.71	4.02	Aparicio-Martinez & Hall (2007)
	set 3	2.3753	2.5609	275.81	0.1304	1558.4	3.92	61.1	Aparicio-Martinez & Hall (2007)
4C	set 1	0.8148	3.366	388.51	0.0184	1552.34	1.42	4.83	Kontogeorgis et al. (2010)
	set 2	1.5	2.6273	180.3	0.18	1804.22	1.85	3.50	Grenner et al. (2006)
	set 3	2.1945	2.229	141.66	0.3894	1804.17	2.03	0.86	Diamantonis & Economou (2010)
	set 4	3.0	2.0135	182.92	0.8188	1259.0	0.30	1.41	von Solms et al. (2006)
	set 5	1.5725	2.627	291.13	0.142	1334.2	0.70	4.85	Aparicio-Martinez & Hall (2007)
	set 6	2.0	2.3449	171.67	0.3048	1704.06	1.46	2.14	Liang et al. (2014)
	set 7	1.0	3.04	204.7	0.0425	1920.02	2.7	5.9	Fouad et al. (2014)

Tabela 3-5: Parâmetros das equações de estado CPA e PC-SAFT para os componentes puros utilizados neste trabalho.

Componente	CPA				PC-SAFT			
	a0 (L ² bar/mol ²)	b (L/mol)	c1	Referência	m	σ (Å)	ϵ (K)	Referência
Metano	2.3204	0.0291	0.4471	Tsivintzelis et al. (2010)	1.0	3.7039	150.03	Gross et al. (2001)
Etano	5.5093	0.0429	0.5846	Tsivintzelis et al. (2010)	1.6069	3.5206	191.02	Gross et al. (2001)
Propano	9.1539	0.0587	0.6672	Tsivintzelis et al. (2010)	2.002	3.6184	208.11	Gross et al. (2001)
CO2	3.5079	0.0272	0.7602	Tsivintzelis et al. (2010)	2.0729	2.7852	169.21	Gross et al. (2001)
H2S	4.4505	0.0285	0.6026	Tsivintzelis et al. (2010)	1.6686	3.0349	299.00	Nasrifar & Tafazzol (2010)
N ₂	1.3719	0.0261	0.4985	Awan (2012)	1.2053	3.313	90.96	Gross et al. (2001)

3.5 Desenvolvimento de ferramenta para Aspen Hysys®

Todas os ajustes nos modelos termodinâmicos visam aumentar a precisão das simulações de processos na produção de gás natural, desde a exploração até o transporte. Para esse fim, são utilizados simuladores como o Aspen HYSYS®. Nesse tipo de software, é possível gerenciar operações unitárias como separadores, bombas, compressores, trocadores de calor, entre outros. Além disso, esse software permite a customização de operações unitárias pelo usuário.

Em virtude disso, foi desenvolvido uma metodologia para incorporar os ajustes dos modelos no software de processo Aspen HYSYS®. A Figura 1 apresenta um esquema da construção dessa operação unitária.

Na seção roxa rotulada como *Building*, são apresentadas as extensões necessárias para conectar o script de cálculo de umidade com o software de processo. O algoritmo de cálculo de umidade foi implementado no Matlab v2019b, onde foi utilizada uma biblioteca de vínculo dinâmico (DLL) com as funções termodinâmicas necessárias, representada pela caixa do núcleo termodinâmico ATOMS-SATURATION na parte inferior da seção verde chamada Arquivos de origem.

No topo dessa mesma seção, dentro da caixa de extensão ATOMS-SATURATION, são exibidos a classe que inicializa e executa o método e o arquivo de definição da extensão (EDF) necessário para que o Aspen HYSYS® reconheça a operação unitária; ambos foram implementados em Visual Basic.

Como resultado, a caixa azul rotulada como *Release files* apresenta os arquivos gerados a partir da caixa verde *Source files*, que incluem o .dll contendo a classe, o .edf com a operação unitária, e o .exe gerado a partir do Matlab.

Com esses arquivos, o .edf é instalado no Aspen HYSYS®, e para o cálculo do teor de água, o .dll é chamado, que por sua vez utiliza o .exe através do Matlab Runtime. Esse fluxo de execução é apresentado na Figura 2.

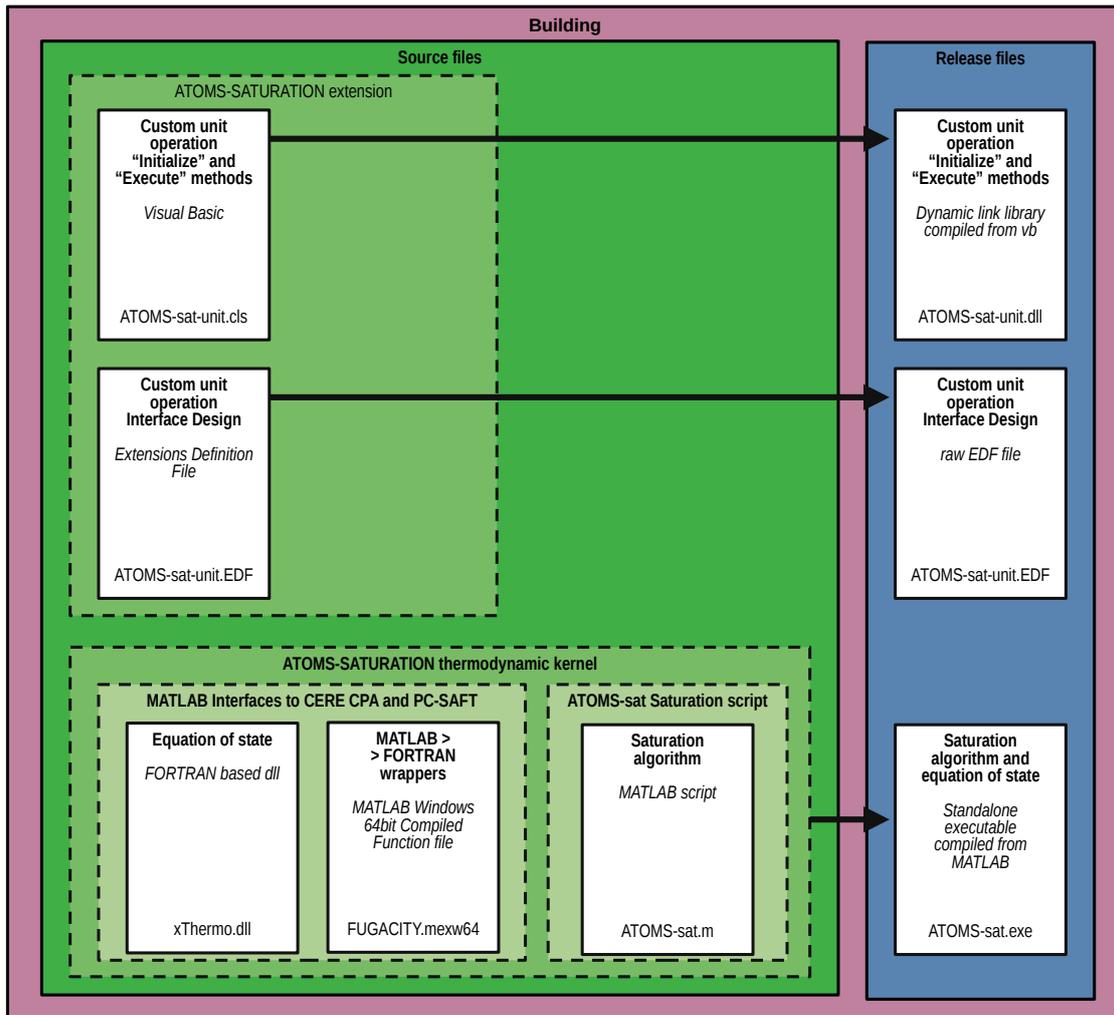


Figura 3-9 - Metodologia aplicada para construir a operação unitária de cálculo do teor de água no Aspen HYSYS®.

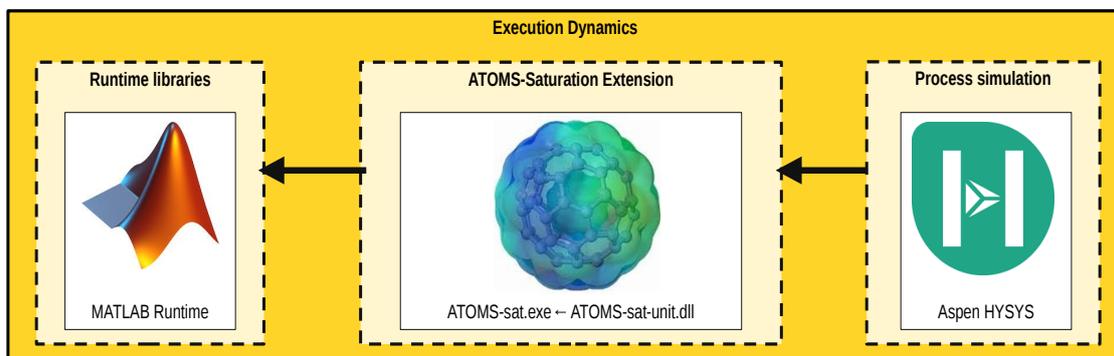


Figura 3-10 - Execução do cálculo do teor de água no Aspen HYSYS®.

Capítulo 4 Resultados e discussões

4.1 Resultados experimentais

Conforme mencionado na Seção 3.2.2, antes dos experimentos de medida do teor de água nas amostras gasosas, foi utilizado nitrogênio ultrapuro para a limpeza do QCM. A Figura 4-1 mostra que após vinte minutos é garantido que o equipamento está praticamente sem umidade, podendo então ser realizado a medição do sistema.

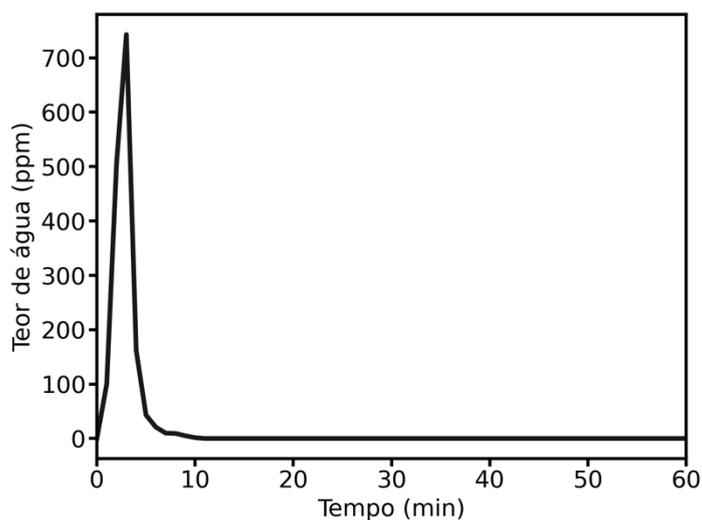


Figura 4-1 - Teor de água em N₂ (99,999 %) medido pelo QCM.

As Figuras 4-2 e 4-3 mostram o teor de água nos cilindros de CO₂ e C1, respectivamente, utilizados para a preparação das misturas. A importância dessa medida é para verificar se após a aplicação da metodologia mencionada na Seção 3.2.1 ocorreu de fato um aumento da quantidade de água no sistema.

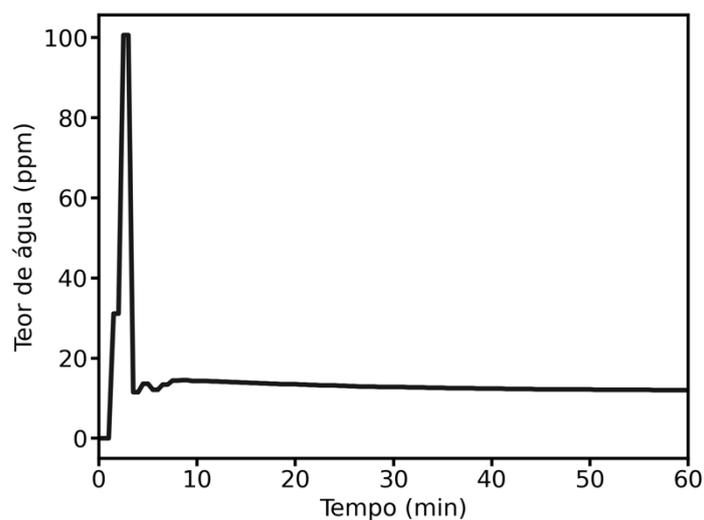


Figura 4-2 - Teor de água em CO2 (99,99 %) medido pelo QCM.

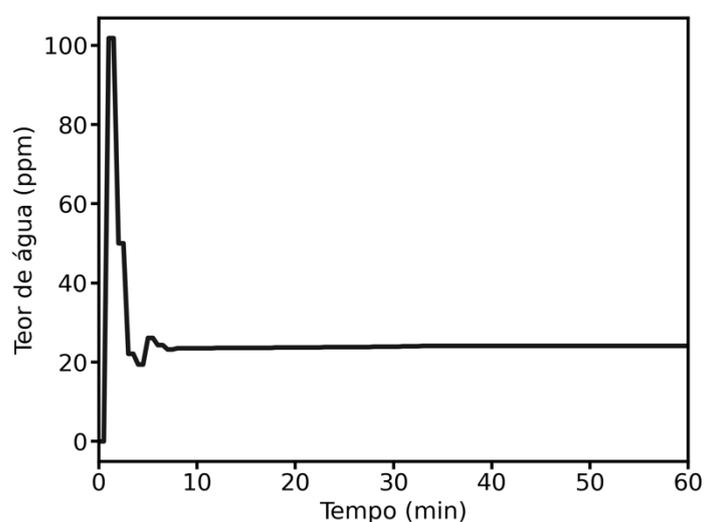


Figura 4-3 - Teor de água em C1 (99,99 %) medido pelo QCM.

As medições do teor de água em misturas gasosas foram realizadas com base na metodologia descrita na Seção 3.2. O comportamento de aquisição desse tipo de dado pelo QCM, independente da mistura ou condição de pressão e temperatura, segue 3 estágios bem definidos.

O primeiro que dura por volta de dez minutos, representa a fase em que o QCM está estabilizando suas condições de operação que é 1 bar, 333 K e 50 mL/min de fluxo interno no equipamento. Nesse momento existem picos de medidas até chegar no estágio de estabilidade. Nesse segundo estágio a medição atinge um platô, sendo nesse momento

verificado o tempo para então se obter o valor do teor de água da amostra. E por fim, no terceiro estágio, há uma queda abrupta da medida indicando que o fluxo acabou, sendo então finalizado o experimento.

As Figuras 4-4 e 4-5 apresentam as medidas de umidade em CO₂ e C1, respectivamente, sendo possível observar a diminuição do valor com o aumento da pressão do sistema.

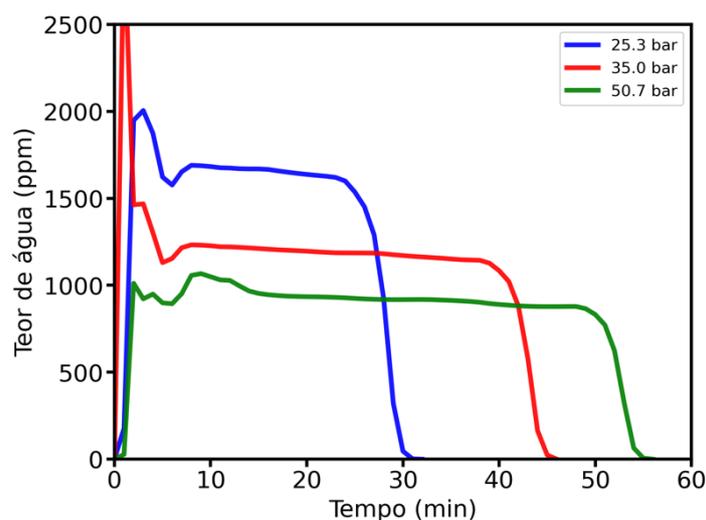


Figura 4-4 - Teor de água em CO₂ após a saturação, em diferentes pressões a 298 K, medido pelo QCM.

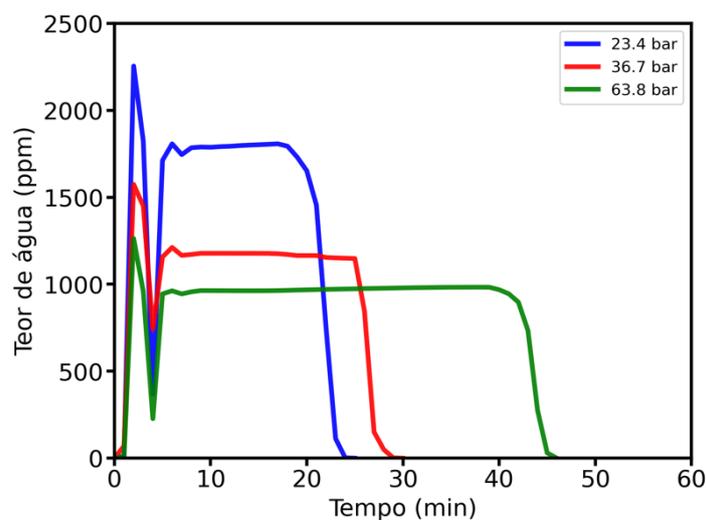


Figura 4-5 - Teor de água em C1 após a saturação, em diferentes pressões a 298 K, medido pelo QCM.

Nas Figuras 4-6 e 4-7, para os sistemas com 86 % e 74 % molar de CO₂, é possível observar que a umidade diminui com o aumento da pressão, porém acima de 70 bar e 81 bar, respectivamente, ocorre um acréscimo do teor de água. Isso é explicado pelo fato que nessas condições, o CO₂ condensa, fazendo com que esse fenômeno aconteça.

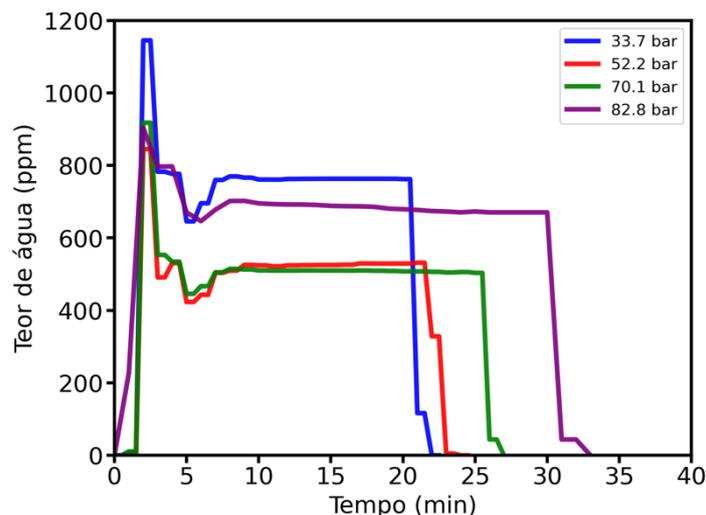


Figura 4-6 - Teor de água na mistura 86 % CO₂ + 14 % C1 (porcentagem molar em base seca) após a saturação, em diferentes pressões a 298 K, medido pelo QCM.

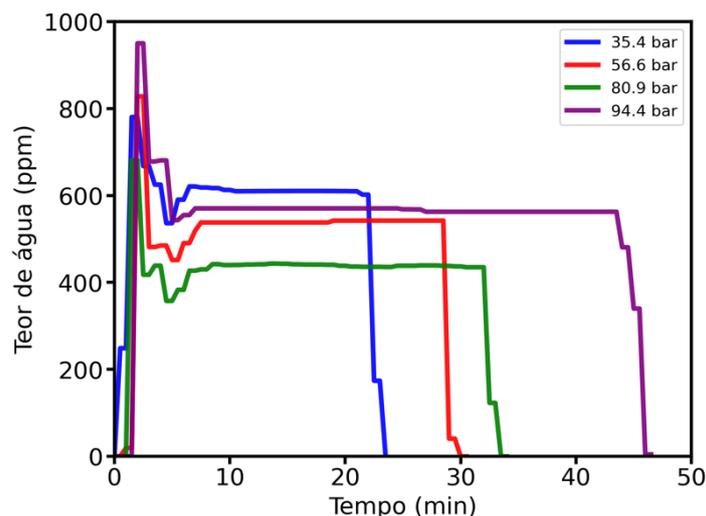


Figura 4-7 - Teor de água na mistura 74 % CO₂ + 26 % C1 (porcentagem molar em base seca) após a saturação, em diferentes pressões a 298 K, medido pelo QCM.

O evento observado nos gráficos anteriores, não acontece para o sistema com 53 % molar de CO₂, conforme apresentado na Figura 4-8. Isso se deve ao aumento significativo da quantidade de metano na mistura.

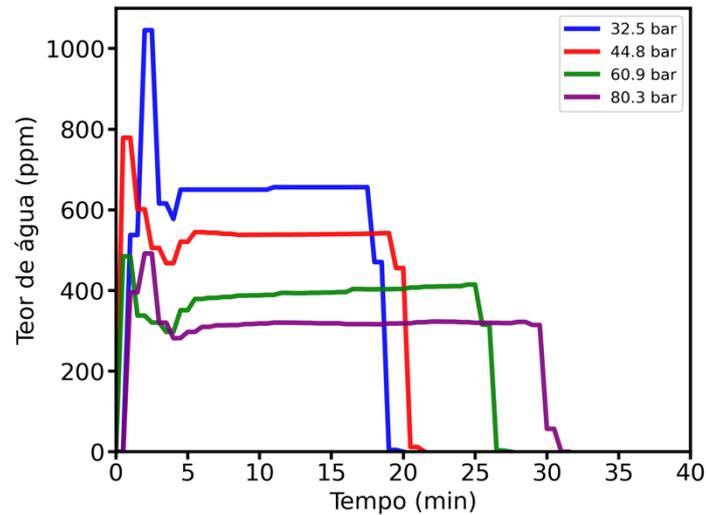


Figura 4-8 - Teor de água na mistura 53 % CO₂ + 47 % C1 (porcentagem molar em base seca) após a saturação, em diferentes pressões a 298 K, medido pelo QCM.

Todos os experimentos foram realizados em duplicata, sendo possível observar na Tabela 4-1 os resultados obtidos para os diferentes sistemas, variando as pressões de saturação a temperatura de 298 K.

Tabela 4-1: Dados experimentais, obtidos neste trabalho, do teor de água em sistemas com alta concentração de CO₂ a 298 K.

Composição em base seca		Pressão (bar)	Teor de água ± d (ppm)
CO ₂ (mol %)	C1 (mol %)		
0	100	23,4	1592,1 ± 203,1
0	100	36,7	1147,2 ± 17,2
0	100	63,8	963,5 ± 3,5
100	0	25,3	1531,9 ± 129,1
100	0	35,0	1359,5 ± 169,5
100	0	50,7	918,8 ± 18,2
86	14	33,7	809,0 ± 46,0
86	14	52,2	485,5 ± 40,5
86	14	70,1	483,5 ± 22,5
86	14	82,8	691,0 ± 5,0
74	26	35,4	633,67 ± 23,4
74	26	56,6	491,4 ± 47,0
74	26	80,9	438,6 ± 0,6
74	26	94,4	592,4 ± 22,7
53	47	32,5	665,0 ± 9,6
53	47	44,8	501,5 ± 38,3
53	47	60,9	375,5 ± 19,1
53	47	80,3	305,9 ± 13,7

As Figuras 4-9 e 4-10 mostram os resultados do teor de água para sistemas com metano e CO₂, respectivamente. Os dados obtidos foram comparados com dados reportados na literatura, comprovando e validando a metodologia proposta neste trabalho.

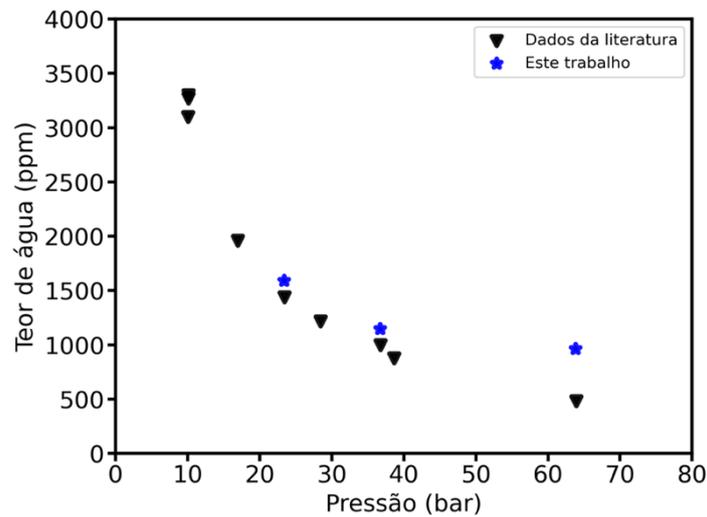


Figura 4-9: Pressão versus teor de água em C1, na temperatura de 298 K. Dados da literatura de Chapoy et al. (2003, 2005).

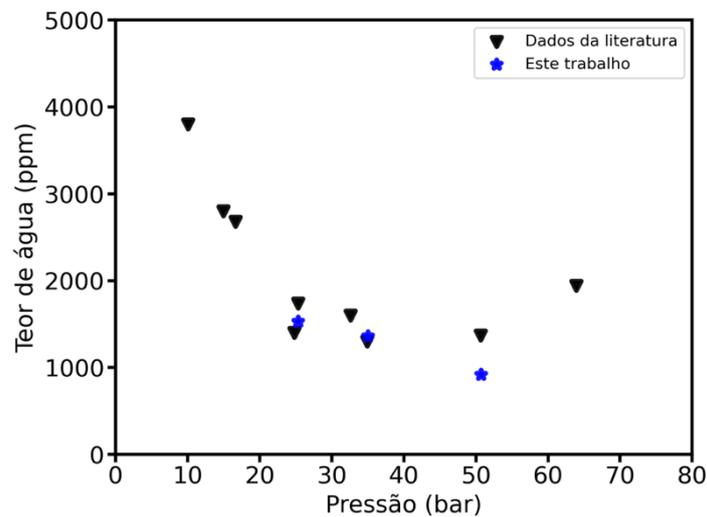


Figura 4-10: Pressão versus teor de água em CO₂, na temperatura de 298 K. Dados da literatura de Valtz et al. (2004), Wiebe & Gaddy (1941) and Hou et al. (2013).

4.2 Modelagem termodinâmica

4.2.1 Sistemas H₂O + CO₂ e H₂O + C₁

Para o sistema H₂O + CO₂, os resultados são apresentados nas Tabelas 4-2 e 4-3. Aplicando CPA, a terceira abordagem foi que apresentou menor erro (7,36 %) para o esquema 2B. Já para os esquemas 3B e 4C, a segunda abordagem, quando utilizado o set 2, teve o menor erro (6,36 % e 6,16 %, respectivamente).

Ao usar PC-SAFT, o menor erro relatado para todos os esquemas foi na segunda abordagem. A diferença está no set: para esquemas 2B e 4C, o 3 foi o melhor (6,20 % e 5,97 %, respectivamente), enquanto para 3C, o 2 apresentou melhores resultados (6,80 %).

A Figura 4-11 compara os esquemas e as EdEs com os dados experimentais a 283, 323 e 353 K, usando os sets com melhores resultados, enquanto a Figura 4-12 compara os a 304, 348 e 373 K.

Tabela 4-2: Comparação entre as abordagens e os esquemas de associação da água em sistema contendo CO₂, utilizando a CPA. Dados retirados de: Valtz et al. (2004), Wiebe & Gaddy (1941), Bamberger et al. (2004), Hou et al. (2013) e Meyer & Harvey (2015). Faixa de temperatura: 283.15 - 373.15 K. Número de dados experimentais: 173.

Esquema de Associação H ₂ O		Primeira abordagem		Segunda abordagem			Terceira abordagem		
		k_{ij}	% ERM	k_{ij}	β^{cross}	% ERM	k_{ij}	β^{cross}	% ERM
2B	set 1	-0.0067	16.21	0.2843	0.02525	12.16	0.157	0.0103	7.36
3B	set 1	-0.093	13.28	0.303	0.07130	12.60	0.637	0.0136	17.66
	set 2	-0.0166	9.14	0.422	0.12941	6.36	-0.0166	0.0001	9.14
4C	set 1	-0.252	11.50	0.1542	0.0784	10.81	-0.147	0.00069	14.55
	set 2	-0.0232	40.17	0.1604	0.0954	6.16	0.1252	0.0079	11.16
	set 3	-0.056	38.54	0.118	0.0898	8.12	0.32	0.0104	12.87

Tabela 4-3: Comparação entre as abordagens e os esquemas de associação da água em sistema contendo CO₂, utilizando a PC-SAFT. Dados retirados de: Valtz et al. (2004), Wiebe & Gaddy (1941), Bamberger et al. (2004), Hou et al. (2013) e Meyer & Harvey (2015). Faixa de temperatura: 283.15 - 373.15 K. Número de dados experimentais: 173.

Esquema de Associação H ₂ O		Primeira abordagem		Segunda abordagem			Terceira abordagem		
		k_{ij}	% ERM	k_{ij}	κ^{cross}	% ERM	k_{ij}	κ^{cross}	% ERM
2B	set 1	0.0119	14.08	0.1113	0.0792	8.84	0.1046	0.0141	9.46
	set 2	-0.0013	9.05	0.1028	0.0289	8.23	0.1002	0.007	8.80
	set 3	0.01	7.86	0.2009	0.1338	6.20	0.2038	0.0195	7.37
3B	set 1	-0.0168	19.41	0.2	0.1003	16.73	0.2022	0.0105	19.01
	set 2	0.0221	6.95	0.0221	0.0001	6.80	0.0263	0.0001	6.87
	set 3	0.0776	8.49	0.0795	0.0012	8.40	0.0811	0.0001	8.25
4C	set 1	-0.1204	8.99	0.4007	0.2811	7.47	0.4025	0.0154	11.92
	set 2	-0.0337	32.83	0.3721	0.359	10.74	0.2286	0.0179	14.35
	set 3	-0.0655	38.38	0.2968	0.4083	5.97	0.2926	0.0315	13.67
	set 4	-0.1012	16.54	0.2076	0.5103	10.38	0.3006	0.026	12.92
	set 5	-0.0683	6.80	0.3013	0.3959	7.04	-0.0133	0.0011	7.69
	set 6	-0.1011	32.09	0.2109	0.2984	8.24	0.201	0.0191	13.53
	set 7	-0.1659	32.09	0.2064	0.1562	7.45	0.1973	0.0152	13.36

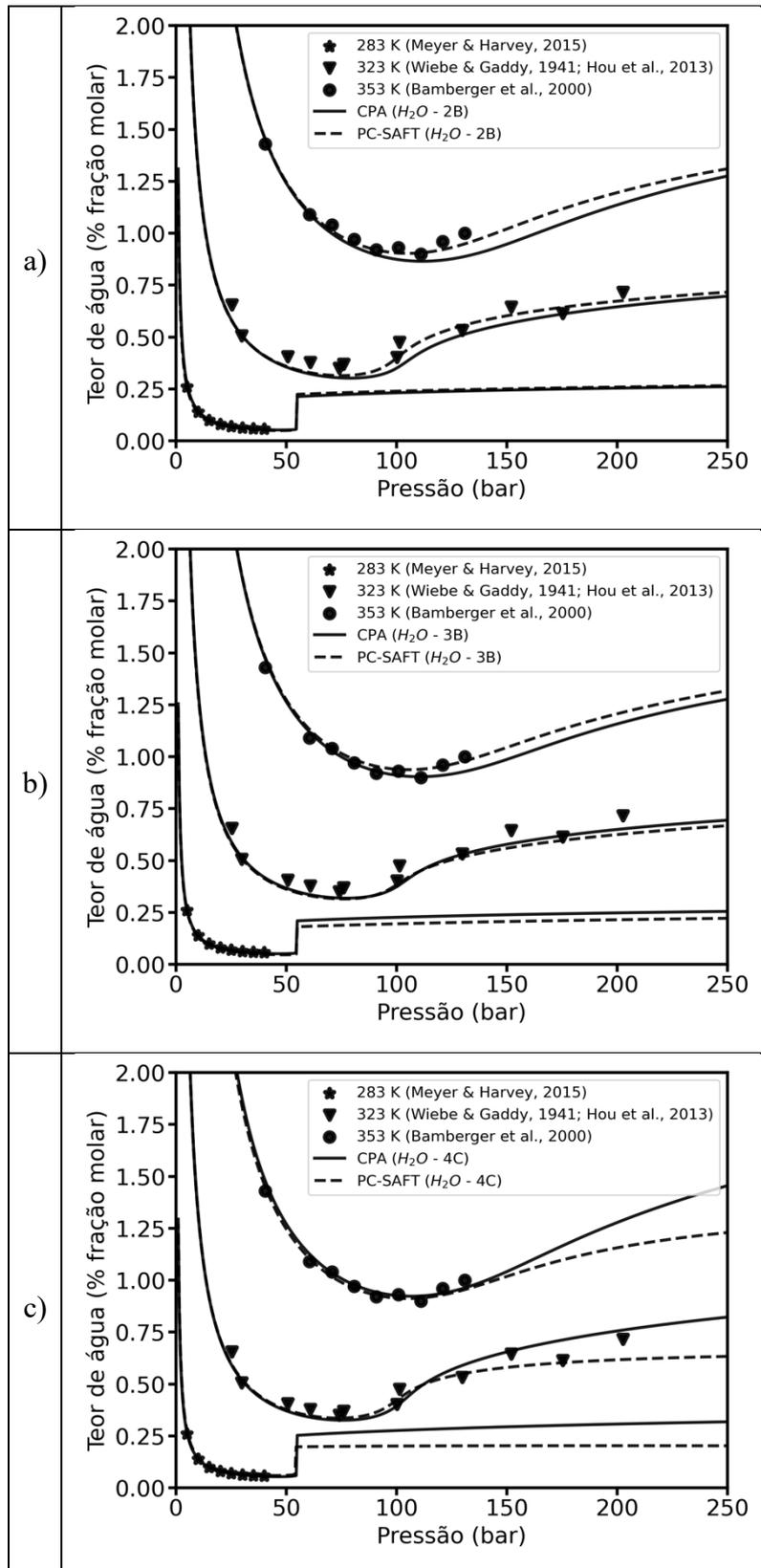


Figura 4-11: Pressão versus teor de água em CO₂, a 283, 323 e 353 K, considerando a água: a) 2B, b) 3B e c) 4C.

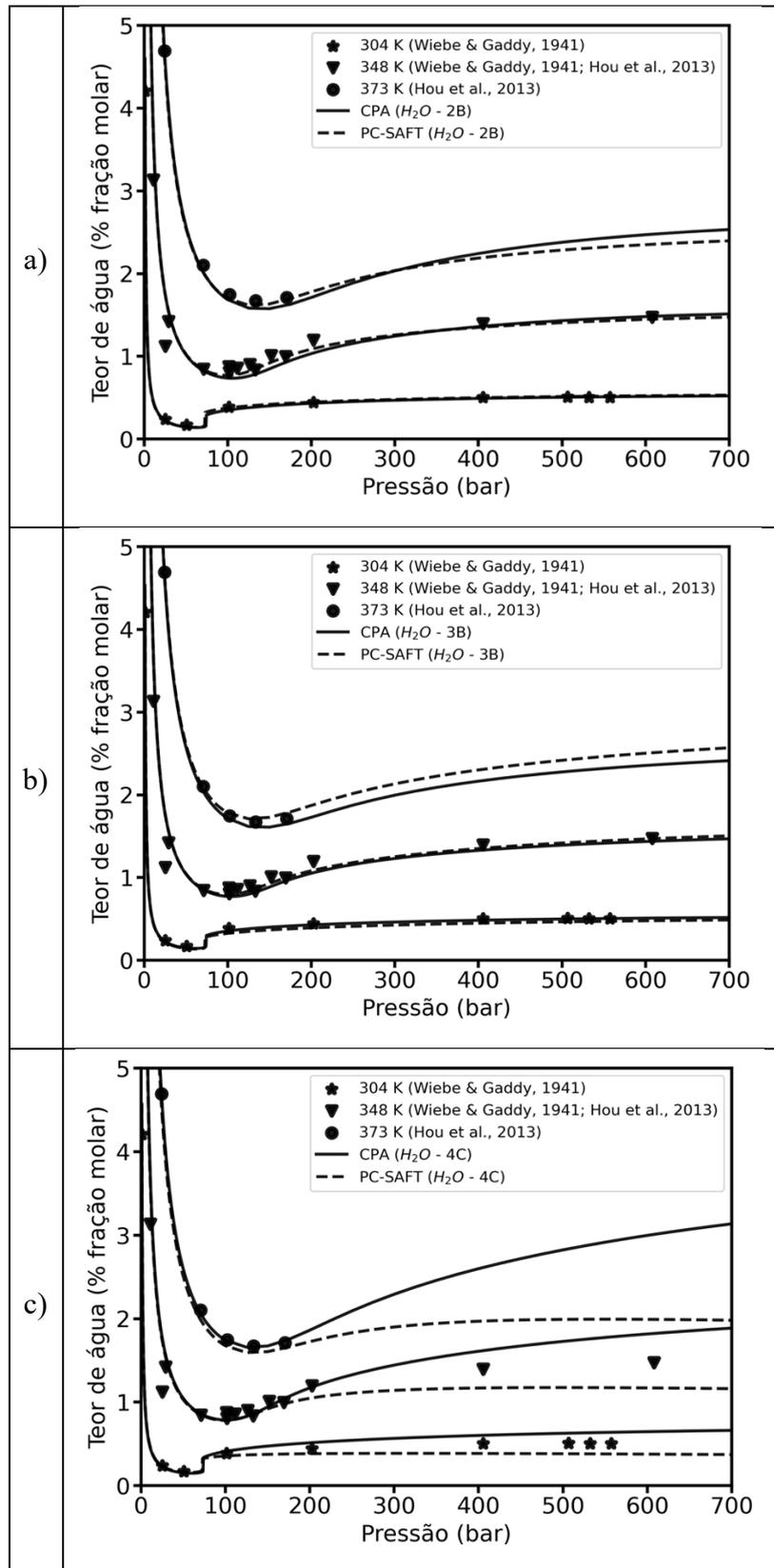


Figura 4-12: Pressão versus teor de água em CO₂, a 304, 348 e 373 K, considerando a água: a) 2B, b) 3B e c) 4C.

A Tabela 4-4 mostra os resultados para a mistura H₂O + metano. Na CPA, no esquema 2B o erro foi de 8,25 %, enquanto usando o 3B, o set 2 teve o menor erro com 7,92 % e no 4C, o set 1 gerou menor erro com 7,24 %.

Na PC-SAFT, o set 2 teve o menor erro para o esquema 2B, com erro de 7,23 %, enquanto no 3B, o set 3 foi a melhor situação com erro de 9,44 %, e no esquema 4C, o set 2 teve um erro de 7,71 %.

A Figura 4-13 compara as equações em cada esquema usado para o sistema H₂O + metano nas temperaturas de 298, 318 e 327 K, enquanto a Figura 4-14 compara nas temperaturas de 310, 377 e 410 K. É importante notar que foi possível representar esse sistema usando um k_{ij} independente da temperatura.

Tabela 4-4: Comparação dos esquemas de associação da água em sistema contendo C1, utilizando CPA e PC-SAFT. Dados retirados de: Sultanov et al. (1972), Chapoy et al. (2003) e Olds et al. (1942); Faixa de temperatura: 313.12 - 573.2 K. Número de dados experimentais: 110.

Esquema de Associação H ₂ O	CPA			PC-SAFT		
		k_{ij}	% ERM		k_{ij}	% ERM
2B	set 1	0.34	8.25	set 1	0.1106	11.38
				set 2	0.234	7.23
				set 3	0.2388	7.99
3B	set 1	0.28	9.25	set 1	-0.0092	12.14
	set 2	0.34	7.92	set 2	0.2154	9.44
				set 3	0.2592	10.64
4C	set 1	0.231	7.24	set 1	0.1838	8.15
	set 2	0.039	8.65	set 2	-0.0216	7.71
	set 3	0.05	8.38	set 3	-0.1307	9.22
				set 4	-0.0047	12.02
				set 5	0.1667	8.78
				set 6	-0.0372	8.21
				set 7	-0.043	8.3

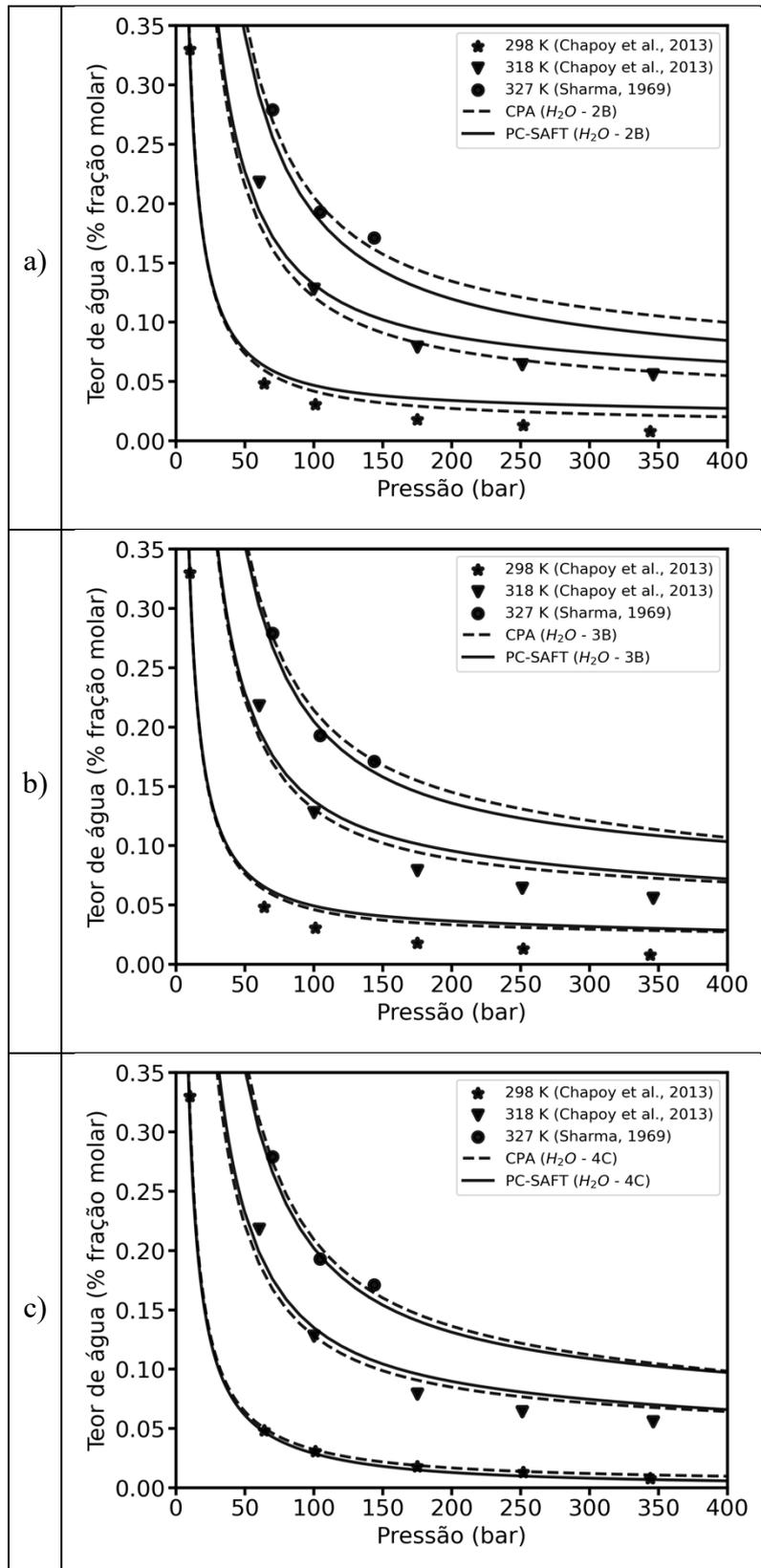


Figura 4-13: Pressão versus teor de água em C1, a 298, 318 e 327 K, considerando a água: a) 2B, b) 3B e c) 4C.

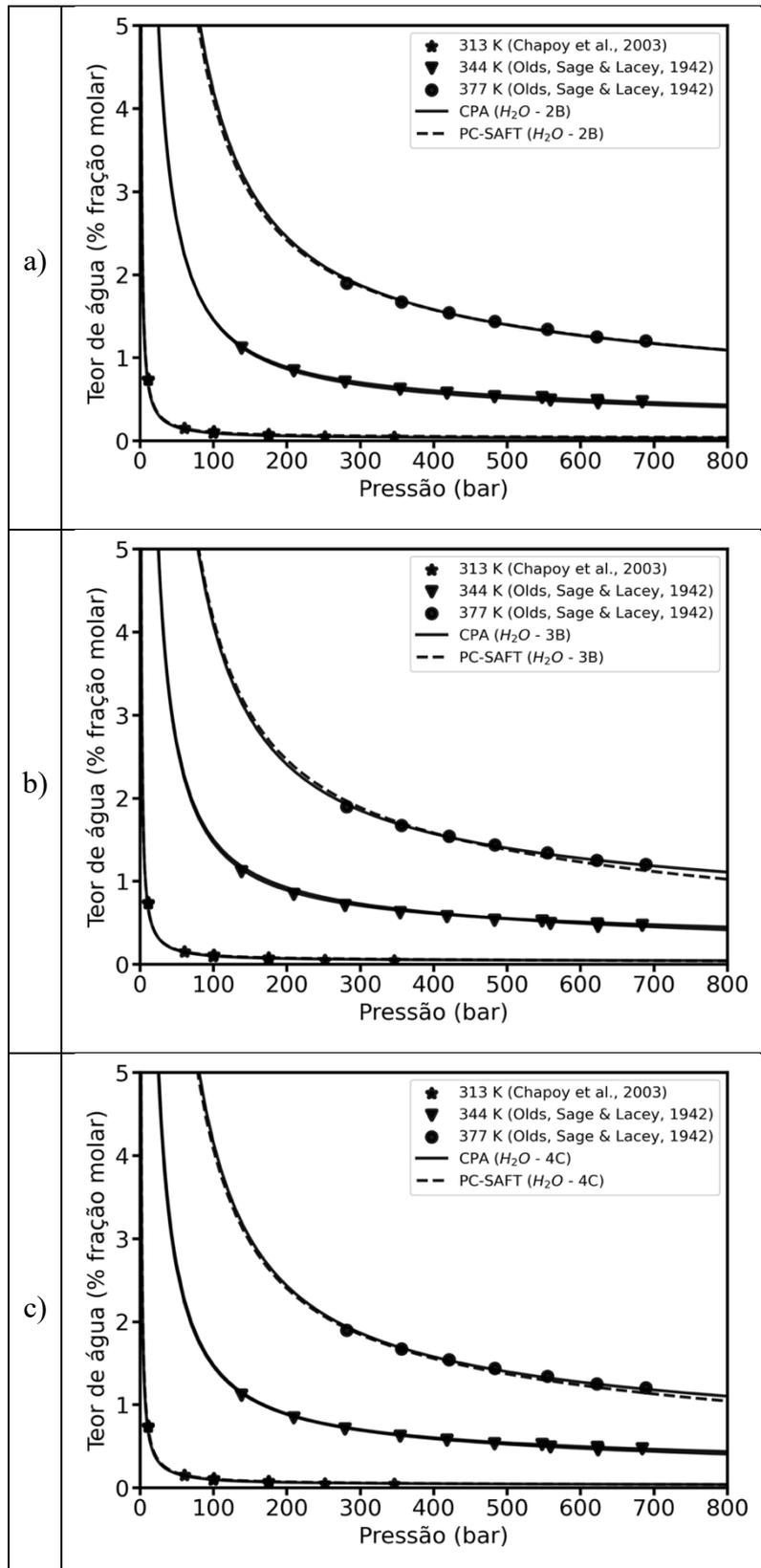


Figura 4-14: Pressão versus teor de água em C1, a 313, 344 e 377 K, considerando a água:
a) 2B, b) 3B e c) 4C.

Uma vez ajustado as equações de estado aos dados experimentais da literatura, a partir dos resultados obtidos, foram modelados os valores obtidos neste trabalho presentes na Tabela 4-1. As Figuras 4-15 e 4-16 mostram que os dois modelos descreveram os pontos medidos, na qual esses corroboram com os retirados da literatura. É importante notar que os novos dados não foram utilizados na estimação dos parâmetros.

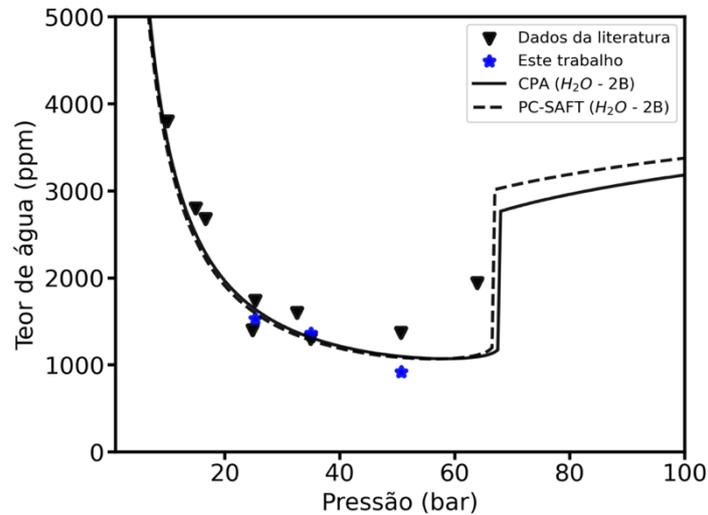


Figura 4-15: Pressão versus teor de água em CO₂, a 298 K, considerando a água como 2B.

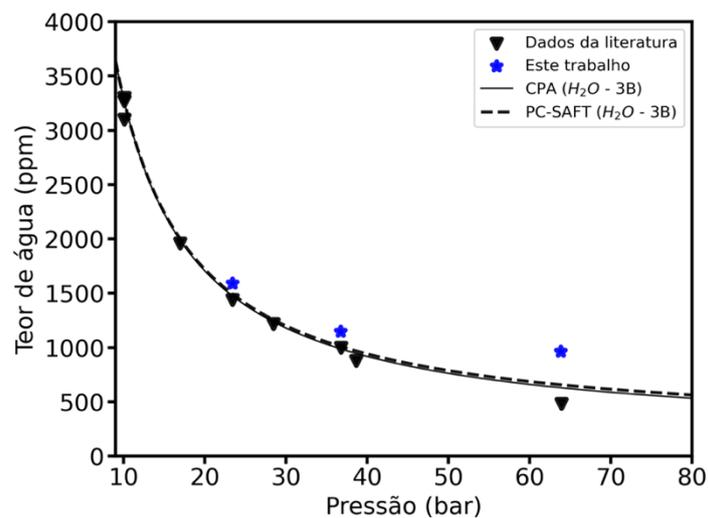


Figura 4-16: Pressão versus teor de água em C₁, a 298 K, considerando a água 3B.

A Figura 4-17 apresenta a modelagem do teor de água obtidos quando foram estudadas misturas gasosas. É observado que à medida que a concentração de CO₂ aumenta no sistema existe a tendência deste componente mudar de fase, ocasionando assim um aumento da umidade no sistema. Novamente, as equações conseguem descrever o comportamento dos dados experimentais. Esses resultados corroboram com os comportamentos apresentados nas Figuras 4-6, 4-7 e 4-8.

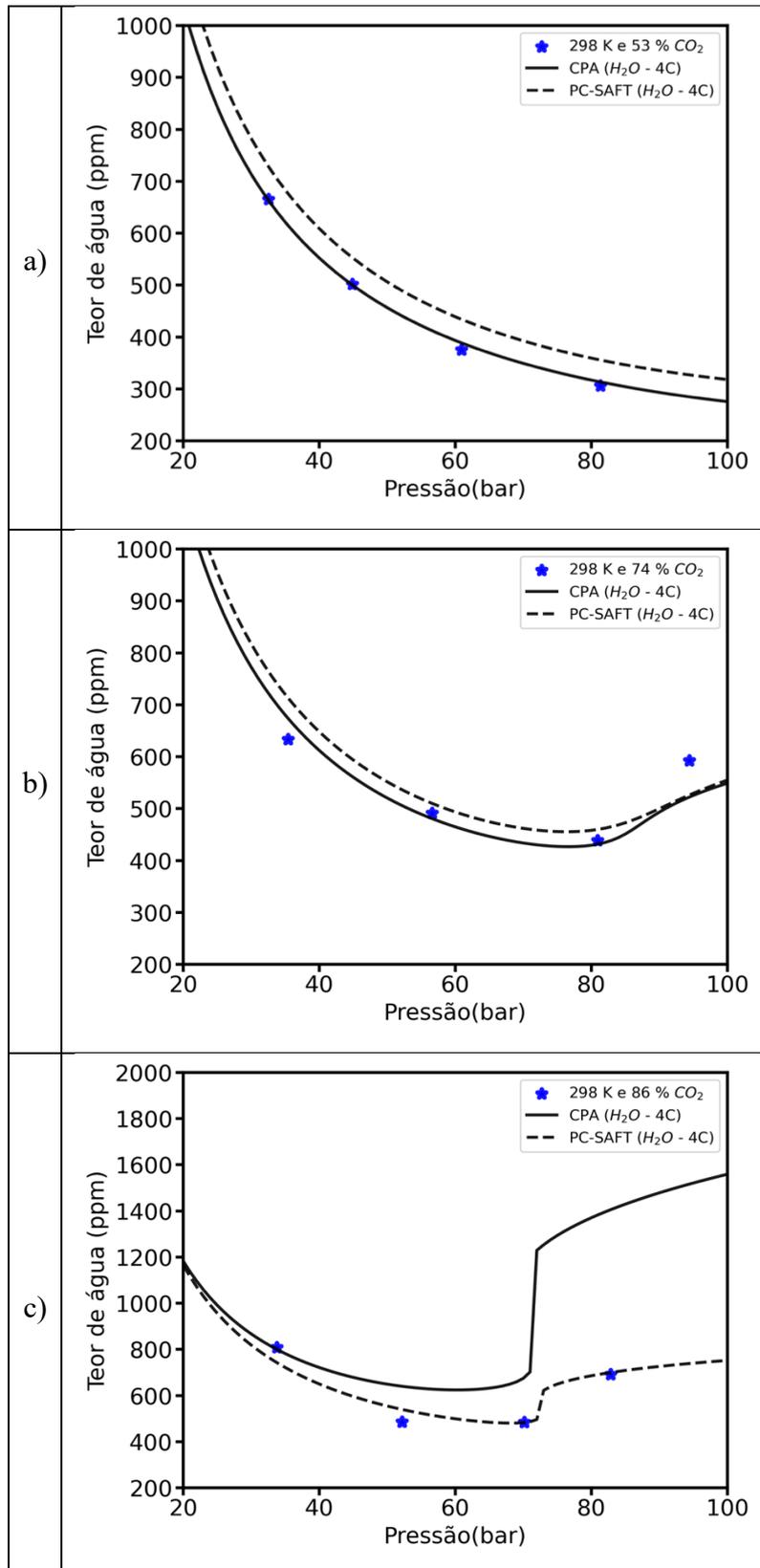


Figura 4-17: Pressão versus teor de água, na temperatura de 298 K, em misturas com: a) 14 % C1 e 86 % CO₂, b) 26 % C1 e 74 % CO₂, e c) 47 % C1 e 53 % CO₂ (composições molares em base seca).

Analisando o comportamento do sistema em relação ao teor de água quando a concentração de CO₂ aumenta, para uma temperatura e pressão constante. Através da Figura 4-18 é possível notar que a umidade tende a aumentar lentamente até uma concentração de 80 % de CO₂, e após isso ocorre um acréscimo abrupto desse valor por causa do fenômeno de condensação do CO₂ em concentrações mais elevadas.

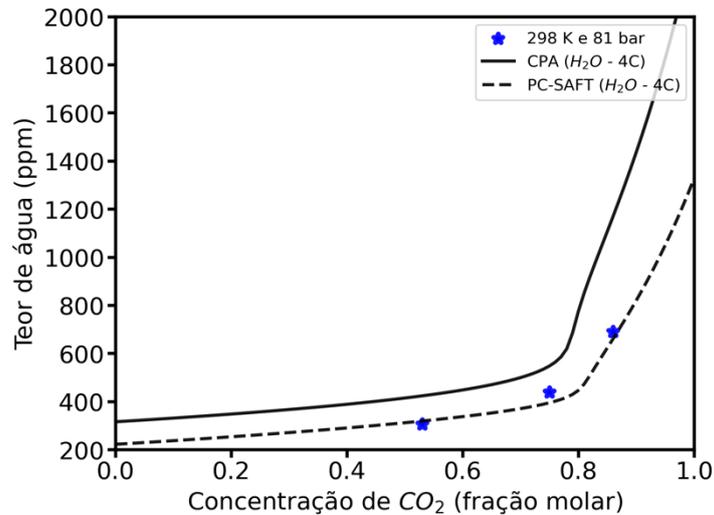


Figura 4-18: Fração molar de CO₂ versus teor de água em misturas C1 + CO₂, a 298 K e 81 bar.

4.2.2 Sistemas H₂O + H₂S e H₂O + N₂

No caso do sistema H₂O + H₂S, as Tabelas 4-5 e 4-6 mostram que os resultados foram diferentes ao comparar as duas equações.

Para CPA, no esquema 2B, a segunda abordagem apresentou o menor erro de 7,58 %. Ao usar 3B, o set 1 na terceira abordagem teve o menor erro de 7,66 % e no 4C, o set 3 gerou o menor erro na segunda abordagem, com um ARD de 8,13 %.

Para PC-SAFT, o menor erro em 2B ocorreu quando o set 1 foi considerado na terceira abordagem, com erro de 11,92 %. No 3B, o set 2 também na terceira abordagem foi a melhor situação com o erro de 6,33 % e para o esquema 4C, o set 4 na terceira abordagem teve um erro de 8,20 %.

A Figura 4-19 compara os esquemas estudados e as equações com os dados experimentais a 310, 377 e 410 K, utilizando os conjuntos com melhores resultados.

Tabela 4-5: Comparação entre as abordagens e os esquemas de associação da água em sistema contendo H₂S, utilizando a CPA. Dados retirados de: Selleck et al. (1952). Faixa de temperatura: 302.65 - 410.93 K. Número de dados experimentais: 45.

Esquema de Associação H ₂ O		Primeira abordagem		Segunda abordagem			Terceira abordagem		
		k_{ij}	% ERM	k_{ij}	β^{cross}	% ERM	k_{ij}	β^{cross}	% ERM
2B	set 1	0.0401	20.97	0.361	0.06039	7.58	0.213	0.09674	11.76
3B	set 1	-0.0598	22.73	0.249	0.3631	8.05	0.24	0.1321	7.66
	set 2	-0.0425	16.42	0.156	0.1719	13.84	0.141	0.0418	13.89
4C	set 1	-0.2168	24.44	0.368	0.2307	10.77	0.104	0.0248	16.24
	set 2	-0.1465	38.04	0.045	0.0886	18.78	0.1423	0.0516	14.89
	set 3	-0.136	37.59	0.4093	0.255	8.13	0.2159	0.0661	12.62

Tabela 4-6: Comparação entre as abordagens e os esquemas de associação da água em sistema contendo H₂S, utilizando a PC-SAFT. Dados retirados de: Selleck et al. (1952). Faixa de temperatura: 302.65 - 410.93 K. Número de dados experimentais: 45.

Esquema de Associação H ₂ O		Primeira abordagem		Segunda abordagem			Terceira abordagem		
		k_{ij}	% ERM	k_{ij}	κ^{cross}	% ERM	k_{ij}	κ^{cross}	% ERM
2B	set 1	-0.0084	17.29	0.071	0.11	13.91	0.101	0.118	11.92
	set 2	-0.0006	20.11	0.04	0.0133	18.69	0.0399	0.113	18.69
	set 3	-0.01	17.72	0.024	0.0102	17.70	0.0079	0.001	17.63
3B	set 1	-0.0429	29.12	0.0998	0.71	7.72	0.1927	0.4603	6.90
	set 2	-0.0043	15.93	0.2498	0.799	11.15	0.2874	0.2578	6.33
	set 3	0.0637	12.71	0.2061	0.4202	10.89	0.2188	0.1102	9.58
4C	set 1	-0.1259	16.80	0.3867	0.3493	14.11	0.3963	0.0792	12.57
	set 2	-0.0568	38.94	0.3154	0.3949	11.28	0.3172	0.1223	11.10
	set 3	-0.0571	42.52	0.3132	0.5682	9.30	0.3145	0.1791	9.11
	set 4	-0.121	29.41	0.3077	1.2364	9.45	0.3095	0.171	8.20
	set 5	-0.0694	19.16	0.3095	0.4933	16.50	0.3106	0.0808	14.42
	set 6	-0.0643	38.85	0.3185	0.5597	11.13	0.3179	0.152	10.14
	set 7	-0.0955	41.10	0.3235	0.2763	13.70	0.3235	0.1044	12.71

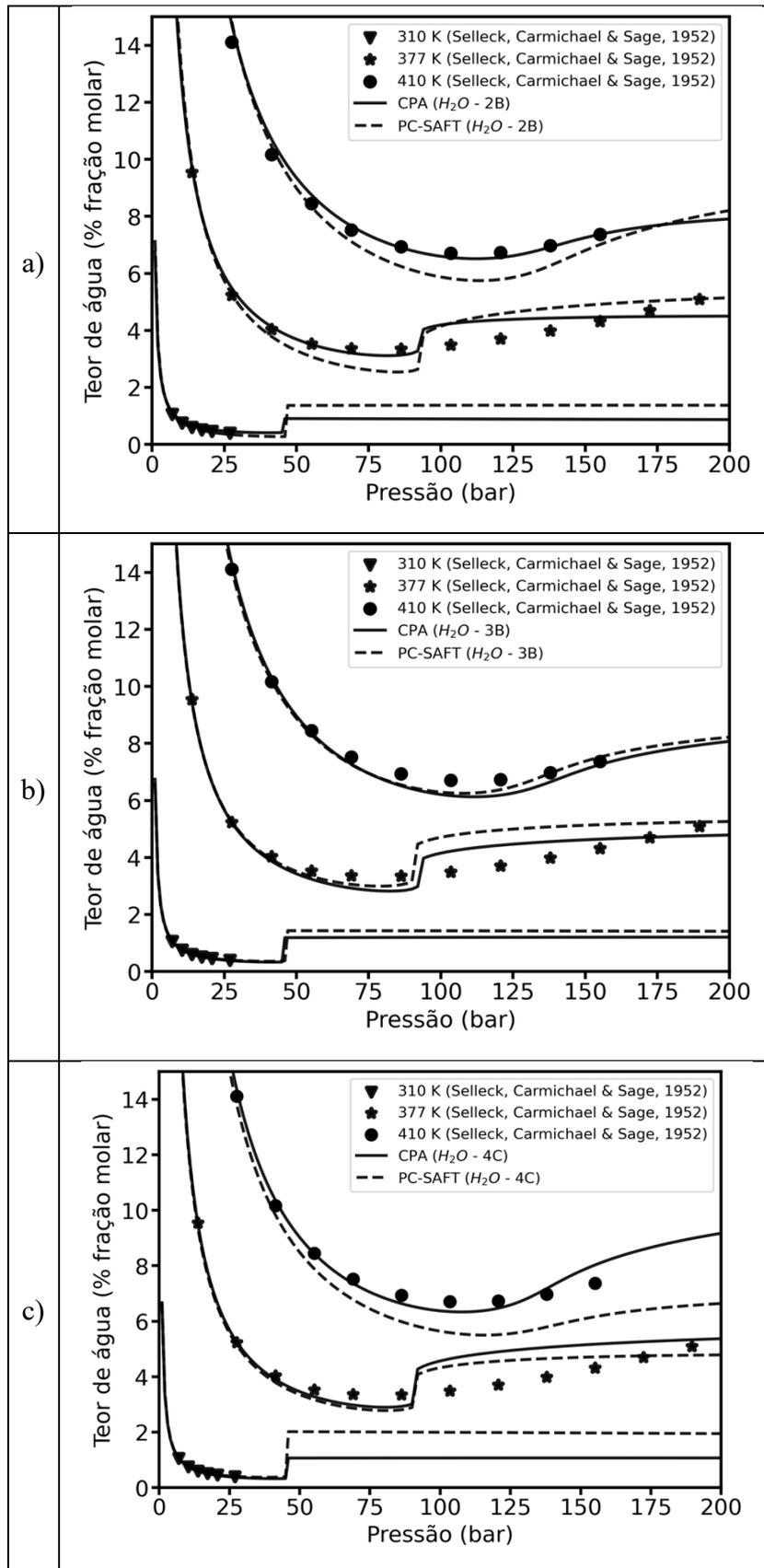


Figura 4-19: Pressão versus teor de água em H₂S, a 310, 377 e 410 K, considerando a água: a) 2B, b) 3C e c) 4C.

A Tabela 4-7 apresentam os resultados dos cálculos do teor de água saturada para o sistema $H_2O + N_2$. No esquema 2B usando CPA, o erro foi de 2,27 %, enquanto no 3B, o set 2 teve o menor valor de erro de 1,79 %, e no 4C, o set 3 gerou menor erro com 1,74 %.

Para o PC-SAFT, a situação com menor erro no 2B foi considerar o set 3 com erro de 1,76 %, enquanto no 3B, o set 2 foi a melhor situação com erro de 1,84 %, e no esquema 4C, o set 5 teve um erro de 1,68 %.

A Figura 4-20 compara os esquemas estudados e as equações com os dados experimentais a 293, 323 e 352 K, utilizando os conjuntos com melhores resultados.

Tabela 4-7: Comparação dos esquemas de associação da água em sistema contendo N₂, utilizando CPA e PC-SAFT. Dados retirados de: Mohammadi et al. (2005) e Folas et al., (2007); Faixa de temperatura: 258.15 - 363.08 K. Número de dados experimentais: 67.

Esquema de Associação H ₂ O	CPA			PC-SAFT		
		k _{ij}	% ERM		k _{ij}	% ERM
2B	set 1	0.34	2.27	set 1	0.39	4.72
				set 2	0.37	3.01
				set 3	0.27	1.76
3B	set 1	0.34	2.11	set 1	0.122	2.76
	set 2	0.36	1.79	set 2	0.28	1.84
				set 3	0.27	2.55
4C	set 1	0.17	1.84	set 1	0.18	1.82
	set 2	0.02	1.75	set 2	0.25	3.97
	set 3	0.048	1.74	set 3	0.008	2.79
				set 4	0.13	1.73
				set 5	0.23	1.68
				set 6	0.07	2.41
				set 7	0.02	3.02

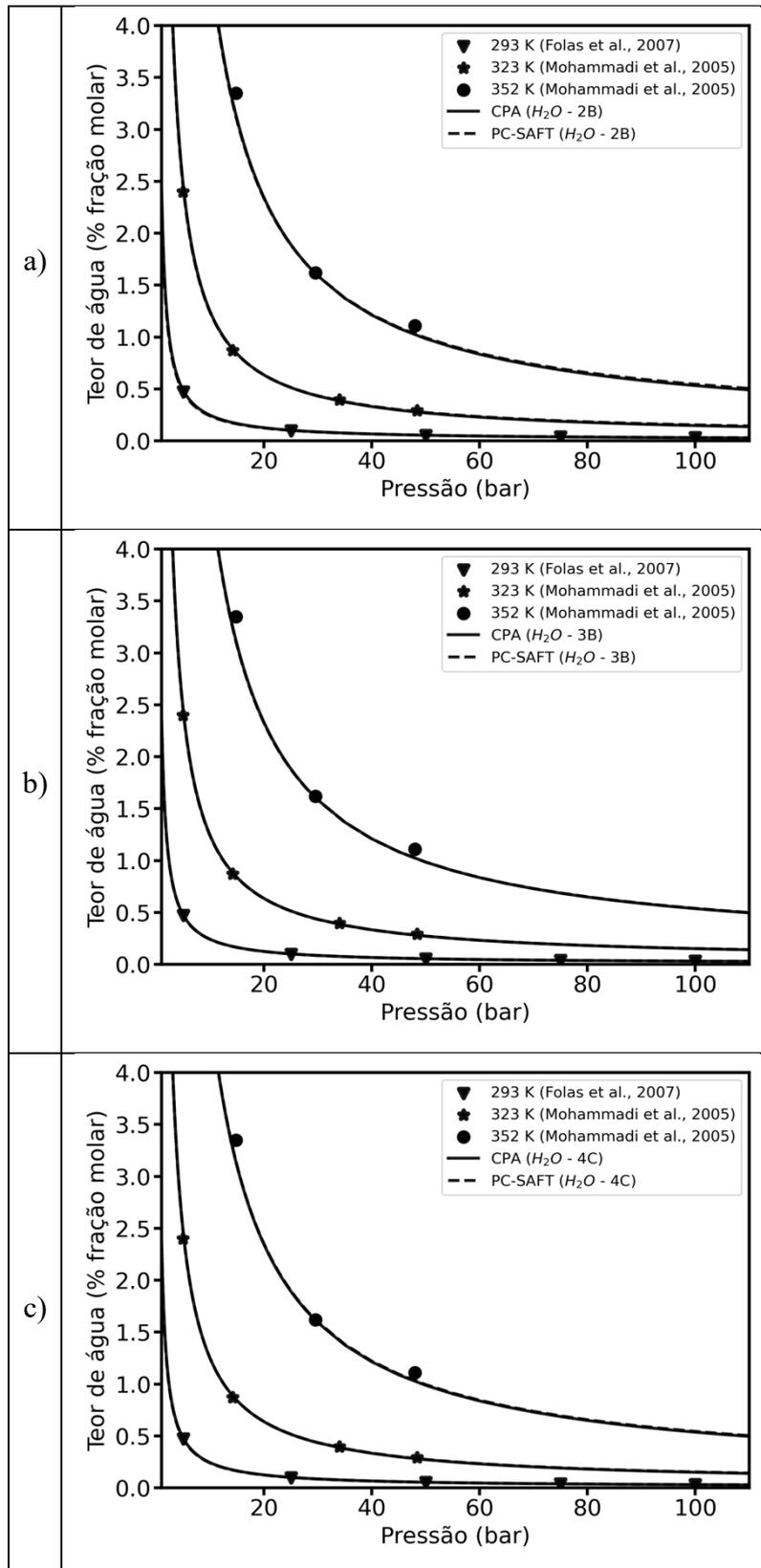


Figura 4-20: Pressão versus teor de água em N_2 , a 293, 323 e 352 K, considerando a água: a) 2B, b) 3B e c) 4C.

4.2.3 Sistemas H₂O + C₂ e H₂O + C₃

Para H₂O + etano, apesar de ter um erro um pouco maior que os demais sistemas, também foi utilizado um k_{ij} independente da temperatura. Para o CPA, no esquema 2B o erro foi de 11,19 %, enquanto no 3B, o set 1 teve o menor erro com 10,66 % e no 4C, o conjunto 2 gerou o menor erro com 10,36 %.

Para o PC-SAFT, a situação com menor erro no 2B foi considerar o set 3 com erro de 11,19 %, enquanto no 3B, o set 2 foi a melhor situação com erro de 12,36 %, e no esquema 4C, o set 7 teve um erro de 10,30 %.

No sistema H₂O + propano, para CPA, no esquema 2B o erro foi de 11,70 %, enquanto no 3B, o set 2 teve o menor erro com 7,90 % e no 4C, o set 1 gerou menor erro com 8,83 %.

Para o PC-SAFT, a situação com menor erro no 2B foi considerar o set 3 com erro de 8,25 %, enquanto no 3B, o set 2 foi a melhor situação com erro de 9,17 %, e no esquema 4C, o set 1 teve um erro de 8,23 %.

A Figura 4-21 compara os esquemas estudados e as equações com os dados experimentais a 310, 344 e 377 K para o sistema H₂O/Etano, enquanto a Figura 4-22 para H₂O/Propano, a 338, 369 e 383 K. Ambos com os melhores resultados obtidos.

Tabela 4-8: Comparação dos esquemas de associação da água em sistemas contendo etano ou propano, utilizando CPA e PC-SAFT.

Esquema de Associação	CPA					PC-SAFT				
		Etano ^a		Propano ^b			Etano ^a		Propano ^b	
		k_{ij}	% ERM	k_{ij}	% ERM		k_{ij}	% ERM	k_{ij}	% ERM
2B	set 1	0.324	11.01	0.33	11.70	set 1	0.133	15.49	0.14	13.93
						set 2	0.26	12.36	0.26	8.53
						set 3	0.27	11.19	0.28	8.25
3B	set 1	0.30	10.66	0.3	8.69	set 1	0.05	16.45	0.05	11.56
	set 2	0.39	10.86	0.4	7.90	set 2	0.26	12.36	0.27	9.17
						set 3	0.28	15.44	0.27	12.90
4C	set 1	0.266	10.78	0.27	8.83	set 1	0.22	10.96	0.23	8.23
	set 2	0.058	10.36	0.065	9.58	set 2	0.014	11.82	0.024	8.35
	set 3	0.0721	10.49	0.0661	9.07	set 3	-0.08	11.99	-0.07	9.25
						set 4	0.05	15.84	0.06	11.2
						set 5	0.21	11.89	0.22	8.79
						set 6	0.009	11.92	0.02	8.85
						set 7	-0.008	10.30	0.001	8.71

^aDados retirados de: Mohammadi et al. (2004), Song & Kobayashi (1994), Anthony & McKetta (1967) e Reamer et al. (1943); Faixa de temperatura: 282.93 - 377.71 K; Número de dados experimentais: 43. ^bDados retirados de: Kobayashi & Katz (1953); Faixa de temperatura: 310.92 - 422.0; Número de dados experimentais: 53

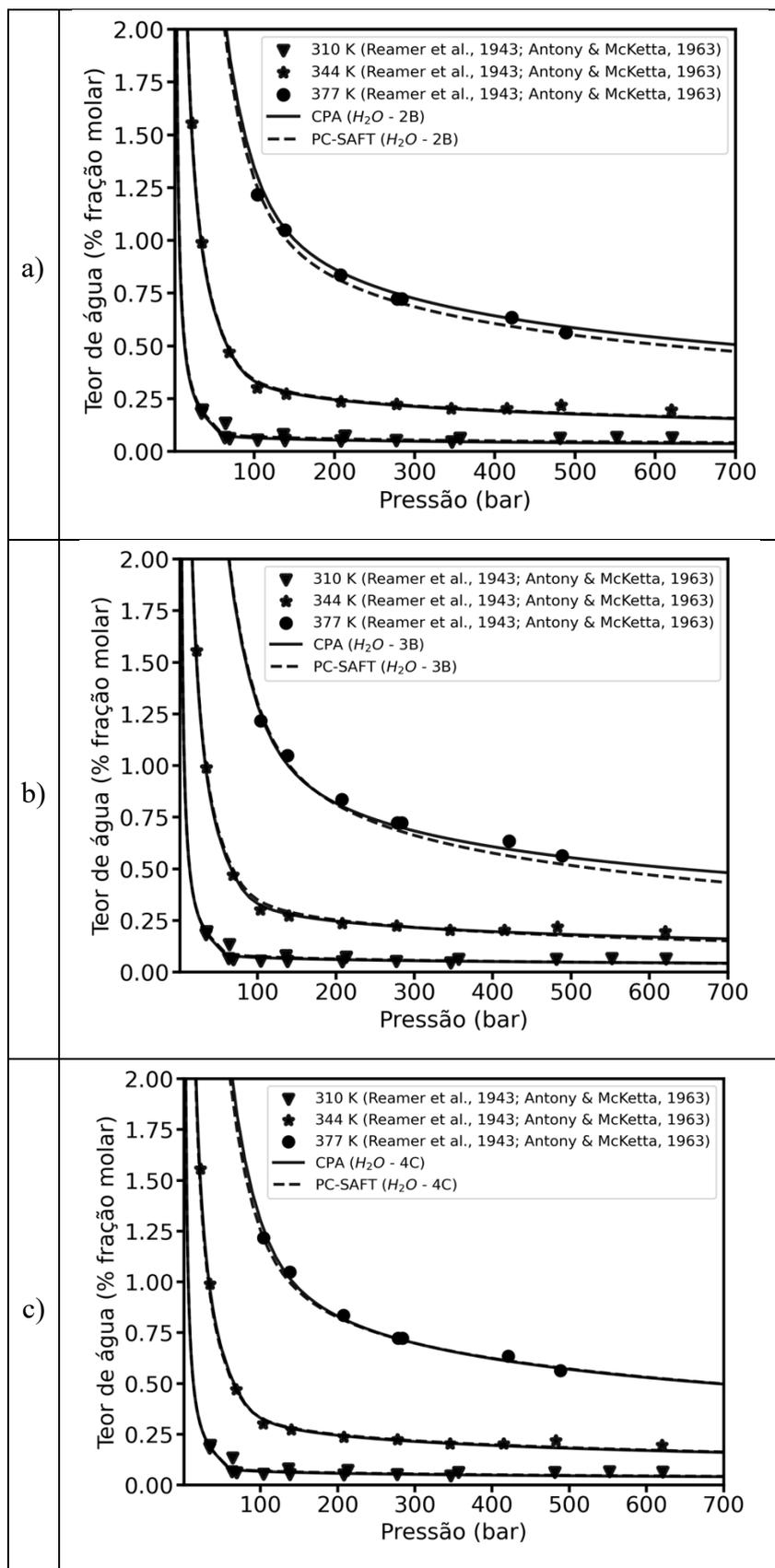


Figura 4-21: Pressão versus teor de água em C2, a 310, 344 e 377 K, considerando a água: a) 2B, b) 3B e c) 4C.

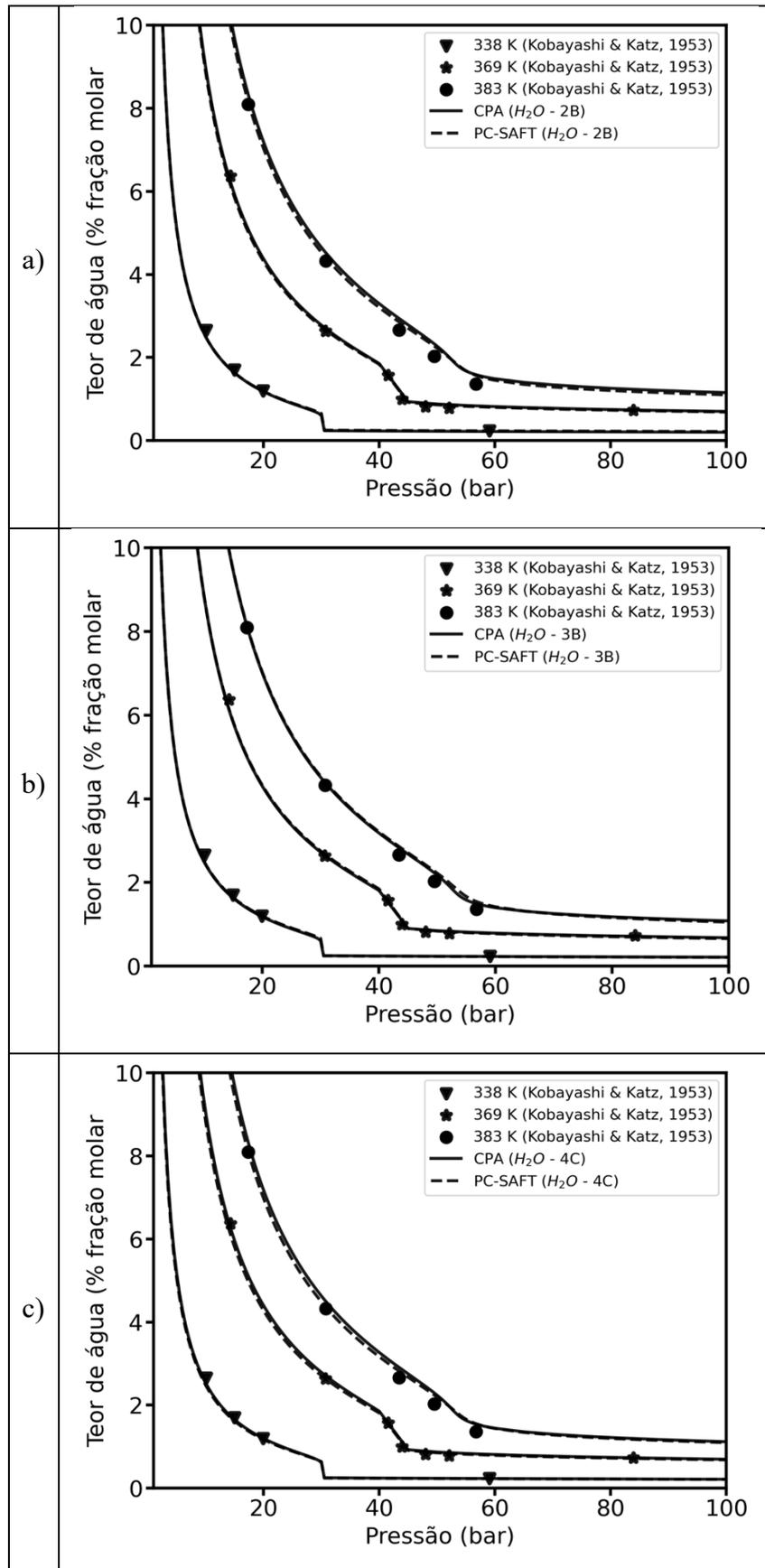


Figura 4-22: Pressão versus teor de água em propano, a 338, 369 e 383 K, considerando a água: a) 2B, b) 3B e c) 4C.

4.2.4 Sistemas H₂O + Misturas de gás (com/sem gases ácidos)

A Tabela 4-9 apresenta os resultados da comparação entre as equações ao calcular o teor de água em várias correntes de gás natural contendo ou não gases ácidos. O esquema 4C foi considerado para água, pois apresentou o melhor desempenho para a maioria dos sistemas analisados anteriormente. O set 3 foi usado para CPA, enquanto o set 5 para PC-SAFT.

Tabela 4-9: Erro relativo médio do cálculo do teor de água em diferentes misturas gasosas, considerando o esquema de associação 4C para água, utilizando a CPA (set 3) e a PC-SAFT (set 5).

Composição molar (em base seca)	T (K)	P (bar)	% ERM CPA	% ERM PC-SAFT	Referência
90% CO ₂ / 10% C ₁	314	34.5 - 1034.2	6.68	28.04	Fouad et al. (2015)
	365	34.5 - 1034.2	7.33	12.28	Fouad et al. (2015)
	420	34.5 - 1034.2	4.35	6.71	Fouad et al. (2015)
	462	34.5 - 1034.2	3.4	4.56	Fouad et al. (2015)
88.65% CO ₂ / 11.35% C ₁	310	14.76 - 138.86	4.85	3.01	Sharma (1969)
	327	14.76 - 138.86	4.48	4.56	Sharma (1969)
	344	14.76 - 138.86	4.95	4.1	Sharma (1969)
79.78% CO ₂ / 20.22% C ₁	310	14.76 - 138.86	4.69	7.15	Sharma (1969)
	327	14.76 - 138.86	2.72	4.08	Sharma (1969)
	344	14.76 - 138.86	1.62	2.09	Sharma (1969)
30% CO ₂ / 70% C ₁	366	50 - 315.4	5.14	4.02	Fouad et al. (2015)
17.83% H ₂ S / 82.17% C ₁	327	14.76 - 138.86	10.07	10.92	Sharma (1969)
8.30% H ₂ S / 91.70% C ₁	327	14.76 - 138.86	4.88	4.49	Sharma (1969)
10% H ₂ S / 60% CO ₂ / 30% C ₁	311	48.20 - 169.30	14.46	9.11	Huang et al. (1985)

Para o cálculo do teor de água em um sistema com CO₂ e metano, de acordo com as Figuras 4-23 a 4-26, para diferentes misturas analisadas, as equações PC-SAFT e CPA mostraram um bom ajuste com os dados. Além disso, quando a concentração de CO₂ aumenta, as equações mantêm um ajuste ideal aos dados.

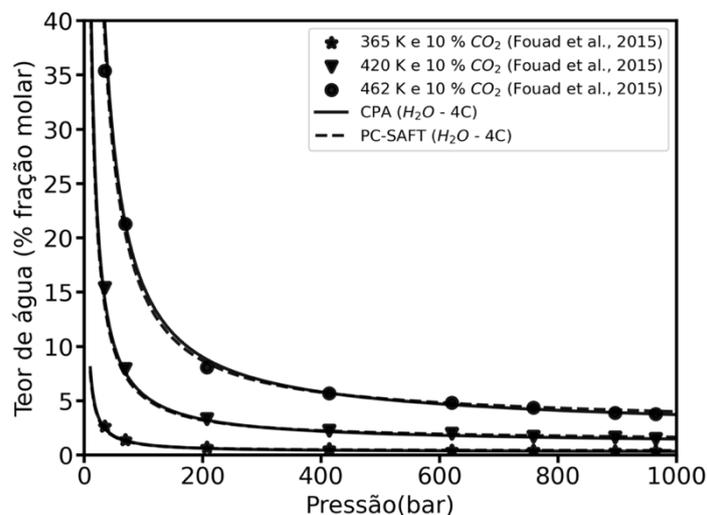


Figura 4-23: Pressão versus teor de água em mistura com 90 % C1 e 10 % CO₂, em diferentes temperaturas e considerando a água como 4C.

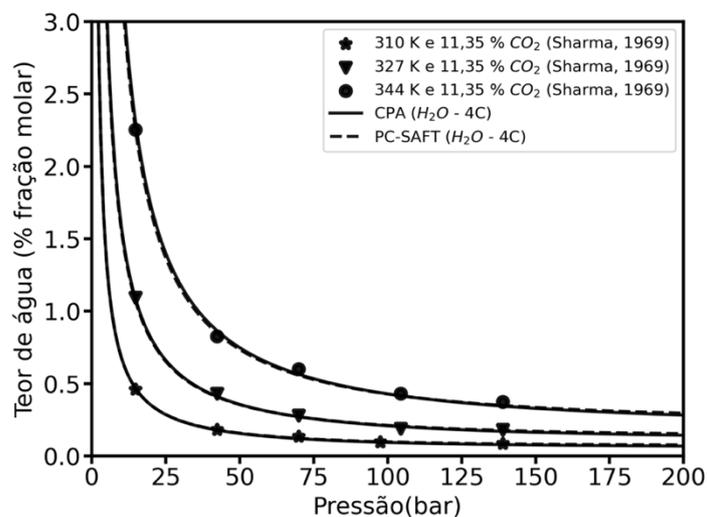


Figura 4-24: Pressão versus teor de água em mistura com 88,65 % C1 e 11,35 % CO₂, em diferentes temperaturas e considerando a água como 4C.

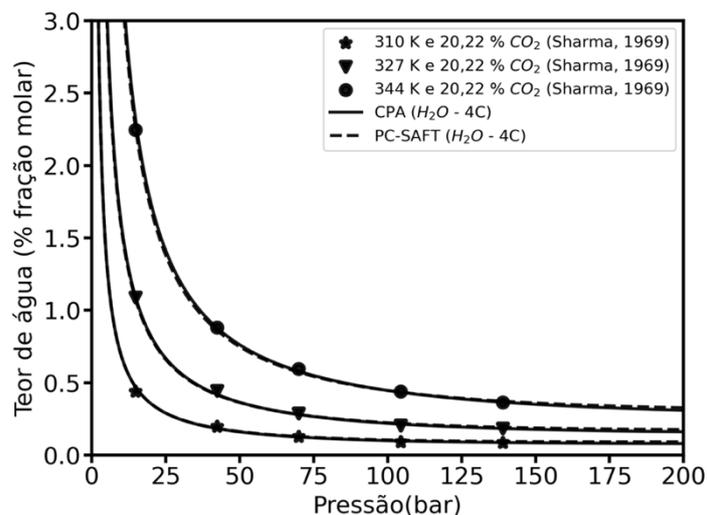


Figura 4-25: Pressão versus teor de água em mistura com 79,78 % C1 e 20,22 % CO₂, em diferentes temperaturas e considerando a água como 4C.

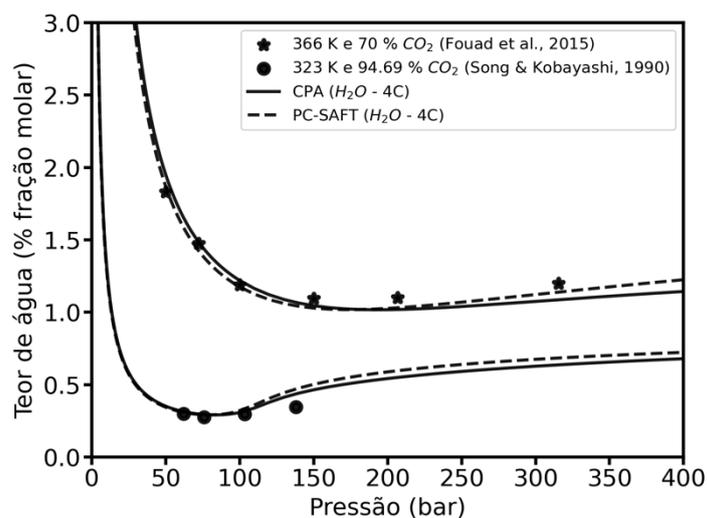


Figura 4-26: Pressão versus teor de água saturada em misturas de C1 + CO₂ com diferentes composições, em fração molar, e temperaturas.

Para misturas contendo H₂S e metano, as duas equações tiveram um desempenho semelhante, e o valor do teor de água permaneceu próximo, apesar do aumento da concentração de metano. A Figura 4-27 mostra os cálculos do teor de água saturada para esse sistema.

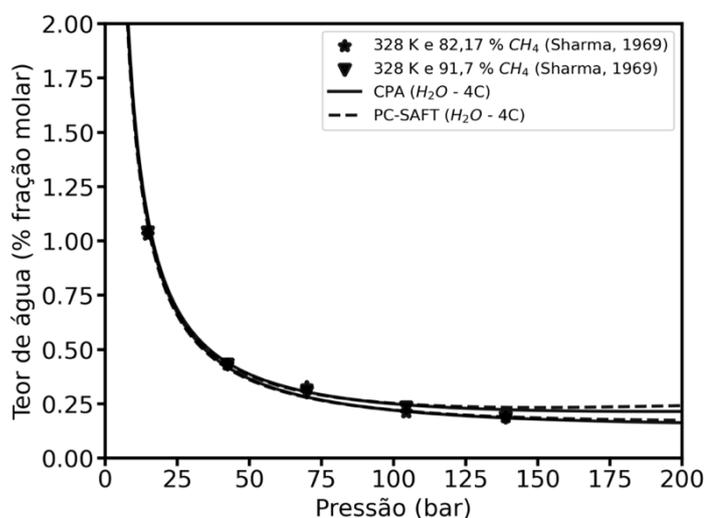


Figura 4-27: Pressão versus teor de água em misturas com 82,17 % C1 - 17,83 % H2S e 91,7 % C1 – 8,3 % H2S, a 328 K e considerando a água como 4C.

Na Figura 4-28, os cálculos do teor de água saturada em um gás contendo 60% de CO₂ + 10% de H₂S e 30% de metano em diferentes temperaturas mostram um desvio maior à medida que a temperatura aumenta, para ambas as equações. Outro sistema contendo CO₂ foi analisado na Figura 4-22, e novamente as equações conseguiram fazer um bom ajuste aos dados.

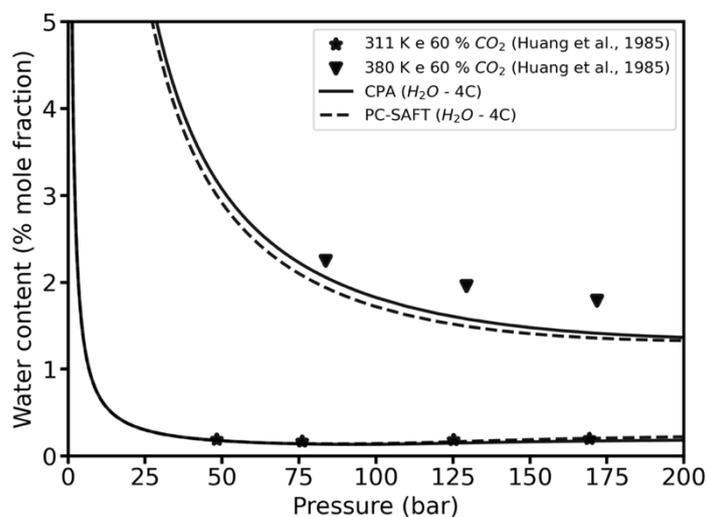


Figura 4-28: Pressão versus teor de água em mistura com 30 % C1, 60 % CO₂ e 10 % H₂S, em diferentes temperaturas e considerando a água como 4C.

Analisando sistemas de gás sem gases ácidos, é possível observar um bom ajuste das equações para os sistemas com 84% de metano na Figura 4-29 e com 94% de metano na Figura 4-30.

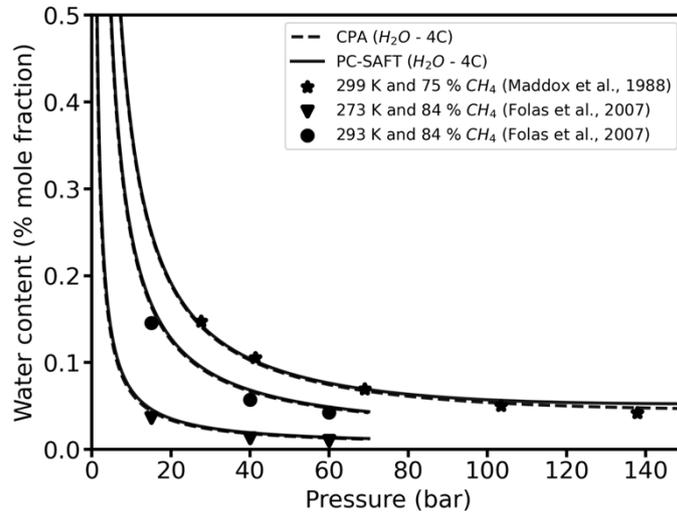


Figura 4-29: Pressão versus teor de água saturada em 13% de CO₂ + 75% de C₁ + 8% de C₂ + 4% de C₃ a 299 K e 84% de C₁ + 10% de C₂ + 4% de C₃ + 2% de C₄ em diferentes temperaturas. Composição em fração molar.

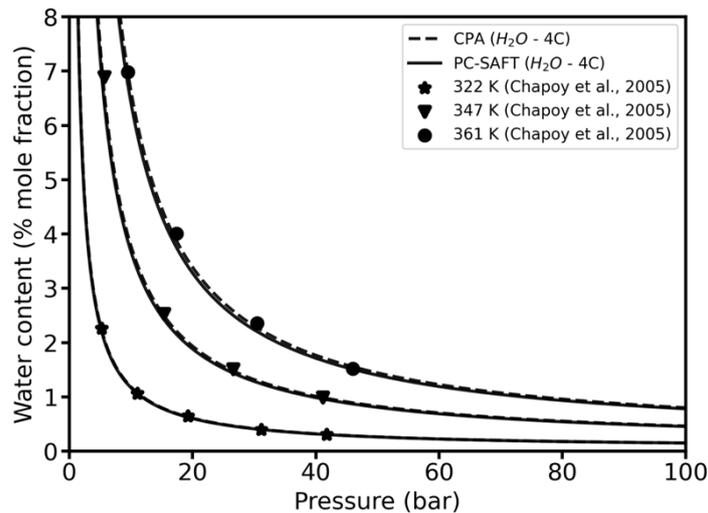


Figura 4-30: Pressão versus teor de água saturada em uma mistura de 94% de C₁ + 4% de C₃ + 2% de C₄, em fração molar, em diferentes temperaturas.

4.3 Resultados da aplicação no Aspen Hysys®

A Figura 4-31 mostra a interface da operação unitária de cálculo do teor de água no Aspen HYSYS®, onde é possível alterar a equação de estado utilizada, o esquema de associação da água e se a associação cruzada com gases ácidos, como CO₂ e H₂S, é considerada.

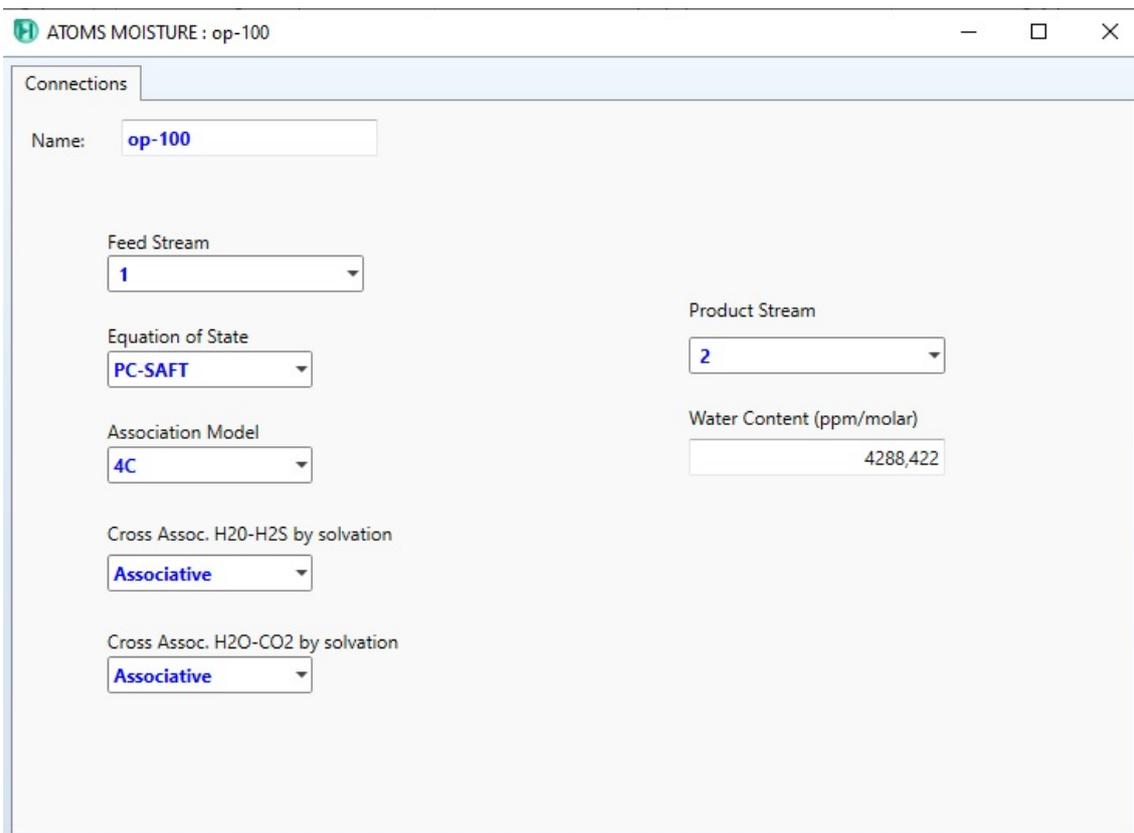
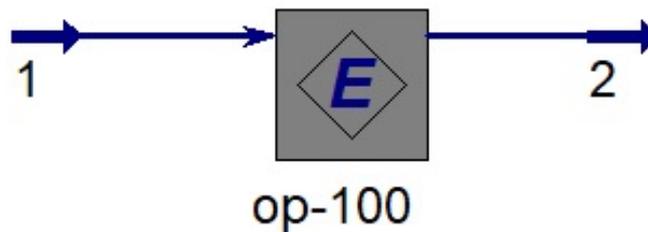


Figura 4-31: Interface da operação unitária de cálculo do teor de água no Aspen HYSYS®.

Com base nos resultados apresentados, foi feita uma comparação entre a nova operação unitária e o cálculo realizado internamente pelo Aspen HYSYS[®], que está mostrado na Tabela 10. É importante notar que, nesse software, determina-se a temperatura do ponto de orvalho do gás para um determinado teor de água. Portanto, para realizar os cálculos, foram inseridas a composição do gás e a pressão, utilizando a EdE CPA.

Analisando os resultados, é possível observar que o cálculo introduzido apresenta melhores resultados gerais, especialmente quando o gás tem alto teor de CO₂ ou H₂S. As mesmas premissas foram utilizadas para ambas as EoS (água como 4C e associação cruzada com gases ácidos), e ambas produziram resultados similares.

Tabela 4-10: Cálculo comparativo do teor de água entre a metodologia do Aspen HYSYS® e este trabalho.

Referência	Condição		Composição em base seca (fração molar)			H2O (fração molar)	ER (%)		
	T (K)	P (bar)	H2S	CO2	C ₁		Aspen HYSYS®*	Este trabalho – CPA	Este trabalho – PCSAFT
GPSA, 1998	310.93	137.90	0.00	0.11	0.89	0.00086	2.78	6.12	0.08
	344.26	68.95	0.00	0.11	0.89	0.00602	1.20	5.51	1.25
	310.93	137.90	0.00	0.20	0.80	0.00086	2.91	4.48	7.51
	344.26	68.95	0.00	0.20	0.80	0.00594	0.15	2.36	2.11
	327.59	103.42	0.08	0.00	0.92	0.00234	3.88	9.31	3.76
	344.26	94.25	0.28	0.00	0.72	0.00520	1.14	3.25	4.83
	344.26	68.95	0.17	0.00	0.83	0.00615	0.03	0.82	1.35
	298.15	103.42	0.00	0.95	0.05	0.00230	71.36	7.47	7.87
	323.15	137.90	0.00	0.95	0.05	0.00347	3.86	9.21	8.91
Huang et al., 1985	310.95	48.20	0.10	0.60	0.30	0.00191	2.20	6.33	1.94
	310.95	76.00	0.10	0.60	0.30	0.00171	1.96	1.86	4.29
	310.95	125.20	0.10	0.60	0.30	0.00187	3.84	7.46	10.03
	310.95	169.30	0.10	0.60	0.30	0.00199	6.38	4.31	1.05
	380.35	83.60	0.10	0.60	0.30	0.02250	0.09	8.32	1.74
	380.35	129.30	0.10	0.60	0.30	0.01960	2.71	8.56	4.26
	380.35	171.70	0.10	0.60	0.30	0.01790	2.43	5.07	6.78
	310.95	62.60	0.50	0.17	0.32	0.00214	3.97	4.68	1.37
	338.75	84.30	0.66	0.15	0.19	0.00866	11.98	9.30	8.16
	310.95	130.00	0.81	0.10	0.09	0.00932	38.68	1.22	6.55
	310.95	164.60	0.80	0.11	0.09	0.00905	43.57	5.04	0.37
	380.35	75.60	0.77	0.11	0.12	0.02530	2.61	4.67	0.53
	380.35	122.70	0.77	0.12	0.11	0.02640	0.37	0.36	5.63
380.35	169.20	0.75	0.12	0.12	0.02950	10.55	0.43	7.89	
						ERM (%)	9.51	5.05	4.27

*Hysys calculation performed with CPA EoS

Capítulo 5 Conclusões e sugestões de trabalhos futuros

A microbalança de cristal de quartzo apresentou dados robustos com boa repetibilidade para medições de teor de água em misturas de CO₂ e metano. Os dados obtidos estão de acordo com os observados na literatura usando metodologias diferentes. Estes resultados corroboram que o sistema de saturação proposto neste trabalho é adequado e apresenta a grande vantagem de reduzir o tempo de saturação sem provocar a formação de gotículas de água que danificam o cristal de quartzo. Ambas as equações de estado apresentam um desempenho similar para correlacionar os dados obtidos.

Para realizar cálculos de teor de água saturada em correntes de gás natural, vários conjuntos de parâmetros de água foram analisados nos esquemas 2B, 3B e 4C, disponíveis na literatura, tanto para CPA quanto para PC-SAFT. Além disso, foi possível obter 266 novos parâmetros para os vários sistemas estudados através do método de otimização por enxame de partículas.

No sistema H₂O + CO₂, o melhor ajuste ocorreu ao considerar a segunda abordagem para energia de associação cruzada, enquanto para H₂O + H₂S a terceira abordagem foi a opção de menor desvio.

Em relação à escolha do esquema de associação de água, o 4C teve o melhor desempenho para a fase rica em CO₂. Por sua vez, na presença de H₂S, o esquema preferencial para CPA foi o 2B, enquanto o 3B foi para a PC-SAFT. Para as demais misturas binárias analisadas, o esquema 4C se apresenta como a melhor escolha para ambas as equações de estado.

Comparando o desempenho das equações de estado em correntes de gás natural, com e sem gases ácidos, adotando 4C como esquema de associação de água, o CPA apresentou resultados equivalentes ao PC-SAFT.

Como resultado dos ajustes no modelo termodinâmico, foi criada uma operação unitária para introduzir o cálculo do teor de água no Aspen HYSYS[®], proporcionando, assim, maior precisão na determinação dessa propriedade.

Como sugestões de trabalhos futuros:

- Realizar a saturação em diferentes temperaturas;
- Utilizar o TDLAS como método de comparação a microbalança de cristal de quartzo;
- Medir o ponto de orvalho após a saturação utilizando o espelho resfriado e o DSC;
- Adicionar e investigar a influência da contribuição do termo polar nas equações de estado;
- Gerar modelos para o cálculo de umidade a partir de métodos que usam inteligência artificial.

Referências bibliográficas

Abunahman, S. S., 2018, A Computational Tool for EoS Parameter Estimation: Evaluation of New Methodologies and Application in a Natural Gas Processing Simulation. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

Adeniyi, K. I., Deering, C. E., Grynia, E., Marriott, R. A., 2020. Water content and hydrate dissociation conditions for carbon dioxide rich fluid. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 101, 103139.

Adeniyi, K. I., Bernard, F., Deering, E., Marriott, R. A., 2021. Water content of liquid H₂S in equilibrium with the hydrate phase. *Fluid Phase Equilibria* 529, 112865.

Alassi, A., Burgass, R., Chapoy, A., 2022. Water content measurements for liquid propane in equilibrium with water or hydrates: new measurements & evaluation of literature data. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 108, 104732.

Aimikhe, V., Iyuke, S. E., 2017, Experimental Determination of Water Content of Sweet Natural Gas with Methane Component Below 70%, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, v. 8, n. 7, pp. 2324-2329.

Aparicio-Martinez, S., Hall, K.R., 2007. Phase equilibria in water containing binary systems from molecular based equations of state. *Fluid Phase Equilibria* 254, 112-125.

ASTM-D1142/95, 2012, Standard Test Method for Water Vapor Content of Gaseous Fuels by Measurement of Dew-Point Temperature. ASTM International, West Conshohocken, PA. Disponível em: <www.astm.org>.

ASTM-D7904/15, 2015, Standard Test Method for Determination of Water Vapor (Moisture Concentration) in Natural Gas by Tunable Diode Laser Spectroscopy (TDLAS). ASTM International, West Conshohocken, PA. Disponível em: <www.astm.org>.

Barbalho, T. C. dos S., Torres, L. F., Tavares, F. W., & Ndiaye, P. M. (2024). Water content in CO₂-CH₄ mixtures: New saturation setup and measurements using a quartz-crystal microbalance. *Gas Science and Engineering*, 125.

Bamberger, A., Sieder, G., Maurer, G., 2004. High-pressure phase equilibrium of the ternary system carbon dioxide + water + acetic acid at temperatures from 313 to 353 K. *Journal of Supercritical Fluids* 32, 15-25.

Braga, A. J. O., Tavares, F. W., Ndiaye, P. M. A new high-pressure cell for equilibrium measurements of systems with fluid and solid phases. *The Journal of Supercritical Fluids* 179, 105420.

Barker, J. A., Henderson, D., 1967a, Perturbation theory and equation of state for fluids. II. A successful theory of liquids", *The Journal of Chemical Physics*, v. 47, n. 11, pp. 4714-4721.

Barker, J. A., Henderson, D., 1967b, Perturbation theory and equation of state for fluids: The square-well potential", *The Journal of Chemical Physics*, v. 47, n. 8, pp. 2856-2861.

Beltrao, R. L. C., Sombra, C. L., LAGE, A. C. V., et al., 2009, "SS: Pre-salt Santos basin - Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-salt Cluster, Santos Basin, Brazil", Onshore Technology Conference.

Bjorner, M. G., 2016, Thermodynamic modeling of CO₂ mixtures. Ph.d. thesis, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark.

Burgass, R., & Chapoy, A. (2023). Dehydration requirements for CO₂ and impure CO₂ for ship transport. *Fluid Phase Equilibria*, 572.

Burgess, W., Wu, Y., 2011, PC-SAFT with New Pure-Component Parameters Fit to Density Data Collected At Temperatures to 260 °C and Pressures to 276 MPa". In: 2011 AIChE Annual Meeting.

Carnahan, N. F., Starling, K. E., 1969, Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres", *The Journal of Chemical Physics*, v. 51, n. 635.

Carroll, J., 2014, Natural Gas Hydrates. Gulf Professional Publishing. ISBN: 9780128000748.

Cavalcanti Filho, Burgass, R., & Chapoy, A. (2024). An Experimental and Modelling Investigation on the Water Content of CO₂ and CO₂-rich Mixtures Using the Differential Scanning Hygrometry (DSH) Method. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 107328. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2024.107328>

Cavalcanti Filho, V. de O., Chapoy, A., & Burgass, R. (2020). On the water content in CO₂ + C₁ and CO₂-rich mixtures: Experimental and modelling evaluation at temperatures from 233.15 to 288.15 K and pressures up to 15 MPa. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 84.

Chapman, W. G., Gubbins, K. E., Jackson, G., et al., 1989, SAFT: Equation-of-State Solution Model for Associating Fluids, *Fluid Phase Equilibria*, v. 52, pp. 31-38.

Chapman, W. G., Jackson, G., Gubbins, K. E., 1988, Phase equilibria of associating fluids chain molecules with multiple bonding sites, *Molecular Physics*, v. 65, n. 5, pp. 1057-1079.

Chapman, W., Gubbins, K., Jackson, G., et al., 1990, New reference equation of state for associating fluids, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, pp. 1709-1721.

Chapoy, A., Coquelet, C., Richon, D., 2003, Solubility measurement and modeling of water in the gas phase of the methane/water binary system at temperatures from 283.08 to 318.12 K and pressures up to 34.5 MPa", *Fluid Phase Equilibria*, v. 214, n. 1, pp. 101-117.

Chapoy, A., Coquelet, C., Richon, D., 2005. 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.

Chapoy, A., Haghghi, H., Burgass, R., et al., 2010, Gas hydrates in low water content gases: Experimental measurements and modelling using the CPA equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, v. 296, n. 1, pp. 9-14.

Chapoy, A., Burgass, R., Terrigeol, A., et al., 2016, Water Content of CO₂-rich Mixtures: Measurements and Modeling using the Cubic-Plus-Association Equation of State, *Journal of Natural Gas Engineering*, v. 1, n. 13 (feb), pp. 85-97.

Chen, S. S., Kreglewski, A., 1977, Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids. I. Pure Fluids, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 81, n. 10, pp. 1048-1052.

Chiew, Y. C., 1991, Percus-Yevick integral equation theory for athermal hardsphere chains. *Molecular Physics*, v. 73, n. 2 (jun), pp. 359-373.

Damascena, M. A., 2018, Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) para quantificação de teor de água em sistemas modelo de gás natural a alta pressão. Dissertação de mestrado, Universidade Tiradentes, Aracaju-SE, Brasil.

Daubert, T. E., Danner, R. P., 2001, *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Compounds: Data Compilation*. Hemisphere: New York.

Davalos, J., Anderson, W. R., Phelps, R. E., et al., 1976, Liquid-vapor equilibria at 250.00.deg.K for systems containing methane, ethane, and carbon dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, v. 21, n. 1, pp. 81-84.

Diamantonis, N.I., Economou, I.G., 2011. Evaluation of statistical associating fluid theory (SAFT) and perturbed chain-SAFT equations of state for the calculation of thermodynamic derivative properties of fluids related to carbon capture and sequestration. *Energy and Fuels* 25, 3334-3343.

Dos Santos, L. C., Abunahman, S. S., Tavares, F. W., et al., 2015, Modeling water saturation points in natural gas streams containing CO₂ and H₂S – Comparisons with different equations of state, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 2, pp. 743-757.

Dos Santos, L. C., 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. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

Economou, I. G., Donohue, M. D., 1991, Chemical, quasi-chemical and perturbation theories for associating fluids, *AIChE Journal*, v. 37, n. 12, pp. 1875-1894.

Economou, I. G., Donohue, M. D., 1996, Equations of state for hydrogen bonding systems, *Fluid Phase Equilibria*, v. 116, n. 1 -2 pt 1, pp. 518-529.

Filho, V. O. C., Chapoy, A., Burgass, R., 2020. On the water content in CO₂ + C₁ and CO₂-rich mixtures: experimental and modelling evaluation at temperatures from 233.14 to 288.15 K and pressures up to 15 MPa. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 84, 103654.

Folas, G. K., Kontogeorgis, G. M., Michelsen, M. L., et al., 2006, Application of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to complex mixtures with aromatic hydrocarbons, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 4, pp. 1527-1538.

Folas, G. K., Froyna, E. W., Lovland, J., et al., 2007, Data and prediction of water content of high-pressure nitrogen, methane and natural gas, *Fluid Phase Equilibria*, v. 252, n. 1-2, pp. 162-174.

Fouad, W. A., Ballal, D., Cox, K. R., et al., 2014, Examining the consistency of water content data in alkanes using the perturbed-chain form of the statistical associating fluid theory equation of state, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 59, n. 4, pp. 1016-1023.

Fouad, W. A., Yarrison, M., Song, K. Y., et al., 2015, High pressure measurements and molecular modeling of the water content of acid gas containing mixtures, *AIChE Journal*, v. 61, n. 9 (sep), pp. 3038-3052.

Fraga, C. T. C., Pinto, A. C. C., Branco, C. C. M., Pizarro, J. O. S., Paulo, C. A. S., 2015. Brazilian pre-salt: an impressive Journey from plans and challenges to concrete results. In: *Offshore Technology Conference*, Houston, Texas, 4 – 7 May.

Freire, A. F. M., 2013, Controle estrutural-estratigráfico na distribuição de hidratos e gases livres do anticlinal Umitaka, Bacia Joetsu, margem leste do Mar do Japão, *Boletim de Geociencias - Petrobras*.

Freitas, V. A., Vital, J. C. S., Rodrigues, B. R., Rodrigues, R., 2022. Source rock potential, main depocenters, and CO₂ occurrence in the pre-salt section of Santos basin, southeast Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 115, 103760.

Funke, H. H., Grissom, B. L., McGrew, C. E., et al., 2003, Techniques for the measurement of trace moisture in high-purity electronic specialty gases, *Review of Scientific Instruments*, v. 74, n. 9, pp. 3909-3933.

Grenner, A., Schmelzer, J., Von Solms, N., Kontogeorgis, G.M., 2006. Comparison of two association models (Elliott-Suresh-Donohue and simplified PC-SAFT) for complex phase equilibria of hydrocarbon-water and amine-containing mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45, 8170-8179. d

Gross, J., Sadowski, G., 2002, Application of the Perturbed-Chain SAFT equation of state to associating systems, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 21, pp. 5510-5515.

Gross, J., Sadowski, G., 2000, Application of perturbation theory to a hard chain reference fluid: An equation of state for square-well chains, *Fluid Phase Equilibria*, v. 168, n. 2, pp. 183-199. ISSN: 03783812.

Gross, J., Sadowski, G., 2001, Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 40, n. 4, pp. 1244-1260.

Gudmundsson, J. S., 2018, *Flow assurance solids in oil and gas production*. 1st ed. London, UK, CRC Press. ISBN: 9781315185118

Hejrati Lahijani, M. A., Xiao, C., 2017, SAFT modeling of multiphase equilibria of methane-CO₂-water-hydrate, *Fuel*, v. 188, pp. 636-644.

Herring, J., 2010, Hydrocarbon dew point is a critical consideration for pipeline operations, *Pipeline & Gas Journal*, v. 237, n. 7.

Hou, S. X., Maitland, G. C., Trusler, J. P., 2013, Measurement and modeling of the phase behavior of the (carbon dioxide + water) mixture at temperatures from 298.15 K to 448.15 K, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 73, pp. 87-96.

Huang, S. H., Radosz, M., 1990, Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 29, n. 11, pp. 2284-2294.

Jaspersen, L. V., Kang, J. W., Lee, C. S., et al., 2015, Experimental Determination of the Equilibrium Water Content of CO₂ at High Pressure and Low Temperature, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 60, n. 9, pp. 2674-2683.

Kastanidis, P., Romanos, G. E., Michalis, V. K., et al., 2015, Development of a novel experimental apparatus for hydrate equilibrium measurements, *Fluid Phase Equilibria*, v. 424, pp. 152-161.

Kastanidis, P., Romanos, G. E., Stubos, A. K., et al., 2017, Two and three-phase equilibrium experimental measurements for the ternary C1 + CO2 + H2O mixture, *Fluid Phase Equilibria*, v. 451, pp. 96-105.

Kennedy, J., Eberhart, R., 1995, Particle swarm optimization, *IEEE International Conference on Neural Networks*, pp. 1942-1948.

Kobayashi, R., Katz, D., 1953. Vapor-Liquid Equilibria for Binary Hydrocarbon-Water Systems. *Industrial & Engineering Chemistry* 45, 440-446.

Kontogeorgis, G. M., Folas, G. K., 2010, *Thermodynamic models for industrial applications: from classical and advanced mixing rules to association theories*. Wiley. ISBN: 9780470697269

Kontogeorgis, G. M., Voutsas, E. C., Yakoumis, I. V., et al., 1996, An Equation of State for Associating Fluids, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, n. 11, pp. 4310-4318.

Kontogeorgis, G.M., Yakoumis, I.V., Meijer, H., Hendriks, E., Moorwood, T., 1999. Multicomponent phase equilibrium calculations for water-methanol-alkane mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 158-160, 201-209.

Kontogeorgis, G. M., Michelsen, M. L., Folas, G. K., et al., 2006, Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) equation of state. Part 1. Pure compounds and self-associating systems, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 14, pp. 4855-4868.

Kontogeorgis, G.M., Tsivintzelis, I., von Solms, N., Grenner, A., B g h, D., Frost, M., Knage-Rasmussen, A., Economou, I.G., 2010. Use of monomer fraction data in the parametrization of association theories. *Fluid Phase Equilibria* 296, 219-229.

Li, Z., Firoozabadi, A., 2009, Cubic-plus-association equation of state for water-containing mixtures: Is 'cross association' necessary?, *AIChE Journal*, v. 55, n. 7 (jul), pp. 1803-1813.

Liang, X., Tsivintzelis, I., Kontogeorgis, G.M., 2014. Modeling water containing systems with the simplified PC-SAFT and CPA equations of state. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 53, 14493-14507.

Liu, H., Hu, Y., 1996, Molecular thermodynamic theory for polymer systems part II. Equation of state for chain fluids, *Fluid Phase Equilib.*, v. 122, n. 1-2, pp. 75-97. ISSN: 03783812.

Liu, Y., Zhu, Y., Zhu, J., 2018, Experiment and prediction of water content of sour natural gas with a modified cubic plus association equation of state, *Polish Journal of Chemical Technology*, v. 20, n. 2 (jun), pp. 98-106.

Loring, J. S., Bacon, D. H., Springer, R. D., et al., 2017, Water Solubility at Saturation for CO₂-C₁ Mixtures at 323.2 K and 9.000 MPa, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 62, n. 5, pp. 1608-1614.

Maddox, R. N., 1974, Gas and Liquid Sweetening. John M. Campbell Ltd.

Mcketta, J. J., Wehe, A., 1958, Use this chart for water content in natural gases. Petroleum Refiner, v. 34, pp. 153-154.

Medeiros, F. D. A., Shiguematsu, F. M., Campos, F. B., et al., 2016, Alternative EoS-based model for predicting water content, metastable phases and hydrate formation in natural gas systems, Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 36, pp. 550-562.

Meyer, C.W., Harvey, A.H., 2015. Dew-point measurements for water in compressed carbon dioxide. AIChE Journal 61, 2913-2925.

Michelsen, M. L., 2006, Robust and efficient solution procedures for association models, Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 45, n. 25, pp. 8449-8453.

Mohammadi, A.H., Chapoy, A., Richon, D., Tohidi, B., 2004. Experimental measurement and thermodynamic modeling of water content in methane and ethane systems. Industrial and Engineering Chemistry Research 43, 7148-7162.

Mohammadi, A.H., Chapoy, A., Tohidi, B., Richon, D., 2005. Water Content Measurement and Modeling in the Nitrogen + Water System. Journal of Chemical & Engineering Data 50, 541-545.

Moortgat, J., 2018, Reservoir simulation with the cubic plus (cross-) association equation of state for water, CO₂, hydrocarbons, and tracers, Advances in Water Resources, v. 114, pp. 29-44.

Nasrifar, K., Tafazzol, A.H., 2010. Vapor-liquid equilibria of acid gas-aqueous ethanolamine solutions using the PC-SAFT equation of state. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49, 7620-7630.

Nasrifar, K., Alavi, F., Javanmardi, J., 2017, Prediction of water content of natural gases using the PC-SAFT equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, v. 453, pp. 40-45. ISSN: 03783812.

Nelder, J. A., Mead, R., 1965, A Simplex Method for Function Minimization, *The Computer Journal*, v. 7, n. 4, pp. 308-313.

Ning, Y., Zhang, H., Zhou, G., 2000, Mathematical simulation and program for water content chart of natural gas, *Chem. Eng. Oil Gas (in Chinese)*, v. 29, pp. 75-77.

O'sullivan, C. K., Guilbault, G. G., 1999, Commercial quartz crystal microbalances: theory and applications, *Biosensors and Bioelectronics*, v. 14, pp. 663-670.

Perakis, C., Voutsas, E., Magoulas, K., et al., 2006, Thermodynamic modeling of the vapor-liquid equilibrium of the water/ethanol/CO₂ system, *Fluid Phase Equilibria*, v. 243, n. 1-2, pp. 142-150.

Qin, J., Rosenbauer, R. J., Duan, Z., 2008, Experimental Measurements of Vapor-Liquid Equilibria of the H₂O+CO₂+C₁ Ternary System, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 53, n. 6, pp. 1246-1249.

R. H. Olds, B. H. S., Lacey, W. N., 1942, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Composition of the Dew-Point Gas of the Methane-Water System, *Ind. Eng. Chem.*, v. 34, n. 10, pp. 1223-1227.

Reamer, H.H., Olds, R.H., Sage, B.H., Lacey, W.N., 1943. Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Composition of Dew-Point Gas in Ethane-Water System. *Industrial & Engineering Chemistry* 35, 790-793.

Robinson, J. N., Wichert, E., Moore, R. G., et al., 1977, Estimation of the water content of sour natural gases, *SPE Journal*, v. 17, n. 04.

Schwaab, M., Pinto, J. C., 2007, Análise de dados experimentais I – Fundamentos de estatística e estimação de parâmetros. e-Papers.

Schwaab, M., Jr., E. C. B., Monteiro, J. L., et al., 2008, Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization, *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 1542-1552.

Selleck, F.T., Carmichael, L.T., Sage, B.H., 1952. Phase Behavior in the Hydrogen Sul de-Water System. *Industrial & Engineering Chemistry* 44, 2219-2226.

Sharma, S., Campbell, J. M., 1969, Predict natural-gas water content with total gas usage, *Oil Gas J.*, v. 67, n. 31, pp. 136-137.

Sharma, S. C., 1969, Equilibrium water content of gaseous mixtures. Ph.D Thesis, University of Oklahoma, Oklahoma, USA.

Shiguematsu, F. M., 2014, Cálculo de saturação de água em gás natural contendo gases ácidos. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Song, K.Y., Kobayashi, R., 1987. Water content of CO₂ in equilibrium with liquid water and/or hydrates. SPE Formation Evaluation 2, 500-508, December 1987.

Song, K.Y., Kobayashi, R., 1994. The water content of ethane, propane and their mixtures in equilibrium with liquid water or hydrates. Fluid Phase Equilibria 95, 281-298.

Sultanov, R.G., Skripka, V.G., Namiot, A.Y., 1972. Moisture content of methane at high temperatures methane at high pressures and temperatures (in Russian). Gazov. Prom. 4, 6-13.

Tabasinejad, F., Moore, R. G., Mehta, S. A., et al., 2011, Water solubility in supercritical methane, nitrogen, and carbon dioxide: Measurement and modeling from 422 to 483 K and pressures from 3.6 to 134 MPa, Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 50, n. 7, pp. 4029-4041.

Torres, L F., et al., 2024. A critical review of experimental methods, data, and predictions of water content. Fluid Phase Equilibria, 114259.

Tsivintzelis, I., Kontogeorgis, G.M., Michelsen, M.L., Stenby, E.H., 2010. Modeling phase equilibria for acid gas mixtures using the CPA equation of state. I. Mixtures with H₂S. AIChE Journal 56, 2965-2982.

Tsivintzelis, I., Kontogeorgis, G. M., Michelsen, M. L., et al., 2011, Modeling phase equilibria for acid gas mixtures using the CPA equation of state. Part II: Binary mixtures with CO₂, Fluid Phase Equilibria, v. 306, n. 1, pp. 38-56.

Valtz, A., Chapoy, A., Coquelet, C., Paricaud, P., Richon, D., 2004. Vapour-liquid equilibria in the carbon dioxide-water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2 K. *Fluid Phase Equilibria* 226, 333-344.

Von Solms, N., Michelsen, M.L., Passos, C.P., Derawi, S.O., Kontogeorgis, G.M., 2006. Investigating models for associating fluids using spectroscopy. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45, 5368-5374.

Wang, T., El Ahmar, E., Coquelet, C., et al., 2018, Improvement of the PR-CPA equation of state for modelling of acid gases solubilities in aqueous alkanolamine solutions, *Fluid Phase Equilibria*, v. 471, pp. 74-87.

Wertheim, M. S., 1984a, Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics, *Journal of Statistical Physics*, v. 35, n. 1-2, pp. 19-34.

Wertheim, M. S., 1984b, Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations, *Journal of Statistical Physics*, v. 35, n. 1-2, pp. 35-47.

Wertheim, M. S., 1986a, Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites, *Journal of Statistical Physics*, v. 42, n. 3-4, pp. 459-476.

Wertheim, M. S., 1986b, Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization, *Journal of Statistical Physics*, v. 42, n. 3-4, pp. 477-492.

Wichert, G. C., Wichert, E., 1993, Chart estimates water content of sour natural gas, *Oil & Gas Journal*.

Wiebe, R., Gaddy, V.L., 1941. Vapor Phase Composition of Carbon Dioxide-Water Mixtures at Various Temperatures and at Pressures to 700 Atmospheres. *Journal of the American Chemical Society* 63, 475-477.

Wormald, C.J., Colling, C.N., Sellars, A.J., in: L.H. Hirsch (Ed.), *Proceedings of the International Gas Research Conference*, Government Institutes Inc., Rockville, 1983, pp. 1070–1079.

Yang, M., Zhao, J., Zheng, J., Song, Y., 2019. Hydrate reformation characteristics in natural gas hydrate dissociation process: a review. *Applied Energy* 256, 113878.

Yaryw-Agaev, N. L., Sinyavskaya, R. P., Koliushko, I., Et Al., 1985, Phase equilibria in the water-methane and methanol-methane binary systems under high pressures, *J. Appl. Chem.*

Zhang, L., Burgass, R., Chapoy, A., et al., 2011, Measurement and Modeling of Water Content in Low Temperature Hydrate-Methane and Hydrate-Natural Gas Systems, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 56, n. 6, pp. 2932-2935.

Zhao, H., Lvov, S. N., 2016, Phase behavior of the CO₂-H₂O system at temperatures of 273-623 K and pressures of 0.1-200 MPa using Peng-Robinson-Stryjek-Vera equation of state with a modied Wong-Sandler mixing rule: An extension to the CO₂-C₁-H₂O system, *Fluid Phase Equilibria*, v. 417, pp. 96-108.

Zhu, L., Li, L., Zhu, J., et al., 2015, Analytical methods to calculate water content in natural gas, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 93, n. 8, pp. 148-162.

Apêndice A – Coeficientes de equações

A Tabela A-1 mostra os coeficientes utilizados no método proposto por Ning et al. (2000) para o cálculo de umidade, apresentado na seção 2.1.2.

Tabela A- 1: Coeficientes utilizados na correlação de Ning et al., (2000).

Pressão (MPa)	a ₀	a ₁	a ₂
0,1	-300,672	0,1634	$-1,7452 \times 10^{-4}$
0,2	-275,786	0,1435	$-1,4347 \times 10^{-4}$
0,3	-278,357	0,1425	$-1,4216 \times 10^{-4}$
0,4	-273,193	0,1383	$-1,3668 \times 10^{-4}$
0,5	-262,146	0,1309	$-1,2643 \times 10^{-4}$
0,6	-257,488	0,1261	$-1,1875 \times 10^{-4}$
0,8	-272,133	0,1334	$-1,2884 \times 10^{-4}$
1	-262,406	0,1268	$-1,1991 \times 10^{-4}$
1,5	-261,290	0,1237	$-1,1534 \times 10^{-4}$
2	-245,786	0,1133	$-1,0108 \times 10^{-4}$
3	-247,653	0,1128	$-1,0113 \times 10^{-4}$
4	-247,175	0,1120	$-1,0085 \times 10^{-4}$
5	-268,976	0,1232	$-1,1618 \times 10^{-4}$
6	-251,163	0,1128	$-1,0264 \times 10^{-4}$
8	-260,341	0,1172	$-1,0912 \times 10^{-4}$
10	-254,407	0,1133	$-1,0425 \times 10^{-4}$
15	-226,263	0,0973	$-8,4136 \times 10^{-5}$
20	-221,364	0,0946	$-8,1751 \times 10^{-5}$
30	-204,434	0,0851	$-7,0353 \times 10^{-5}$
40	-211,259	0,0881	$-7,4510 \times 10^{-5}$
50	-202,527	0,0834	$-6,9094 \times 10^{-5}$
60	-191,174	0,0773	$-6,1641 \times 10^{-5}$
70	-205,002	0,0845	$-7,1151 \times 10^{-5}$
100	-204,974	0,0838	$-7,0494 \times 10^{-5}$

A Tabela A-2 apresenta as constantes universais dos coeficientes das séries de potências utilizadas no termo de dispersão da equação de estado PC-SAFT, apresentada na seção 2.2.1.

Tabela A- 2: Constantes universais das Equações 2.24 e 2.25.

i	a0i	a1i	a2i	b0i	b1i	b2i
0	0,9105631445	-0,3084	-0,09061	0,724095	-0,57555	0,097688
1	0,636128	0,186053	0,452784	2,238279	0,69951	-0,25576
2	2,686135	-2,503	0,59627	-4,00258	3,892567	-9,15586
3	-26,5474	21,41979	-1,72418	-21,0036	-17,2155	20,64208
4	97,75921	-65,2559	-4,13021	26,85564	192,6723	-38,8044
5	-159,592	83,31868	13,77663	206,5513	-161,826	93,62677
6	91,29777	-33,7469	-8,67285	-355,602	-165,208	-29,6669

Apêndice B – Dados experimentais utilizados

Nas Tabelas B-1 a B-6 são apresentados os dados experimentais utilizados nos ajustes das equações de estado CPA e PC-SAFT.

Tabela B- 1: Dados experimentais do teor de água em CO₂.

Referência	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	yH ₂ O
Valtz et al. (2004)	45.07	4.64	0.025
	45.07	10.44	0.0125
	45.07	18.63	0.0065
	45.07	30.01	0.0044
	45.07	39.8	0.0038
	45.07	49.56	0.0035
	45.07	59.92	0.0033
	45.07	69.3	0.0029
	35.06	5.82	0.0096
	35.06	8.19	0.0079
	35.06	18.89	0.0034
	35.06	29.7	0.0023
	35.06	30.29	0.0023
	35.06	40.05	0.002
	35.06	49.85	0.0017
	35.06	59.49	0.0016
	35.06	70.56	0.0017
	35.06	79.3	0.0023
	35.06	79.63	0.0025
	25.13	5.04	0.0065
	25.13	10.07	0.0038
	25.13	14.96	0.0028
	25.13	24.83	0.0014
	25.13	34.91	0.0013

	15.11	4.96	0.0031
	15.11	11.03	0.0014
	15.11	19.41	0.0009
	5.07	5.01	0.0015
	5.07	7.55	0.0011
	5.07	10.16	0.0007
Wiebe e Gaddy (1941)	25	1.01	0.030245
	25	25.33	0.001736
	25	50.66	0.001368
	25	101.33	0.003511
	25	151.99	0.0038
	25	202.65	0.003984
	25	455.96	0.004234
	25	481.29	0.004221
	25	506.63	0.004195
	31	1.01	0.04208
	31	25.33	0.002406
	31	50.66	0.001696
	31	101.33	0.003853
	31	202.65	0.004445
	31	405.3	0.005036
	31	506.63	0.005076
	31	531.96	0.005023
	31	557.29	0.00505
	50	1.01	0.122295
	50	25.33	0.006549
	50	50.66	0.00405
	50	60.8	0.003774
	50	75.99	0.003695
	50	101.33	0.004747
	50	151.99	0.006444
	50	202.65	0.007154
50	405.3	0.008022	

	50	607.95	0.008377
	50	709.28	0.008469
	75	1.01	0.31823
	75	25.33	0.011243
	75	101.33	0.008758
	75	111.46	0.008574
	75	126.66	0.009034
	75	151.99	0.010099
	75	202.65	0.011967
	75	405.3	0.013939
	75	607.95	0.014728
	75	709.28	0.014794
Bamberger, Sieder & Maurer (2000)	50.05	40.5	0.0046
	50.05	50.6	0.0036
	50.05	60.6	0.0037
	50.05	70.8	0.0034
	50.05	80.8	0.0034
	50.05	90.9	0.0041
	50.05	100.9	0.0045
	50.05	111	0.005
	50.05	121	0.0055
	50.05	141.1	0.0061
	59.15	40.5	0.0066
	59.15	50.6	0.0055
	59.15	60.6	0.0055
	59.15	70.8	0.0051
	59.15	80.8	0.005
	59.15	90.9	0.0047
	59.15	100.9	0.0049
	59.15	111	0.0053
	59.15	121	0.0058
	59.15	141.1	0.0078
	80.05	40.5	0.0143

	80.05	60.6	0.0109
	80.05	70.8	0.0104
	80.05	80.8	0.0097
	80.05	90.9	0.0092
	80.05	100.9	0.0093
	80.05	111	0.009
	80.05	121	0.0096
	80.05	131	0.01
Hou et al. (2013)	25	16.66	0.00268
	25	32.58	0.0016
	25	63.91	0.00194
	50	10.89	0.02811
	50	29.8	0.00507
	50	74.06	0.0035
	50	100.21	0.00403
	50	129.73	0.00533
	50	175.33	0.00614
	75	11.01	0.03132
	75	29.21	0.01422
	75	71.23	0.00845
	75	101.67	0.00805
	75	132.82	0.00836
	75	169.18	0.00996
	100	11.07	0.08802
	100	24.26	0.04691
	100	70.88	0.02102
	100	102.35	0.01747
	100	133.52	0.01675
	100	170.7	0.01712
	125	11.58	0.21312
	125	31.76	0.08529
	125	73.21	0.04459
125	99.84	0.0356	

	125	134.56	0.03363
	125	174.35	0.0309
Meyer & Harvey (2015)	10	5.002	0.0026064
	10	10.004	0.0013886
	10	15.007	0.0009925
	10	20.028	0.0008016
	10	24.986	0.0006944
	10	30.182	0.0006293
	10	35.009	0.0005916
	10	39.977	0.0005812
	21.68	5	0.0054788
	21.68	10.003	0.0028883
	21.68	15.005	0.0020413
	21.68	20.008	0.0016239
	21.68	25.01	0.0013849
	21.68	30.013	0.0012332
	21.68	35.016	0.0011338
	21.68	40.112	0.0010738
	21.68	45.027	0.0010445
	21.68	49.854	0.0010244
	29.99	5.002	0.0088966
	29.99	10.003	0.0046867
	29.99	15.008	0.0032833
	29.99	20.008	0.0026054
	29.99	25.013	0.0022033
	29.99	30.013	0.0019371
	29.99	35.017	0.0017714
	29.99	40.019	0.001665
	29.99	45.02	0.0015719
	29.99	50.055	0.0015022
	40.02	5.002	0.01534
	40.02	10.003	0.0080707
40.02	15.007	0.0056219	

	40.02	20.01	0.0044139
	40.02	25.012	0.0037211
	40.02	30.013	0.0032649
	40.02	35.016	0.002937
	40.02	40.019	0.002732
	40.02	45.022	0.0025664
	40.02	50.024	0.0024569
	60.03	5	0.041504
	60.03	10.002	0.021461
	60.03	15.007	0.014798
	60.03	20.009	0.011514
	60.03	25.01	0.0095623
	60.03	30.012	0.0082871
	60.03	35.015	0.0073862
	60.03	40.018	0.0067515
	60.03	45.019	0.0062355
	60.03	50.024	0.0058609

Tabela B- 2: Dados experimentais do teor de água em H₂S.

Referência	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	yH ₂ O
Selleck, Carmichael e Sage (1952) Table III	37.78	6.894757	0.0106
	37.78	10.34214	0.0075
	37.78	13.78951	0.006
	37.78	17.23689	0.0051
	37.78	20.68427	0.0046
	37.78	26.88955	0.004
	71.11	6.894757	0.0507
	71.11	10.34214	0.0357
	71.11	13.78951	0.0274
	71.11	17.23689	0.0229
	71.11	20.68427	0.0199
	71.11	27.57903	0.0163
	71.11	34.47379	0.0144
	71.11	41.36854	0.0135
	71.11	48.2633	0.0132
	71.11	52.33121	0.0131
	104.44	13.78951	0.0954

	104.44	27.57903	0.0523
	104.44	41.36854	0.0403
	104.44	55.15806	0.0353
	104.44	68.94757	0.0336
	104.44	86.18446	0.0335
	104.44	103.4214	0.0349
	104.44	120.6582	0.037
	104.44	137.8951	0.0398
	104.44	155.132	0.0432
	104.44	172.3689	0.0469
	104.44	189.6058	0.0509
	137.78	13.78951	0.2625
	137.78	27.57903	0.1411
	137.78	41.36854	0.1016
	137.78	55.15806	0.0845
	137.78	68.94757	0.0752
	137.78	86.18446	0.0693
	137.78	103.4214	0.067
	137.78	120.6582	0.0673
	137.78	137.8951	0.0697
137.78	155.132	0.0737	
Selleck, Carmichael e Sage (1952) Table II	29.5	22.38728	0.0029
	38.89	27.57903	0.0042
	58.5	41.36854	0.0084
	74.11	55.15806	0.0146
	87	68.94757	0.0242
	98.72	86.18446	0.0448
	100.17	90.04553	0.0577

Tabela B- 3: Dados experimentais do teor de água em N2.

Referência	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	yH2O
Mohammadi et al. (2005)	9.71	6.07	0.00204
	9.84	17.99	0.000714
	9.84	30.36	0.000446
	9.88	44.08	0.000317
	19.95	5.58	0.00425
	20.04	18.28	0.00136
	19.95	29.91	0.000844
	19.95	48.1	0.000558
	30.87	5.78	0.00793
	31.21	12.57	0.0037
	31.36	25.39	0.00188
	31.46	46.38	0.00112

	40.15	4.98	0.0153
	40	12.46	0.00609
	40.11	28.36	0.00278
	40.01	47.81	0.00175
	49.73	4.99	0.024
	49.95	14.2	0.00872
	49.78	33.97	0.00396
	49.78	48.41	0.00292
	59.37	4.61	0.0427
	59.3	14.48	0.0134
	59.37	24.54	0.00855
	59.37	43.58	0.00488
	69.16	4.25	0.0719
	69.16	4.62	0.0658
	69.24	14.66	0.0219
	69.27	28.99	0.0103
	69.16	49.62	0.00666
	78.72	5.4	0.0849
	78.97	14.8	0.0335
	78.77	29.57	0.0162
	78.8	47.97	0.0111
	89.85	5.55	0.126
	89.93	48.74	0.0161
Folas et al. (2007)	-15	5	0.0004075
	-15	25	0.0000859
	-15	50	0.0000436
	-15	75	0.000032
	-10	5	0.000629
	-10	25	0.0001385
	-10	50	0.0000653
	-10	200	0.0000301
	-5	5	0.0009038
	-5	25	0.000181
	-5	50	0.0000935
	0	25	0.000296
	0	50	0.0001424
	0	100	0.0001011
	0	200	0.0000595
	5	5	0.0018393
	5	25	0.0004284
	5	50	0.0002228
	10	5	0.0025568
	10	25	0.0005228
10	50	0.0003161	
10	75	0.0002279	

	10	100	0.0001823
	10	200	0.000105
	15	5	0.0034773
	15	25	0.0007218
	15	50	0.0003912
	20	5	0.0047236
	20	25	0.0009852
	20	50	0.0005303
	20	75	0.0003901
	20	100	0.0003095

Tabela B- 4: Dados experimentais do teor de água em C1.

Referência	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	yH ₂ O
Olds, Sage & Lacey (1942)	37.78	137.16	0.000671
	37.78	134.85	0.000671
	37.78	208.62	0.00063
	37.78	208.18	0.000645
	37.78	86.16	0.001467
	37.78	82.97	0.001278
	37.78	417.12	0.000484
	37.78	346.65	0.000506
	37.78	279.18	0.000423
	37.78	623.45	0.000408
	37.78	553.63	0.000427
	37.78	485.22	0.000423
	71.11	681.55	0.001692
	71.11	417.94	0.00189
	71.11	351.52	0.002128
	71.11	282.05	0.002301
	71.11	210.63	0.002721
	71.11	143.99	0.003394
	71.11	96.45	0.004503
	71.11	62.89	0.006417
	71.11	26.72	0.01335
	104.44	279.01	0.007123
	104.44	209.23	0.008459
	104.44	138.1	0.0112
	104.44	683.88	0.004722
	104.44	623.31	0.00462
	104.44	547.25	0.005238
	104.44	482.61	0.005336
	104.44	417.82	0.005788
	104.44	354.11	0.006253

	104.44	622.54	0.004882
	104.44	558.8	0.004943
	137.78	688.61	0.01206
	137.78	622.04	0.01253
	137.78	554.6	0.01345
	137.78	483.35	0.01437
	137.78	421.07	0.01545
	137.78	355.87	0.01671
	137.78	281.62	0.01898
	171.11	345.78	0.03835
	171.11	281.6	0.04384
	171.11	688.75	0.02616
	171.11	624.49	0.02765
	171.11	557.57	0.02971
	171.11	487.65	0.03154
	171.11	418.72	0.03457
Chapoy et al. (2003)	9.93	10.06	0.00124
	9.93	60.3	0.000108
	9.93	100.1	0.000021
	9.93	142.4	0.00000661
	14.96	10.44	0.00178
	14.96	60.23	0.000208
	14.96	100.3	0.0000876
	14.96	174.9	0.0000315
	14.96	250.6	0.000018
	14.96	344.6	0.0000121
	19.96	9.92	0.00236
	19.96	57.7	0.000302
	19.96	95.2	0.000159
	19.96	176.8	0.0000799
	19.96	249.5	0.0000472
	19.96	350.9	0.0000321
	24.96	10.1	0.0033
	24.96	63.9	0.000484
	24.96	100.7	0.000307
	24.96	175.2	0.000178
	24.96	251.5	0.000132
	24.96	344.2	0.0000779
	29.96	11	0.00444
	29.96	60.6	0.000771
	29.96	98.4	0.000478
	29.96	175	0.00029
	29.96	250.6	0.000196
	29.96	345.6	0.000151
	34.96	11	0.00582

	34.96	59.9	0.00102	
	34.96	98.4	0.00068	
	34.96	174.9	0.000424	
	34.96	250.9	0.000334	
	34.96	345.8	0.00028	
	39.97	11	0.00746	
	39.97	60.56	0.00152	
	39.97	99.8	0.000972	
	39.97	174.7	0.000588	
	39.97	251.7	0.000484	
	39.97	346.1	0.000424	
	44.97	10.03	0.00989	
	44.97	60.17	0.00218	
	44.97	100.1	0.00128	
	44.97	175	0.000791	
	44.97	251.2	0.000644	
	44.97	346.1	0.00056	
	Sultanov, Skripka & Namoit (1972)	150.05	98.1	0.06
		150.05	196.1	0.037
150.05		392.3	0.022	
150.05		588.4	0.017	
150.05		784.5	0.0165	
150.05		980.7	0.015	
200.05		98.1	0.19	
200.05		196.1	0.1085	
200.05		392.3	0.065	
200.05		588.4	0.052	
200.05		784.5	0.0455	
200.05		980.7	0.037	
250.05		98.1	0.47	
250.05		196.1	0.267	
250.05		392.3	0.1675	
250.05		588.4	0.128	
250.05		784.5	0.102	
250.05		980.7	0.09	

Tabela B- 5: Dados experimentais do teor de água em C2.

Referência	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	yH2O
Mohammadi et al. (2004)	9.78	5.06	0.002442
	14.96	18.59	0.001031
	19.8	10.49	0.002204

	19.95	29.9	0.000832
	19.95	19.26	0.001305
Song e Kobayashi (1994)	15.5	34.21	0.000525
	21.3	38.76	0.00065
	26.7	43.45	0.000716
	30.6	47.14	0.000736
Antony e McKetta (1967)	37.72	34.25	0.001817
	37.72	63.2	0.000666
	37.72	69.2	0.000602
	37.72	104.26	0.000543
	37.72	137.93	0.000516
	37.72	207.86	0.0005
	37.72	277.01	0.000531
	37.72	346.65	0.000462
	37.83	35.04	0.001956
	71.11	68.86	0.004699
	71.17	34.8	0.009899
	71.17	103.54	0.003019
	71.17	140.08	0.002717
	71.17	277.7	0.002241
	71.17	345.41	0.002032
	71.22	207.79	0.002368
	104.44	104.06	0.01216
	104.5	138.22	0.01048
	104.5	207.51	0.008363
	104.56	278.53	0.007226
Reamer et al. (1943)	37.78	63.87	0.00133
	37.78	136.33	0.000802
	37.78	213.12	0.000723
	37.78	356.62	0.000623
	37.78	481.45	0.00062
	37.78	552.27	0.000656
	37.78	621.23	0.000647

	71.11	22.12	0.01557
	71.11	414.89	0.002034
	71.11	482.72	0.00219
	71.11	619.98	0.00196
	104.44	283.88	0.007224
	104.44	421.04	0.006346
	104.44	488.48	0.005639

Tabela B- 6: Dados experimentais do teor de água em C3.

Referência	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	yH ₂ O
Kobayashi & Katz (1953)	37.78	7.03	0.00954
	37.78	9.72	0.00696
	37.78	36.75	0.00492
	37.78	56.40	0.000587
	37.78	69.98	0.000673
	37.78	139.13	0.00054
	37.78	139.48	0.000643
	37.78	192.91	0.000591
	37.78	192.91	0.000623
	65.56	10.07	0.02649
	65.56	14.96	0.01702
	65.56	19.93	0.012
	65.56	59.02	0.002328
	65.56	107.83	0.002224
	65.56	171.26	0.00206
	65.56	193.26	0.002046
	87.78	13.10	0.4967
	87.78	21.30	0.0291
	87.78	32.06	0.01722
	87.78	92.53	0.00502
	87.78	138.10	0.00475
	87.78	193.26	0.00463
	96.50	14.27	0.0637
	96.50	30.68	0.02639
	96.50	41.57	0.01568
	96.50	43.92	0.00998
	96.50	47.99	0.00813
	96.50	52.05	0.00779
	96.50	83.91	0.00726
	96.50	139.48	0.00674

	96.50	193.26	0.0064
	110.00	17.37	0.08094
	110.00	30.75	0.04325
	110.00	43.44	0.02659
	110.00	49.50	0.02028
	110.00	56.74	0.01366
	110.00	105.49	0.0133
	110.00	139.48	0.00959
	110.00	186.43	0.00919
	126.67	30.27	0.07856
	126.67	46.54	0.0466
	126.67	55.98	0.03599
	126.67	68.67	0.02499
	126.67	97.28	0.01843
	126.67	139.48	0.01646
	126.67	139.48	0.01649
	126.67	189.95	0.0149
	148.89	42.88	0.10146
	148.89	63.98	0.0635
	148.89	83.91	0.04496
	148.89	99.35	0.03875
	148.89	139.48	0.03105
	148.89	193.26	0.02684

Nas Tabelas B-7 a B-10 são apresentados os dados experimentais utilizados na Tabela 4-9 e nas Figuras 4-15 a 4-22.

Tabela B-7: Dados experimentais do teor de água em CO₂ + C₁.

	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	yCO ₂	yC ₁	yH ₂ O
Fouad et al. (2015)	41.67	34.5	0.1	0.9	0.00269
	41.67	68.9	0.1	0.9	0.00137
	41.67	206.8	0.1	0.9	0.00087
	41.67	413.7	0.1	0.9	0.00078
	41.67	620.5	0.1	0.9	0.00072
	41.67	758.4	0.1	0.9	0.00059
	41.67	896.3	0.1	0.9	0.00059
	41.67	965.3	0.1	0.9	0.00055
	41.67	1034.2	0.1	0.9	0.00054
	92.83	34.5	0.1	0.9	0.0265
	92.83	68.9	0.1	0.9	0.0139
	92.83	206.8	0.1	0.9	0.0069

	92.83	413.7	0.1	0.9	0.00549
	92.83	620.5	0.1	0.9	0.00432
	92.83	758.4	0.1	0.9	0.00431
	92.83	896.3	0.1	0.9	0.00349
	92.83	965.3	0.1	0.9	0.0034
	92.83	1034.2	0.1	0.9	0.00332
	147.83	34.5	0.1	0.9	0.154
	147.83	68.9	0.1	0.9	0.0795
	147.83	206.8	0.1	0.9	0.0333
	147.83	413.7	0.1	0.9	0.0225
	147.83	620.5	0.1	0.9	0.0198
	147.83	758.4	0.1	0.9	0.0171
	147.83	896.3	0.1	0.9	0.0164
	147.83	965.3	0.1	0.9	0.0149
	147.83	1034.2	0.1	0.9	0.0148
	189.83	34.5	0.1	0.9	0.354
	189.83	68.9	0.1	0.9	0.213
	189.83	206.8	0.1	0.9	0.0808
	189.83	413.7	0.1	0.9	0.057
	189.83	620.5	0.1	0.9	0.0481
	189.83	758.4	0.1	0.9	0.0438
	189.83	896.3	0.1	0.9	0.039
	189.83	965.3	0.1	0.9	0.038
	189.83	1034.2	0.1	0.9	0.0365
	31.11	34.5	0.7	0.3	0.00182
	31.11	68.9	0.7	0.3	0.00129
	42.78	137.9	0.7	0.3	0.00228
	42.78	206.8	0.7	0.3	0.0026
	60	206.8	0.7	0.3	0.00437
	60	315.4	0.7	0.3	0.00528
	93.33	50	0.7	0.3	0.01831
	93.33	72.4	0.7	0.3	0.01475
	93.33	100	0.7	0.3	0.01189
	93.33	150	0.7	0.3	0.01096
	93.33	206.8	0.7	0.3	0.011
	93.33	315.4	0.7	0.3	0.01199
	200	150	0.7	0.3	0.1253
	200	206.8	0.7	0.3	0.1183
	200	315.4	0.7	0.3	0.1059
Sharma (1969)	37.78	14.76	0.1132	0.8868	0.0046
	37.78	42.34	0.1132	0.8868	0.001812
	37.78	69.91	0.1132	0.8868	0.001361
	37.78	97.50	0.1132	0.8868	0.000973
	37.78	138.86	0.1132	0.8868	0.000855
	54.44	14.77	0.1132	0.8868	0.01095

	54.44	42.35	0.1132	0.8868	0.00432
	54.44	69.93	0.1132	0.8868	0.00282
	54.44	104.40	0.1132	0.8868	0.0019
	54.44	138.87	0.1132	0.8868	0.00182
	71.11	14.77	0.1132	0.8868	0.02255
	71.11	42.35	0.1132	0.8868	0.00828
	71.11	69.92	0.1132	0.8868	0.00602
	71.11	104.40	0.1132	0.8868	0.00433
	71.11	138.87	0.1132	0.8868	0.00374
	37.78	14.76	0.2022	0.7978	0.00441
	37.78	42.33	0.2022	0.7978	0.00199
	37.78	69.91	0.2022	0.7978	0.00127
	37.78	104.39	0.2022	0.7978	0.000926
	37.78	138.87	0.2022	0.7978	0.000856
	54.44	14.76	0.2022	0.7978	0.0109
	54.44	42.34	0.2022	0.7978	0.00444
	54.44	69.92	0.2022	0.7978	0.00288
	54.44	104.40	0.2022	0.7978	0.00205
	54.44	138.87	0.2022	0.7978	0.001852
	71.11	14.77	0.2022	0.7978	0.02245
	71.11	42.34	0.2022	0.7978	0.00881
	71.11	69.92	0.2022	0.7978	0.00595
	71.11	104.40	0.2022	0.7978	0.0044
	71.11	138.87	0.2022	0.7978	0.003635

Tabela B- 8: Dados experimentais teor de água em H2S + C1.

	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	yC1	yH2S	yH2O
Sharma (1969)	54.44	14.76	0.917	0.083	0.0104
	54.44	42.34	0.917	0.083	0.00431
	54.44	69.92	0.917	0.083	0.00303
	54.44	104.39	0.917	0.083	0.00235
	54.44	138.86	0.917	0.083	0.00187
	54.44	14.76	0.8217	0.1783	0.0103
	54.44	42.35	0.8217	0.1783	0.00432
	54.44	69.92	0.8217	0.1783	0.00327
	54.44	104.39	0.8217	0.1783	0.00211
	54.44	138.87	0.8217	0.1783	0.00189

Tabela B- 9: Dados experimentais do teor de água em H2S + CO2 + C1.

	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	yH2S	yCO2	yC1	yH2O
Hu	37.8	48.2	0.1	0.5955	0.3045	0.00191

	37.8	76	0.0984	0.598	0.3036	0.00171
	37.8	125.2	0.0987	0.5978	0.3035	0.00187
	37.8	169.3	0.0998	0.5975	0.3027	0.00199
	107.2	83.6	0.0987	0.6044	0.2968	0.0225
	107.2	129.3	0.0981	0.6033	0.2985	0.0196
	107.2	171.7	0.0988	0.6024	0.2988	0.0179
	37.8	62.6	0.5038	0.1742	0.3219	0.00214
	65.6	84.3	0.6615	0.1497	0.1888	0.00866
	37.8	130	0.8096	0.1004	0.09	0.00932
	37.8	164.6	0.803	0.1071	0.0899	0.00905
	107.2	75.6	0.7654	0.1137	0.1209	0.0253
	107.2	122.7	0.7732	0.1179	0.1089	0.0264
	107.2	169.2	0.7545	0.1212	0.1244	0.0295
	176.7	110	0.7606	0.1189	0.1205	0.0938
	176.7	181.7	0.7926	0.1029	0.1045	0.113
	176.7	118	0.0936	0.6151	0.2914	0.095
	176.7	173.1	0.0951	0.6031	0.3018	0.0848

Tabela B- 10: Dados experimentais do teor de água em C1 + C2 + C3 + nC4.

	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	yC1	yC2	yC3	yC4	yH2O
Chapoy et al. (2005)	29.95	5.11	0.94	0.04	0	0.02	0.008470
	30.75	10.68	0.94	0.04	0	0.02	0.004300
	29.95	24.15	0.94	0.04	0	0.02	0.001980
	29.85	36.61	0.94	0.04	0	0.02	0.001270
	48.85	5.26	0.94	0.04	0	0.02	0.022600
	48.65	11.03	0.94	0.04	0	0.02	0.010600
	48.85	19.24	0.94	0.04	0	0.02	0.006440
	48.75	31.14	0.94	0.04	0	0.02	0.003960
	48.65	41.74	0.94	0.04	0	0.02	0.003050
	59.45	5.1	0.94	0.04	0	0.02	0.039700
	59.55	15.23	0.94	0.04	0	0.02	0.013400
	59.85	29.15	0.94	0.04	0	0.02	0.007220
	59.75	49.02	0.94	0.04	0	0.02	0.004530
	74.15	5.67	0.94	0.04	0	0.02	0.068900
	73.95	15.34	0.94	0.04	0	0.02	0.025300
	74.15	26.6	0.94	0.04	0	0.02	0.015100
	74.05	41.15	0.94	0.04	0	0.02	0.009900
	88.05	9.54	0.94	0.04	0	0.02	0.069800
	88.25	17.4	0.94	0.04	0	0.02	0.040100
	88.15	30.5	0.94	0.04	0	0.02	0.023600
87.85	45.99	0.94	0.04	0	0.02	0.015200	
Folas	-10.00	15.00	0.844	0.1	0.04	0.016	0.000160
	0.00	15.00	0.844	0.1	0.04	0.016	0.000365

10.00	15.00	0.844	0.1	0.04	0.016	0.000765
20.00	15.00	0.844	0.1	0.04	0.016	0.001458
0.00	40.00	0.844	0.1	0.04	0.016	0.000130
20.00	40.00	0.844	0.1	0.04	0.016	0.000573
-10.00	60.00	0.844	0.1	0.04	0.016	0.000051
0.00	60.00	0.844	0.1	0.04	0.016	0.000102
10.00	60.00	0.844	0.1	0.04	0.016	0.000226
20.00	60.00	0.844	0.1	0.04	0.016	0.000425

Apêndice C – Cartas para cálculo do teor de água em gases

Nas Figuras C-1 e C-2 são apresentadas as cartas que são utilizadas na determinação do teor de água em gases, desenvolvidas por McKetta e Wehe (1958) e Wichert e Wichert (2003), respectivamente.

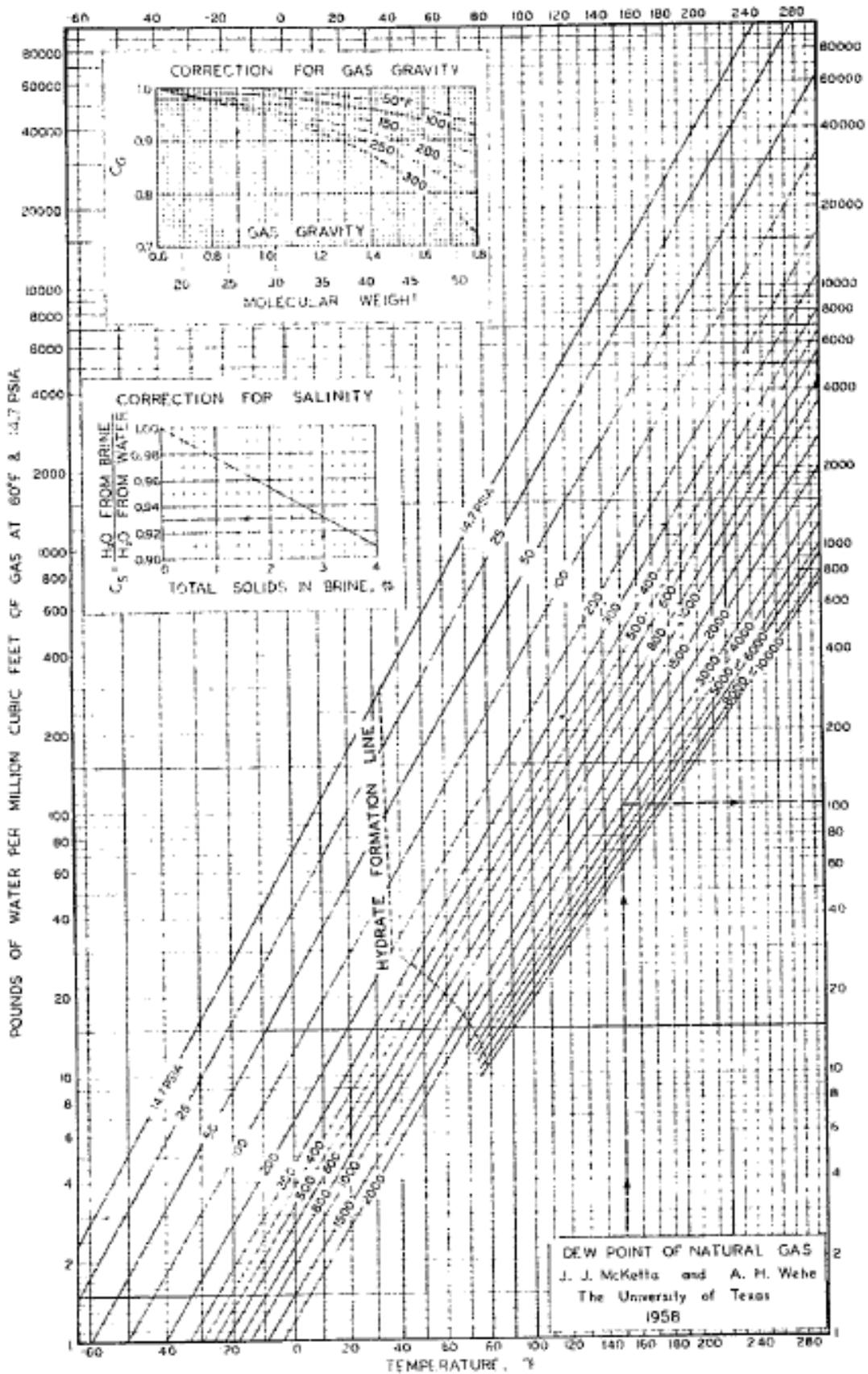


Figura C- 1: Gráfico de cálculo de teor de água em gás natural de McKetta e Wehe (1958).

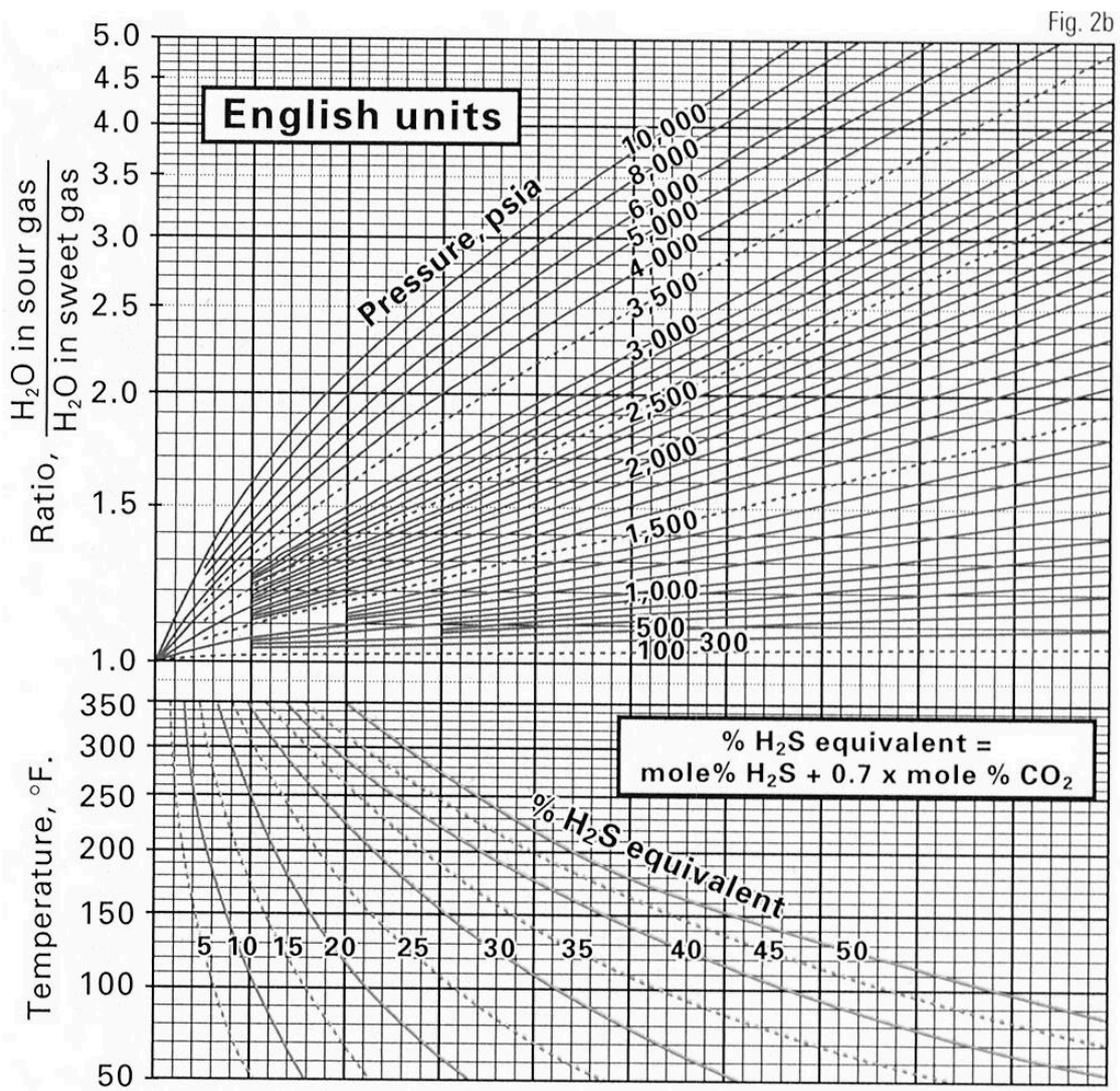


Figura C- 2: Gráfico de correção do cálculo de teor de água em gás natural contendo gases ácidos de Wichert e Wichert (2003).

Apêndice D – Water content in CO₂–C1 mixtures: New saturation setup and measurements using a quartz-crystal microbalance.

Water content in CO₂–C1 mixtures: New saturation setup and measurements using a quartz-crystal microbalance.

Manuscrito submetido em 30-07-2023

Revisado em 04-02-2024

Aceito em 06-03-2024

Disponível online em 23-03-2024 na

Gas Science and Engineering



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Gas Science and Engineering

journal homepage: www.journals.elsevier.com/gas-science-and-engineering

Water content in CO₂-CH₄ mixtures: New saturation setup and measurements using a quartz-crystal microbalance.

Thales Cainã dos Santos Barbalho^a, Larissa F. Torres^a, Frederico Wanderley Tavares^{a,b,*}, Papa Matar Ndiaye^{a,b}

^a Programa de Engenharia Química - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, C.P., 68542, Rio de Janeiro, Brazil

^b Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, C.P., 68542, Rio de Janeiro, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Water content
Quartz-crystal microbalance
CO₂
Methane
CPA
PC-SAFT

ABSTRACT

This study presents experimental data on water content in CO₂, methane, and their mixtures. A new saturation process was developed using a PVT cell connected to a variable-volume cylinder filled with deionized water. Dry gas with a known composition was injected into the cylinder, and the temperature and pressure conditions were adjusted accordingly. The water content of the saturated gas was then analyzed using a quartz-crystal microbalance (QCM). Various mixtures with different CO₂ and methane mole ratios were investigated at different pressures for a given temperature. The PC-SAFT and CPA equations of state were applied to correlate the moisture data. The association scheme employed included 2B, 3B, and 4C types, considering the cross-association between water and CO₂. The results for pure methane showed that the water content increased as the pressure decreased across all pressure ranges. However, for pure CO₂ above 70 bar, the water content increased due to the condensation behavior of CO₂. The same trend was observed for mixtures, where the water content increased with increasing pressure for CO₂ mole fractions above 0.74. For all the systems studied, the PC-SAFT and CPA equations of state successfully correlated the water content data using a single constant binary interaction parameter and considering the cross-association between water and CO₂.

1. Introduction

Brazilian oil and gas discoveries known as the pre-salt fields present several technological challenges to be overcome for the production and management of gas emission: Operational conditions imposed by ultra-deep-water production (high pressure and low temperature) and the high Gas/Oil Ratio (GOR) with abundant presence of CO₂ can cause flow assurance issues (Fraga et al., 2015; Freitas et al., 2022).

Natural gas in reservoirs contains water. Consequently, during production, transportation, and processing stages, the pressure and temperature variations may cause condensation, forming a liquid water phase. The occurrence of this liquid phase can lead to the formation of gas hydrates that can cause partial or total blockages on the pipelines. Due to the rapid formation rate of gas hydrates compared to other solid deposits, such as asphaltene, scale, and wax, hydrates are often regarded as one of the most urgent and challenging problems in flow assurance (Chapoy et al., 2010).

From a thermodynamic perspective, determining the hydrate phase envelop curve is a key step for flow assurance and warranty. This curve defines the temperature and pressure envelope in which the entire subsea hydrocarbon system must operate at steady state and transient conditions to avoid the possibility of hydrate formation (Yang et al., 2019).

The determination of this hydrate stability zone is based on the amount of water present in the gas phase. The capability to accurately predict the water content of natural gas is therefore essential to assess and plan potential flow assurance issues associated with water condensing from gas in pipelines and leading to hydrate formation. This information is also important for determining dehydration requirements for a given gas system at given operating conditions (Chapoy et al., 2010).

However, water content measurements (often called moisture) are very demanding. Even though these analyses have been performed for a long time, they are still regarded as one of the most challenging ones.

* Corresponding author. Programa de Engenharia Química - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, C.P. 68542, Rio de Janeiro, Brazil.

E-mail address: tavares@eq.ufrj.br (F.W. Tavares).

<https://doi.org/10.1016/j.jgsce.2024.205279>

Received 30 July 2023; Received in revised form 4 February 2024; Accepted 6 March 2024

Available online 23 March 2024

2949-9089/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved.

Apêndice E - Publicações

E.1 Artigos em periódicos

Barbalho, T. C. dos S., Torres, L. F., Tavares, F. W., & Ndiaye, P. M. (2024). Water content in CO₂-C₁ mixtures: New saturation setup and measurements using a quartz-crystal microbalance. *Gas Science and Engineering*, 125. <https://doi.org/10.1016/j.jgsce.2024.205279>

Barbalho, T. C. dos S., Segtovich, I. S. V., Tavares, F. W., Ndiaye, P. M. (2024). Water content in gas mixtures: modeling with CPA and PC-SAFT equations of state and development of a tool for Aspen HYSYS[®] process simulation. Submetido na *Computer & Chemical Engineering*.

Torres, L. F., Barbalho, T. C. dos S., Segtovich, I. S. V., Dariva, C., Tavares, F. W., Ndiaye, P. M. (2024). A critical review of experimental methods, data and predictions of water content. Aceito na *Fluid Phase Equilibria*.

Torres, L. F., Oliveira, M. R., Barbalho, T. C. dos S., Dariva, C., Borges, G. R., Ndiaye, P. M., Tavares, F. W. (2024). The use of NIR spectroscopy for direct quantification of methane, CO₂ and moisture in compressed systems. Submetido na *Fuel*.

E.2 Trabalhos enviados para congressos

BARBALHO, T. C. S.; JARAMILO, W. A. G.; NDIAYE, P. M.; TAVARES, F. W. Dew point measurement in gas mixtures using the differential scanning calorimetry technique. In: XII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design, 2022, Campinas/SP. 2022.

SEGTOICH, I. S. V.; BARBALHO, T. C. S.; NDIAYE, P. M.; TAVARES, F. W. Modeling water content in CO₂-Hydrocarbon mixtures at high pressure with PC-SAFT and CPA EoS. In: International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design, 2019, Vancouver. 2019.

BARBALHO, T. C. S.; NDIAYE, P. M.; TAVARES, F. W. Water content in CO₂-C₁ mixtures at high pressure: experimental data and modeling. In: X Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, 2019, Nova Friburgo/RJ. 2019.

BARBALHO, T. C. S.; BRAGA, A. J. O.; GONÇALVES, C. I. S.; SOUZA, M. N.; TAVARES, F. W. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS PARA A PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE AMOSTRAS DE PETRÓLEO. In: XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2018, São Paulo.