UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

FABIANA MARI SHIGUEMATSU

CÁLCULO DE SATURAÇÃO DE ÁGUA EM GÁS NATURAL CONTENDO GASES ÁCIDOS

RIO DE JANEIRO
2014

Fabiana Mari Shiguematsu

CÁLCULO DE SATURAÇÃO DE ÁGUA EM GÁS NATURAL CONTENDO GASES ÁCIDOS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisitos parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares
Jorge Eduardo da Silva Ourique

Rio de Janeiro
2014

Shiguematsu, Fabiana Mari.

Cálculo de saturação de água em gás natural contendo gases ácidos / Fabiana Mari Shiguematsu. – 2014.

113 f.: il.; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2014.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares e Jorge Eduardo da Silva Ourique

1. Teor de água. 2. Gás Natural. 3. Gases ácidos. I. Tavares, Frederico Wanderley (Orient.). II. Ourique, Jorge Eduardo da Silva (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. IV. Título.

Fabiana Mari Shiguematsu

CÁLCULO DE SATURAÇÃO DE ÁGUA EM GÁS NATURAL CONTENDO GASES ÁCIDOS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisitos parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em

Frederico Wanderley Tavares, D.Sc., EQ/UFRJ (orientador)

Jorge Eduardo da Silva Ourique, D.Sc., UFF (orientador)

Márcio Nele de Souza, D. Sc., EQ/UFRJ

Caetano Moraes, D. Sc., EQ/UFRJ

Marcel Eiki Katekawa, D. Sc., Petrobras

AGRADECIMENTOS

Para um trabalho desenvolvido com o apoio de tantas pessoas fica até difícil escrever um agradecimento que tenha a abrangência necessária. Espero conseguir mencionar a maioria destas pessoas.

Agradeço ao meu gerente Giovani por ter me permitido esta oportunidade de aprimoramento.

Aos meus colegas de trabalho, pela paciência e compreensão durante estes últimos e intensos meses em que minha dedicação foi maior ao mestrado.

À Ana Maria que me ajudou não só na escolha deste tema, mas pela sua grande ajuda no trabalho durante todo esse período.

À Camila, Giselle e Milena, minhas “orientadoras” para assuntos acadêmicos e que me apoiavam nas horas difíceis.

Ao Rafael, que me conhece a tão pouco tempo, mas esteve sempre ao meu lado me dando força durante estes últimos meses.

À minha família, que apesar de longe, sempre me deu apoio e compreendeu minhas ausências.

Ao prof. Charles, colegas do laboratório Atoms e do PEQ/COPPE pelas informações, orientações e ajudas com programas que aprendi a usar durante este trabalho.

E em especial aos meus orientadores. Prof. Ourique, que esteve presente durante muitas e muitas quartas-feiras para que o trabalho evoluísse, tirando minhas dúvidas, orientando e me incentivando. E prof. Fred que, quando eu achava que não tinha mais jeito, ficava ao meu lado até achar uma solução, sempre com boas sugestões e incentivo para que eu chegasse à reta final.

RESUMO

SHIGUEMATSU, Fabiana Mari. **Cálculo de Saturação de Água em Gás Natural Contendo Gases Ácidos.** Rio de Janeiro, 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014

O cálculo de saturação de água em gás natural contendo gases ácidos vem se tornando cada vez mais importante para o processamento de gás. O gás produzido dos reservatórios apresenta-se saturado com água, além de muitas vezes conter também outros contaminantes, como o dióxido de carbono e o ácido sulfídrico. Como consequência, problemas no transporte de gás natural devido à formação de hidratos e corrosão podem ocorrer. O projeto de unidades de desidratação de gás natural, quando contem gases ácidos, é igualmente problemático.

Considerando a relevância e a necessidade do desenvolvimento e revisão de métodos para cálculo de saturação de água aplicáveis a gases ácidos, propõe-se neste trabalho uma metodologia de cálculo baseada em equações de estado tradicionais, como Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK), utilizando regras de mistura e combinação clássicas. O termo atrativo das equações de estado, representado pelas funções $\alpha(T)$, é modificado para melhorar a acurácia em relação ao cálculo de pressão de vapor de cada substância pura correspondente. Em consequência disso, torna-se necessário estimar novos valores para os parâmetros de interação binária k_{ij} para uso com as equações modificadas.

O cálculo do teor de água usando o método proposto mostra bons resultados para a maior parte das misturas estudadas, principalmente aquelas formadas por hidrocarbonetos leves ou com teores de gases ácidos menores que 30% molar. No entanto, para teores mais elevados de gases ácidos, os resultados mostram equivalência entre os métodos estudados. A partir da comparação com os dados disponíveis na literatura, a metodologia proposta pode ser considerada similar às equações de estado cúbicas tradicionais de PR e SRK para a região de altas pressões e elevados teores de gases ácidos. Adicionalmente, como a maioria dos resultados superestima a saturação de água, pode-se considerar a metodologia proposta conservativa para o cálculo do teor de água em gás natural contendo gases ácidos para projetos de unidades de desidratação de gás.

Palavras-chave: Teor de água. Gás Natural. Gases ácidos.

ABSTRACT

SHIGUEMATSU, Fabiana Mari. **Cálculo de Saturação de Água em Gás Natural Contendo Gases Ácidos.** Rio de Janeiro, 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014

The prediction of water content in natural gas containing acid gases is a trend subject in the gas processing industry. Gas extracted from reservoir is saturated with water and frequently contaminated with acid gases like carbon dioxide and hydrogen sulfide. As a result of that, hydrate formation and corrosion are common issues associated with natural gas transportation. Designing gas dehydration units containing acid gases may be a complex task as well.

Considering the relevance of development and revision of water content calculation methods applicable to acid gases, this work provides a methodology based upon the standard cubic equations of state of Peng-Robinson (PR) and Soave-Redlich-Kwong (SRK) with classical mixing and combining rules. The attractive term of the equation of state, namely $\alpha(T)$, is modified in order to improve the vapor pressure calculation of pure compounds. As a consequence, a whole new set of binary interaction parameters k_{ij} must be determined for these modified equations.

The water content calculations with the proposed methodology, show good results for most part of the investigated mixtures, mainly to those containing light hydrocarbons and those containing small concentration (less than 30% on molar basis) of acid gases. For natural gas with higher acid gases content results are equivalent to those obtained using classical methods. From the comparison with experimental data available in literature, the proposed methodology can be considered similar to the standard cubic equations of state of PR e SRK at high pressure and high acid gases content conditions. Additionally, as the majority of results overestimate the saturated water, we can consider the proposed methodology conservative for the prediction of water content in natural gas containing acid gases for gas dehydration units design.

Key-words: Water content. Natural Gas. Acid Gases.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C_1	metano
C_{10}	decano
C_2	etano
C_3	propano
C_6	hexano
C_7	heptano
C_8	octano
C_9	nonano
calc	calculado
CO_2	dióxido de carbono
CPA	equação de estado *Cubic Plus Association*
DDB	*Dortmund Data Bank Explorer Version*
DIPPR	*Design Institute for Physical Properties*
EDE	equação de estado
exp	experimental
GA	gás ácido
GERG	*Groupe Européen de Recherche Gazière*
GN	gás natural
GPSA	*Gas Processors Suppliers Association*
H_2O	água
H_2S	ácido sulfídrico
i-C_4	iso butano
i-C_5	iso pentano
ISO	*International Organization for Standardization*
N_2	nitrogênio
n-C_4	normal butano
n-C_5	normal pentano
nº p.	número de pontos
ppmv	partes por milhão em volume
PR	equação de estado de Peng-Robinson
PR_ $\alpha(T)$	EDE de Peng-Robinson com função $\alpha(T)$ modificada
PSO	*Particle Swarm Optmization*
RGO	razão gás-óleo
SAFT-VR	equação de estado de SAFT-VR
SRK	equação de estado de Soave-Redlich-Kwong
SRK_ $\alpha(T)$	EDE de Soave-Redlich-Kwong com função $\alpha(T)$ modificada

LISTA DE SÍMBOLOS

a_{ij}	parâmetro de interação
a, b	constantes de van der Waals
A e B	parâmetros A e B da regra de mistura
A_a, A_b e A_c	constantes de Antoine para cálculo da pressão de vapor
bs	índice base seca
ϵ, σ, Ψ, Ω e $\alpha(T_r)$	parâmetros das equações de estado cúbicas
f	fugacidade
$\emptyset$	coeficiente de fugacidade
G	energia de Gibbs
i, j	índices de componente de uma mistura
k_{ij}	parâmetro de interação binária entre i e j
ξ	ksi: intervalo do método da bissecção
l	índice líquido
m, n e Γ	parâmetros da função $\alpha(T)$ de Aznar
μ	potencial químico
n_{H2O}	número de mols de água
ω	fator acêntrico
P	pressão do sistema
P_B	pressão de bolha
P_O	pressão de orvalho
P_c	pressão crítica
P_{exp}	pressão experimental
P_r	pressão reduzida
P_v	pressão de vapor
R	constante universal dos gases
S	função objetivo
T	temperatura do sistema
T_c	temperatura crítica
T_r	temperatura reduzida
v	índice vapor
V	Volume do sistema
W_a, W_b, W_c, W_d	constantes de Wagner para cálculo da pressão de vapor
x	fração molar da fase líquida
y	fração molar da fase vapor
z	fração molar (x ou y)
Z	fator de compressibilidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 11
1.1 MOTIVAÇÃO E INTRODUÇÃO AO TRABALHO 11
1.2 OBJETIVO 14
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO 14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16
2.1 CÁLCULO DO TEOR DE ÁGUA 16
2.2 DADOS EXPERIMENTAIS 22
2.3 COMENTÁRIOS E CONSIDERAÇÕES 26
3 METODOLOGIA 30
3.1 CÁLCULO DO TEOR DE ÁGUA 30
3.1.1 Equilíbrio Líquido-Vapor Utilizando as Equações de Estado Cúbicas . 32
3.1.2 Algoritmo do Cálculo do Teor de Água 35
3.1.3 Método da Bissecção 39
3.2 AJUSTE DA PRESSÃO DE VAPOR 41
3.2.1 Proposta de Aznar 41
3.2.2 Uso da Função $\alpha(T)$ Modificada neste Trabalho 43
3.2.3 Método dos Mínimos Quadrados 47
3.3 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS kij 48
3.3.1 Função Objetivo 49
3.3.2 Método do Enxame de Partículas 52
4 RESULTADOS I – ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS 53
4.1 AJUSTE DA PRESSÃO DE VAPOR 53
4.2 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS kij 61
5 RESULTADOS II – CÁLCULO DO TEOR DE UMIDADE 70
5.1 TEOR DE ÁGUA 70
5.2 COMPARAÇÃO COM OUTROS MÉTODOS 90

5.3 COMPLEMENTO DA COMPARAÇÃO COM OUTROS MÉTODOS 95
6 CONCLUSÃO 103
6.1 CONCLUSÃO 103
6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....104
REFERÊNCIAS.....106
APÊNDICE I: CARTAS MCKETTA-WEHE E WICHERT-WICHERT.....111

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO E INTRODUÇÃO AO TRABALHO

A indústria do gás natural vem se tornando cada vez mais importante levando-se em consideração o aumento da participação deste combustível na matriz energética do país e a necessidade de diminuir cada vez mais os impactos ambientais causados por combustíveis fósseis. Dentre os combustíveis fósseis, o gás natural contribui menos na taxa de emissão de gases do efeito estufa (VAZ; MAIA; SANTOS; 2008).

Com a mudança na matriz energética, outras mudanças relacionadas ao combustível gás natural tiveram que ser realizadas. Por exemplo, a sua queima para descarte em unidades de produção de petróleo tem sido cada vez mais restritiva. Contudo, este aproveitamento gera investimentos em outros processos para que este gás esteja “próprio para consumo”. O gás produzido que vem dos reservatórios vem saturado de água e alguma vezes com outros contaminantes como o dióxido de carbono (CO_2) e o ácido sulfídrico (H_2S), o que traz como consequência problemas no transporte deste gás devido à formação de hidratos, problemas no material dos dutos devido à corrosão por ácido carbônico, maior perda de carga nas linhas devido ao escoamento bifásico, caso haja condensação de água nos dutos.

No Brasil, antes da descoberta de petróleo na camada pré-sal, a maioria das instalações de produção de petróleo tinha problemas na produção de gás, principalmente, com o contaminante água. Nas novas descobertas do pré-sal, as reservas apresentam grande quantidade de gás associado, isto é, elevadas razões de gás-óleo (RGO), com a maioria dos campos com elevado teor de CO_2, por se tratar de reservas em rochas carbonáticas (até 40% molar). Além disso, alguns campos apresentam importantes teores de H_2S. Desta forma, é necessário descrever o comportamento termodinâmico de misturas de gás natural contendo água, CO_2 e H_2S, para superar os novos desafios de engenharia.

No projeto das novas plataformas de produção de óleo das reservas do pré-sal, os processos, de forma geral, são como qualquer plataforma típica com separação e tratamento de água, óleo e gás. O fluido que chega na plataforma

passa pelo vaso separador de produção, onde são separadas as correntes de água, óleo e gás. Detalhando os processos típicos da parte do gás, é possível verificar a maior quantidade e complexidade de processos necessários para estes novos projetos.

Após o vaso separador de produção, o gás passa por uma unidade de remoção de H_2S (quando necessário), depois é comprimido até, aproximadamente, 70 bar. Passa por uma unidade de desidratação onde o gás entra saturado em umidade e sai com especificação menor que 1 ppm_v. Quando necessário, passa por um processo de ajuste de ponto de orvalho de hidrocarbonetos e em seguida, uma unidade de remoção de CO_2. Nesta unidade, o gás entra com até 40% molar de CO_2 em pressões entre 40 e 60 bar e é especificado com no máximo 3% molar para o gás tratado. O gás residual pode ter até 90% molar de CO_2 e sai com, aproximadamente, 2 bar. O gás tratado é comprimido até 250 bar para exportação para ser consumido em terra e usado como gás lift para elevação artificial da produção. Tanto o gás tratado como o gás residual com altos teores de CO_2 pode ser comprimido até 550 bar para injeção no reservatório. Um esquemático do processo típico é mostrado na Figura 1.1.

Neste esquema de processo, os pontos mais importantes relacionados ao teor de umidade no gás são: à montante do processo de desidratação para um projeto adequado desta unidade, gás de exportação/ gas lift e no gás de injeção para uma especificação adequada dos materiais por onde estes fluidos passarão.

Considerando os problemas relatados, relacionados aos teores de água de saturação no gás natural e que, a previsão destes teores são difíceis quando há ocorrência de gases ácidos como CO_2 e H_2S, o desenvolvimento e revisão de métodos que levem em consideração esses gases ácidos é relevante e necessário. Um erro de concentração de água saturada pode levar a projetos subdimensionados da unidade de desidratação e/ou a problemas de hidratos e corrosão não previstos, causando paradas na operação das unidades e enormes prejuízos para toda a cadeia de produção e de consumo dos derivados.

Há muito tempo várias metodologias de cálculo de teor de água contendo ou não gás ácido têm sido estudadas. Estes métodos vão desde cartas de leitura desenvolvidas através de dados empíricos ou experimentais ao uso de equações de estado e até de redes neuronais. Porém as faixas de composição e pressão em que

a maioria destes métodos foi testada, geralmente, não abrangem a necessidade atual.

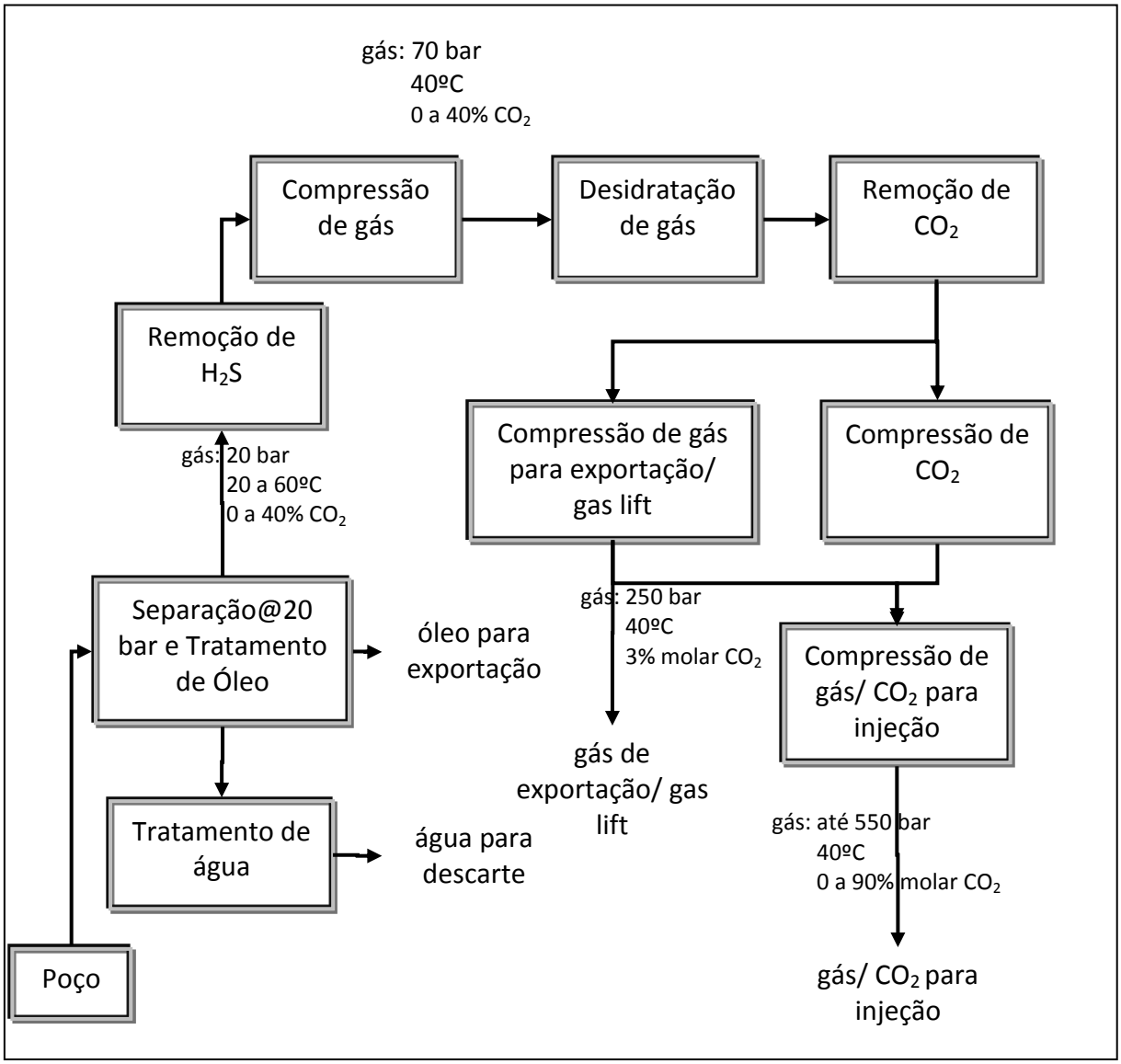

Figura 1.1: Esquema de Processo (Adaptado de NUNES et al.; 2012)

Este trabalho propõe uma metodologia de cálculo baseada em equações de estado mais usuais como Peng-Robinson (1976) e Soave-Redlich-Kwong (1972) e regras de mistura clássicas. Foram propostas duas modificações, na tentativa de melhorar a estimativa do teor de água de saturação de correntes contendo gases ácidos.

A primeira proposta, baseada em Aznar (1991), foi de investigar a utilização de funções modificadas de $\alpha(T)$ para melhorar consideravelmente a acurácia em relação ao cálculo de pressão de vapor de cada substância pura correspondente.

A segunda proposta, como consequência e somando-se à primeira, foi de melhorar o resultado das regras de combinação com a estimação de parâmetros k_{ij} para as equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong para várias misturas binárias importantes na composição da corrente multicomponente.

1.2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um método e algoritmo de cálculo de saturação de água em gás natural contendo gases ácidos como dióxido de carbono (CO_2) e ácido sulfídrico (H_2S).

O algoritmo será desenvolvido com as equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong, adicionadas funções modificadas de $\alpha(T)$ e novos parâmetros de interação binária k_{ij}.

Como resultado do estudo será apresentado uma comparação deste método com dados experimentais e outros métodos disponíveis.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Neste item será apresentada, de forma resumida, a organização do trabalho, sendo esta estruturada em:

1. Introdução: Apresenta as motivações, introdução ao trabalho, objetivo e organização da dissertação;
2. Revisão Bibliográfica: Descreve um histórico sobre os estudos das metodologias de cálculo do teor de água em gás natural desde 1942 até os dias atuais, bem como as referências sobre os dados experimentais de teor de água em gás, pressão de vapor de componente puro e dados de equilíbrio líquido-vapor utilizados na metodologia deste trabalho. Este item é finalizado com alguns comentários sobre a revisão e necessidade de

melhorar a estimação do teor de água em correntes;

3. Metodologia: Descreve a metodologia utilizada no cálculo do teor de água, desde as equações de estado adotadas, regras de mistura e combinação, cálculo dos coeficientes de fugacidade, bem como as adaptações de algoritmos, métodos numéricos e programas utilizados. Descreve, também, os métodos auxiliares de ajuste de pressão de vapor e de estimação de parâmetro de interação binária k_{ij}, necessários para o desenvolvimento dos cálculos principais de teor de água;
4. Resultados I: Os resultados foram divididos em duas etapas. Neste item são apresentados os resultados dos métodos auxiliares do ajuste da pressão de vapor e da estimação de parâmetros de interação binária k_{ij};
5. Resultados II: Neste item, são apresentados os resultados finais dos cálculos do teor de água com a devida discussão e comparações com outros métodos;
6. Conclusão: Apresenta as conclusões finais do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica de alguns dos métodos existentes para cálculo do teor de água em gás natural, bem como os dados experimentais encontrados em literatura que serão utilizados para validação da metodologia proposta. Em um terceiro item, foram incluídos alguns comentários sobre a revisão e a necessidade do cálculo do teor de umidade em gás.

2.1 CÁLCULO DO TEOR DE ÁGUA

Antes de 1942, Olds, Sage e Lacey já se preocupavam em entender o equilíbrio de fases hidrocarbonetos-água, considerando a importância do assunto para a indústria do petróleo. Aquela época existiam poucos dados experimentais a elevadas temperaturas. Entretanto, alguns autores já investigavam a possível formação de hidratos, portanto, com experimentos a pressões elevadas e baixas temperaturas. Comparando os dados experimentais de teor de água existentes na época com os teores previstos pela equação de Poynting, verificou-se que, exceto para o sistema hidrogênio-água, todos os dados experimentais apresentavam um teor de água maior que o previsto pela equação. Devido à falta de dados experimentais, utilizando célula estática com amostragem da fase vapor, estes autores resolveram estudar a composição da fase gás de sistema metano-água a temperaturas variando de 37,78ºC a 237,78ºC e pressões de até 689,5 bar (OLDS; SAGE; LACEY; 1942; p.1223).

Em 1958, McKetta e Wehe 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 -45,6ºC e 148,89ºC) 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. Para gases com densidades diferentes desta, e compreendidas no intervalo de 0,6 até 1,8, há uma forma de correção proposta nesta mesma carta. Existe também uma correção para salinidade que varia entre 0 a

4% de sólidos totais na salmoura (MCKETTA, WEHE; 1958; p.153). Desde então, este é um dos métodos mais utilizados para cálculo do teor de água na indústria do petróleo. Contudo, este método não é válido para gases com elevados teores de gases ácidos (CAROLL; 2002).

Onze anos depois, em 1969, Sharma e Campbell desenvolveram um método para estimar o teor de água de saturação em gás natural contendo gases ácidos como ácido sulfídrico (H_2S) e até 20% de dióxido de carbono (CO_2). O método é baseado em conceito de fugacidade e utiliza a predição de propriedades críticas desenvolvido por McLeod e Campbell (1969). A fração molar de água é calculada por uma constante K multiplicada pela razão das fugacidades (água/gás seco) elevada ao fator de compressibilidade. Este método foi testado para temperaturas entre 26,7ºC e 71,1ºC e pressões de até 137,9 bar (SHARMA; CAMPBELL; 1969; p.136).

Em 1974 e, posteriormente, em 1988, Maddox publica em seu livro e artigo, respectivamente, um método de cálculo baseado em teor de água efetivo de cada componente “puro”, considerando hidrocarbonetos (incluindo nitrogênio), CO_2 e H_2S, sendo o teor de água de cada um dos três componentes lidos de gráficos a partir da pressão e temperatura do sistema. O cálculo do teor de água da mistura é realizado através da fração molar de cada componente multiplicada pelos valores correspondentes lidos em cada gráfico. A modificação realizada de 1974 para 1988 foi que em 1974, os dados para construção dos gráficos foram baseados em equação de estado e em 1988, os dados foram baseados em dados experimentais de literatura e na contribuição parcial molar do teor de água. Nesta última versão, os gráficos variam de 13,8 a 172,4 bar de pressão e até 204,4ºC de temperatura (MADDOX; 1974; p.39, 1988; p.75).

Segundo Robinson et al., em 1977, havia três métodos disponíveis para estimar teor de água em gás natural contendo gases ácidos. Um dos métodos foi publicado pelo *Gas Processors Suppliers Association* (GPSA), cuja estimativa do teor de água é baseada na média molar da solubilidade de água em hidrocarbonetos, H_2S e CO_2. As curvas do teor de umidade para H_2S e CO_2 são a partir de dados experimentais. Em geral, a previsão de água é maior quando estas cartas são utilizadas. O segundo método é de Maddox (1974), conforme já apresentado. Este método é similar ao do GPSA, porém o efeito da separação líquido-líquido que causava uma previsão maior de água foi removido no método de

Maddox. Campbell é considerado o autor das mesmas curvas que terminavam em 204 atm, sendo que o uso destas curvas modificadas pode ter resultados subestimados de teor de água a elevadas pressões. O terceiro método também já foi apresentado, que é a correlação semi-empírica baseada no cálculo de propriedades de mistura desenvolvida por Sharma e Campbell (1969). A maior limitação dos três métodos é que não há como extrapolar a concentração de gases ácidos ou as condições de pressão e temperatura.

Robinson et al. (1977) descrevem um método de cálculo de teor de água em gases ácidos baseado em equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) para ambas as fases, vapor e líquida. Segundo os autores, Evelein et al. (1976) verificaram que a pressão de vapor de água não é prevista com acurácia satisfatória pela correlação de Soave e apresentaram uma alternativa para os valores do parâmetro atrativo “a” para água. Robinson et al. usaram estes valores para a água e as correlações de Soave para os outros componentes. Utilizaram regra de mistura clássica e regra de combinação geométrica com estimação de parâmetros de interação binária de acordo a proposta. Deste modo foram construídas várias cartas isobáricas para auxiliar na estimativa do teor de água para gases contendo metano (C_1), CO_2 e H_2S. E, sendo baseado em equação de estado, em princípio, não há limitação de faixa de condições a serem consideradas (ROBINSON et al.; 1977; p.281). Em 1978, Robinson et al. construiram duas cartas de leitura de teor de água, uma para H_2S e outra para CO_2, com várias pressões e variadas combinações de composições C_1-H_2S e C_1-CO_2 (MADDOX; 1988; p.80 e 90).

Wichert e Wichert, em 1993, publicaram cartas de correção do teor de umidade para gases ácidos baseadas em dados experimentais da época. Em 2003, com novos dados experimentais, 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, temperaturas de 10 a 175ºC e até 50% molar de H_2S equivalente, ou seja, a soma do percentual molar de H_2S e de 0,7 vezes o percentual molar de CO_2 (WICHERT; WICHERT; 2003; p,65).

Em 2002, Haridy et al. desenvolveram um modelo baseado na equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) para a faixa de até 30 % molar de H_2S e CO_2 e para pressões de até 689 bar e temperaturas de até 238ºC. Como modificações, utilizaram uma nova equação para o cálculo de volume molar do

líquido com fatores dependentes de temperatura, a equação de Riedel modificada com um fator K (dependente da temperatura) para o cálculo da pressão de vapor e a equação de SRK para cálculo do coeficiente de fugacidade com parâmetros de interação binária para água-hidrocarbonetos, água-CO_2 e água-H_2S (HARIDY et al., 2002).

Valtz et al., em 2004, fizeram experimentos com CO_2 e água em uma célula estática e em pressões de até 80 bar e temperaturas de 278,2K a 318,2K. Fizeram comparações destes dados experimentais e de mais alguns dados de literatura com 3 modelos diferentes, sendo estes:

- Uso da equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals para cálculo de fugacidade da fase vapor, usando função alfa proposta por Coquelet et al.(2004) Para a fase aquosa, utilizou-se a Lei de Henry para cálculo da solubilidade dos gases na água;
- Uso da equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura de Wong-Sandler, usando função alfa proposta por Mathias-Copeman (1983), que foi especialmente desenvolvida para compostos polares;
- Uso da teoria de SAFT-VR.

O segundo modelo representou melhor a fase vapor, porém foi o pior para a solubilidade de CO_2 em água para altas pressões. O primeiro e o terceiro modelo tiveram, em média, resultados equivalentes para a predição da solubilidade do CO_2 (VALTZ et al., 2004; p.333).

Também em 2004, foi publicada a norma ISO 18453, com o título de "*Natural Gas – Correlation between water content and water dew point*". Esta norma recomenda o uso do estudo do *Groupe Européen de Recherche Gazière* (GERG, 2004), que usa Peng-Robinson como equação de estado, com parâmetros de interação binária de GERG e regra de mistura clássica. É válido para pressões de 5 bar a 100 bar e temperaturas de -15ºC a +5ºC. Esta faixa pode ser extrapolada para 1 bar a 300 bar e -50ºC a 40ºC, porém com incertezas desconhecidas. Existe uma faixa de composição aceitável, sendo que o teor de CO_2 máximo é de 30 %. Para o H_2S, o teor máximo considerado foi de 5 mg/Nm^3 (ISO 18453, 2004).

Em 2007, Folas et al. publicaram novos dados de equilíbrio de teor de água com nitrogênio, metano e gás natural e compararam estes dados, bem como dados de literatura selecionados, com valores calculados com a equação de estado CPA

(*Cubic Plus Association*) e GERG (conforme publicada na ISO 18453). Os desvios médios ficaram em torno de mais ou menos 1K para os dois modelos. O modelo de GERG pode ser utilizado para faixas restritas de temperatura e pressão e pode ter desvios inaceitáveis na faixa de trabalho estendida. O modelo CPA tem resultados bons para a mistura binária água-metano para pressões até 1000 bar e temperaturas de 573K. Para misturas de gás natural o teor de água diminui com o aumento de componentes pesados. Ambos os modelos não consideram muito este efeito, ou seja, superestimam o teor de água das misturas de gases (FOLAS et al., 2007; p.162).

Mais recentemente, em 2010, Zirrahi et al. publicaram um artigo de previsão de teor de água em gases ácidos em equilíbrio com água pura e água salina baseado no cálculo da constante de equilíbrio sendo a razão de fugacidade por atividade. Este modelo não iterativo é baseado na equação do potencial químico da água utilizando uma equação de estado modificada de Redlich-Kwong para calcular a fugacidade da fase gás. A fração molar de água no gás, que é o que se deseja calcular, é assumida como zero, no cálculo da regra de mistura para eliminar o procedimento iterativo. Para a fase líquida, o método considera o cálculo de atividade. Para este cálculo, determina-se a solubilidade do C_1, CO_2 e H_2S na água ou água salina pelo método de Duan et al. (1992), Duan e Sun (2003) e Duan et al. (2007), respectivamente. Esses artigos demonstram um modelo de cálculo de solubilidade em água pura ou salina também não iterativo onde utilizam equações com parâmetros de interação calculados a partir de equações dependentes apenas de pressão (P), temperatura (T) e até 11 coeficientes referentes a cada componente. O modelo de Zirrahi et al. foi testado para vários dados experimentais de literatura, resultando em um erro médio de 6,32% para mistura de gases ácidos. (ZIRRAHI et al., 2010; p.171).

Também em 2010, Shirvany, Zahedi e Bashiri desenvolveram um método de cálculo por redes neuronais. O modelo obteve um bom resultado para H_2S até 89,6% molar, temperaturas entre 10 a 177ºC e pressões de 14 a 241 bar (SHIRVANY, ZAHEDI e BASHIRI, 2010; p.156).

Em 2011, Bahadori desenvolveu um método para cálculo de teor de água em gás natural com até 40% molar de gás ácido (H_2S equivalente), usando uma função de Arrhenius combinada com uma matriz de Vandermonde. Este método empírico é

válido para pressões de até 690 bar e temperaturas de 25ºC a 180ºC (BAHADORI, 2011; p.81).

Um resumo deste histórico foi compilado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Resumo dos métodos de cálculo de literatura

Ano	Autor	Tipo	Gás	Composição	T (ºC)	P (bar)	média de erro	máx. erro
1958	McKetta-Wehe	Carta (Gráfico)	GN	carta para densidade 0,6 (correção de 0,6 a 1,8)	-45,6 a 148,9º C	até 689 bar		
1969	Sharma-Campbell	Fugacidade e método de estimativa de condições críticas de McLeod e Campbell	GA	H_2S e até 20% CO_2	26,7ºC a 71,1ºC	até 137,9 bar	+- 6%	
1974 / 1988	Maddox	3 Cartas (Gráficos)	GA	$W_m = (W*y)_{HC} + (W*y)_{CO2} + (W*y)_{H2S}$	204,4º C	13,8 a 172,4 bar		
1977 / 1978	Robinson et al.	cartas (gráficos) baseadas em EDE SRK + “a” de Evelein et al.	GA	H_2S, CO_2				
1990	Bukacek	Correlação	GN		15,6ºC a 237,8º C	até 689 bar		
1993 / 2003	Wichert-Wichert	Carta (Gráfico)	GA	50% molar de H_2S equivalente ($H_2S_{eq} = 0,7 * \%CO_2$)	10 a 175ºC	até 689 bar	<1%	> +- 10%
2000	Ning et al.	Correlação baseada na carta de McKetta-Wehe	GN			até 1000 bar		
2002	Haridy et al.	EDE SRK	GA	até 30% molar de H_2S e CO_2	até 237,8º C	até 689 bar	3,1 a 5,5%	
2004	Valtz et al.	Comparação PR+Coquelet +mistura clássica+Lei de Henry, PR+Mathias-Copeman+mistura Wong Sandler, SAFT-VR	GA	CO_2, H_2O	5,05ºC a 45,05º C	até 80 bar		

Tabela 2.1: Resumo dos métodos de cálculo de literatura - continuação

Ano	Autor	Tipo	Gás	Composição	T (ºC)	P (bar)	média de erro	máx. erro
2004	ISO 18453	PR+mistura clássica+k_{ij} GERG	GA	30% molar CO_2 e 5mg/Nm³	-50ºC a 40ºC	300 bar		
2007	Folas et al.	Comparação EDE CPA e GERG	GN	C_1 e gás natural	GERG -50ºC a 40ºC CPA até 300ºC	GERG a 300 bar CPA até 1000 bar		
2009	Li e Firoozabadi	Comparação sem e com associação (CPA)	GA	C_1, CO_2, H_2S, H_2O	até 177ºC	até 182 bar		
2010	Zirrahi et al.	Comparação Potencial químico da água e EDE RK modificada	GA	puro C_1, puro CO_2, puro H_2S e mistura de gases ácidos	abaixo de 107ºC	até 500 bar	3,36, 7,04, 8,4 e 6,32%	50%
2010	Shirvany, Zahedi, Bashiri	Comparação com redes neuronais	GA	até 89,6% molar de H_2S	10ºC a 177ºC	13,8 a 241bar		
2011	Bahadori	Comparação com Função tipo Arrhenius	GA	40% molar de H_2S equivalente (H_2S_{eq} = 0,75 * %CO_2)	25 a 180ºC	até 690 bar	2,07%	até 7%

2.2 DADOS EXPERIMENTAIS

Para verificação ou aplicação na metodologia utilizada, foram pesquisados dados experimentais de teor de água em gás natural, pressão de vapor de componente puro e dados de equilíbrio líquido-vapor. Nesta pesquisa foram considerados 16 componentes: água (H_2O), ácido sulfídrico (H_2S), nitrogênio (N_2), dióxido de carbono (CO_2), metano (C_1), etano (C_2), propano (C_3), iso-butano (i-C_4), normal-butano (n-C_4), iso-pentano (i-C_5), normal-pentano (n-C_5), hexano (C_6), heptano (C_7), octano (C_8), nonano (C_9) e decano (C_{10}).

Para o algoritmo de cálculo do teor de água, foram pesquisados dados experimentais de teor de água com componentes de gás natural, dióxido de carbono e ácido sulfídrico.

Os dados de literatura de composição, faixas de temperatura e de pressão, equipamento utilizado no experimento, número de pontos experimentais utilizados e a referência destes dados estão apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Resumo dos dados experimentais de literatura de teor de água

Composição + H_2O	T (K)	P (bar)	Equipamento do Experimento	nº p. exp.	Referência
CO_2	298,15 a 348,15K	até 709 bar	célula estática com amostragem da fase vapor.	39	WIEBE E GADDY, 1941
C_1	310,93 a 444,26K	até 689 bar	célula estática com amostragem da fase vapor.	46	OLDS, 1942
C_2	310,93 a 377,59 K	22 a 621 bar	célula estática com amostragem da fase vapor.	14	REAMER et al., 1943
H_2S	302,65 a 444,26K	7 a 190 bar	célula de equilíbrio de volume variável.	74	SELLECK, CARMICHAEL e SAGE, 1952
C_2	310,87 a 377,71 K	34 a 347 bar	Não informado neste artigo.	20	ANTHONY e McKETTA, 1967
$C_1 + CO_2 + H_2S$	310,95 a 449,85 K	48 a 182 bar	célula de equilíbrio de volume variável.	18	HUANG et al., 1985
$CO_2 + C_1$ $C_1 + CO_2 + H_2S$ $H_2S + C_1$	298,15 a 344,26K	69 a 137,9 bar	Não informado.	11	GPSA pág.20-8 fig.20-12, 1988
13,039%CO_2 + 75,022%C_1 + 7,949%C_2 + 3,993%C_3	299,82K	28 a 138 bar	Não informado.	5	MADDOX et al, 1988 (RR-41)
C_2	288,65 a 303,75 K	34 a 47 bar	célula estática com amostragem da fase vapor.	4	SONG e KOBAYASHI, 1994
$CO_2 + H_2S + C_1 + C_3$	322,4 e 366,48K	14 a 690 bar	célula de equilíbrio de volume variável.	51	NG, CHEN, e SCHROEDER, 2001 (RR-174)
$CO_2 + H_2S + C_1 + C_2 + C_3 + i\text{-}C_4 + n\text{-}C_4$	322,4 e 366,48K	103 a 345 bar	célula de equilíbrio de volume variável.	8	NG, CHEN, e SCHROEDER, 2001 (RR-174)
C_1	282,98 a 313,14 K	5 a 175 bar	célula estática com amostragem das fases vapor e líquida.	24	MOHAMMADI et al., 2004
C_2	282,93 a 293,10 K	5 a 30 bar	célula estática com amostragem das fases vapor e líquida.	5	MOHAMMADI et al., 2004

Tabela 2.2: Resumo dos dados experimentais de literatura de teor de água – continuação

Composição + H_2O	T (K)	P (bar)	Equipamento do Experimento	nº p. exp.	Referência
CO_2	278,22 a 318,22 K	5 a 80 bar	célula estática com amostragem das fases vapor e líquida	30	VALTZ et al., 2004
C_1	277,80 a 297,90 K	5 a 44 bar	célula estática com amostragem da fase vapor.	22	CHAPOY et al., 2005
% molar: 94% C_1 + 4% C_2 + 2% n-C_4	303,10 a 361,40 K	5 a 49 bar	célula estática com amostragem da fase vapor.	21	CHAPOY et al., 2005
% molar: 84,4% C_1 + 10% C_2 + 4% C_3 + 0,6% i-C_4 + 1% n-C_4	263,15 a 293,15 K	15 a 60 bar	equipamento com fluxo contínuo, saturador, condensador, medição por espelho resfriado e Karl Fischer.	10	FOLAS et al., 2007
GN (2,6% CO_2)	253,15 a 293,15 K	100 e 150 bar	equipamento com fluxo contínuo, saturador, condensador, medição por espelho resfriado e Karl Fischer.	10	LØKKEN et al., 2008
H_2S, C_1	344,26 K	42 a 96 bar	Não informado.	5	LUKACS e ROBINSON, 1963 (apud ZIRRAHI et al., 2010)

Para a verificação da metodologia proposta, bem como para estimação de novos parâmetros para o cálculo da pressão de vapor, foram pesquisadas as pressões de vapor dos 16 componentes puros considerados neste trabalho. O número de pontos experimentais considerados, a faixa de pressão e temperatura e as referências de cada componente puro estão apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Resumo dos dados experimentais de literatura de pressão de vapor

		Temperatura (K)		Pressão de vapor (bar)		
Composição	nº p. exp.	mín.	máx.	mín.	máx.	Referências
H_2O	81	273	647	0,006	221	DDB ROWLEY et al., 2003
H_2S	36	188	373	0,23	90	DIPPR, 2000 HAYNES, 2013
N_2	109	63	126	0,13	34	DDB
CO_2	58	217	303	5,18	72	DDB ROWLEY et al., 2003
C_1	333	91	191	0,12	46	DDB DIPPR, 2000
C_2	170	91	305	0,000015	49	DIPPR, 2000
C_3	184	95	369	0,00000007	41	DIPPR, 2000
i-C_4	143	129	407	0,00000667	36	DIPPR, 2000 HAYNES, 2013
n-C_4	164	128	423	0,00000133	37	DIPPR, 2000
i-C_5	58	217	448	0,015	28	DIPPR, 2000
n-C_5	163	144	470	0,0000008	34	DIPPR, 2000 BOUBLIK, FRIED, HÁLA, 1973
C_6	95	178	503	0,0000136	28	DIPPR, 2000
C_7	133	185	540	0,0000029	27	DIPPR, 2000
C_8	94	217	564	0,000024	23	DIPPR, 2000
C_9	49	220	511	0,0000076	6,6	DIPPR, 2000
C_{10}	84	244	490	0,0000172	2,7	DIPPR, 2000

Para a metodologia do ajuste dos parâmetros de interação binária k_{ij}, foram necessários dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor. Nesse caso, foram pesquisados os principais pares de componentes: H_2O - H_2S, H_2O - N_2, H_2O - CO_2, H_2O - C_1, H_2O - C_2, H_2S - N_2, H_2S - CO_2, H_2S - C_1, H_2S - C_2, N_2 - CO_2, N_2 - C_1, N_2 - C_2, CO_2 - C_1, CO_2 - C_2, C_1 - C_2.

Na Tabela 2.4 está apresentado o par de componentes (1 e 2), o número de pontos experimentais usados na metodologia, a faixa de temperatura e pressão, a fração molar de líquido (x) e vapor (y) e as referências.

No caso da fração molar, a tabela apenas indica que tipos de dados foram encontrados. Se forem os dados de equilíbrio da fração molar de líquido e de gás (P, T, x, y), as colunas x e y são selecionadas. Se forem os dados de equilíbrio apenas da fração molar do gás (P, T, y), apenas a coluna y é selecionada.

Tabela 2.4: Resumo dos dados experimentais de literatura de equilíbrio líquido-vapor

Comp.		nº p	T (K)		P (bar)		f.m.		
1	2	exp.	mín	máx	mín	máx	x	y	Referências
H_2S	H_2O	64	303	444	7	52	x	x	KNAPP et al., 1982 SELLECK, CARMICHAEL, SAGE, 1952
H_2O	N_2	19	258	293	5	50		x	FOLAS et al., 2007
CO_2	H_2O	38	278	623	5	250	x	x	KNAPP et al., 1982 VALTZ et al., 2004
H_2O	C_1	41	278	444	5	87		x	MOHAMMADI et al., 2004 CHAPOY et al., 2005 OLDS, SAGE, LACEY, 1942
H_2O	C_2	54	283	444	5	682		x	MOHAMMADI et al., 2004 SONG, KOBAYASHI, 1994 ANTONY, McKETTA, 1967 REAMER et al., 1943
N_2	H_2S	75	200	344	1,4	207	x	x	KNAPP et al., 1982
CO_2	H_2S	150	225	366	7	83	x	x	KNAPP et al., 1982
C_1	H_2S	62	278	344	12	135	x	x	REAMER, SAGE e LACEY, 1951
C_2	H_2S	87	200	368	0,7	83	x	x	KNAPP et al., 1982
N_2	CO_2	111	218	293	32	139	x	x	KNAPP et al., 1982
N_2	C_1	344	89	189	0,12	50	x	x	KNAPP et al., 1982
N_2	C_2	89	139	290	0,03	135	x	x	KNAPP et al., 1982
C_1	CO_2	233	153	301	6	85	x	x	KNAPP et al., 1982
CO_2	C_2	196	222	298	5	60	x	x	KNAPP et al., 1982
C_1	C_2	211	130	283	0,01	67	x	x	KNAPP et al., 1982

2.3 COMENTÁRIOS E CONSIDERAÇÕES

Segundo Clark (apud Zirrahi et al., 2010, p.172), quanto maior a solubilidade de moléculas polares, como H_2S e CO_2, em um solvente polar como H_2O, acarreta

um maior teor de água na saturação, comparado a um gás como metano (C_1) ou outros hidrocarbonetos. Forças moleculares, como ligações de hidrogênio entre moléculas de H_2S e H_2O, levam a uma maior retenção de água pelos gases ácidos.

Essa diferença na quantidade de água varia de acordo com as condições de pressão e temperatura. Quanto maior a pressão, maior é a diferença no teor de água comparado ao C_1. Além disso, para metano puro, o teor de água diminui com o aumento da pressão e aumenta com a elevação da temperatura. Seria razoável concluir que isso ocorre para a maioria dos componentes, porém para o CO_2 e H_2S, não existe essa tendência linear. Até certo ponto, essa regra é obedecida por ambos, mas a uma determinada pressão e temperatura, próximo ao ponto crítico, a curva se inverte, e a partir deste ponto, quanto maior a pressão, maior o teor de água no gás. Um exemplo pode ser verificado nas várias isotermas do teor de água de CO_2 e H_2S das Figura 2.1 e Figura 2.2, adaptadas do GPSA (1988).

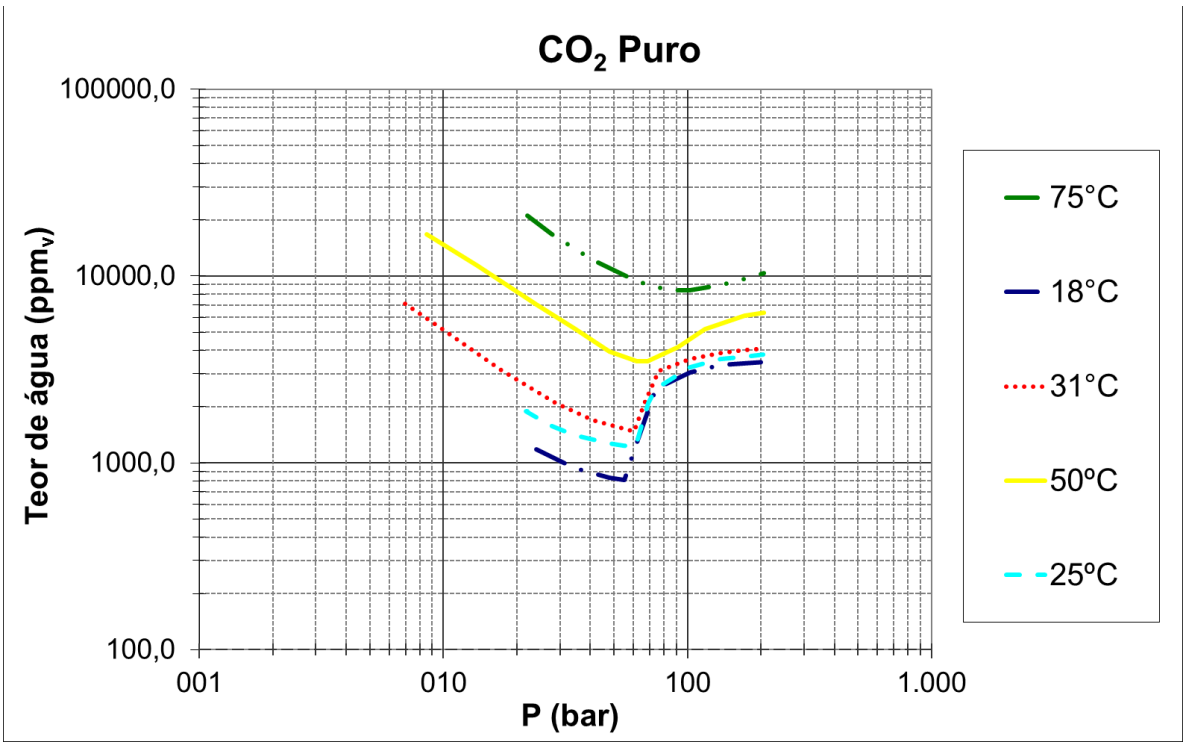

Figura 2.1: Teor de água em CO_2 (Adaptada de GPSA 1988 - Fig.20-4)

Essas discussões foram explicitadas para mostrar como se comportam as misturas binárias contendo água. No entanto, o que se pretende descrever são misturas de hidrocarbonetos, gases ácidos e água. Sabendo que gases ácidos tem grande influência no teor de água, essa é a grande dificuldade encontrada nos

cálculos; encontrar um modelo adequado para esta mistura e as interações decorrentes dela para uma ampla faixa de condições de pressões e temperaturas.

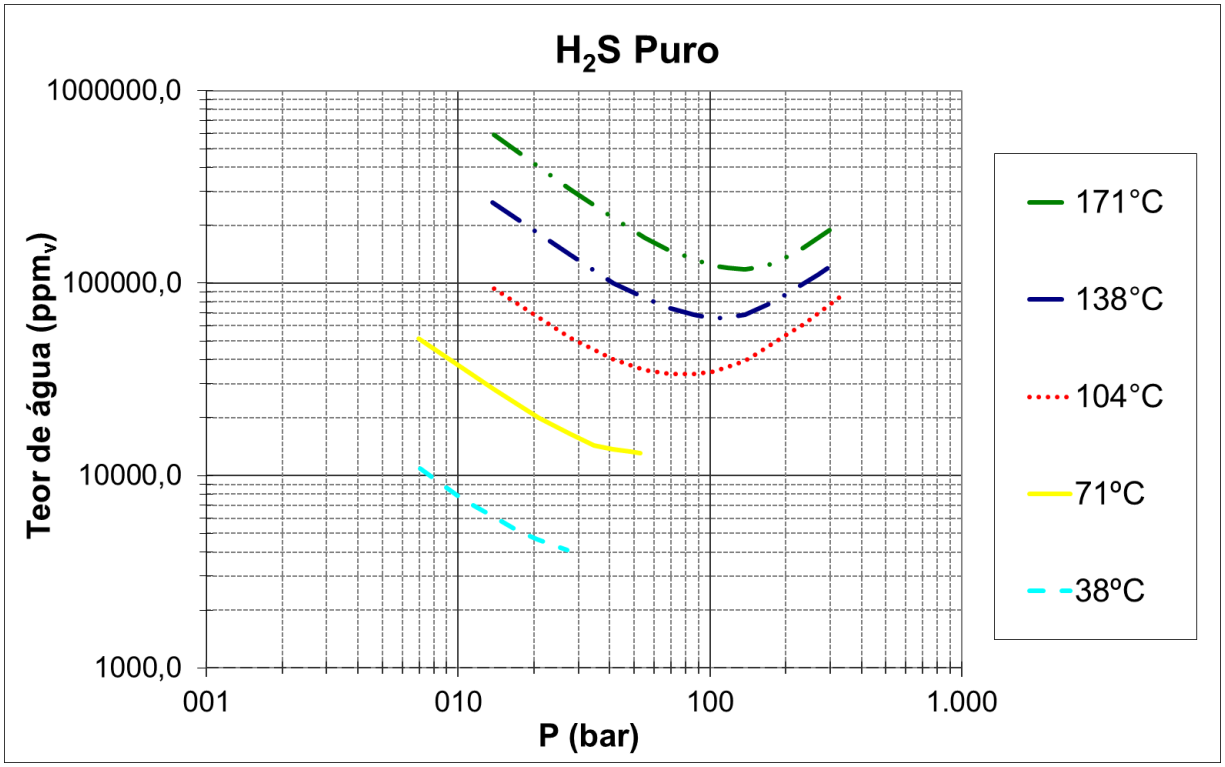

Figura 2.2: Teor de água em H_2S (Adaptada de GPSA 1988 - Fig.20-5)

Os métodos mais simples e mais citados em artigos, livros e manuais são as cartas de teor de água em gás natural como McKetta e Wehe (1958) e correlações de Bukacek para gás natural corrigidas pelos métodos como Maddox/Campbell (1988) ou Wichert e Wichert (2003). E quando há possibilidade de uso de simulador comercial, os cálculos são realizados por equações de estado disponíveis.

Para demonstrar que este estudo continua atual, pode-se verificar, na literatura, artigos recentes sobre cálculo de teor de água de saturação em gases contendo gases ácidos para captura e sequestro de carbono. É importante salientar que estes estudos usaram equações de estado e estimação de parâmetros com novos dados experimentais (HAILONG et al., 2011; ZIABAKHSH-GANJI e KOOI, 2012).

Para este trabalho, algumas premissas devem ser consideradas:

1. É possível incluir no estudo o equilíbrio sólido-líquido-vapor, considerando a formação de gelo e/ou hidratos. No entanto, é importante salientar que este trabalho não vai incluir esses cálculos,

focando o estudo no equilíbrio líquido-vapor (FOLAS et al., 2007; CHAPOY et al., 2012).

2. Os fluidos de reservatório são produzidos com uma água salina. No entanto, apesar de alguns autores terem considerado a influência da salinidade no teor de água de saturação do gás produzido, esta modelagem não fará parte deste trabalho (McKETTA e WEHE, 1958; ZIRRAHI et al., 2010).
3. Na Seção 2.2, apesar de terem sido citados os equipamentos utilizados nos experimentos, salienta-se que a metodologia de aquisição, bem como a precisão dos dados experimentais, não serão discutidas neste trabalho. Para efeito de cálculo e comparação, estes dados foram considerados corretos.

Como pode ser visto na Seção 2.1, vários autores desenvolveram modelos de cálculo para altos teores de gás ácido, para altas e baixas pressões ou altas e baixas temperaturas, mas os modelos pesquisados, em geral, não atendem a todas as faixas de composição de gás ácido, pressão ou temperatura que podem ser atingidas pelas unidades de processo dos projetos das unidades de produção de petróleo da área do pré-sal. A norma ISO 18453, por exemplo, tem uma faixa de composição máxima aceitável, sendo que o teor de CO_2 máximo é de 30 %; portanto, não atendendo a faixa de CO_2 esperado para o gás produzido na camada pré-sal. Além disso, esta norma somente considera um teor máximo de 5 mg/Nm³ de H_2S. Dos métodos descritos, a correção para gases ácidos de Wichert e Wichert (2003) é o método gráfico que mais se aproxima em termos de faixa de pressão e de contaminantes para atender a maioria das condições necessárias.

Métodos que usam equações de estado são intrinsecamente complexos do ponto de vista numérico, exigindo, via de regra, o auxílio de ferramentas computacionais para que possam ser utilizados. Apesar da dificuldade, são os métodos mais utilizados e aceitos na indústria. Na tentativa de buscar um método mais simples para este trabalho, poucas modificações foram propostas nos métodos mais tradicionais que já existem que são as equações de estado cúbicas de Peng-Robinson (1976) e Soave-Redlich-Kwong (1972) com regras de mistura e combinação clássicas.

3 METODOLOGIA

Este trabalho propõe uma metodologia de cálculo, baseada nas equações de estado cúbicas de Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK), regras de mistura e combinação clássicas. Estas escolhas foram realizadas na tentativa de usar o mais simples ou o mais tradicional. A partir destes métodos usuais, foram propostas duas modificações, na tentativa de melhorar a estimativa do teor de água contendo gases ácidos.

A primeira proposta, baseada na dissertação de mestrado de Aznar (1991), foi de investigar a utilização de funções modificadas de $\alpha(T)$ para melhorar a acurácia em relação ao cálculo de pressão de vapor de cada substância pura correspondente.

A segunda proposta foi de melhorar o resultado das regras de combinação com a estimação de parâmetros k_{ij} para as equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong com funções de $\alpha(T)$ modificadas.

Como base para metodologia, foram desenvolvidos programas utilizando o software Matlab®, da empresa MathWorks®, uma linguagem amigável para computação numérica e desenvolvimento de algoritmos.

3.1 CÁLCULO DO TEOR DE ÁGUA

Nesta seção será apresentada a metodologia utilizada para o cálculo do teor de água. Métodos usuais, encontrados em literatura, que se aproximam deste cálculo, são os algoritmos de ponto de bolha ou ponto de orvalho. No entanto, para os cálculos de ponto de bolha, por exemplo, são necessários temperatura e fração molar do líquido para calcular pressão de bolha e fração molar do gás em equilíbrio. Para ponto de orvalho, são necessários temperatura e fração molar do gás para calcular pressão de orvalho e fração molar do líquido em equilíbrio.

Para este trabalho, as variáveis que se tem disponíveis são pressão (P), temperatura (T) e fração molar do gás em base seca (y_{bsi}), ou seja, composição do

gás normalizada sem água. E, portanto, deseja-se calcular a fração molar de água em equilíbrio com este gás a T e P conhecidas.

Como os métodos usuais não podem ser aplicados diretamente para o cálculo do teor de água, o método proposto foi baseado na adaptação do algoritmo de pressão de orvalho por meio da condição de isofugacidade, usando a equação de estado para as duas fases.

Neste trabalho, considerando que a pressão de orvalho é uma variável conhecida e não há necessidade de sua estimação, esta parte do algoritmo foi substituída pela estimação do número de mols de água (n_{H2O}). Com a estimação do número de mols de água, pode-se converter a fração molar de cada componente do gás em base seca (y_{bsi}) para base úmida (y_i) através da equação:

$$y_i = \frac{y_{bsi}}{1 + n_{H2O}} \tag{3.1}$$

Com os valores especificados de T e P e com a estimativa da fração molar do gás em base úmida, pode-se calcular a fração molar de líquidos em equilíbrio pela sequência de cálculos baseada no algoritmo de pressão de orvalho. Se a soma da fração molar de líquido resultar no valor um, a estimativa inicial do número de mols de água e, por consequência, a fração molar da fase gás em base úmida estão corretas. No entanto, se a soma da fração molar de líquido resultar diferente do valor um, o número de mols de água deve ser reestimado e os cálculos reiniciados.

O problema enfrentado com a utilização deste algoritmo foi o de como fazer a estimativa inicial do número de mols de água para que o programa convergisse. Dependendo do valor utilizado, o programa não encontrava solução. Na tentativa de solucionar este problema, optou-se por um método de convergência que, dentro de um intervalo conhecido, sempre encontraria raízes, sendo este, o método da bissecção.

Como o número de mols de água pode variar de um valor próximo de zero a um valor muito elevado, a alternativa foi encontrar uma função que pudesse representar o número de mols de água, mas que fosse possível estabelecer um intervalo limitado de cálculo ξ_1 e ξ_2. Esta função foi então estabelecida como:

$$n_{H2O} = -\ln(\xi) \tag{3.2}$$

Com ξ variando no intervalo de 0 a 1, o número de mols de água pode variar de zero a infinito, atendendo assim, a premissa do método da bissecção e dos valores da variável número de mols de água.

Nas próximas seções serão descritas as bases teóricas e as metodologias utilizadas para a implementação deste algoritmo para cálculo do teor de água em gás natural contendo gases ácidos como CO_2 e H_2S.

3.1.1 Equilíbrio Líquido-Vapor Utilizando as Equações de Estado Cúbicas

Conforme descrito na Seção 3.1 o método foi baseado no equilíbrio químico entre as fases líquida (l) e vapor (v) representada pela igualdade dos potenciais químicos (μ_i):

$$\mu_i^v = \mu_i^l \tag{3.3}$$

que é equivalente a igualdade das fugacidades, dada por:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \;\; (i = 1, 2, \dots, N) \tag{3.4}$$

Para o equilíbrio líquido-vapor, as fases devem estar nas mesmas temperaturas (T) e pressões (P), e neste caso, a fugacidade de cada espécie é a mesma em todas as fases, ou seja, essa é a condição de isofugacidade utilizada na metodologia.

Expressando a fugacidade em termos do coeficiente de fugacidade:

$$y_i . P . \hat{\emptyset}_i^v = x_i . P . \hat{\emptyset}_i^l \;\; (i = 1, 2, \dots, N) \tag{3.5}$$

O coeficiente de fugacidade das espécies, presentes nos sistemas investigados nas formas líquidas ou de vapor, foi calculado a partir de equações de estado cúbicas, que são as equações mais simples para representar o comportamento tanto de líquidos quanto de vapores. A partir da proposta de van der Waals, em 1873, surgiram várias outras equações, consideradas casos particulares desta. A equação de van der Waals foi generalizada na forma:

$$P = \frac{R.T}{V - b_i} - \frac{a_i(T)}{(V + \epsilon . b_i).(V + \sigma . b_i)} \tag{3.6}$$

Com os valores das constantes de van der Waals $a_i(T)$ e b_i, pode-se calcular o volume V por tentativa, iteração ou com rotina própria de um pacote computacional, sendo $a_i(T)$ e b_i calculados por:

$$a_i(T) = a_i' . \alpha(T_{ri}) \tag{3.7}$$

$$a_i' = \Psi . \frac{R^2 . T_{ci}^2}{P_{ci}} \tag{3.8}$$

$$b_i = \Omega.\frac{R.T_{ci}}{P_{ci}} \tag{3.9}$$

Com a especificação dos parâmetros ϵ, σ, Ψ, Ω e $\alpha(T_r)$, esta equação se reduz a cada um dos casos particulares.

Neste trabalho foram selecionadas duas equações de estado cúbicas para o modelo a ser estudado, Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK). Apesar de não serem as mais adequadas para compostos polares (Aznar, 1991), são as equações mais utilizadas para cálculos com hidrocarbonetos (Sandler, 2006, p.210), mais aceitas pela indústria e com mais dados disponíveis para pesquisa. Para estes dois casos, os parâmetros da equação de estado cúbica generalizada serão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros das Equações de Estado (SMITH, VAN NESS, ABOTT, 2007)

Eq. Estado	$\alpha(T_r)$	σ	ϵ	Ω	Ψ
SRK (1972)	$\alpha_{SRK}(T_r,\omega)$	1	0	0,08664	0,42748
PR (1976)	$\alpha_{PR}(T_r,\omega)$	$1+\sqrt{2}$	$1-\sqrt{2}$	0,07780	0,45724

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

ω<0,5: $\alpha_{PR}(T_r,\omega) = [1 + (0{,}37464 + 1{,}5226.\omega - 0{,}26992.\omega^2).(1 - T_r^{\frac{1}{2}})]^2$;

ω≥0,5: $\alpha_{PR}(T_r,\omega) = [1 + (0{,}379642 + 1{,}48503.\omega - 0{,}164423.\omega^2 + 1{,}016666.\omega^3).(1 - T_r^{\frac{1}{2}})]^2$

onde: $T_r = \frac{T}{T_c}$.

Da maneira como foram apresentadas, as equações de estado são aplicáveis a componentes puros; para misturas, regras empíricas tem sido propostas. Para este trabalho, foram utilizadas regras de mistura e de combinação clássicas, que são mais simples, sendo uma regra de mistura linear para o parâmetro B e uma regra de mistura quadrática para o parâmetro A, conforme equações:

$$B = \sum_i z_i.b_i \qquad (z = x\ ou\ y) \tag{3.10}$$

$$A = \sum_i \sum_j z_i\, z_j.a_{ij} \qquad (z = x\ ou\ y) \tag{3.11}$$

sendo os parâmetros de interação a_{ij} = a_{ji} e a fração molar z, representando as misturas líquida (x) e de vapor (y).

Os parâmetros de interação a_{ij}, que representam atração entre duas espécies, são obtidos a partir dos parâmetros da equação de estado para espécies puras mediante uma regra de combinação. Neste trabalho, utilizou-se como regra de combinação a média geométrica dos parâmetros puros associada a um parâmetro ajustável k_{ij}, denominado de parâmetro de interação binária:

$$a_{ij} = \left(a_i . a_j\right)^{\frac{1}{2}} . \left(1 - k_{ij}\right) \tag{3.12}$$

O parâmetro de interação binária foi introduzido para uma melhor representação dos cálculos com equação de estado de misturas.

Conforme já apresentado no início deste item, o cálculo de volume usando equações de estado pode ser realizado por tentativa, iteração ou rotina própria. Nesta etapa será apresentada uma equação equivalente, com o mesmo modo de cálculo de volume, considerando as regras de mistura e combinação já descritas e que foram usadas na metodologia de cálculo. Estas equações são as do fator de compressibilidade Z, que na sua forma polinomial cúbica resultam em:

$$Z^3 + Z^2 . (\beta - 1) + \mathrm{Z}. (\mathrm{q}. \beta - 2. \beta - 3. \beta^2) + (\beta^3 + \beta^2 - q. \beta^2) = 0 \ (\mathrm{PR}) \tag{3.13}$$

$$Z^3 - Z^2 + \mathrm{Z}. (\mathrm{q}. \beta - \beta - \beta^2) - q. \beta^2 = 0 \ (\mathrm{SRK}) \tag{3.14}$$

onde para componentes puros:

$$\beta_i \equiv \frac{b_i . P}{R . T} \tag{3.15}$$

$$\mathrm{q}_i \equiv \frac{a_i' . \alpha(T_{ri})}{b_i . R . T} \tag{3.16}$$

e para misturas:

$$\beta \equiv \frac{\mathrm{B}. P}{R . T} \tag{3.17}$$

$$\mathrm{q} \equiv \frac{\mathrm{A}}{\mathrm{B}. R . T} \tag{3.18}$$

Sendo uma equação cúbica, terão como resultado três raízes. Para o fator de compressibilidade da fase líquida (Z^l), considerar o maior valor das três raízes e para o da fase vapor (Z^v), considerar o menor valor das três raízes.

Com o cálculo do fator de compressibilidade, é possível calcular o coeficiente de fugacidade e posteriormente a fugacidade, conforme descrito no início desta seção. Para os coeficientes de fugacidade, a equação é descrita da seguinte forma:

$$ln\widehat{\emptyset}_i = \frac{\beta_i}{\beta}.(Z-1) - \ln(Z-\beta) - \bar{q}_i.I \tag{3.19}$$

sendo:

$$\bar{q}_i \equiv q.\left(1 + \frac{\bar{a}_i}{q.\beta} - \frac{\beta_i}{\beta}\right) \tag{3.20}$$

$$I = \frac{1}{\sigma - \epsilon}.ln\left(\frac{Z + \sigma.\beta}{Z + \epsilon.\beta}\right) \tag{3.21}$$

$\bar{a}_i$ varia de acordo com a regra de mistura escolhida. Considerando a regra clássica de mistura:

$$\bar{q}_i \equiv q.\left(\frac{2.\sum_j z_j.a_{ij}.\frac{P}{R^2.T^2}}{q.\beta} - \frac{\beta_i}{\beta}\right) \quad (z = x\ ou\ y) \tag{3.22}$$

Para componente puro $\bar{q}_i \equiv q$.

3.1.2 Algoritmo do Cálculo do Teor de Água

Nesta seção será apresentado o algoritmo de cálculo do teor de umidade de saturação, bem como uma função para cálculo da composição da fase líquida em equilíbrio, conforme apresentado nas Figura 3.1 e Figura 3.2. Com a especificação da pressão (P), temperatura (T) e composição do gás em base seca (y_{bsi}), o programa calcula composição do gás em base úmida (y_i) e composição da fase líquida em equilíbrio (x_i) para os 16 componentes considerados: água (H_2O), ácido sulfídrico (H_2S), nitrogênio (N_2), dióxido de carbono (CO_2), metano (C_1), etano (C_2), propano (C_3), iso-butano (i-C_4), normal-butano (n-C_4), iso-pentano (i-C_5), normal-pentano (n-C_5), hexano (C_6), heptano (C_7), octano (C_8), nonano (C_9) e decano (C_{10}).

Primeiramente o programa estima uma pressão de vapor de cada componente (P_{vi}) para gerar uma estimativa inicial da fração molar de líquidos em equilíbrio pela equação de Wilson:

$$\mathrm{P}_{vi} = P_{ci}.e^{\left(5{,}4.(\omega_i+1).\left(1-\frac{T_{ci}}{T}\right)\right)} \tag{3.23}$$

onde P_{ci} é a pressão crítica do componente, T_{ci} é a temperatura crítica do componente e ω_i é o fator acêntrico do componente. Estes dados estão compilados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Propriedades críticas e fator acêntrico (SMITH, VAN NESS, ABOTT, 2007)

	Propriedades críticas				f. acêntrico
Componentes	T_c	P_c	V_c	Z_c	ω
	K	bar	cm³/gmol		
H_2O	647,1	220,55	55,9	0,229	0,345
H_2S	373,5	89,63	98,5	0,284	0,094
N_2	126,2	34	89,2	0,289	0,038
CO_2	304,2	73,83	94	0,274	0,224
C_1	190,6	45,99	98,6	0,286	0,012
C_2	305,3	48,72	145,5	0,279	0,1
C_3	369,8	42,48	200	0,276	0,152
i-C_4	408,1	36,48	262,7	0,282	0,181
n-C_4	425,1	37,96	255	0,274	0,2
i-C_5	460,39	34,11	304,846	0,27	0,222
n-C_5	469,7	33,7	313	0,27	0,252
C_6	507,6	30,25	371	0,266	0,301
C_7	540,2	27,4	428	0,261	0,35
C_8	568,7	24,9	486	0,256	0,4
C_9	594,6	22,9	544	0,252	0,444
C_{10}	617,7	21,1	600	0,247	0,492

Pela lei de Raoult, estima-se K_i:

$$K_i = \frac{\mathrm{P}_{vi}}{P} \tag{3.24}$$

Calculam-se as constantes a e b de van der Waals e a função $\alpha(T)$ de acordo com as Equações (3.7) a (3.9) e Tabela 3.1. Determina-se o intervalo de ξ, para aplicação do método da bissecção e calcula-se o número de mols de água para ξ_1 pela Equação (3.2), já apresentada na Seção 3.1.

Com o algoritmo da Figura 3.2, estima-se a composição da fase líquida em equilíbrio e, na sequência, determina-se o número de mols de água pelo processo iterativo denominado de “loop da bissecção”, que será detalhado posteriormente na Figura 3.3. Após o loop, o programa encontra a raiz, portanto os valores de composição x_i e y_i corretos ou, se necessário, refaz o cálculo com o novo intervalo de ξ.

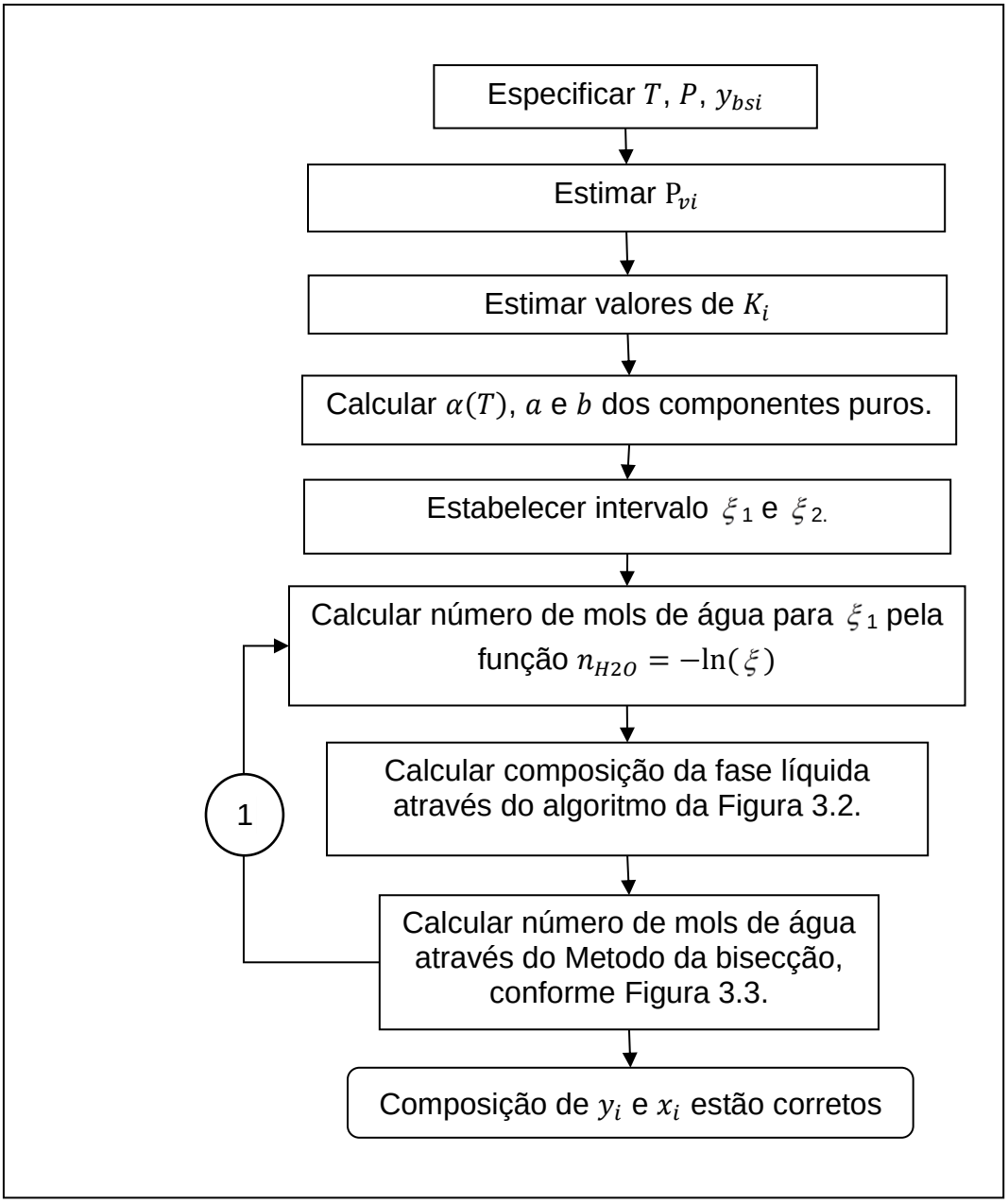

Figura 3.1: Algoritmo para cálculo da fração molar de água

Na função cálculo da composição da fase líquida em equilíbrio, apresentada na Figura 3.2, com o número de mols de água estimado, calcula-se a composição da fase gás em base úmida (y_i), conforme Equação (3.1). Pela lei de Raoult, estima-se a composição da fase líquida em equilíbrio por:

$$x_i = \frac{y_i}{K_i} \tag{3.25}$$

Calculam-se A e B por regra de mistura clássica e regra de combinação geométrica, de acordo com as Equações (3.11) e (3.10). Calculam-se os fatores de compressibilidade Z^v com valores de y_i e Z^l com valores de x_i pelas Equações

(3.13) e/ou (3.14). Em seguida, calcula-se o coeficiente de fugacidade ($\widehat{\emptyset}_i^v$) e fugacidade do vapor ($\hat{f}_i^v$) usando os valores de Z^v e y_i e coeficiente de fugacidade do líquido ($\widehat{\emptyset}_i^l$) usando os valores de Z^l e x_i pelas Equações (3.19) a (3.22) e (3.4) e (3.5).

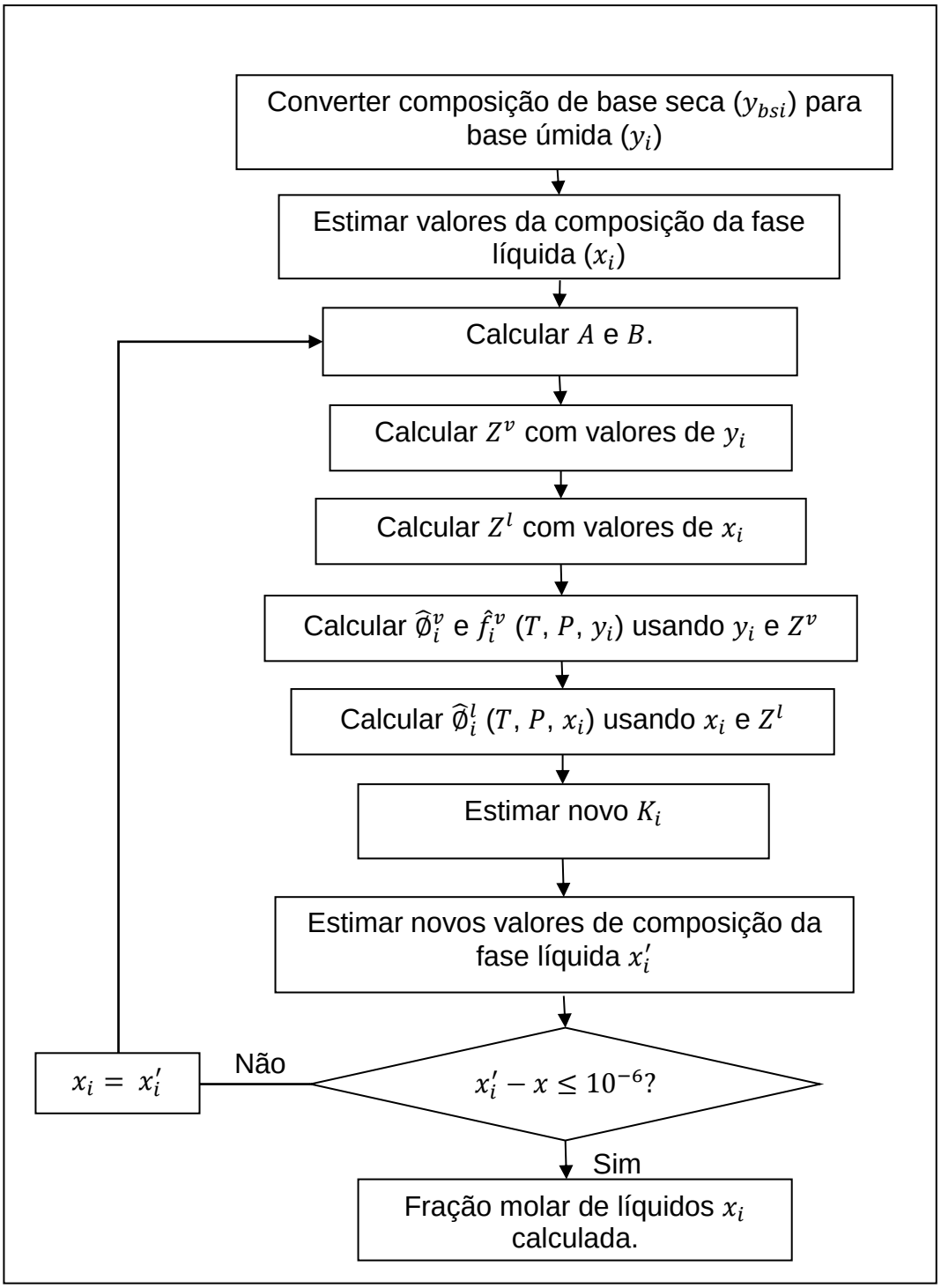

Figura 3.2: Função para cálculo da composição da fase líquida em equilíbrio.

Estimar novamente pela lei de Raoult, os valores de K_i e x_i', mas desta vez pelos coeficientes de fugacidades e fugacidades já calculados:

$$K_i = \frac{\phi_i^l}{\phi_i^v} \tag{3.26}$$

$$x_i' = \frac{f_i^v}{\phi_i^l . P} \tag{3.27}$$

Se x_i' for diferente de x_i, adotar x_i' como a nova composição da fase líquida e recalcular novamente a partir do cálculo de A e B por regra de mistura. Se não, a fração molar de líquidos (x_i) está calculada.

3.1.3 Método da Bissecção

O método da bissecção é um método para determinação de raízes de uma equação que utiliza as avaliações nas mudanças de sinal da função associada para tal. Dentro de um intervalo conhecido, a função torna-se nula (raiz), o que pode ser verificado pela mudança de sinal (um resultado do intervalo é positivo e o outro é negativo). O cálculo da função se inicia no ponto médio do intervalo conhecido.

A cada iteração, o intervalo é diminuído pela metade e o sinal é avaliado até se chegar ao valor onde a diferença das extremidades do intervalo é menor ou igual à tolerância desejada. Na Figura 3.3 está apresentado o algoritmo do método da bissecção.

Neste trabalho, a função avaliada é a soma da composição da fase líquida menos um ($F_1 = (\sum x_i) - 1$). Faz-se uma primeira avaliação de sinal com o cálculo da função para o valor de ξ_1. Se o resultado for negativo, considerar ξ_1 (como rtbis) para o cálculo de ξ da primeira iteração e a diferença do intervalo como d$\xi = \xi_2 - \xi_1$. Se o resultado for positivo, considerar ξ_2 (como rtbis) para o cálculo de ξ da primeira iteração e a diferença do intervalo como d$\xi = \xi_1 - \xi_2$.

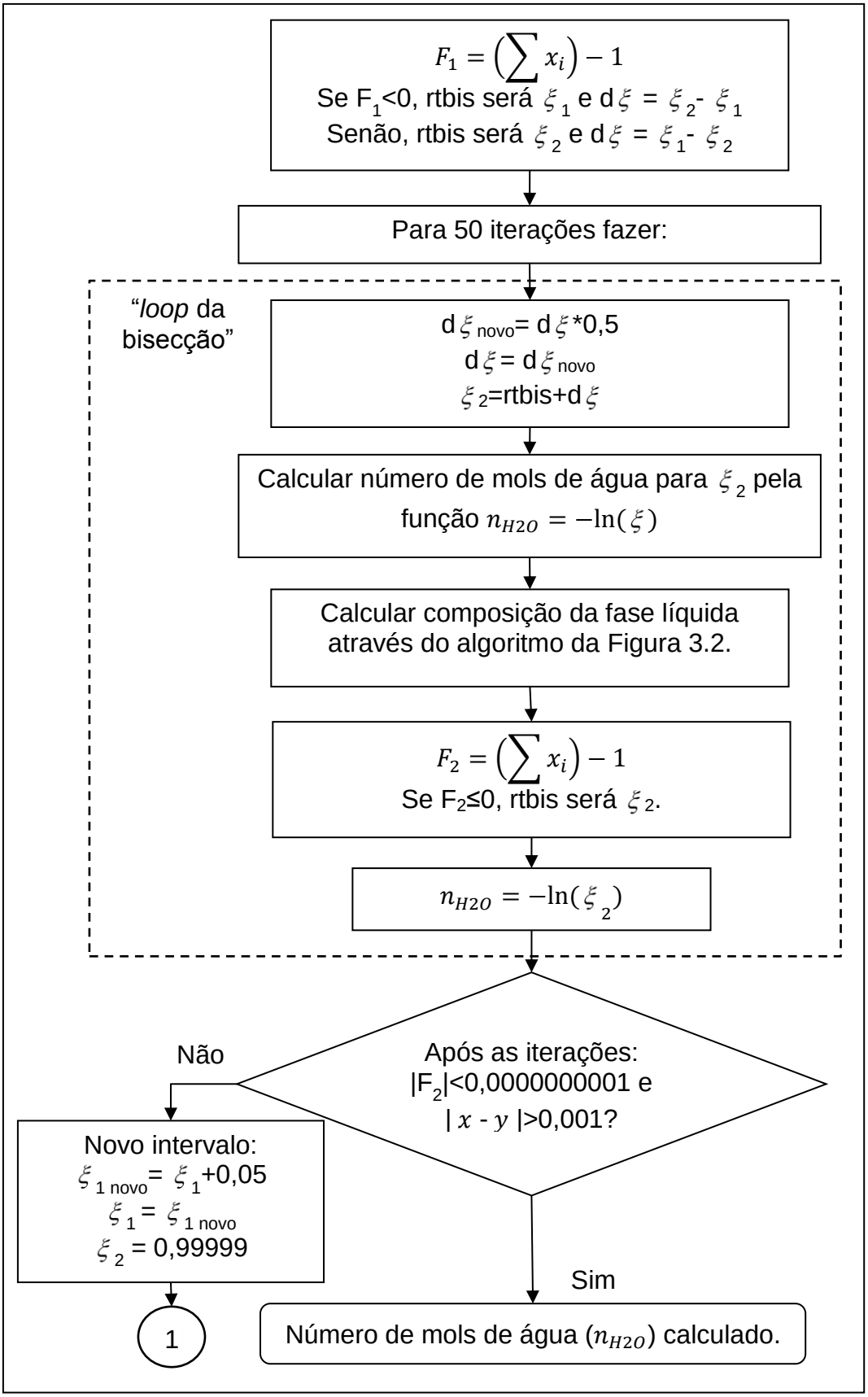

Figura 3.3: Algoritmo do Método da bissecção (Adaptado de PRESS, W. H. et al. (1992, 2002)).

Após a primeira avaliação de sinal, iniciar as iterações do "*loop* da bissecção". Estas se iniciam com o cálculo do novo valor de ξ, reduzindo a diferença dξ à metade e somando-se este valor ao ξ escolhido (rtbis). Com este novo valor, calcula-se novamente o número de mols de água e a composição da fase líquida pelo algoritmo da Figura 3.2. Uma nova avaliação de sinal é realizada e retorna-se ao início do loop. A rotina do loop termina após 50 iterações, admitindo uma tolerância menor que 10^{-15}. Para avaliação do resultado, são realizadas duas verificações, a primeira é com relação a função ter resultado um valor nulo e a segunda é verificar se a solução encontrada é a desejada. Se a solução encontrada for a trivial, novo intervalo de ξ é estabelecido e os cálculos são reiniciados.

Neste trabalho, o número de mols de água foi calculado para o intervalo de ξ variando de 0,01 a 0,99999, pois atende a todos os casos avaliados, ou seja, o n_{H2O} está na faixa de 0,00001 a 4,6 mols. Caso o intervalo de estudo esteja fora desta faixa, o intervalo de ξ deve ser aumentado, modificando ξ_1 para valor mais próximo de zero e ξ_2 para valor mais próximo de um. Apesar de mais lento, este método sempre vai encontrar raízes, sendo, portanto, mais robusto.

3.2 AJUSTE DA PRESSÃO DE VAPOR

Como parte da metodologia, foi considerada a utilização de funções modificadas de $\alpha(T)$ para melhorar a acurácia em relação ao cálculo de pressão de vapor de cada substância pura correspondente. Para tanto, o estudo foi baseado na dissertação de mestrado e artigos publicados por Aznar (1991, 1995, 1997). Neste capítulo será feita uma breve descrição das publicações de Aznar e de como esta metodologia foi aplicada neste trabalho.

3.2.1 Proposta de Aznar

Segundo Aznar (1991), equações de estado cúbicas representam com acurácia o equilíbrio líquido-vapor em misturas binárias e multicomponentes se forem usadas regras de mistura adequadas e se as curvas de pressões de vapor de

compostos puros forem reproduzidas com precisão. Em seu trabalho, para que a segunda premissa seja satisfeita, propôs um modelo da função $\alpha(T)$ com uma nova forma de dependência com a temperatura, adaptada da forma proposta por Soave (1984), mas usando três parâmetros ajustáveis, conforme equação:

$$\alpha(T) = \exp\left[m.(1 - T_r).|1 - T_r|^{\Gamma - 1} + n.\left({T_r}^{-1} - 1\right)\right] \tag{3.28}$$

A função exponencial foi incluída para conseguir o comportamento assintótico de “a” tendendo a zero quando T_r tende ao infinito, enquanto o expoente Γ possibilita o ajuste de curvas que apresentam pontos de inflexão. As publicações demostraram bons resultados com esta proposta, tanto na comparação da proposta de Soave (1984) com Soave (1972) com $\alpha(T)$ modificado, quanto para Melhem et al (1989) com Peng-Robinson (1976) com $\alpha(T)$ modificado.

Para o uso da nova equação, os três parâmetros (m, n e Γ) foram estimados para cada equação de estado pelo método dos mínimos quadrados, usando dados pseudo-experimentais de pressão de vapor estimados pelas equações de Wagner (1973), Antoine (1888) e Frost Kalkwarf (1953). Os parâmetros (m, n e Γ) originais apresentados nos artigos de 1995 e 1997 para SRK e PR, respectivamente, e que serão objeto de uso nesta dissertação estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Parâmetros originais estimados por Aznar (1995, 1997)

	Parâmetros Aznar							
	Soave-Redlich-Kwong			Peng-Robinson				
Componentes	m	n	Γ	m	n	Γ	T_{min}	T_{max}
H_2O	0,90656	0,01996	0,93564	0,81473	0,02707	0,96611	275	614,93
H_2S	0,46788	0,09436	0,90027	0,35951	0,10865	0,91548	205	354,54
N_2	0,43977	0,05934	0,93271	0,33208	0,07382	0,95495	70	119,89
CO_2	0,62234	0,11978	0,93826	0,46189	0,16353	0,94571	220	288,99
C_1	0,42985	0,03859	0,93391	0,33181	0,04863	0,96106	95	181
C_2	0,56561	0,04312	0,95944	0,47142	0,05114	0,99543	140	290,15
C_3	0,61939	0,05557	0,94652	0,53138	0,06071	0,98361	145	351,33
i-C_4	0,6551	0,0596	0,94353	0,5662	0,06509	0,97948	165	387,73
n-C_4	0,67173	0,06293	0,94682	0,58249	0,06849	0,98301	170	403,92
i-C_5	0,69452	0,06852	0,93572	0,59518	0,07842	0,9652	220	437,41
n-C_5	0,75368	0,05551	0,94642	0,66228	0,06209	0,98054	200	446,21
C_6	0,78128	0,07283	0,9358	0,68783	0,08006	0,9679	220	482,5
C_7	0,84945	0,07312	0,94083	0,75431	0,08112	0,97264	240	513,1
C_8	0,89205	0,08149	0,93618	0,79451	0,09048	0,96658	260	540,37
C_9	0,95301	0,0754	0,92685	0,83101	0,09679	0,94867	345	564,87
C_{10}	0,95828	0,09842	0,91553	0,83101	0,12256	0,93515	370	586,72

3.2.2 Uso da Função $\alpha(T)$ Modificada neste Trabalho

A aplicação do método foi dividida em duas etapas. Na primeira, foram calculadas as pressões de vapor com os parâmetros da função $\alpha(T)$ para Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson publicadas por Aznar em 1995 e 1997, respectivamente. Para uma comparação, esses valores foram calculados nas mesmas temperaturas dos dados de pressão de vapor experimentais de literatura, obtidos conforme descrito na Seção 2.2, Tabela 2.3.

O algoritmo utilizado neste cálculo está apresentado na Figura 3.4.

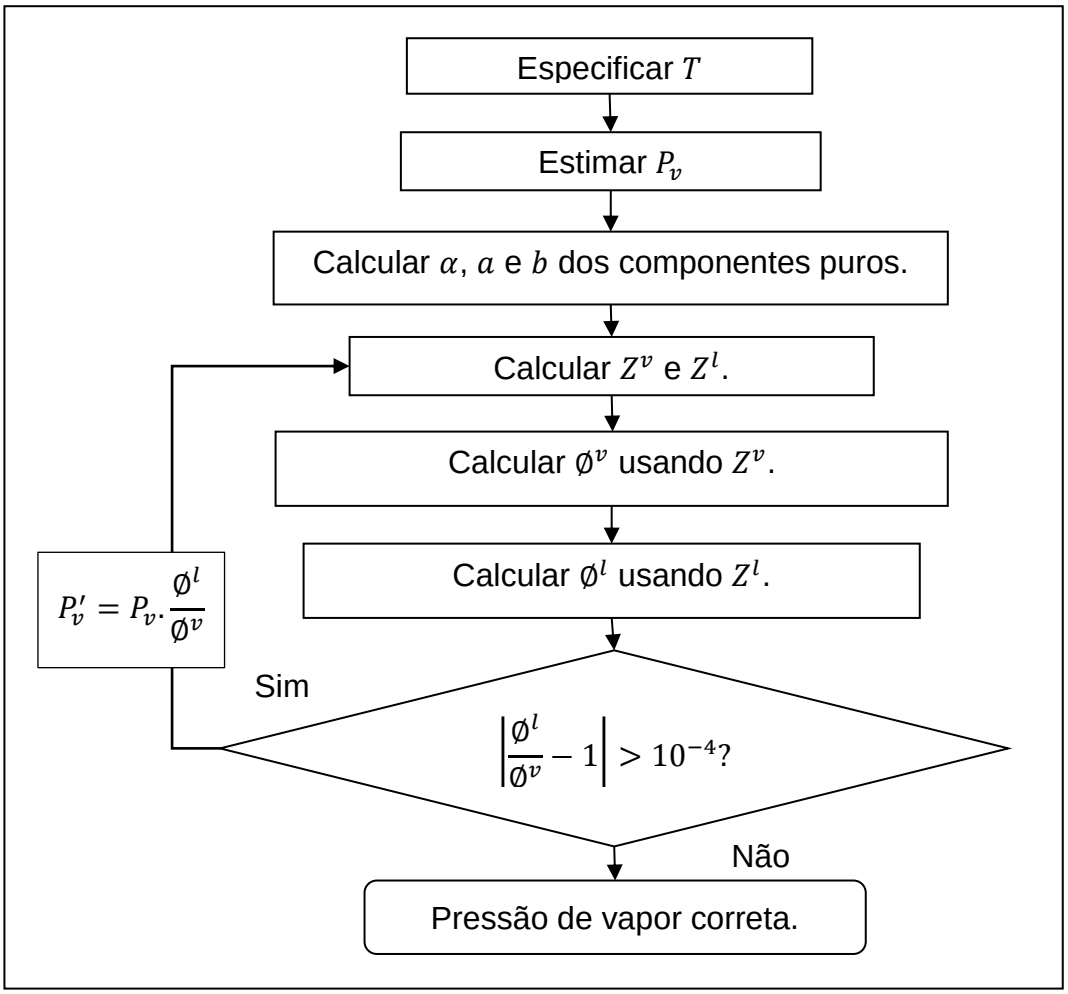

Figura 3.4: Algoritmo da Pressão de Vapor de Componente Puro (Adaptado de Sandler, 2006)

Com a especificação da temperatura, estima-se a pressão de vapor P_v que, para este algoritmo, utilizou-se a equação de Wagner descrita nas Equações (3.30) e (3.31). Em seguida, calculam-se a e b pelas Equações (3.7) e (3.9),

respectivamente; apenas modificando a função $\alpha(T)$ pela Equação (3.28) e utilizando os parâmetros m, n e Γ originais da Tabela 3.3 da Seção 3.2.1. Calculam-se Z^v e Z^l pelas Equações (3.13) e (3.14), para PR e SRK, respectivamente; e $\emptyset^v$ e $\emptyset^l$ pelas Equações (3.19) a (3.22).

A razão dos coeficientes de fugacidade deve resultar no valor um, portanto, se $\left|\frac{\emptyset^l}{\emptyset^v} - 1\right|$ for menor que uma dada tolerância, o valor da pressão de vapor está calculado corretamente. Senão, reestimar a pressão de vapor pela razão dos coeficientes de fugacidade e reiniciar os cálculos a partir dos coeficientes de compressibilidade.

Para uma comparação de outros métodos com os dados experimentais, o algoritmo de cálculo da Figura 3.4 também foi utilizado para o cálculo de pressão de vapor por Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong. Além desta comparação também foram utilizadas as equações de Antoine e Wagner.

Para Antoine, foi utilizada para o cálculo a equação:

$$logP_v = A_a - \frac{A_b}{T + A_c - 273{,}15} \tag{3.29}$$

onde A_a, A_b e A_c são as constantes de Antoine e encontram-se na Tabela 3.4.

Para Wagner, foram utilizadas duas equações, onde W_a, W_b, W_c, W_d são as constantes de Wagner e também se encontram na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Constantes para cálculo da pressão de vapor (REID et al., 1997; POLING et al., 2000; NIST, acessado em abril de 2013)

	Antoine			Wagner			
Componentes	A_a	A_b	A_c	W_a	W_b	W_c	W_d
H_2O	5,11564	1687,53700	230,17000	-7,77224	1,45684	-2,71942	-1,41336
H_2S	4,22882	806,93300	251,39000				
N_2	3,61947	255,68000	266,55000	-6,11102	1,2189	-0,69366	-1,89893
CO_2	6,81228	1301,67900	269,65600	-6,95626	1,19695	-3,12614	2,99448
C_1	3,76870	395,74400	266,68100	-6,02242	1,26652	-0,5707	-1,366
C_2	3,95405	663,72000	256,68100	-6,475	1,41071	-1,144	-1,859
C_3	3,92828	803,99700	247,04000	-6,76368	1,55481	-1,5872	-2,024
i-C_4	4,00272	947,54000	248,87000	-6,95579	1,5009	-2,52717	-1,49776
n-C_4	3,93266	935,77300	238,78900	-7,01763	1,6777	-1,9739	-2,172
i-C_5	3,92023	1022,88000	233,46000	-7,12727	1,38996	-2,54302	-2,45657
n-C_5	3,97786	1064,84000	232,01400	-7,30698	1,75845	-2,1629	-2,913
C_6	4,00139	1170,87500	224,31700	-7,53998	1,83759	-2,5438	-3,163
C_7	4,02023	1263,90900	216,43200	-7,77404	1,85614	-2,8298	-3,507
C_8	4,05075	1356,36000	209,63500	-8,04937	2,03865	-3,312	-3,648
C_9	4,07356	1438,03000	202,69400	-8,32886	2,25707	-3,8257	-3,732
C_{10}	4,06853	1495,17000	193,85800	-8,60643	2,44659	-4,2925	-3,908

Para os componentes H_2O, CO_2, i-C_4 e i-C_5, as constantes de Wagner correspondem a equação:

$$lnP_{vr} = \frac{W_a.(1-T_r) + W_b.(1-T_r)^{1,5} + W_c(1-T_r)^3 + W_d.(1-T_r)^6}{T_r} \quad (3.30)$$

Para os outros componentes as constantes de Wagner correspondem a equação:

$$lnP_{vr} = \frac{W_a.(1-T_r) + W_b.(1-T_r)^{1,5} + W_c(1-T_r)^{2,5} + W_d.(1-T_r)^5}{T_r} \quad (3.31)$$

sendo:

$$P_v = P_{vr}.P_c \quad (3.32)$$

Os componentes que apresentaram maiores desvios com relação aos dados experimentais tiveram seus parâmetros m, n e Γ reestimados em uma segunda etapa. A nova estimativa foi feita baseada no mesmo método apresentado por Aznar, apenas trocando os dados pseudo-experimentais por dados experimentais de literatura. O algoritmo usado para esta estimação está apresentado na Figura 3.5.

Neste algoritmo, as primeiras equações são as mesmas apresentadas na Seção 3.1.1. Calcular a_i' e b pelas Equações (3.8) e (3.9), respectivamente; e β_i e q_i pelas equações dos componentes puros, Equações (3.15) e (3.16). Pelas Equações (3.13) e (3.14), calcular Z^v e Z^l para Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong, respectivamente. Já para o cálculo de α_{novo}, a partir das informações da dissertação de Aznar, igualando as fugacidades como condição de equilíbrio, foram deduzidas as seguintes equações de α_{novo} para Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson:

$$\alpha_{novo} = \frac{b.R.T}{a'}.\left\{\frac{(Z^l - Z^v) + ln\left(\frac{Z^v - \beta}{Z^l - \beta}\right)}{ln\left[\frac{\frac{Z^l + \beta}{Z^l}}{\frac{Z^v + \beta}{Z^v}}\right]}\right\} \quad (SRK) \quad (3.33)$$

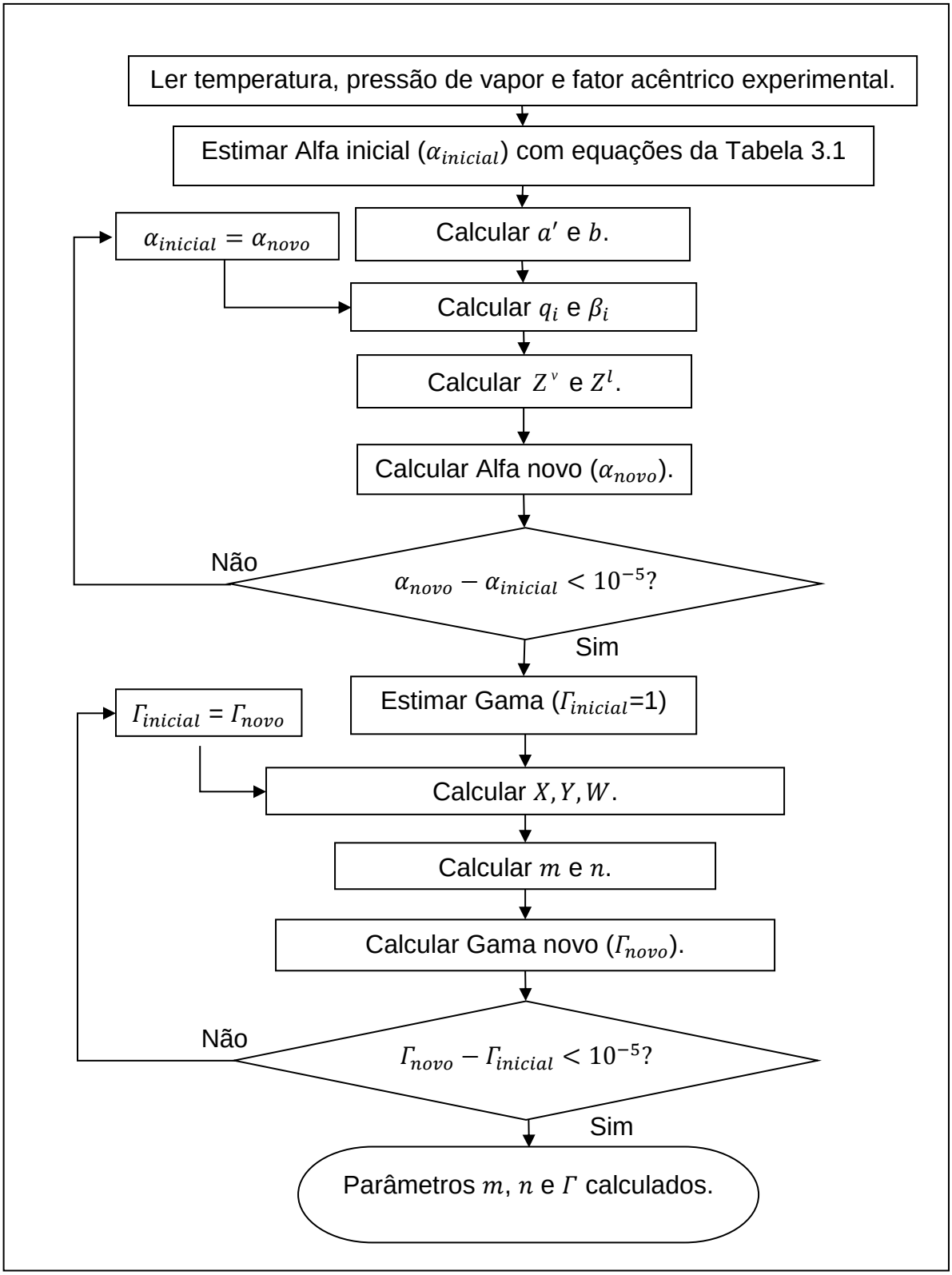

Figura 3.5: Algoritmo de estimação dos parâmetros para cálculo de $\alpha(T)$ (Baseado em Aznar, 1991, 1995 e 1997)

$$\alpha_{novo} = \frac{b.R.T.2\sqrt{2}}{a'}.\left\{\frac{1}{ln\left[\frac{\frac{Z^v+\left(1-\sqrt{2}\right).\beta}{Z^v+\left(1+\sqrt{2}\right).\beta}}{\frac{Z^l+\left(1-\sqrt{2}\right).\beta}{Z^l+\left(1+\sqrt{2}\right).\beta}}\right]}\right\}.\left[Z^l - Z^v + ln\left(\frac{Z^v-\beta}{Z^l-\beta}\right)\right] \quad (PR) \tag{3.34}$$

Com os dados de α, obtidos dos dados experimentais de pressão de vapor, calculam-se os parâmetros m, n e Γ.

3.2.3 Método dos Mínimos Quadrados

Para a estimativa dos parâmetros m, n e Γ, foi utilizado o método dos mínimos quadrados, conforme apresentado na dissertação de Aznar.

Neste método, o modelo empregado é linear nos parâmetros envolvidos. O critério dos mínimos quadrados estabelece que as melhores estimativas são aquelas que minimizam a soma ponderada dos desvios quadráticos dos valores observados das variáveis em relação aos seus valores calculados.

Em uma expressão linear $W = a_0 + a_1.X + a_2.Y$ procura-se minimizar a soma dos quadrados dos desvios entre o valor calculado e o valor experimental da variável W. Essa soma é denominada função objetivo de minimização e é dada por:

$$S = \sum_i [W_{iexp} - (a_0 + a_1.X + a_2.Y)]^2 \tag{3.35}$$

E a minimização é obtida pelo critério da primeira derivada. Os parâmetros são obtidos pela resolução simultânea das equações resultantes.

Aplicando este método à forma proposta de $\alpha(T)$, Aznar chegou nas seguintes equações:

$$X = [1 - T_r]^{\Gamma_{inicial}} \tag{3.36}$$

$$Y = T_r^{-1} - 1 \tag{3.37}$$

$$W = \ln \alpha \tag{3.38}$$

sendo os parâmetros m e n calculados por:

$$m = \frac{\sum XW . \sum Y^2 - \sum YW . \sum XY}{\sum X^2 . \sum Y^2 - [\sum XY]^2} \tag{3.39}$$

$$n = \frac{\sum XW . \sum XY - \sum YW . \sum X^2}{[\sum XY]^2 - \sum X^2 . \sum Y^2} \tag{3.40}$$

Γ é calculado iterativamente pelo método de Newton-Raphson, sendo sua estimativa inicial igual a 1 e a estimativa do valor novo dado por:

$$\Gamma_{novo} = \Gamma_{inicial} - \frac{f(\Gamma_{inicial})}{\frac{df}{d\Gamma_{inicial}}} \tag{3.41}$$

$$f(\Gamma_{inicial}) = \left[m.(1 - T_r)^{\Gamma_{inicial}} + n.\left(T_r{}^{-1} - 1\right)\right] - \ln \alpha(T) \tag{3.42}$$

$$\frac{df}{d\Gamma_{inicial}} = m.\ln(1 - T_r) . (1 - T_r)^{\Gamma_{inicial}} \tag{3.43}$$

Portanto:

$$\Gamma_{novo} = \Gamma_{inicial} - \frac{\left[m.(1 - T_r)^{\Gamma_{inicial}} + n.\left(T_r{}^{-1} - 1\right)\right] - \ln \alpha(T)}{m.\ln(1 - T_r) . (1 - T_r)^{\Gamma_{inicial}}} \tag{3.44}$$

3.3 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS k_{ij}

Com a utilização de funções modificadas de $\alpha(T)$, os parâmetros de interação binária k_{ij} também devem ser reestimados para ficar conforme as equações modificadas.

Os parâmetros k_{ij} foram estimados através da minimização de funções objetivo pelo método numérico do enxame de partículas (*Particle Swarm Optmization* - PSO). As funções objetivo foram então definidas e programadas em Matlab.

O algoritmo de estimação consistiu da estipulação de uma variável global de referência k_{ij}, definição dos parâmetros necessários para o método do enxame de partículas e a chamada da rotina existente do enxame de partículas denominada "*Swarm*", conforme Figura 3.6.

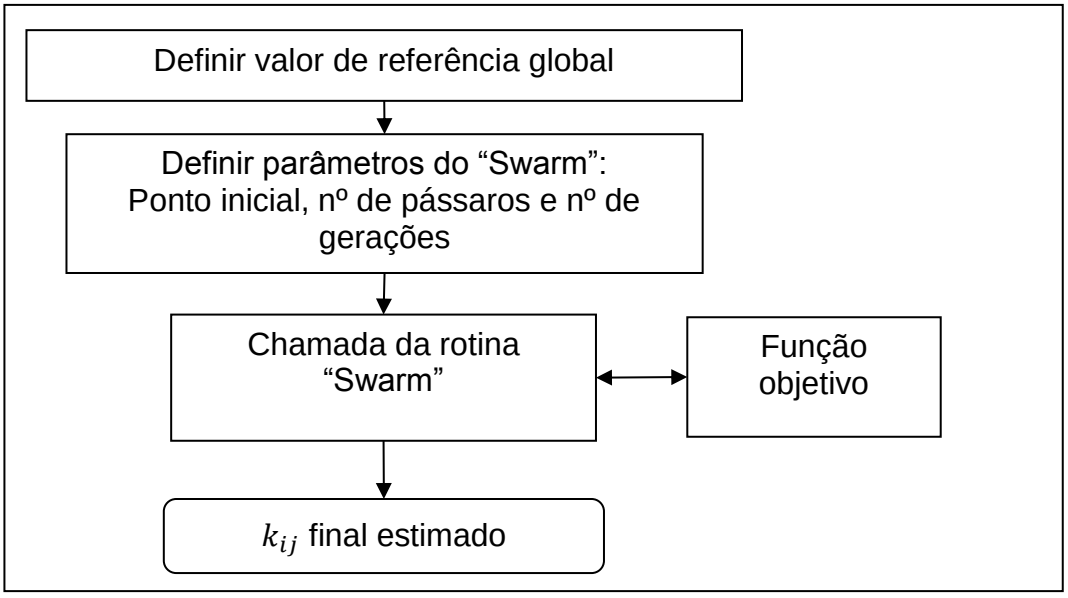

Figura 3.6: Estimação de parâmetros k_{ij}

Nas próximas seções serão apresentadas as funções objetivo minimizadas na estimação dos parâmetros k_{ij}, bem como uma breve descrição do método numérico utilizado para minimização.

3.3.1 Função Objetivo

Para a estimação de parâmetros de interação binária, foram pesquisados dados experimentais de literatura de equilíbrio líquido vapor, conforme apresentado na Seção 2.2, Tabela 2.4. Como pode ser observado nesta tabela, os dados de equilíbrio P, T, x, y foram encontrados para a maioria dos pares de componentes, porém para alguns pares com água, somente foram encontrados dados de P, T, y.

Considerando que a pressão de bolha é mais simples de calcular que a pressão de orvalho, a estimação de parâmetros foi realizada com a minimização da função objetivo da diferença quadrática entre a pressão experimental (P_{exp}) e a pressão de bolha (P_B), conforme equação:

$$S_1 = \sum (P_{exp} - P_B)^2 \tag{3.45}$$

Diante do exposto, apenas nos pares com água, tendo ou não o valor da fração molar de líquido experimental x, a função objetivo minimizada considerou o cálculo do ponto de orvalho (P_O), conforme equação:

$$S_2 = \sum (P_{exp} - P_O)^2 \tag{3.46}$$

Para o cálculo do ponto de bolha, foi implementado o algoritmo baseado em Sandler (1999), conforme Figura 3.7. Dados T e x, da mesma forma mencionada nos itens 3.1.1 e 3.1.2, estimar P_{vi}, K_i e y_i; pelas Equações (3.23), (3.24) e (3.25), respectivamente. Calcular as constantes de van der Waals, a e b pelas Equações (3.7) a (3.9), contudo, considerando a Equação (3.28) da função $\alpha(T)$ modificada por Aznar com parâmetros reestimados neste trabalho que serão apresentados na Tabela 4.1, complementando com os parâmetros originais da Tabela 3.3.

Estimar os valores de pressão de bolha (P_B) por:

$$P_B = \sum x_i . \mathrm{P}_{vi} \tag{3.47}$$

Calcular A e B pelas Equações (3.11) e (3.10); Z^v e Z^l pelas Equações (3.13) e (3.14); $\widehat{\emptyset}_i^v$ e $\widehat{\emptyset}_i^l$ pelas Equações (3.19) a (3.22) e $\hat{f}_i^l$ pela Equação (3.4) e (3.5). Estimar novo K_i pelos coeficientes de fugacidade, conforme Equação (3.26) e y_i' por:

$$y_i' = \frac{f_i^l}{\phi_i^v . P} \tag{3.48}$$

Se a diferença de y_i' e y_i for maior que uma certa tolerância, y_i' será o novo y e retorna-se ao passo do cálculo de A e B até que esta condição esteja satisfeita. Se a condição for satisfeita, somam-se os valores de y_i', que deve resultar no valor um. Se ($|\sum(y_i') - 1|$) for maior que uma certa tolerância, estima-se nova pressão de bolha P_B' por:

$$P_B' = P_B . \sum y_i \tag{3.49}$$

e retorna-se ao passo da primeira estimativa de K_i.

Se esta última condição for satisfeita, os valores de pressão de bolha e de fração molar de gás estão corretos.

Para a pressão de orvalho, o algoritmo foi adaptado apenas modificando fração molar de líquido por fração molar de gás e vice-versa, bem como a estimativa inicial de pressão de bolha pela equação de pressão de orvalho:

$$P_O = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{\mathrm{P}_{vi}}} \tag{3.50}$$

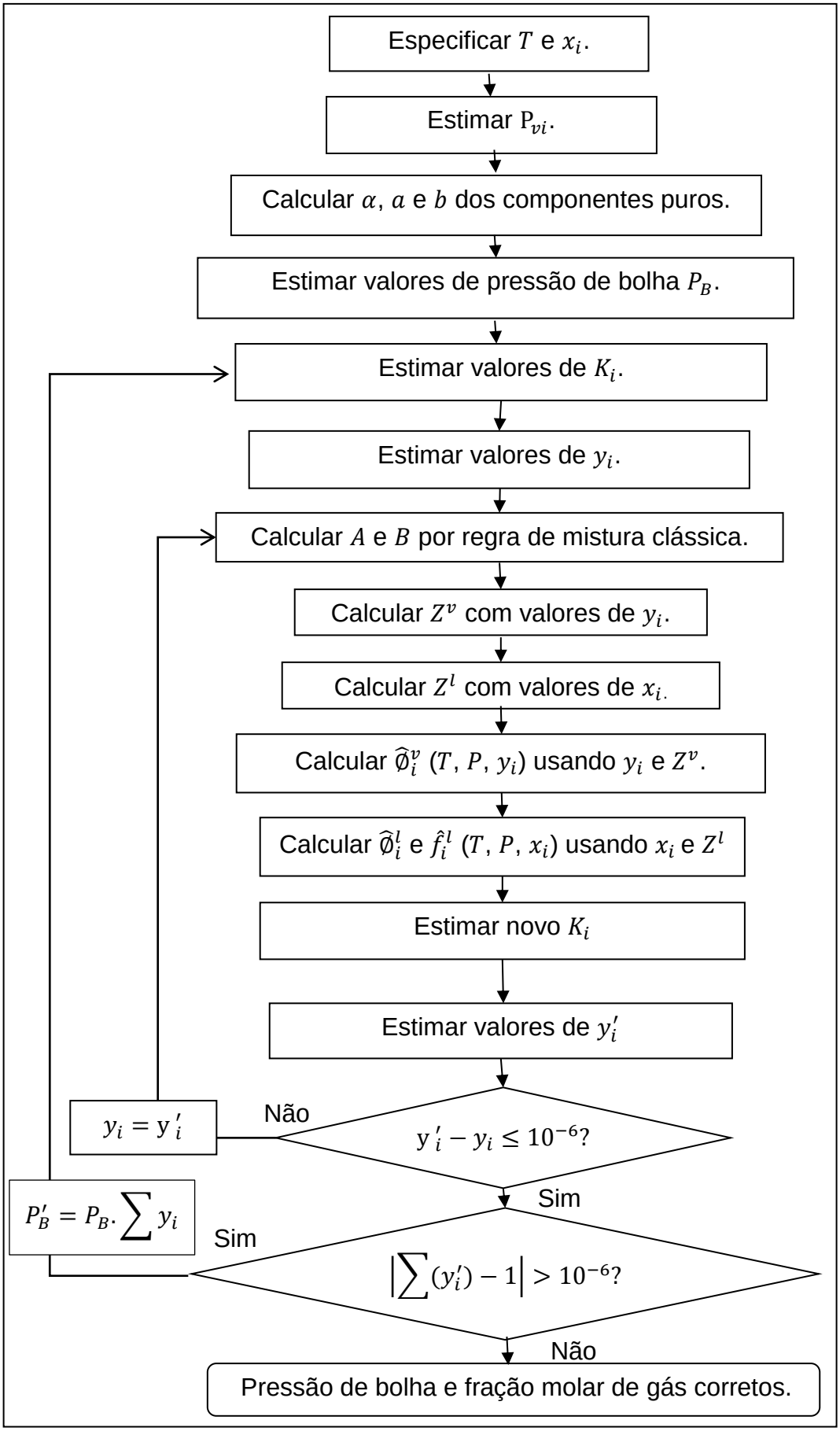

Figura 3.7: Algoritmo da Pressão de Bolha (Adaptado de Sandler, 1999)

e a estimativa da pressão de bolha nova P'_B pela equação da estimativa de pressão de orvalho nova P'_O:

$$P'_O = \frac{P_O}{\sum xi} \tag{3.51}$$

3.3.2 Método do Enxame de Partículas

A otimização das funções objetivo apresentadas na Seção 3.3.1 foi efetuada pelo Método do Enxame de Partículas (PSO – *Particle Swarm Optimization*), uma técnica computacional desenvolvida em 1995 por Kennedy e Eberhart (EBERHART, SHI, 2001, p.81).

O método do enxame de partículas é um algoritmo de otimização heurístico baseado no comportamento de animais que vivem em bandos como peixes e pássaros. O método consiste na otimização de uma função objetivo através de troca de informações entre as partículas (pássaros) de um grupo. Essas partículas movem-se com velocidades variáveis no espaço de busca (estimativa dos parâmetros) e esse movimento de cada partícula em cada iteração corresponde a soma de três termos: o primeiro é relativo a inércia da partícula (modo como a partícula se move), o segundo está relacionado com a atração da partícula ao melhor ponto que ela encontrou e o terceiro é relativo a atração da partícula ao melhor ponto que o grupo já encontrou (SCHWAAB, 2007, p.355).

As principais vantagens deste método são a simplicidade das equações e a robustez devido ao caráter aleatório e global da busca.

O algoritmo utilizado neste trabalho foi inicialmente implementado em Fortran por Costa Jr. em 2001 e traduzido para a versão em Matlab por Secchi em 2002. Foram usados pelo menos 3 pássaros (partículas) e 10 gerações (iterações) como entrada do algoritmo de Secchi. Os parâmetros cognitivo e social foram mantidos iguais a 1 e peso de inércia igual a 0,5 com taxa de redução do fator inicial, conforme padrão do programa.

4 RESULTADOS I – ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

Estimar parâmetros é usar um modelo como referência e variar os parâmetros até que as predições do modelo reproduzam da forma mais próxima possível os dados experimentais, respeitadas as incertezas características da medição (SCHWAAB, 2007, p.229).

Neste capítulo serão apresentados os resultados e a influência da reestimação de parâmetros da função $\alpha(T)$ de Aznar para ajuste da pressão de vapor, bem como os resultados da estimação de parâmetros de interação binária k_{ij} considerando esta função modificada.

4.1 AJUSTE DA PRESSÃO DE VAPOR

Aznar (1991, 1995, 1997) estimou parâmetros de uma função $\alpha(T)$ proposta para melhoria da determinação da pressão de vapor por equações de estado de PR e SRK através de dados pseudo-experimentais. Para uma verificação destes parâmetros estimados para os componentes considerados neste trabalho, foram comparados os dados de pressões de vapor experimentais de cada componente puro, conforme dados de literatura apresentados no Capítulo 2, com os cálculos de pressão de vapor utilizando os parâmetros de Aznar dos artigos de 1995 e 1997, para as equações de estado de SRK e PR, respectivamente.

A diferença entre a pressão de vapor calculada e a pressão de vapor experimental, dada pela equação:

$$Dif\% = \frac{P_v^{calc} - P_v^{exp}}{P_v^{exp}} . 100 \tag{4.1}$$

foi calculada para todos os dados experimentais de todos os componentes e comparadas conforme exemplos das Figura 4.1 e Figura 4.3.

A Figura 4.1 compara os dados de pressão de vapor da água pura e a Figura 4.3 os dados do CO_2 puro. Ambos os dados calculados pela modificação do $\alpha(T)$ de Aznar para PR e SRK obtiveram bons resultados para os dois componentes, apresentando desvios menores que 1% em toda a faixa de temperatura. Para todos

os componentes que obtiveram resultados semelhantes ao da H_2O e CO_2, os parâmetros originais de Aznar foram mantidos no presente estudo.

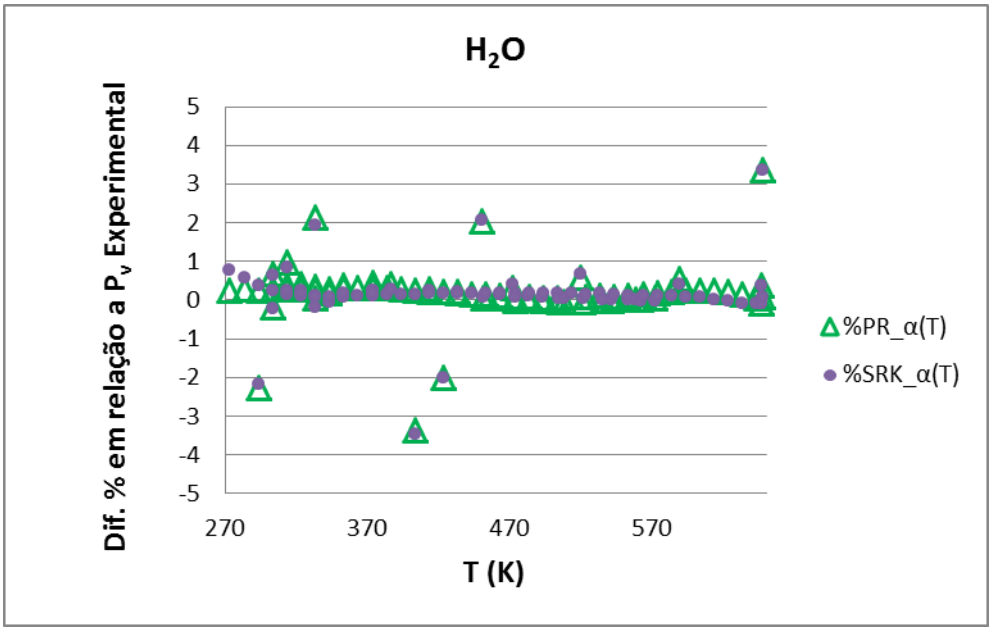

Figura 4.1: Pressão de Vapor de H_2O Experimental x Calculada – Comparação com PR e SRK com $\alpha(T)$ e parâmetros originais propostos por Aznar

Para verificação de qual seria a melhoria em se utilizar a função modificada de $\alpha(T)$ de Aznar, outros métodos também foram comparados com os dados experimentais, sendo estes: PR, SRK, Wagner e Antoine. Esta comparação está apresentada nas Figura 4.2 para H_2O e Figura 4.4 para CO_2.

Pode-se observar, principalmente para a água, que os cálculos de pressão de vapor utilizando equações de estado de PR e SRK tem um desvio maior do que os outros métodos como Wagner e Antoine, de levemente positivo para temperaturas acima de 450 K, chegando a valores maiores que 5% para temperaturas abaixo de 370 K. Dos componentes analisados, a modificação de $\alpha(T)$ nas equações de PR e SRK para a água é a maior contribuição desta metodologia.

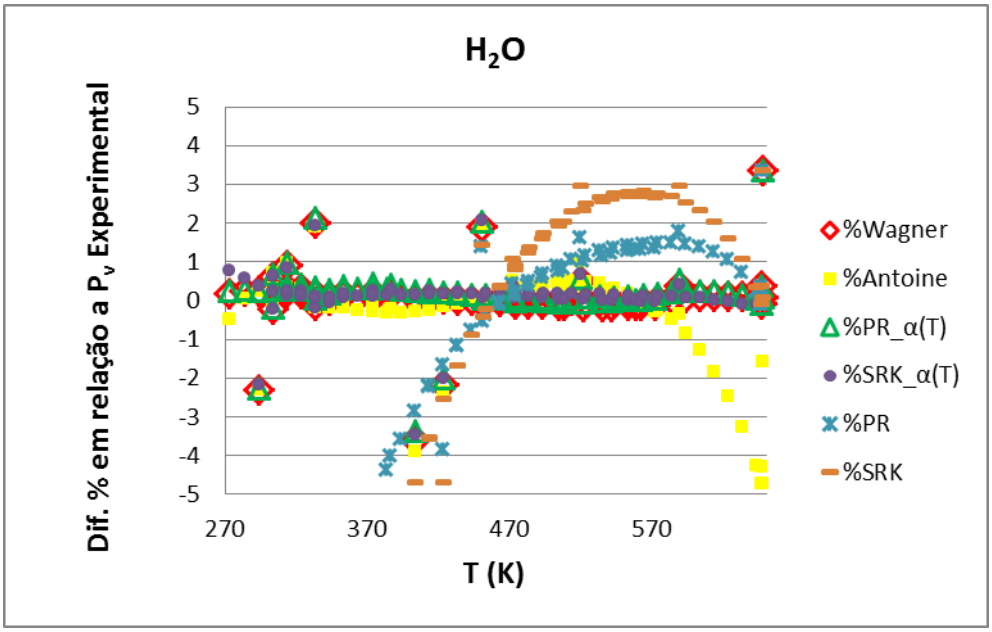

Figura 4.2: Pressão de Vapor de H_2O Experimental x Calculada – Comparação com outros métodos

Para o CO_2, também pode ser notada uma melhoria com relação a PR e SRK, mas não tão significativa quanto a da água. A equação de Wagner continua se mostrando a melhor correlação empírica e; na equação de Antoine para CO_2, a faixa válida de temperatura das constantes encontradas na literatura é muito estreita, não sendo uma boa correlação.

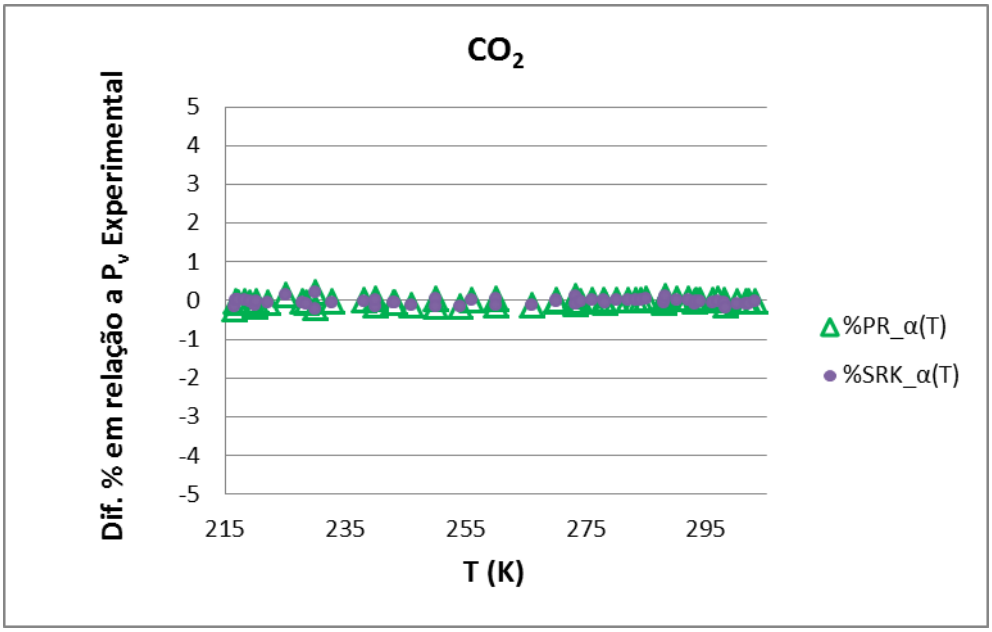

Figura 4.3: Pressão de Vapor de CO_2 Experimental x Calculada – Comparação com PR e SRK com $\alpha(T)$ e parâmetros originais propostos por Aznar

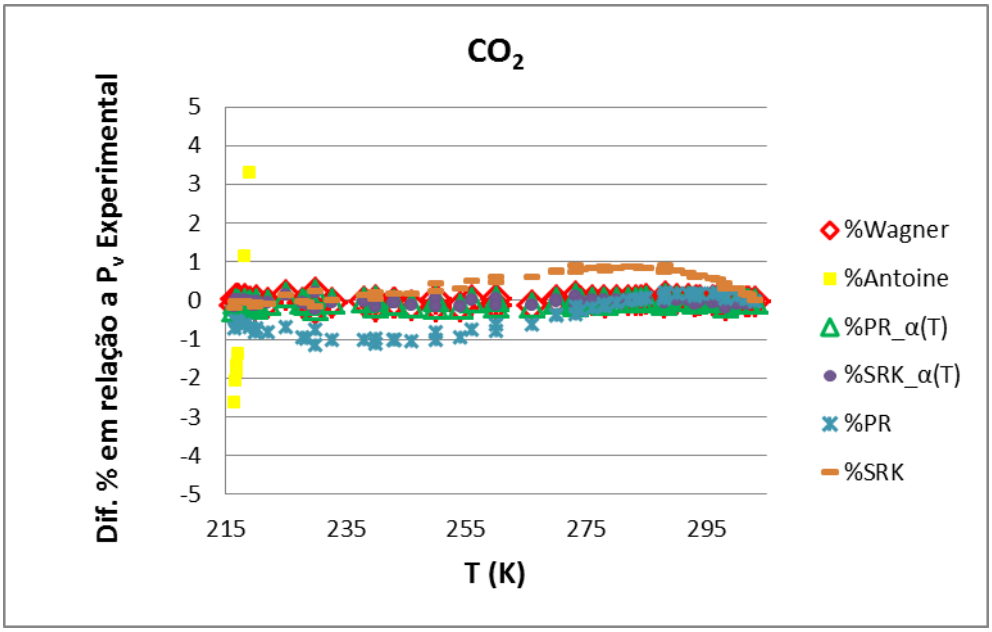

Figura 4.4: Pressão de Vapor de CO_2 Experimental x Calculada – Comparação com outros métodos

Alguns componentes que apresentaram desvios maiores que 5% em relação aos dados experimentais na faixa de temperatura de 173 K a 373 K, tiveram seus parâmetros reestimados. Esses componentes foram: i-C_4, n-C_5, n-C_6, n-C_7, n-C_8, n-C_9, n-C_{10} e H_2S.

Conforme já informado na Seção 2.3, os dados experimentais não foram tratados e foram considerados corretos. Apenas em casos extremos onde a diferença entre o valor calculado e o experimental deram resultados elevados com pontos isolados, estes dados foram considerados *outliers* e foram excluídos do processo de reestimação de parâmetros, conforme pode ser verificado, como exemplo, nos dois pontos enfatizados no gráfico do C_{10}, Figura 4.5.

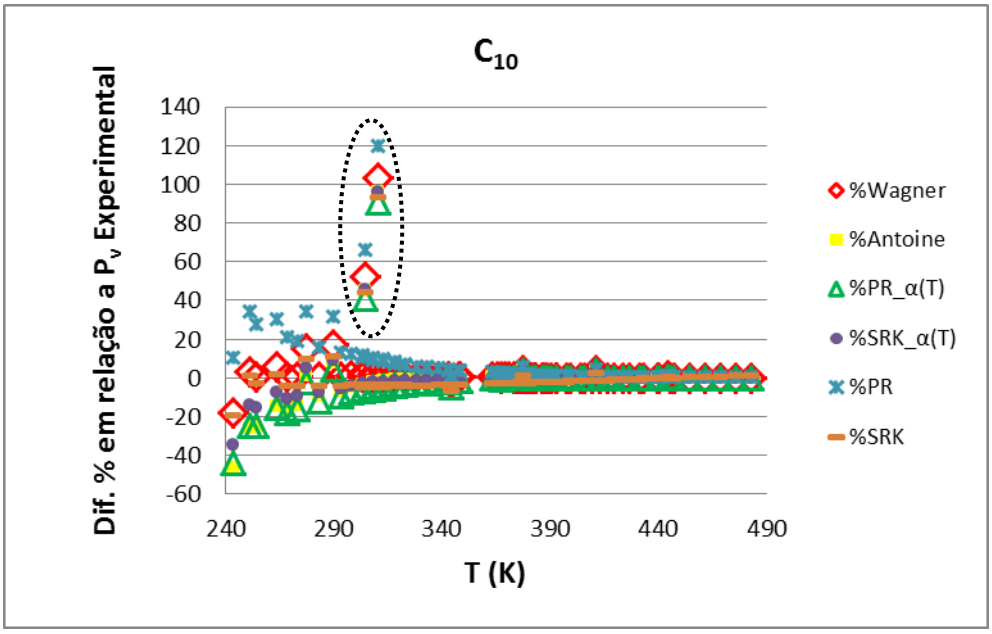

Figura 4.5: Pressão de Vapor de C_{10} Experimental x Calculada - Outliers

Na Figura 4.6, estão os dados considerados no cálculo da reestimação de parâmetros de C_{10}. Pode-se verificar que existe um desvio maior em temperaturas abaixo de 290 K para as equações de Aznar, Antoine e Peng-Robinson.

Após reestimação dos parâmetros m, n e Γ para C_{10}, pode-se observar, na Figura 4.7, que os resultados tiveram melhoria significativa, tanto para PR quanto para SRK, mas ainda assim alguns valores ficaram acima de 5% de desvio.

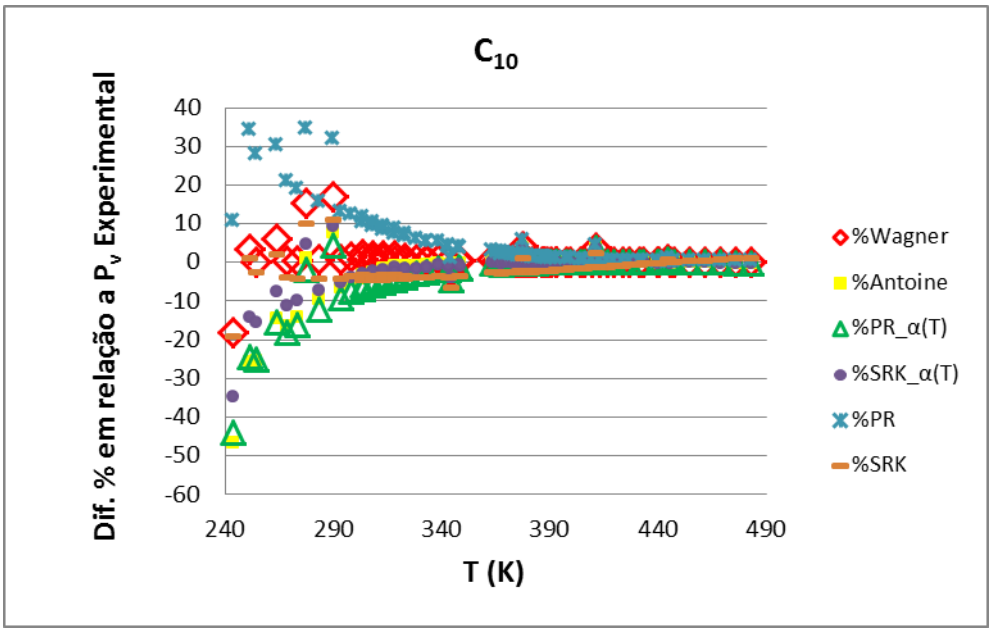

Figura 4.6: Pressão de Vapor de C_{10} Experimental x Calculada – Comparação com outros métodos

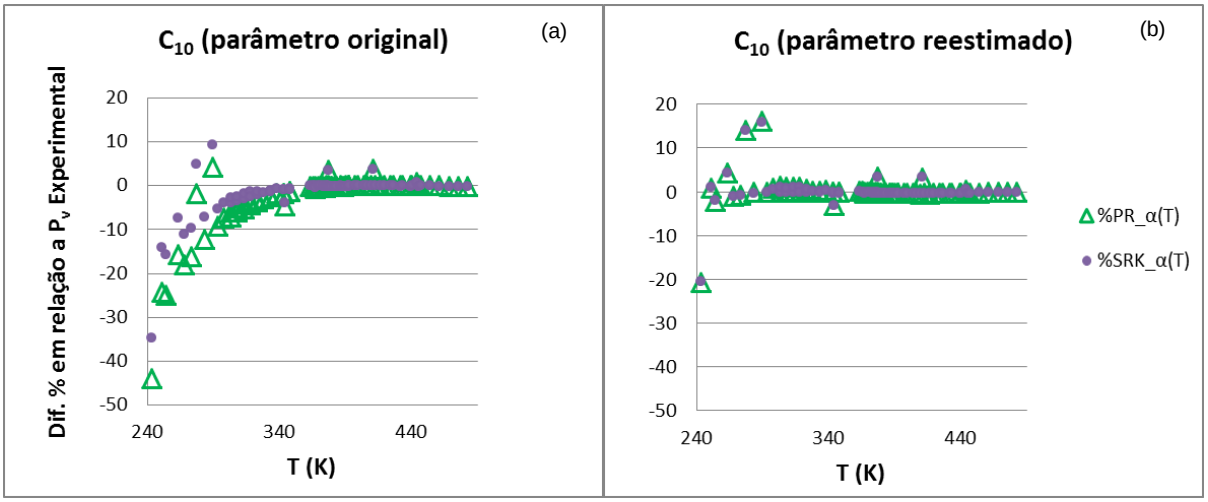

Figura 4.7: Pressão de Vapor de C_{10} – Comparação das EDEs PR e SRK com $\alpha(T)$ modificado: parâmetros originais estimados por Aznar (a) x parâmetros reestimados neste trabalho (b)

Outros exemplos de resultados da reestimação de parâmetros estão apresentados nas Figura 4.8 e Figura 4.9 para i-C_4 e nas Figura 4.10 e Figura 4.11 para H_2S.

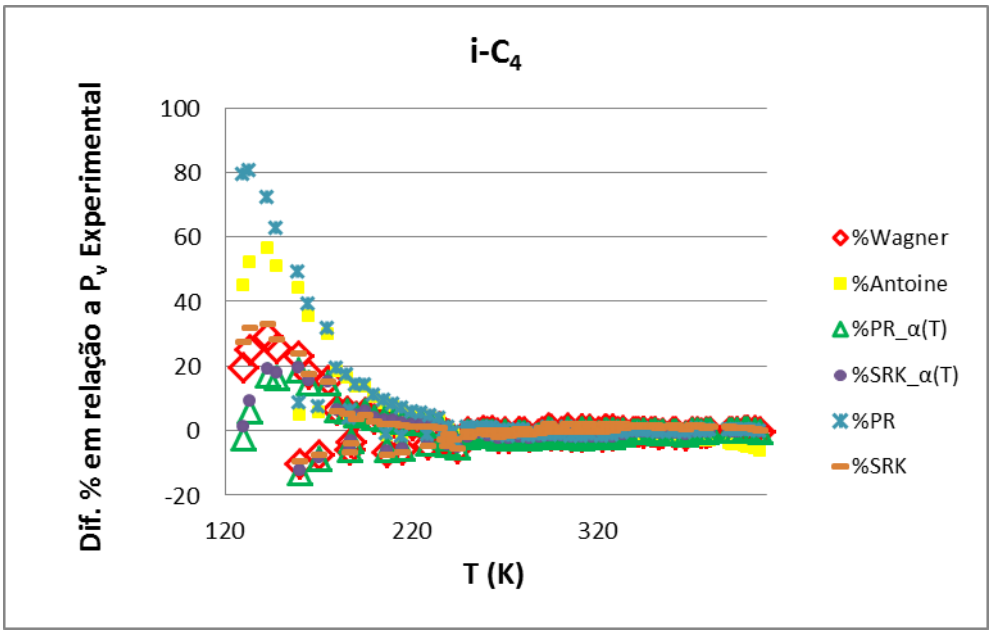

Figura 4.8: Pressão de Vapor de i-C_4 Experimental x Calculada – Comparação com outros métodos

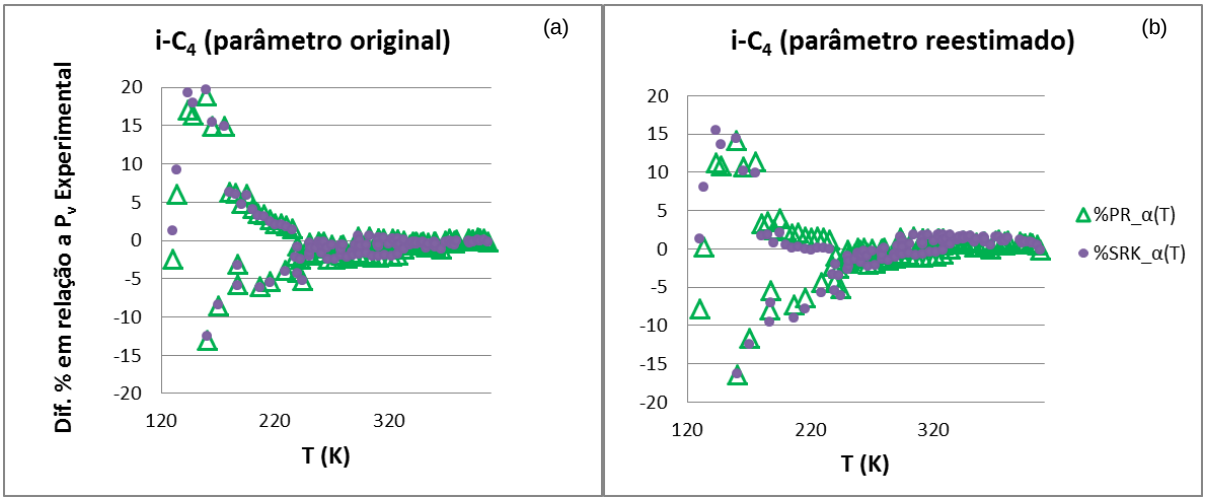

Figura 4.9: Pressão de Vapor de i-C_4 – Comparação das EDEs PR e SRK com $\alpha(T)$ modificado: parâmetros originais estimados por Aznar (a) x parâmetros reestimados neste trabalho (b)

Para o i-C4, pode ser observado na Figura 4.8 que os desvios começam a aumentar para temperaturas abaixo de 220 K para todas as equações comparadas, além dos dados experimentais para uma faixa de temperatura serem divergentes, resultando em desvios positivos e negativos para a mesma faixa. Os dados foram reestimados, e como pode ser observado na Figura 4.9, houve uma pequena melhoria nos resultados.

Os resultados de n-C_5 a n-C_9 não serão apresentados em forma de gráfico, mas demostraram resultados um pouco melhores, similares aos do i-C_4.

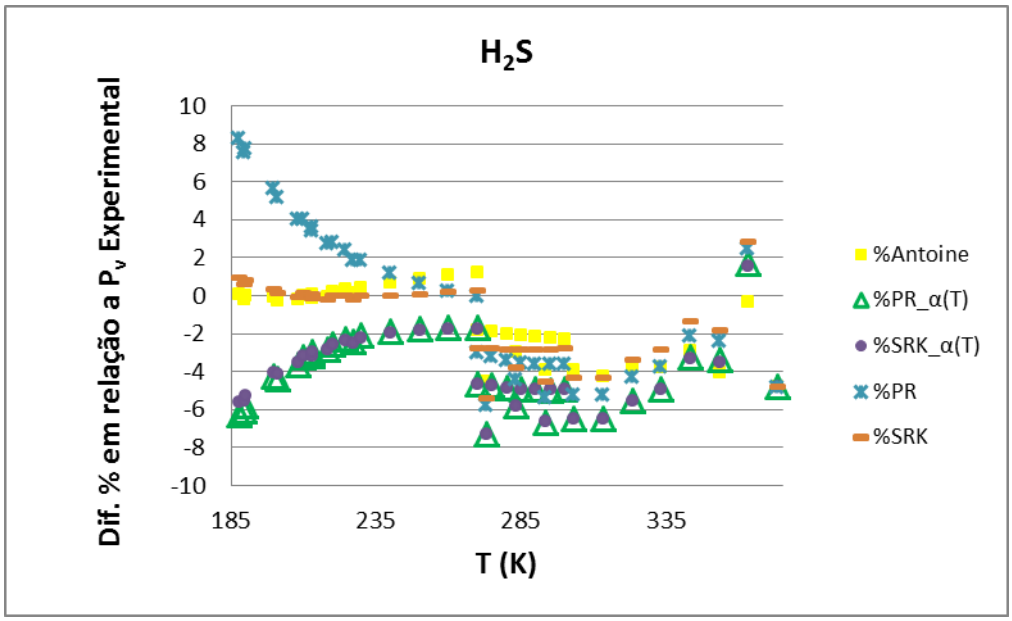

Figura 4.10: Pressão de Vapor de H_2S Experimental x Calculada – Comparação com outros métodos

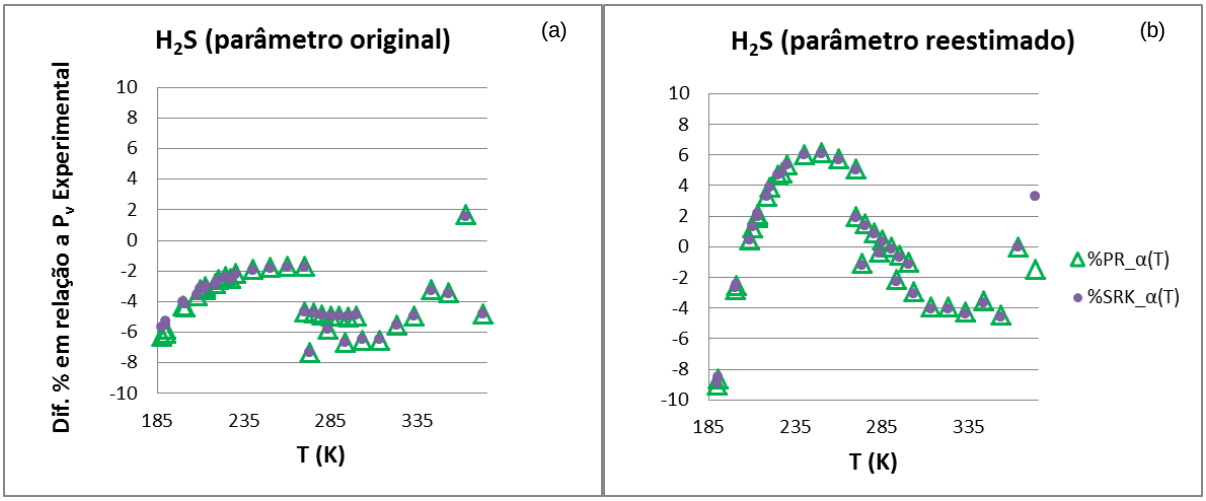

Figura 4.11: Pressão de Vapor de H_2S – Comparação das EDEs PR e SRK com $\alpha(T)$ modificado: parâmetros originais estimados por Aznar (a) x parâmetros reestimados neste trabalho (b)

Já o H_2S, Figura 4.10 e Figura 4.11, foi o que apresentou o pior resultado considerando todos os dados experimentais encontrados para este composto, tanto com os parâmetros m, n e Γ originais quanto com os parâmetros reestimados neste trabalho. Para a expressão com parâmetros originais de Aznar, quase todos os valores resultaram em diferenças acima de 2% com relação aos valores experimentais. Os parâmetros reestimados não apresentaram bons resultados, mas houve uma melhoria na faixa de temperaturas entre 270 K a 330 K, sendo, portanto, adotado o parâmetro reestimado neste trabalho para os cálculos finais com este componente.

Os resultados dos parâmetros de m, n e Γ reestimados são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros m, n e Γ reestimados para SRK e PR

	$\alpha(T) = \exp\left[m.(1-T_r).\lvert 1-T_r\rvert^{\Gamma-1} + n.\left(T_r^{-1}-1\right)\right]$							
	Soave-Redlich-Kwong			Peng-Robinson				
Comp.	m	n	Γ	m	n	Γ	T_{min}	T_{max}
H_2S	0,166031	0,24191	0,599924	0,086659	0,243512	0,495879	187,66	363,15
i-C_4	0,725094	0,04234	1,004764	0,593993	0,060313	1,01665	129,35	406,87
n-C_5	0,783998	0,052564	0,97682	0,658804	0,067617	0,986415	143,61	468
C_6	0,829994	0,052046	0,950951	0,70889	0,066787	0,96191	177,71	503,15
C_7	0,887741	0,056919	0,954753	0,771322	0,070604	0,971333	185,3	540
C_8	0,883379	0,080814	0,92349	0,755446	0,098831	0,931388	216,6	563,55
C_9	1,049774	0,041667	0,972499	0,964067	0,046115	1,008765	219,66	510,93
C_{10}	1,029074	0,066777	0,938748	0,947233	0,070111	0,975151	243,5	490,29

4.2 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS k_{ij}

Os parâmetros de interação binária k_{ij} são estimados de modo a reduzir discrepâncias entre os valores produzidos pelas equações de estado para certas propriedades termodinâmicas e os valores experimentais correspondentes para misturas binárias do par i-j. A influência destes parâmetros nas propriedades das fases pode ser avaliada através dos coeficientes:

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}/RT}{\partial k_{ij}}\right)_{T,P,z} = \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}^E/RT}{\partial k_{ij}}\right)_{T,P,z} = \left(\frac{\partial ln\emptyset}{\partial k_{ij}}\right)_{T,P,z} \tag{4.2}$$

Derivando a Equação (3.19), tem-se:

$$\left(\frac{\partial ln\emptyset}{\partial k_{ij}}\right)_{T,P,z} = \bar{Z}.\left\{1 - \frac{1}{\mathrm{Z} - \beta} + \frac{q.\beta}{Z^2 + 2.\beta.Z - \beta^2}\right\} - \frac{\left(\overline{q.\beta}\right)}{2.\sqrt{2.\beta}}.ln\frac{Z + \beta(1+\sqrt{2})}{Z + \beta(1-\sqrt{2})} \tag{4.3}$$

onde:

$$\bar{Z} = \left(\frac{\partial Z}{\partial k_{ij}}\right)_{T,P,z} \tag{4.4}$$

$$\left(\overline{q.\beta}\right) = \left(\frac{\partial (q.\beta)}{\partial k_{ij}}\right)_{T,P,z} \tag{4.5}$$

E com a Equação (3.13) do fator de compressibilidade para Peng-Robinson, considerando a regra de mistura clássica:

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}^E/RT}{\partial k_{ij}}\right)_{T,P,\mathrm{z}} = \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}/RT}{\partial k_{ij}}\right)_{T,P,\mathrm{z}} = -\frac{(q.\beta)}{2.\sqrt{2.\beta}}.ln\frac{Z + \beta(1+\sqrt{2})}{Z + \beta(1-\sqrt{2})} \tag{4.6}$$

Substituindo as Equações (3.7) a (3.12) e Equações (3.15) e (3.16):

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}^E/RT}{\partial k_{ij}}\right)_{T,P,\mathrm{z}} = \frac{2.P}{(R.T)^2}.z_i.z_j.\frac{(a_i.a_j)^{\frac{1}{2}}}{2.\sqrt{2.\beta}}.ln\frac{Z + \beta(1+\sqrt{2})}{Z + \beta(1-\sqrt{2})} \tag{4.7}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}^E/RT}{\partial k_{ij}}\right)_{T,P,\mathrm{z}} \geq 0 \tag{4.8}$$

Qualitativamente é possível verificar que os k_{ij} são indicações dos tipos de interações entre os constituintes da fase. Portanto, quanto menores forem os valores de k_{ij}, mais atrativo é o sistema e mais espontâneo é o processo de formação de fase homogênea. O gráfico da Figura 4.12 ilustra essa variação. Para o valor de k_{ij} positivo, houve uma expansão da curva de equilíbrio C_1-H_2S (linha contínua) e para

o valor de k_{ij} negativo, houve um encolhimento da curva (linha tracejada) comparada aos dados experimentais (losangos).

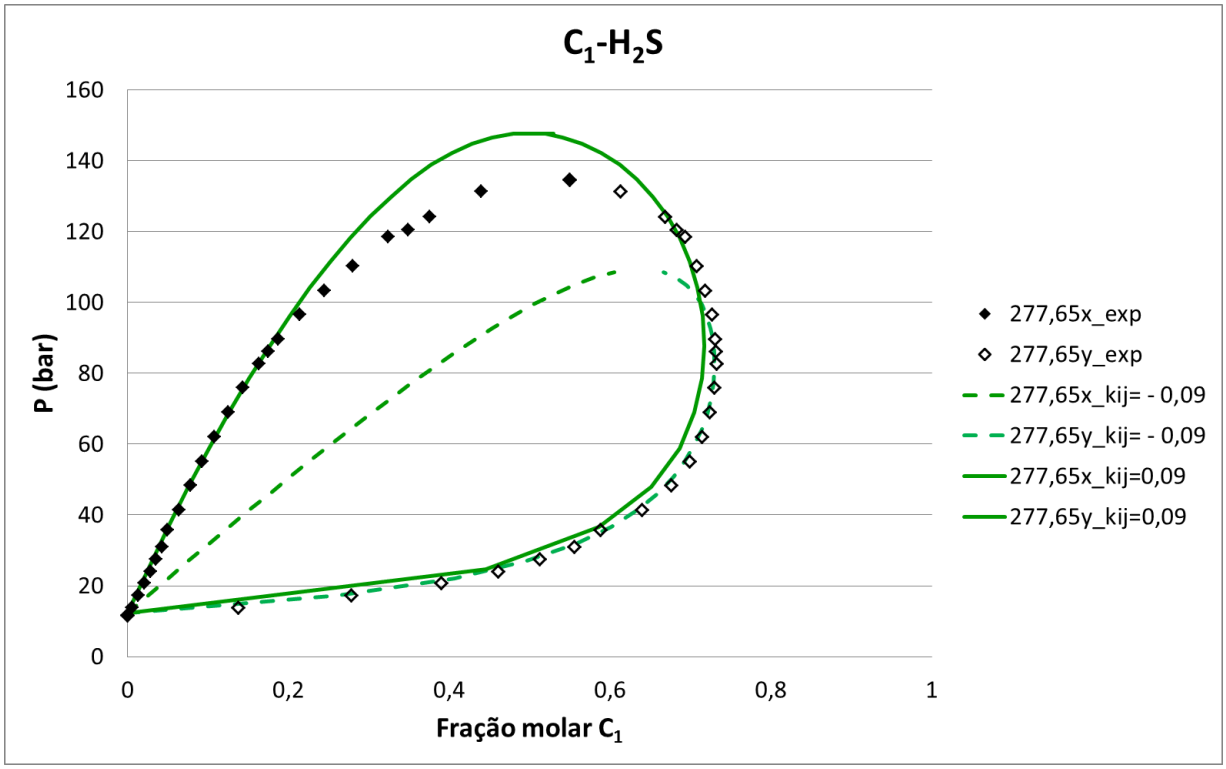

Figura 4.12: Aumento da região de duas fases com o aumento de k_{ij}

De acordo com a metodologia proposta, os parâmetros k_{ij} foram reestimados para as equações de estado de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong, ambas com a modificação do $\alpha(T)$. Os pares considerados nesta etapa foram: H_2O - H_2S, H_2O - N_2, H_2O - CO_2, H_2O - C_1, H_2S - N_2, H_2S - CO_2, H_2S - C_1, H_2S - C_2, N_2 - CO_2, N_2 - C_1, N_2 - C_2, CO_2 - C_1, CO_2 - C_2, C_1 - C_2.

Na Figura 4.13 é mostrado o mesmo par C_1-H_2S comparando os dados experimentais (losangos e círculos) com os calculados por Peng-Robinson com a função $\alpha(T)$ modificada e com k_{ij} igual zero (linhas tracejadas pontilhadas). Pode-se verificar que neste caso é necessário expandir a curva de equilíbrio, portanto o parâmetro de interação binária deve ser aumentado. Como pode ser visto na Figura 4.14, o parâmetro reestimado, valor 0,077 (maior que zero), gerou uma curva de equilíbrio (linha contínua) melhor e consistente com os dados experimentais (círculos e losangos) para as duas temperaturas apresentadas. Os valores com maior diferença ficaram próximos do ponto crítico.

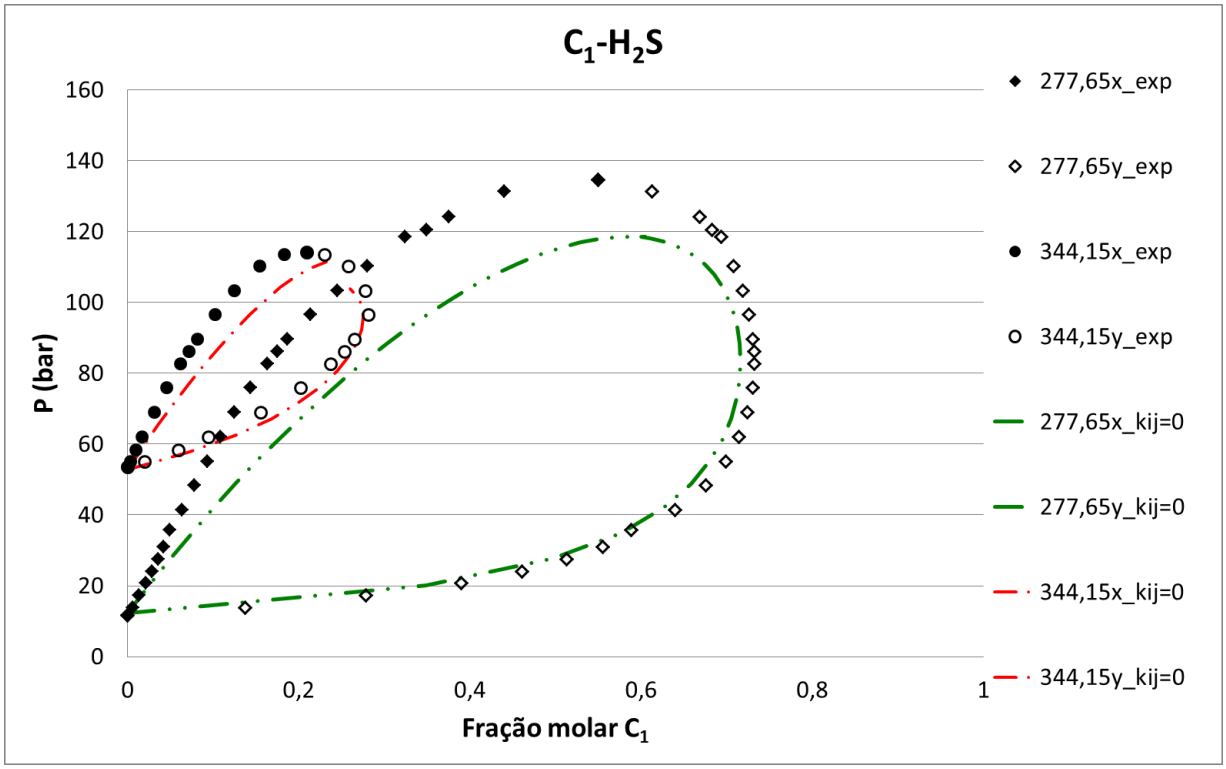

Figura 4.13: Comparação dos dados de equilíbrio C_1-H_2S experimentais vs calculados com k_{ij} =0 para PR com $\alpha(T)$ proposto

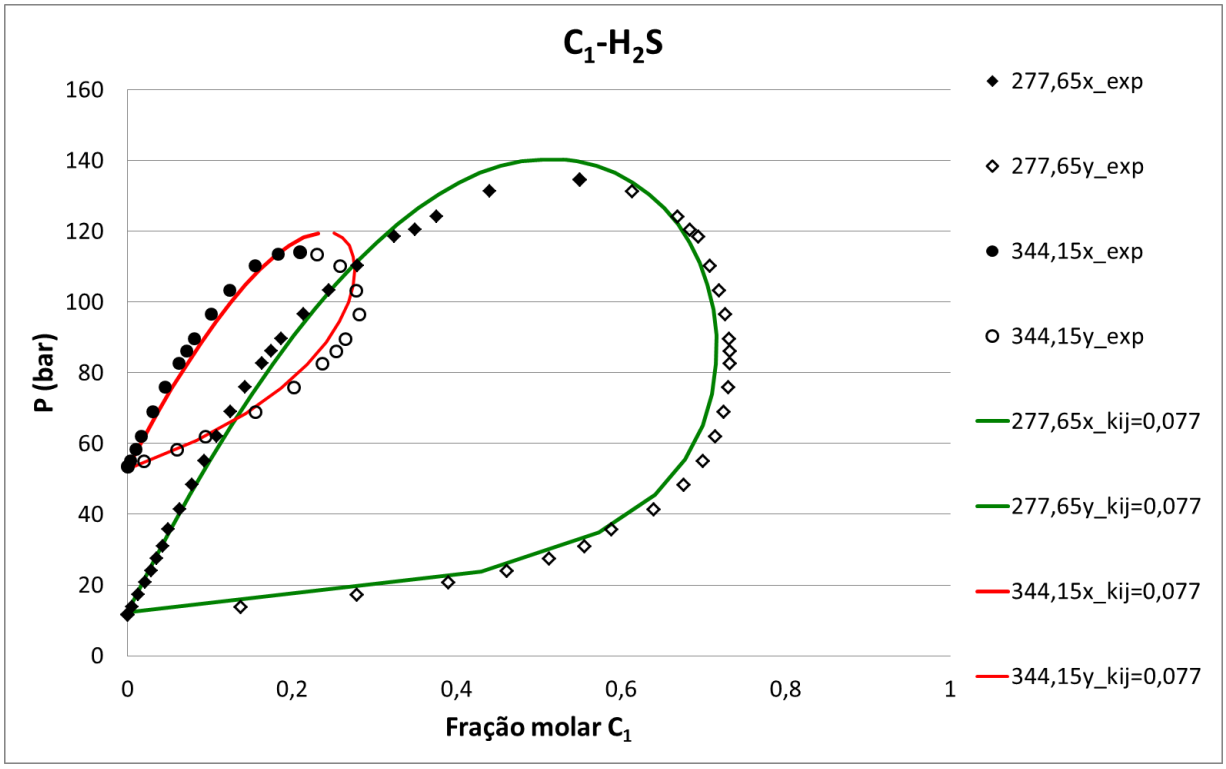

Figura 4.14: Comparação dos dados de equilíbrio C_1-H_2S experimentais vs calculados com k_{ij} estimado para PR com $\alpha(T)$ proposto

Outro exemplo, apresentado na Figura 4.15, é do par C_1-CO_2, mas desta vez com os cálculos pela equação de estado de SRK com $\alpha(T)$ proposto. Também para este caso pode ser verificada a boa aderência da curva de equilíbrio calculada com o k_{ij} estimado de 0,096 (linhas contínuas) e os dados experimentais para as três temperaturas (círculos, triângulos e quadrados).

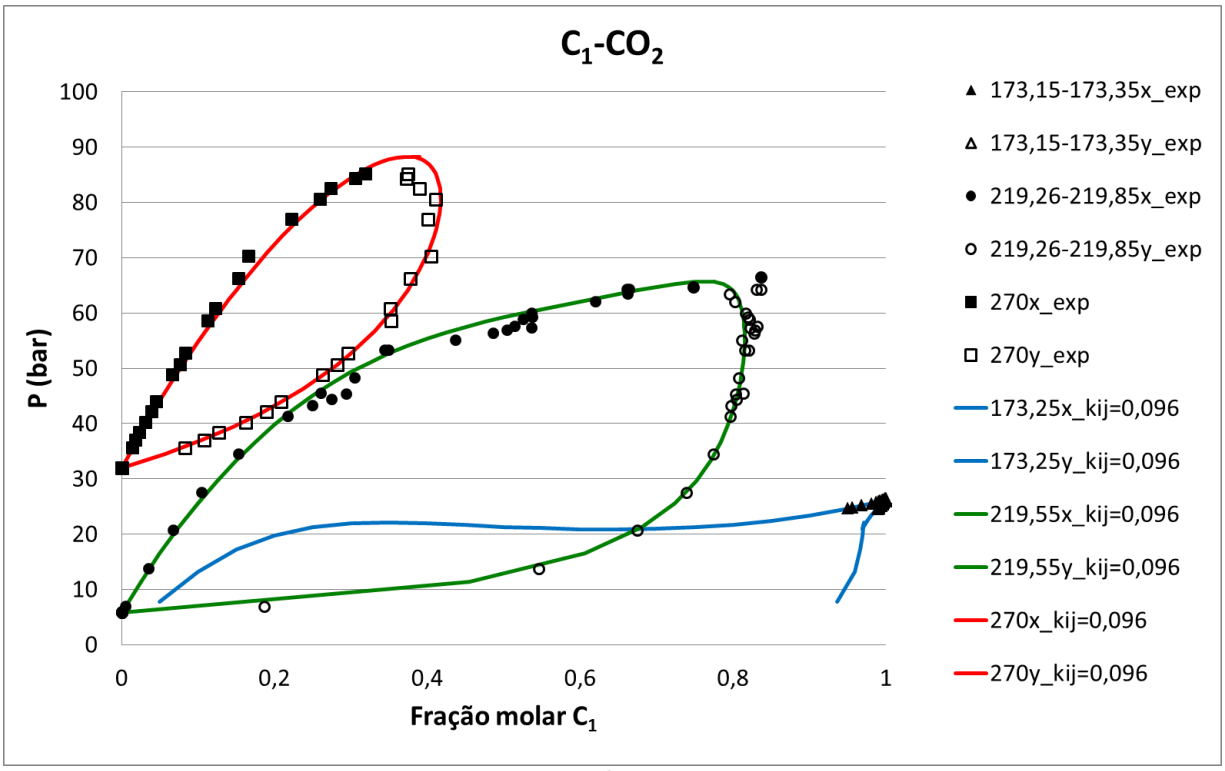

Figura 4.15: Comparação dos dados de equilíbrio C_1-CO_2 experimentais vs calculados com k_{ij} estimado para SRK com $\alpha(T)$ proposto

Para a estimação de parâmetros binários k_{ij}, nem todos os pares importantes tem dados experimentais de isotermas de equilíbrio para a verificação da aderência. Nestes casos, outras comparações foram realizadas como a diferença entre a pressão experimental e a pressão de bolha ou orvalho calculada em cada ponto experimental.

A diferença entre a pressão experimental e a pressão de bolha calculada para o par CO_2-H_2S é apresentada em função da temperatura experimental e da pressão experimental nas Figura 4.16 e Figura 4.17, respectivamente. Por estes gráficos, verifica-se um aumento da diferença do valor experimental e calculado com k_{ij} igual zero (círculos preenchidos) quanto maior a pressão e quanto maior a temperatura

até um determinado ponto, próximo a pressão crítica do CO_2. Em seguida essa diferença volta a diminuir.

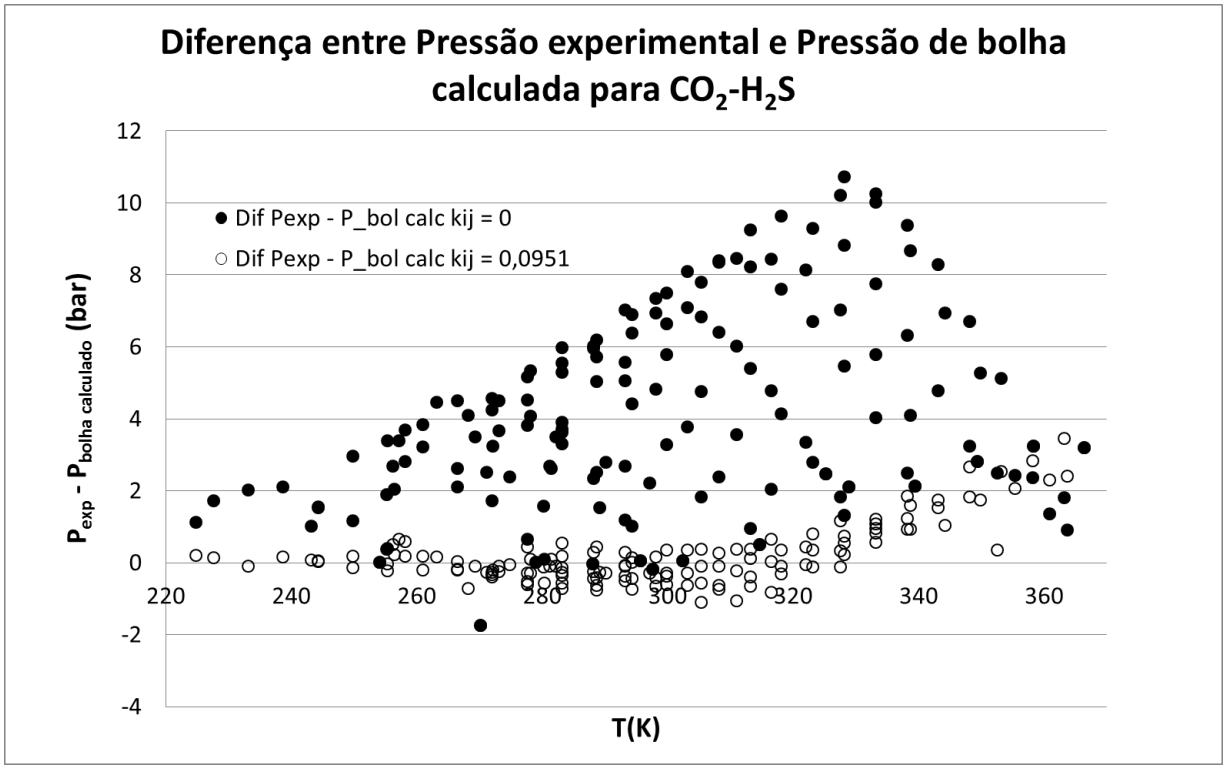

Figura 4.16: Diferença entre pressão experimental e pressão de bolha calculada com k_{ij} estimado para CO_2-H_2S vs temperatura

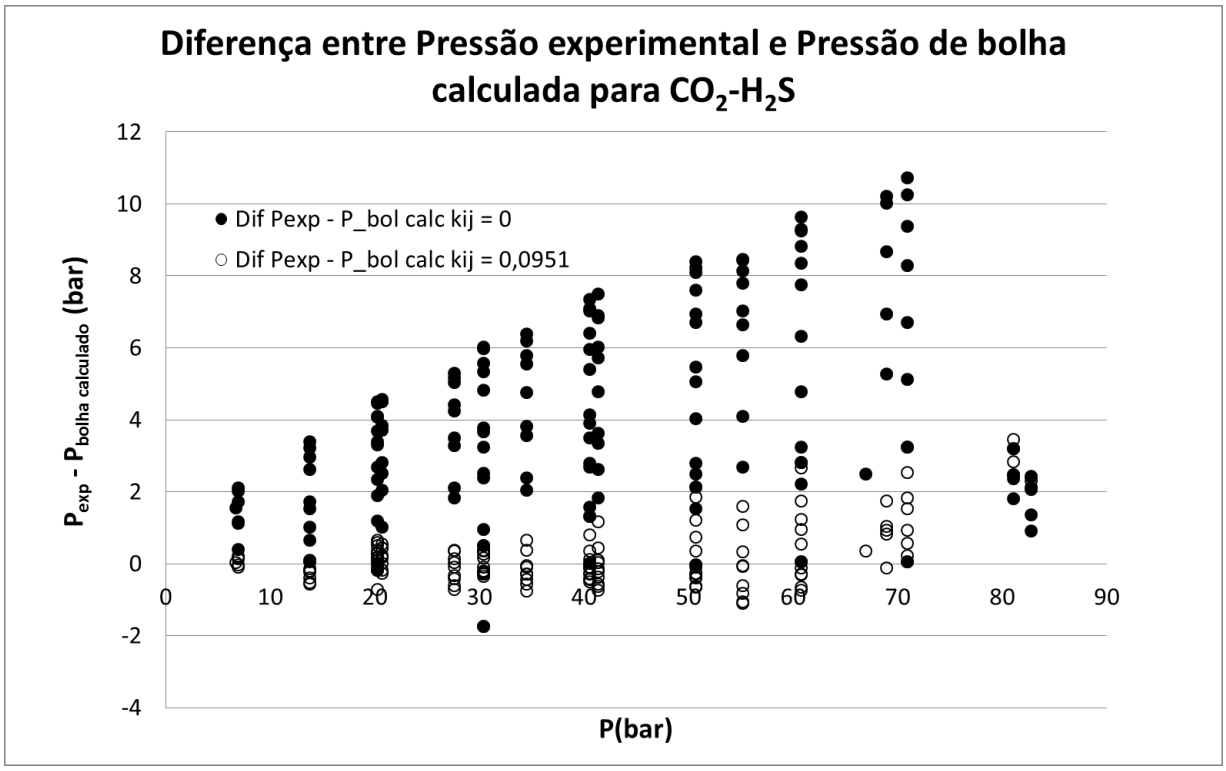

Figura 4.17: Diferença entre pressão experimental e pressão de bolha calculada com k_{ij} estimado para CO_2-H_2S vs pressão

Com o k_{ij} estimado de 0,0951 (círculos sem preenchimento), verifica-se um bom resultado, apresentando maiores diferenças nas mais altas pressões e temperaturas.

Como demonstrado, os pares de componentes, mesmo contendo H_2S ou CO_2, foram bem descritos pelo processo de estimação de parâmetros binários. Outros pares como C_1-C_2, C_1-H_2O e os pares com C_2 e com N_2, apesar de não apresentados, também apresentaram bons resultados. No entanto, para as misturas binárias principais H_2S-H_2O e CO_2-H_2O, existem dificuldades em descrever os dados experimentais.

Na Figura 4.18, está apresentada a comparação de 5 isotermas para o par H_2S-H_2O. Devido a dificuldade de visualização das curvas de ponto de bolha, na Figura 4.19 é apresentada a mesma figura com mudança de escala.

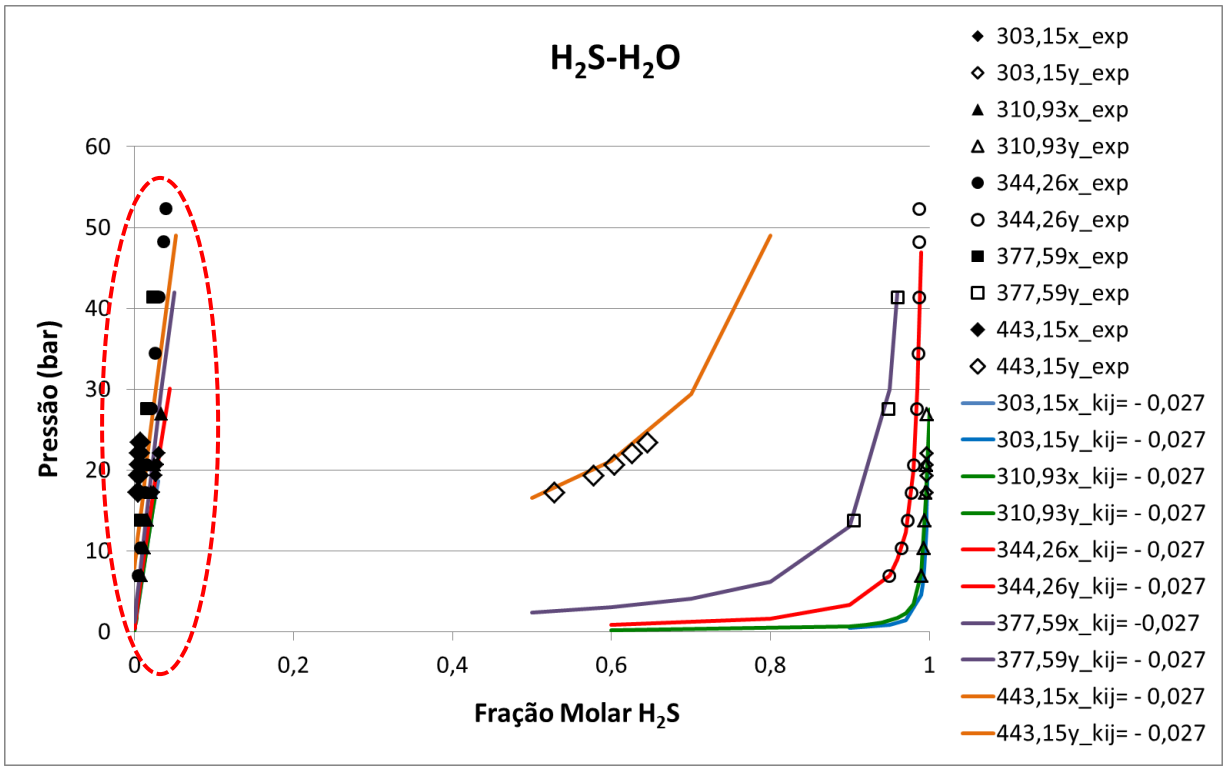

Figura 4.18: Comparação dos dados de equilíbrio H_2S-H_2O experimentais vs calculados com k_{ij} estimado para SRK com $\alpha(T)$ proposto

Como pode ser verificado na Figura 4.19 (a), com o k_{ij} igual a -0,027, estimado com SRK contendo $\alpha(T)$ proposto, as curvas calculadas subestimam as pressões experimentais. Com o objetivo de expandir as curvas, fez-se uma tentativa

de cálculo com k_{ij} mais positivo do valor estimado, Figura 4.19 (b). Pode-se observar uma melhoria para a temperatura de 377 K, mas para os valores mais baixos de temperaturas, os resultados ficaram mais longe dos valores experimentais.

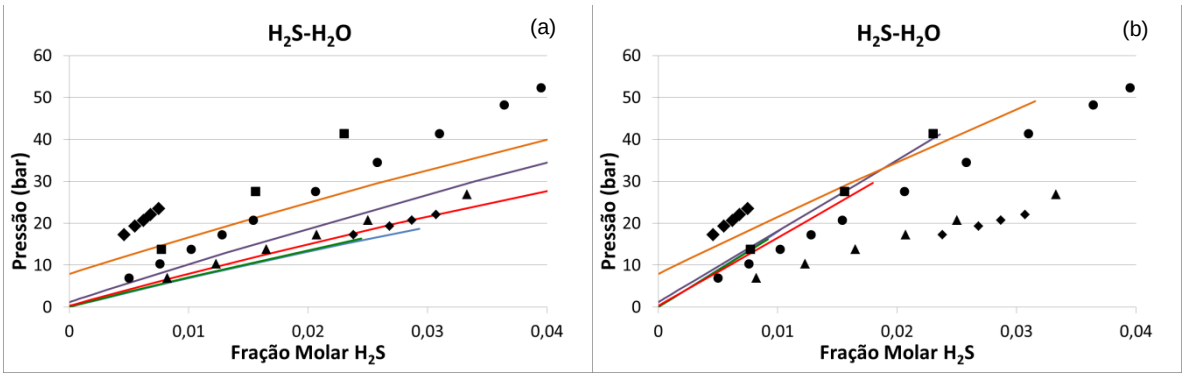

Figura 4.19: Comparação dos dados de equilíbrio H_2S-H_2O experimentais vs calculados com k_{ij} estimado igual a -0,027 (a) e k_{ij} tentativa igual a 0,027 (b) para SRK com $\alpha(T)$ proposto (mudança de escala da Figura 4.18 para visualização das curvas de ponto de bolha).

Da mesma forma, essa comparação foi realizada para o par CO_2-H_2O, porém, com a equação de PR contendo $\alpha(T)$ proposto, como pode ser verificado nas Figura 4.20 e Figura 4.21.

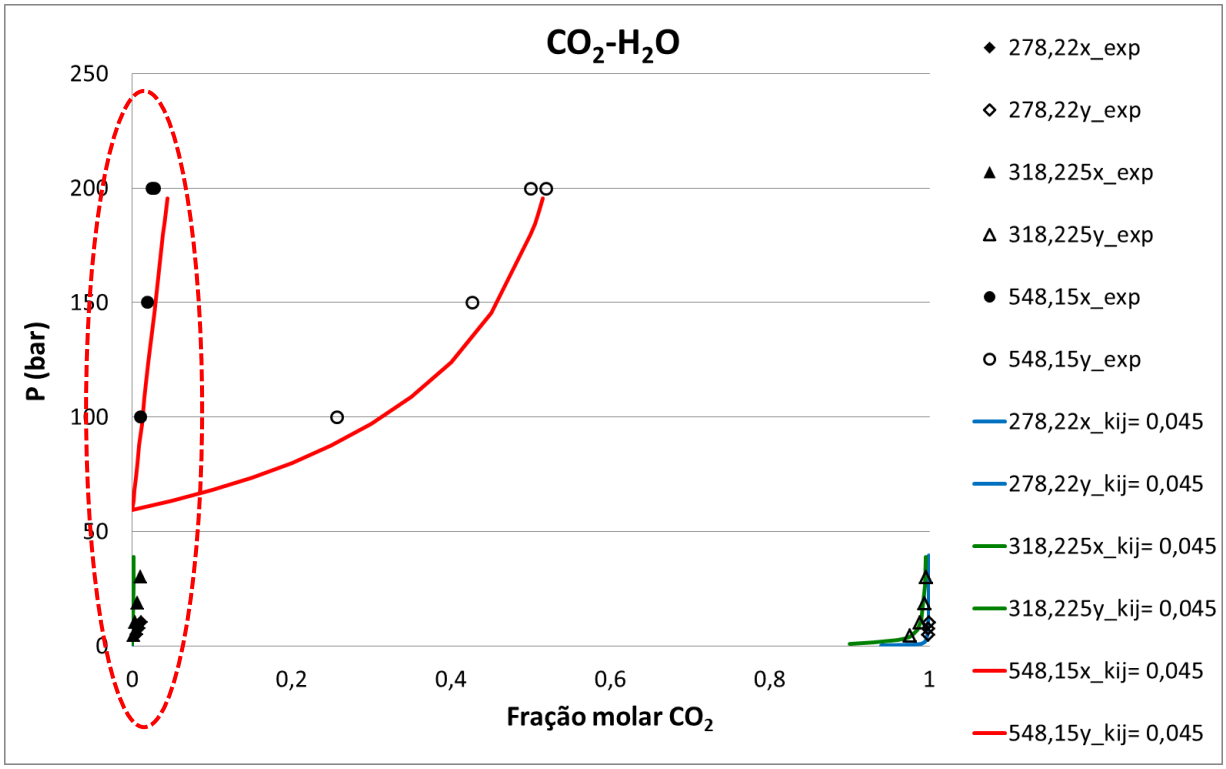

Figura 4.20: Comparação dos dados de equilíbrio CO_2-H_2O experimentais vs calculados com k_{ij} estimado para PR com $\alpha(T)$ proposto

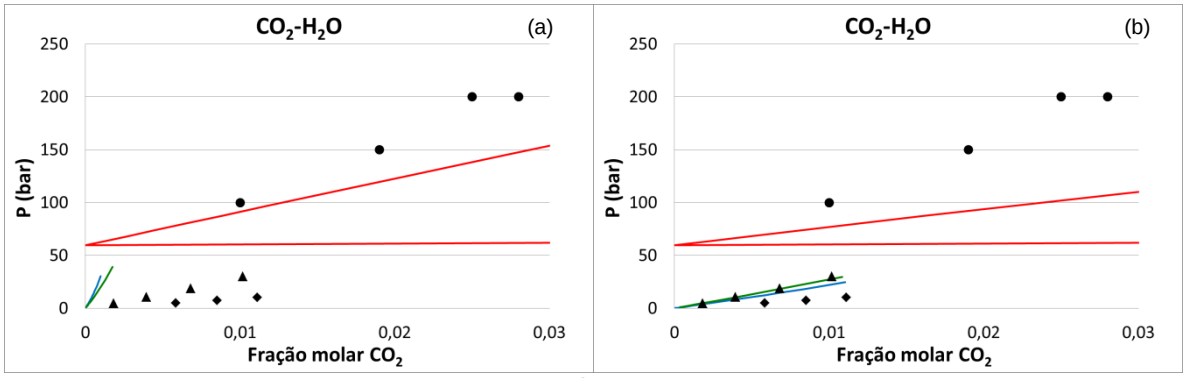

Figura 4.21: Comparação dos dados de equilíbrio CO_2-H_2O experimentais vs calculados com k_{ij} estimado igual a 0,045 (a) e k_{ij} tentativa igual a – 0,1 (b) para PR com $\alpha(T)$ proposto (mudança de escala da Figura 4.20 para visualização das curvas de ponto de bolha).

Neste caso, o k_{ij} foi diminuído para -0,1 na tentativa de encolhimento das curvas com temperaturas mais baixas. O resultado melhorou para as temperaturas mais baixas, ficando muito bom para a temperatura de 318 K, mas piorou significativamente para a temperatura mais alta.

Desta forma, conclui-se que não é possível atender bem a toda a faixa de temperaturas dos dados experimentais com apenas um valor de k_{ij} para os pares

H_2S-H_2O e CO_2-H_2O. No entanto, para este trabalho foram utilizados os valores estimados.

Não foi possível estimar o parâmetro k_{ij} do par C_2-H_2O por problemas de convergência do programa. Os parâmetros estimados para cada par de componentes encontram-se nas Tabela 4.2 e Tabela 4.3 para Peng-Robinson com $\alpha(T)$ modificado e Soave-Redlich-Kwong com $\alpha(T)$ modificado, respectivamente.

Tabela 4.2: k_{ij} estimado para PR com $\alpha(T)$ modificado

k_{ij}	H_2O	H_2S	N_2	CO_2	C_1	C_2
H_2O	0	-0,02255	0,50446	0,045492	0,514138	
H_2S	-0,02255	0	0,197839	0,095088	0,076501	0,08252903
N_2	0,50446	0,197839	0	-0,01019	0,046043	0,01526768
CO_2	0,045492	0,095088	-0,01019	0	0,095439	0,10349144
C_1	0,514138	0,076501	0,046043	0,095439	0	0,0020964
C_2		0,082529	0,015268	0,103491	0,002096	0

Tabela 4.3: k_{ij} estimado para SRK com $\alpha(T)$ modificado

k_{ij}	H_2O	H_2S	N_2	CO_2	C_1	C_2
H_2O	0	-0,02676	0,490938	-0,00486	0,50837	
H_2S	-0,02676	0	0,211615	0,100891	0,0774	0,0880227
N_2	0,490938	0,211615	0	-0,01959	0,040897	0,01123905
CO_2	-0,00486	0,100891	-0,01959	0	0,095929	0,11483196
C_1	0,50837	0,0774	0,040897	0,095929	0	-0,0037904
C_2		0,088023	0,011239	0,114832	-0,00379	0

5 RESULTADOS II – CÁLCULO DO TEOR DE UMIDADE

Com os resultados obtidos no capítulo anterior para os parâmetros m, n e Γ da função $\alpha(T)$ modificada e os parâmetros de interação binária k_{ij} com esta função modificada para as equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong, os cálculos do teor de água foram realizados para várias pressões, temperaturas e composições e foram comparados com os dados experimentais. Essa comparação, bem como a comparação com outros métodos será apresentada neste capítulo.

5.1 TEOR DE ÁGUA

Nesta seção serão apresentados os resultados, em forma gráfica e de tabela, do teor de água comparado com os dados experimentais de literatura conforme referenciado na Tabela 2.2.

Na Figura 5.1 e Tabela 5.1, está apresentada a comparação do par C_1-H_2O. Os cálculos apresentam bons resultados, em acordância com os resultados dos cálculos de pressão de vapor dos dois componentes puros e da estimação de parâmetros k_{ij}. Apesar deste par não ter sido demonstrado no capítulo anterior, os dados experimentais comparados neste capítulo foram os mesmos utilizados para a estimação dos parâmetros k_{ij}, portanto, por consequência, era esperada a boa aderência com os dados experimentais.

Como pode ser verificado no capítulo anterior, não foi possível estimar o parâmetro de interação binária do par C_2-H_2O. Como premissa para os cálculos do teor de água, considerando que os pares com água tem um k_{ij} elevado e não pode ser desprezado, todos os pares de hidrocarbonetos com água, de C_2 a C_{10}, tiveram seus parâmetros k_{ij} igualados ao do par C_1-H_2O. Através da Figura 5.2 e Tabela 5.2, é possível verificar que para o par C_2-H_2O a premissa adotada obteve um bom resultado tanto para a equação de estado de Peng-Robinson com $\alpha(T)$ modificada quanto para a de Soave-Redlich-Kwong com $\alpha(T)$ modificada.

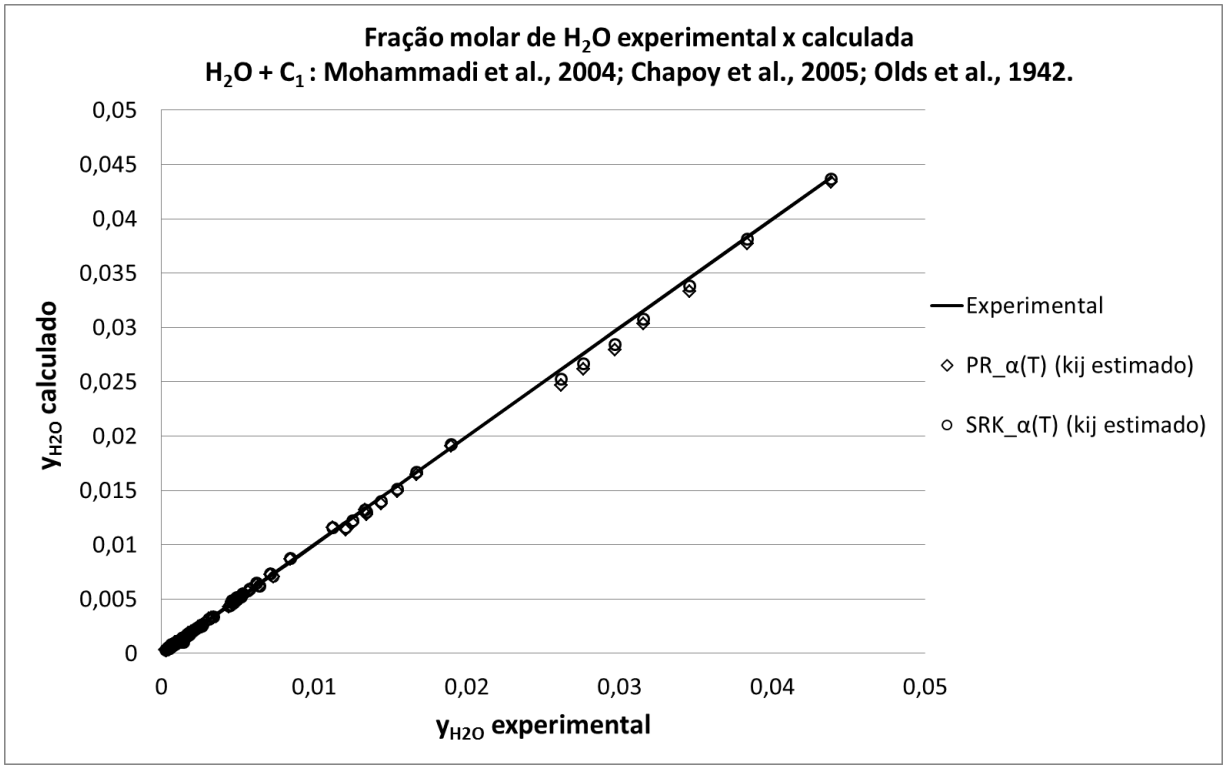

Figura 5.1: Sistema: $H_2O + C_1$ - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada

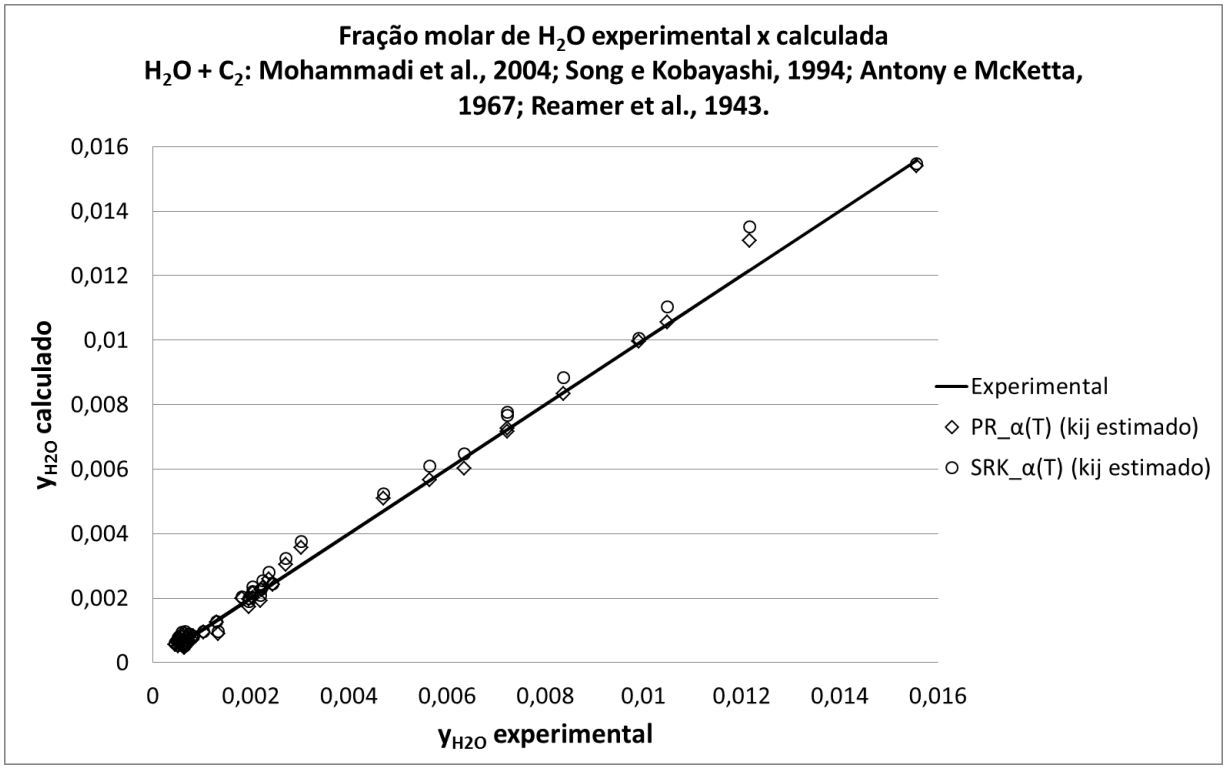

Figura 5.2: Sistema: $H_2O + C_2$ - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada

Tabela 5.1: Sistema: H_2O + C_1 - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada

Referência C_1	Condições		H_2O exp	H_2O calc	
	T (K)	P (bar)		PR_α(T) (k_{ij} estimado)	SRK_α(T) (k_{ij} estimado)
Mohammadi et al. (2004)	282,98	11,47	0,001143	0,001115	0,001119
	283,08	10,05	0,001240	0,001273	0,001277
	283,15	10,03	0,001260	0,001282	0,001286
	288,11	10,00	0,001780	0,001778	0,001782
	288,15	10,05	0,001770	0,001774	0,001778
	293,01	20,51	0,001170	0,001230	0,001232
	293,01	9,92	0,002410	0,002438	0,002441
	293,01	5,10	0,004640	0,004653	0,004658
	293,11	9,90	0,002400	0,002458	0,002461
	297,97	5,63	0,005690	0,005707	0,005710
	298,00	16,97	0,001959	0,001981	0,001982
	298,01	6,08	0,005193	0,005307	0,005309
	298,01	28,46	0,001218	0,001235	0,001237
	298,11	10,10	0,003270	0,003263	0,003265
	303,11	10,30	0,004400	0,004285	0,004284
	308,11	9,90	0,005820	0,005893	0,005889
	313,12	10,90	0,007340	0,007042	0,007034
	288,15	60,20	0,000314	0,000366	0,000368
	297,93	60,00	0,000710	0,000659	0,000661
	297,95	100,50	0,000418	0,000460	0,000463
	303,13	175,60	0,000444	0,000451	0,000459
	308,12	175,00	0,000565	0,000583	0,000592
	313,14	100,30	0,001131	0,001036	0,001040
	313,14	175,00	0,000777	0,000747	0,000757
Chapoy et al. (2005)	277,80	4,91	0,001730	0,001777	0,001785
	277,80	10,81	0,000830	0,000829	0,000833
	277,80	21,96	0,000436	0,000429	0,000431
	277,80	31,36	0,000321	0,000314	0,000316
	279,30	11,78	0,000861	0,000848	0,000851
	282,90	4,93	0,002640	0,002509	0,002516
	282,90	6,88	0,001830	0,001813	0,001818
	283,00	10,81	0,001220	0,001181	0,001185
	282,90	14,58	0,000926	0,000885	0,000887
	283,00	28,22	0,000530	0,000488	0,000490
	283,00	43,74	0,000313	0,000337	0,000339
	287,70	9,93	0,001850	0,001743	0,001747
	287,70	19,85	0,000933	0,000909	0,000911
	287,70	23,93	0,000775	0,000767	0,000769
	292,70	9,76	0,002520	0,002430	0,002433
	292,70	26,90	0,000926	0,000944	0,000946
	292,70	27,35	0,000908	0,000931	0,000932
	292,70	36,67	0,000703	0,000721	0,000722
	297,60	10,08	0,003100	0,003172	0,003174
	297,50	23,42	0,001440	0,001429	0,001430
	297,90	36,75	0,001000	0,000982	0,000983
	297,60	38,65	0,000876	0,000924	0,000925

Tabela 5.1: Sistema: H_2O + C_1 - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada - continuação

Referência C_1	Condições T (K)	Condições P (bar)	H_2O exp	H_2O calc PR_α(T) (k_{ij} estimado)	H_2O calc SRK_α(T) (k_{ij} estimado)
Olds, Sage, Lacey (1942)	310,93	137,16	0,000671	0,000763	0,000770
	310,93	134,85	0,000671	0,000770	0,000777
	310,93	208,62	0,000630	0,000618	0,000629
	310,93	208,18	0,000645	0,000618	0,000629
	310,93	86,16	0,001467	0,001027	0,001030
	310,93	82,97	0,001278	0,001055	0,001058
	310,93	417,12	0,000484	0,000470	0,000486
	310,93	346,65	0,000506	0,000503	0,000519
	310,93	279,18	0,000423	0,000547	0,000561
	310,93	623,45	0,000408	0,000406	0,000422
	310,93	553,63	0,000427	0,000424	0,000440
	310,93	485,22	0,000423	0,000445	0,000461
	344,26	681,55	0,001692	0,001517	0,001564
	344,26	417,94	0,001890	0,001879	0,001922
	344,26	351,52	0,002128	0,002034	0,002074
	344,26	282,05	0,002301	0,002261	0,002295
	344,26	210,63	0,002721	0,002638	0,002662
	344,26	143,99	0,003394	0,003323	0,003335
	344,26	96,45	0,004503	0,004409	0,004410
	344,26	62,89	0,006417	0,006194	0,006186
	344,26	26,72	0,013350	0,013230	0,013201
	377,59	279,01	0,007123	0,007281	0,007352
	377,59	209,23	0,008459	0,008686	0,008733
	377,59	138,10	0,011200	0,011561	0,011577
	377,59	683,88	0,004722	0,004552	0,004667
	377,59	623,31	0,004620	0,004763	0,004877
	377,59	547,25	0,005238	0,005079	0,005190
	377,59	482,61	0,005336	0,005411	0,005517
	377,59	417,82	0,005788	0,005828	0,005927
	377,59	354,11	0,006253	0,006366	0,006455
	377,59	622,54	0,004882	0,004766	0,004880
	377,59	558,80	0,004943	0,005027	0,005138
	410,93	688,61	0,012060	0,011337	0,011593
	410,93	622,04	0,012530	0,011975	0,012226
	410,93	554,60	0,013450	0,012752	0,012994
	410,93	483,35	0,014370	0,013771	0,014000
	410,93	421,07	0,015450	0,014907	0,015119
	410,93	355,87	0,016710	0,016475	0,016663
	410,93	281,62	0,018980	0,019073	0,019222
	444,26	345,78	0,038350	0,037733	0,038114
	444,26	281,60	0,043840	0,043356	0,043670
	444,26	688,75	0,026160	0,024686	0,025224
	444,26	624,49	0,027650	0,026138	0,026663
	444,26	557,57	0,029710	0,027956	0,028462
	444,26	487,65	0,031540	0,030322	0,030799
	444,26	418,72	0,034570	0,033342	0,033780

Tabela 5.2: Sistema: $H_2O + C_2$ - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada

Referência C_2	Condições		H_2O	H_2O calc	
	T (K)	P (bar)	exp	PR_α(T) (k_{ij} estimado)	SRK_α(T) (k_{ij} estimado)
Mohammadi et al. (2004)	282,93	5,06	0,002442	0,002428	0,002439
	288,11	18,59	0,001031	0,000950	0,000960
	292,95	10,49	0,002204	0,002259	0,002270
	293,10	29,90	0,000832	0,000810	0,000823
	293,10	19,26	0,001305	0,001258	0,001270
Song e Kobayashi (1994)	288,65	34,21	0,000525	0,000520	0,000532
	294,45	38,76	0,000650	0,000648	0,000666
	299,85	43,45	0,000716	0,000775	0,000801
	303,75	47,14	0,000736	0,000855	0,000890
Antony e McKetta (1967)	310,87	34,25	0,001817	0,001999	0,002030
	310,87	63,20	0,000666	0,000893	0,000964
	310,87	69,20	0,000602	0,000856	0,000928
	310,87	104,26	0,000543	0,000754	0,000827
	310,87	137,93	0,000516	0,000702	0,000773
	310,87	207,86	0,000500	0,000633	0,000700
	310,87	277,01	0,000531	0,000587	0,000650
	310,87	346,65	0,000462	0,000551	0,000611
	310,98	35,04	0,001956	0,001965	0,001996
	344,26	68,86	0,004699	0,005084	0,005238
	344,32	34,80	0,009899	0,009962	0,010053
	344,32	103,54	0,003019	0,003557	0,003756
	344,32	140,08	0,002717	0,003029	0,003241
	344,32	277,70	0,002241	0,002330	0,002529
	344,32	345,41	0,002032	0,002156	0,002346
	344,37	207,79	0,002368	0,002592	0,002801
	377,59	104,06	0,012160	0,013082	0,013503
	377,65	138,22	0,010480	0,010566	0,011036
	377,65	207,51	0,008363	0,008340	0,008843
	377,71	278,53	0,007226	0,007257	0,007753
Reamer et al. (1943)	310,93	63,87	0,001330	0,000891	0,000962
	310,93	136,33	0,000802	0,000706	0,000777
	310,93	213,12	0,000723	0,000631	0,000697
	310,93	356,62	0,000623	0,000548	0,000608
	310,93	481,45	0,000620	0,000501	0,000556
	310,93	552,27	0,000656	0,000480	0,000532
	310,93	621,23	0,000647	0,000462	0,000512
	344,26	22,12	0,015570	0,015398	0,015460
	344,26	414,89	0,002034	0,002015	0,002195
	344,26	482,72	0,002190	0,001907	0,002079
	344,26	619,98	0,001960	0,001738	0,001896
	377,59	283,88	0,007224	0,007167	0,007661
	377,59	421,04	0,006346	0,006029	0,006485
	377,59	488,48	0,005639	0,005657	0,006095

Para os pares H_2O-CO_2 e H_2O-H_2S, uma grande parte dos resultados calculados ficou distante dos valores experimentais, como pode ser verificado pelas Figura 5.3 e Figura 5.4 e Tabela 5.3 e Tabela 5.4, respectivamente.

Em parte este desvio se deve ao parâmetro de interação binária, que não é o ideal para todas as temperaturas, mas principalmente, porque estão em pressões mais elevadas, na região onde há um aumento de umidade com a elevação da pressão, como demonstrado nas Figura 2.1 e Figura 2.2.

O método proposto calcula o aumento do teor de água na faixa de alta pressão e de mais elevado teor de umidade, no entanto, o resultado é superestimado com relação ao dado experimental.

Os resultados que tiveram boa aderência a curva são os que obedecem a tendência de diminuição do teor de água com o aumento da pressão. Segundo Li e Firoozabadi (2009), o ponto da curva onde ocorre a transição de diminuição para aumento do teor de água corresponde ao momento do aparecimento de três fases, uma vapor e duas líquidas, que desaparecem com o aumento da temperatura.

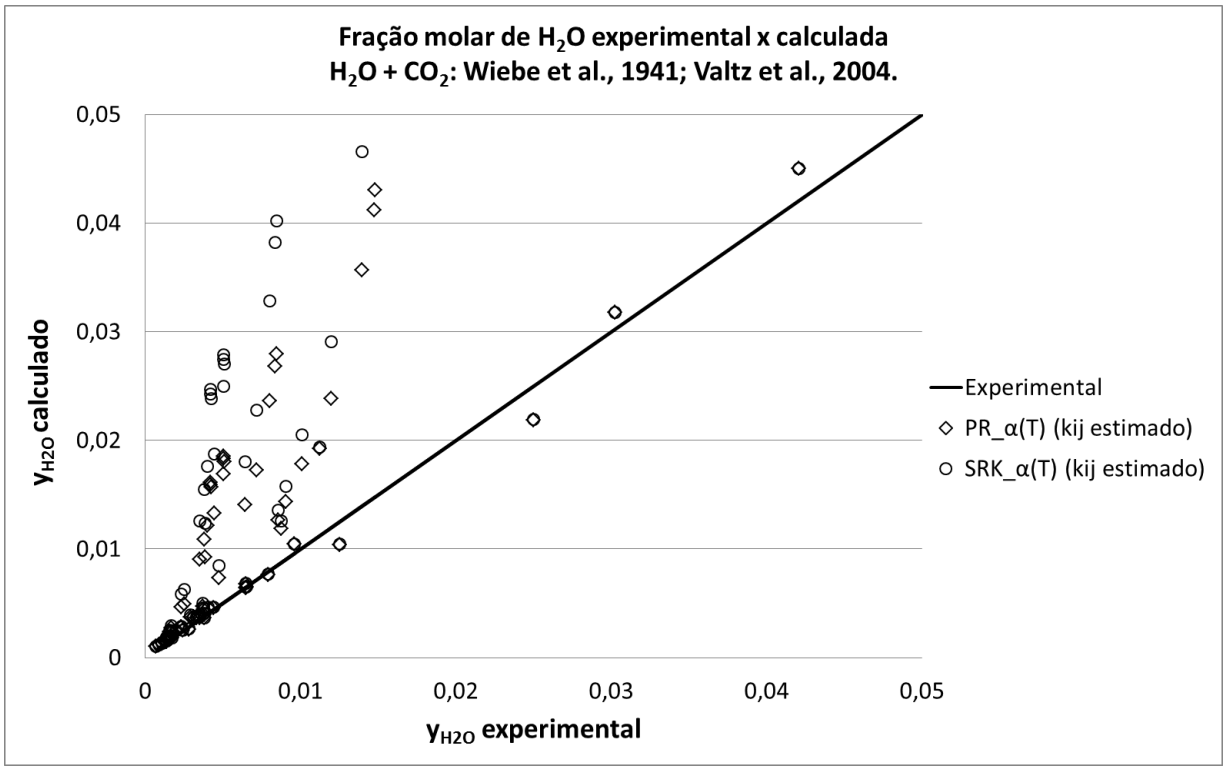

Figura 5.3: Sistema: H_2O + CO_2 - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada

Tabela 5.3: Sistema: H_2O + CO_2 - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada

Referência CO_2	Condições		H_2O	H_2O calc	
	T (K)	P (bar)	exp	PR_α(T) (k_{ij} estimado)	SRK_α(T) (k_{ij} estimado)
Valtz et al. (2004)	318,22	4,64	0,025000	0,021890	0,021902
	318,22	10,44	0,012500	0,010394	0,010430
	318,22	18,63	0,006500	0,006419	0,006470
	318,22	30,01	0,004400	0,004600	0,004669
	318,22	39,80	0,003800	0,003964	0,004053
	318,22	49,56	0,003500	0,003682	0,003796
	318,22	59,92	0,003300	0,003623	0,003775
	318,22	69,30	0,002900	0,003761	0,003969
	308,21	5,82	0,009600	0,010433	0,010457
	308,21	8,19	0,007900	0,007634	0,007662
	308,21	18,89	0,003400	0,003800	0,003840
	308,21	29,70	0,002300	0,002811	0,002863
	308,21	30,29	0,002300	0,002780	0,002833
	308,21	40,05	0,002000	0,002444	0,002512
	308,21	49,85	0,001700	0,002328	0,002419
	308,21	59,49	0,001600	0,002377	0,002503
	308,21	70,56	0,001700	0,002722	0,002940
	308,21	79,30	0,002300	0,004622	0,005846
	308,21	79,63	0,002500	0,004919	0,006257
	298,28	5,04	0,006500	0,006786	0,006809
	298,28	10,07	0,003800	0,003636	0,003661
	298,28	14,96	0,002800	0,002621	0,002649
	298,28	24,83	0,001400	0,001830	0,001865
	298,28	34,91	0,001300	0,001538	0,001583
	288,26	4,96	0,003100	0,003726	0,003746
	288,26	11,03	0,001400	0,001834	0,001853
	288,26	19,41	0,000900	0,001191	0,001212
	278,22	5,01	0,001500	0,001897	0,001912
	278,22	7,55	0,001100	0,001311	0,001325
	278,22	10,16	0,000700	0,001017	0,001030

Tabela 5.3: Sistema: $H_2O + CO_2$ - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada - continuação

Referência CO_2	Condições		H_2O	H_2O calc	
	T (K)	P (bar)	exp	PR_α(T) (k_{ij} estimado)	SRK_α(T) (k_{ij} estimado)
Wiebe e Gaddy (1941)	298,15	1,01	0,030245	0,031768	0,031796
	298,15	25,33	0,001736	0,001795	0,001830
	298,15	50,66	0,001368	0,001447	0,001523
	298,15	101,33	0,003511	0,009054	0,012546
	298,15	151,99	0,003800	0,010875	0,015494
	298,15	202,65	0,003984	0,012132	0,017603
	298,15	455,96	0,004234	0,015679	0,023851
	298,15	481,29	0,004221	0,015912	0,024275
	298,15	506,63	0,004195	0,016131	0,024678
	304,15	1,01	0,042080	0,045036	0,045040
	304,15	25,33	0,002406	0,002496	0,002538
	304,15	50,66	0,001696	0,001924	0,002009
	304,15	101,33	0,003853	0,009219	0,012353
	304,15	202,65	0,004445	0,013272	0,018770
	304,15	405,30	0,005036	0,016927	0,025001
	304,15	506,63	0,005076	0,018056	0,027010
	304,15	531,96	0,005023	0,018297	0,027445
	304,15	557,29	0,005050	0,018525	0,027857
	323,15	1,01	0,122295	0,123417	0,123231
	323,15	25,33	0,006549	0,006497	0,006568
	323,15	50,66	0,004050	0,004548	0,004679
	323,15	60,80	0,003774	0,004439	0,004611
	323,15	75,99	0,003695	0,004708	0,004985
	323,15	101,33	0,004747	0,007365	0,008471
	323,15	151,99	0,006444	0,014082	0,018000
	323,15	202,65	0,007154	0,017274	0,022763
	323,15	405,30	0,008022	0,023628	0,032830
	323,15	607,95	0,008377	0,026843	0,038236
	323,15	709,28	0,008469	0,027957	0,040165
	348,15	1,01	0,318230	0,384193	0,383348
	348,15	25,33	0,011243	0,019228	0,019349
	348,15	101,33	0,008758	0,011905	0,012599
	348,15	111,46	0,008574	0,012675	0,013594
	348,15	126,66	0,009034	0,014325	0,015757
	348,15	151,99	0,010099	0,017816	0,020528
	348,15	202,65	0,011967	0,023871	0,029078
	348,15	405,30	0,013939	0,035662	0,046604
	348,15	607,95	0,014728	0,041174	0,055332
	348,15	709,28	0,014794	0,043022	0,058357

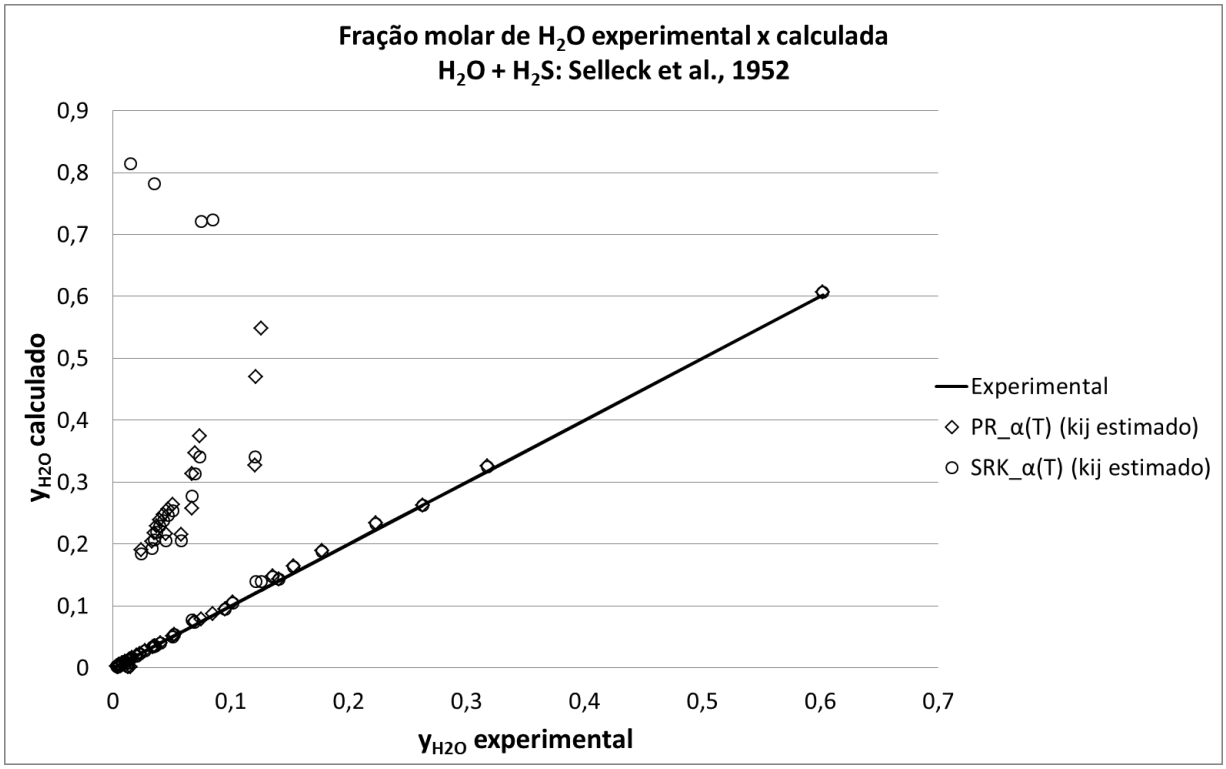

Figura 5.4: Sistema: $H_2O + H_2S$ - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada

Tabela 5.4: Sistema: $H_2O + H_2S$ - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada

Referência H_2S	Condições		H_2O exp	H_2O calc	
	T (K)	P (bar)		PR_α(T) (k_{ij} estimado)	SRK_α(T) (k_{ij} estimado)
Selleck, Carmichael e Sage (1952) Table =	302,65	22,38728	0,002900	0,002612	0,002600
	312,04	27,57903	0,004200	0,001046	0,000988
	331,65	41,36854	0,008400	0,007834	0,007762
	347,26	55,15806	0,014600	0,001401	0,814993
	360,15	68,94757	0,024200	0,190920	0,184739
	371,87	86,18446	0,044800	0,216103	0,205380
	373,32	90,04553	0,057700	0,215940	0,204915

Tabela 5.4: Sistema: H_2O + H_2S - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada - continuação

Referência H_2S	Condições		H_2O	H_2O calc	
	T (K)	P (bar)	exp	PR_α(T) (k_{ij} estimado)	SRK_α(T) (k_{ij} estimado)
Selleck, Carmichael e Sage (1952) Table III	310,93	6,894757	0,010600	0,010416	0,010391
	310,93	10,34214	0,007500	0,007280	0,007257
	310,93	13,78951	0,006000	0,005735	0,005713
	310,93	17,23689	0,005100	0,004829	0,004808
	310,93	20,68427	0,004600	0,004248	0,004226
	310,93	26,88955	0,004000	0,001076	0,001019
	344,26	6,894757	0,050700	0,050778	0,050608
	344,26	10,34214	0,035700	0,035065	0,034929
	344,26	13,78951	0,027400	0,027269	0,027147
	344,26	17,23689	0,022900	0,022644	0,022530
	344,26	20,68427	0,019900	0,019611	0,019501
	344,26	27,57903	0,016300	0,015953	0,015846
	344,26	34,47379	0,014400	0,013942	0,013832
	344,26	41,36854	0,013500	0,012817	0,012702
	344,26	48,2633	0,013200	0,008052	0,008039
	344,26	52,33121	0,013100	0,001216	0,001091
	377,59	13,78951	0,095400	0,095191	0,094868
	377,59	27,57903	0,052300	0,053521	0,053236
	377,59	41,36854	0,040300	0,040633	0,040335
	377,59	55,15806	0,035300	0,035359	0,782159
	377,59	68,94757	0,033600	0,033909	0,033508
	377,59	86,18446	0,033500	0,203984	0,192494
	377,59	103,4214	0,034900	0,217404	0,206839
	377,59	120,6582	0,037000	0,228731	0,218743
	377,59	137,8951	0,039800	0,238666	0,229083
	377,59	155,132	0,043200	0,247591	0,238309
	377,59	172,3689	0,046900	0,255737	0,246689
	377,59	189,6058	0,050900	0,263261	0,254397
	410,93	13,78951	0,262500	0,262967	0,262527
	410,93	27,57903	0,141100	0,143823	0,143358
	410,93	41,36854	0,101600	0,105569	0,105055
	410,93	55,15806	0,084500	0,087918	0,723326
	410,93	68,94757	0,075200	0,079004	0,720692
	410,93	86,18446	0,069300	0,074952	0,074126
	410,93	103,4214	0,067000	0,258116	0,077345
	410,93	120,6582	0,067300	0,313655	0,277035
	410,93	137,8951	0,069700	0,347532	0,313097
	410,93	155,132	0,073700	0,374904	0,340366
	444,26	13,78951	0,601900	0,607294	0,607272
	444,26	27,57903	0,317200	0,325547	0,325127
	444,26	41,36854	0,222800	0,233521	0,232907
	444,26	55,15806	0,177600	0,189303	0,188541
	444,26	68,94757	0,153400	0,164612	0,163715
	444,26	86,18446	0,135400	0,147691	0,146618
	444,26	103,4214	0,125800	0,548859	0,139096
	444,26	120,6582	0,121200	0,470050	0,139725
	444,26	137,8951	0,120300	0,326832	0,340987

Visando a comparação com sistemas mais complexos, foram feitas comparações com três sistemas de gás natural de composições diferentes, como demonstrado nas Figura 5.5 a Figura 5.7 e Tabela 5.5 a Tabela 5.7. E depois com sistemas com H_2S e CO_2, como nas Figura 5.8 a Figura 5.12 e Tabela 5.8 a Tabela 5.12.

O primeiro sistema de gás natural da Figura 5.5 e Tabela 5.5, contém, na sua maioria, gás metano (94%), além de gás etano e também n-butano. Como esperado, os resultados quase não apresentaram diferença com relação aos valores experimentais.

Com relação ao segundo sistema da Figura 5.6 e Tabela 5.6, além de metano (84,4%), etano e n-butano, estão também presentes propano e i-butano. Os resultados foram satisfatórios, no entanto já demonstram uma pequena diferença com relação aos dados experimentais disponíveis.

No terceiro sistema da Figura 5.7 e Tabela 5.7, além de hidrocarbonetos de metano a decano, contém nitrogênio e dióxido de carbono (2,6%). Neste caso, nota-se uma diferença mais significativa, com desvios sistemáticos.

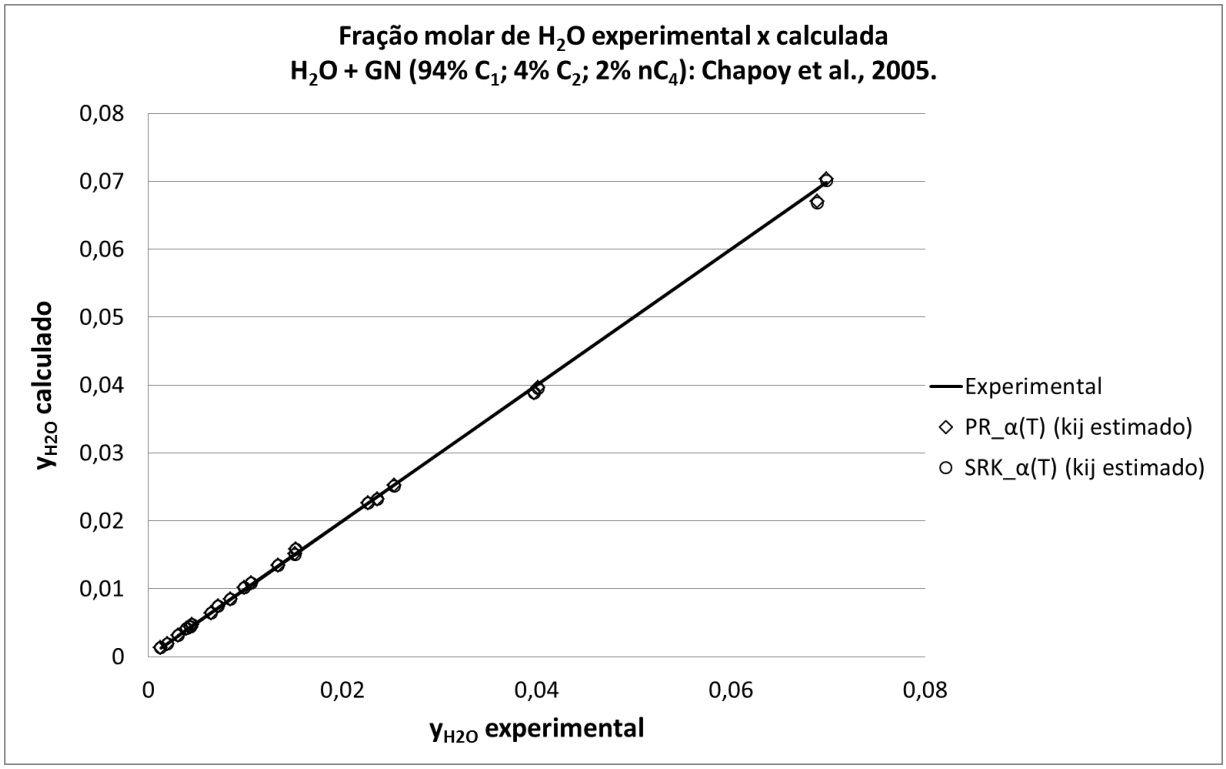

Figura 5.5: Sistema: H_2O + GN (94%C_1, 4%C_2, 2%n-C_4) - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada

Tabela 5.5: Sistema: H_2O + GN I - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada

Referência GN I	Condições		H_2O	H_2O calc	
	T (K)	P (bar)	exp	PR_α(T) (k_{ij} estimado)	SRK_α(T) (k_{ij} estimado)
Chapoy et al. (2005)	303,10	5,11	0,008470	0,008470	0,008468
	303,90	10,68	0,004300	0,004330	0,004330
	303,10	24,15	0,001980	0,001923	0,001925
	303,00	36,61	0,001270	0,001322	0,001324
	322,00	5,26	0,022600	0,022629	0,022591
	321,80	11,03	0,010600	0,010884	0,010868
	322,00	19,24	0,006440	0,006470	0,006463
	321,90	31,14	0,003960	0,004133	0,004131
	321,80	41,74	0,003050	0,003175	0,003175
	332,60	5,10	0,039700	0,038855	0,038775
	332,70	15,23	0,013400	0,013471	0,013448
	333,00	29,15	0,007220	0,007437	0,007428
	332,90	49,02	0,004530	0,004669	0,004668
	347,30	5,67	0,068900	0,066994	0,066844
	347,10	15,34	0,025300	0,025206	0,025155
	347,30	26,60	0,015100	0,015108	0,015083
	347,20	41,15	0,009900	0,010112	0,010101
	361,20	9,54	0,069800	0,070290	0,070143
	361,40	17,40	0,040100	0,039597	0,039521
	361,30	30,50	0,023600	0,023238	0,023202
	361,00	45,99	0,015200	0,015822	0,015807

Composição (%molar): 94% C_1 + 4% C_2 + 2% n-C_4

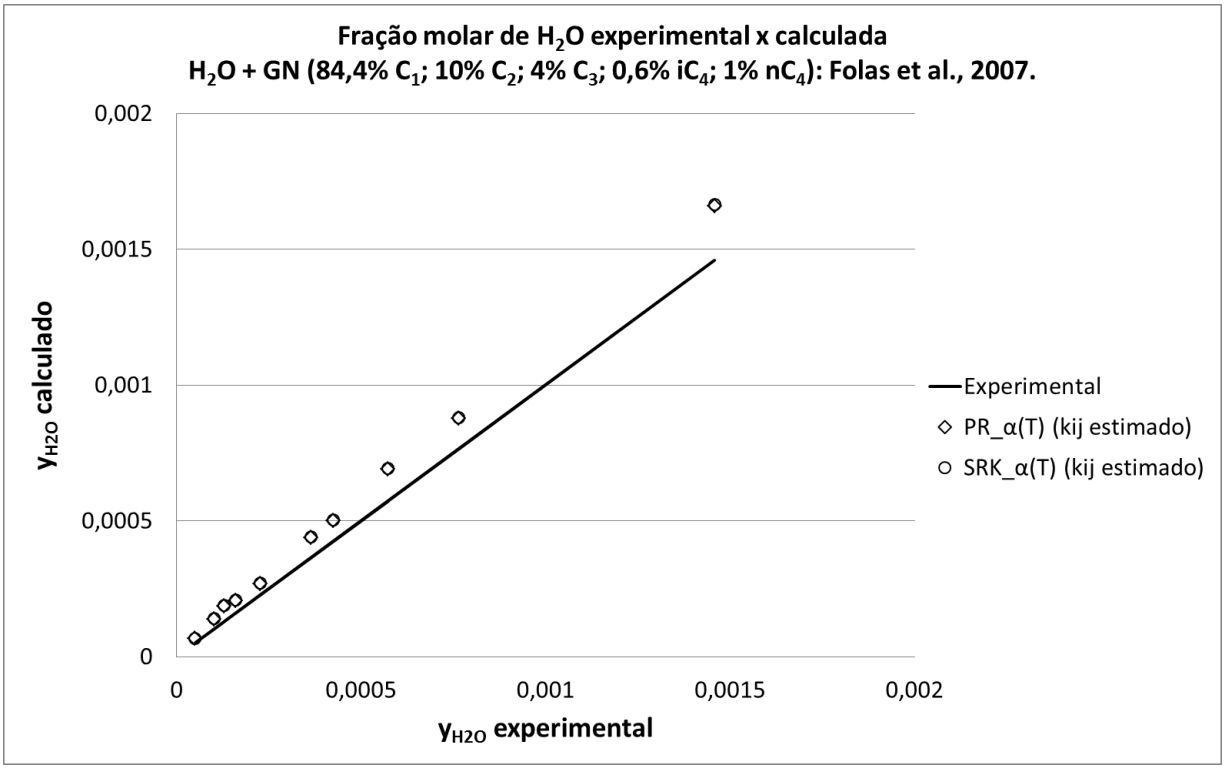

Figura 5.6: Sistema: H_2O + GN (84,4%C_1, 10%C_2, 4%C_3, 0,6%i-C_4, 1%n-C_4) - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada

Tabela 5.6: Sistema: H_2O + GN II - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada

Referência GN II	Condições		H_2O exp	H_2O calc	
	T (K)	P (bar)		PR_α(T) (k_{ij} estimado)	SRK_α(T) (k_{ij} estimado)
Folas et al. (2007)	263,15	15,00	0,0001597	0,000207	0,000209
	273,15	15,00	0,0003651	0,000438	0,000441
	283,15	15,00	0,0007654	0,000876	0,000880
	293,15	15,00	0,0014583	0,001660	0,001664
	273,15	40,00	0,0001297	0,000186	0,000188
	293,15	40,00	0,0005733	0,000689	0,000693
	263,15	60,00	0,0000506	0,000066	0,000068
	273,15	60,00	0,0001021	0,000137	0,000139
	283,15	60,00	0,0002263	0,000268	0,000271
	293,15	60,00	0,0004254	0,000499	0,000504

Composição (%molar): 84,4% C_1 + 10% C_2 + 4% C_3 + 0,6% i-C_4 + 1% n-C_4

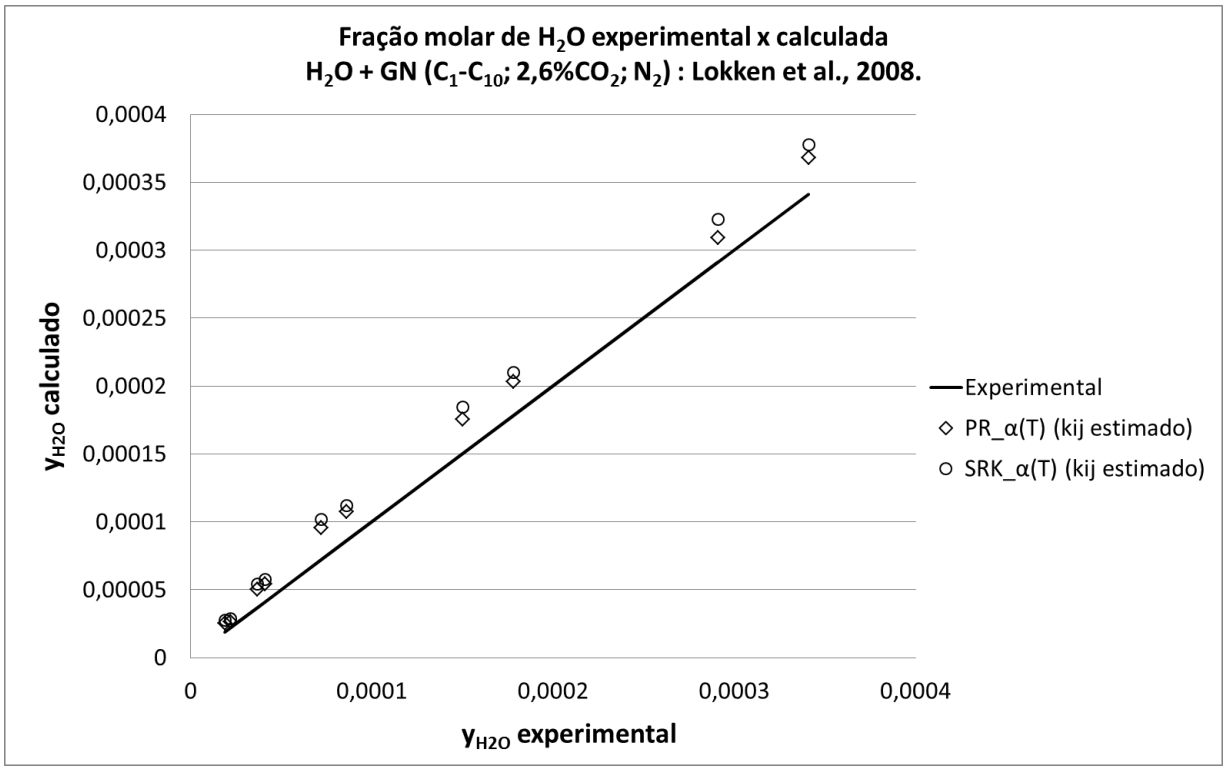

Figura 5.7: Sistema: H_2O + GN (C_1-C_{10}, 2,6%CO_2, N_2) - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada

Esse aumento gradual da diferença dos valores calculados com relação ao experimental observada entre os sistemas pode ser explicado devido ao aumento de hidrocarbonetos pesados na composição. Como já explicitado, foram adotados como premissa valores iguais de parâmetros de interação binária para os pares com água e hidrocarbonetos de etano a decano. No entanto, para os outros parâmetros sem

interação com a água (de propano a decano), a premissa adotada foi o valor de k_{ij} igual a zero.

Tabela 5.7: Sistema: H_2O + GN III - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada

Referência GN III	Condições		H_2O	H_2O calc	
	T (K)	P (bar)	exp	PR_α(T) (k_{ij} estimado)	SRK_α(T) (k_{ij} estimado)
Lokken et al. (2008)	253,15	100,00	0,000022	0,000026	0,000028
	263,15	100,00	0,000041	0,000054	0,000057
	273,15	100,00	0,000086	0,000107	0,000112
	283,15	100,00	0,000178	0,000203	0,000210
	293,15	100,00	0,000341	0,000368	0,000378
	253,15	150,00	0,000019	0,000025	0,000027
	263,15	150,00	0,000037	0,000050	0,000054
	273,15	150,00	0,000072	0,000096	0,000102
	283,15	150,00	0,00015	0,000175	0,000185
	293,15	150,00	0,000291	0,000309	0,000323

Composição (%molar): 2,6% CO2 + 0,6% N2 + 80,14% C1 + 9,47% C2 + 4,62% C3 + 0,64% i-C4 + 1,14% n-C4 + 0,25% i-C5 + 0,24% n-C5 + 0,13% C6 + 0,11% C7 + 0,04% C8 + 0,007% C9 + 0,002% C10

Para os gases ácidos (GA), com teor de CO_2 e/ou H_2S, o primeiro sistema apresentado na Figura 5.8 e Tabela 5.8, considera de 16% a 29% molar de H_2S e o complemento da composição em C_1, sendo que todos os dados deste gráfico estão a temperatura constante de 344K. Os dois pontos com maior desvio são os dois de maiores pressões, aproximadamente 96 bar, mas ainda apresentaram bons resultados. Na Figura 5.9 e Tabela 5.9, está apresentado um sistema com 13% molar de CO_2, 75% de C_1, 8% de C_2, e 4% de C_3. Novamente, os dois pontos de maiores desvios, foram os de maiores pressões, ambos acima de 100 bar.

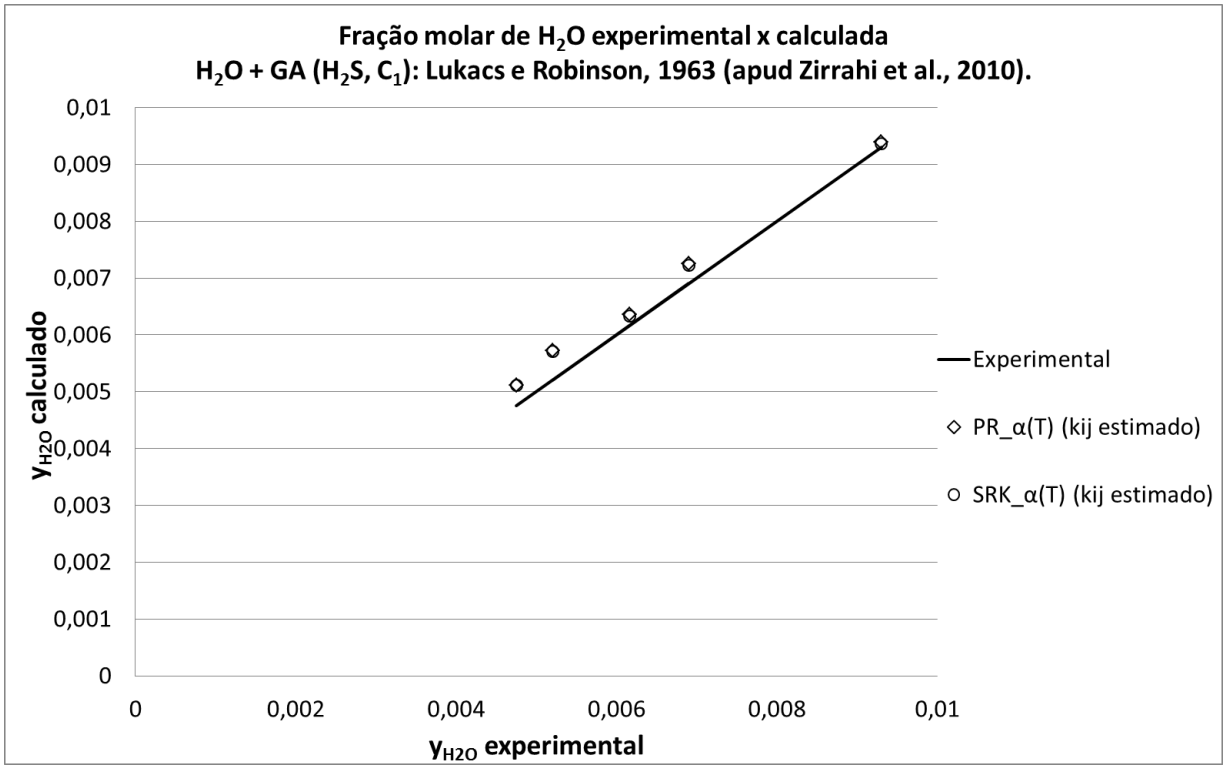

Figura 5.8: Sistema: H_2O + GA (H_2S, C_1) - Fração molar de H_2O experimental vs. Calculada

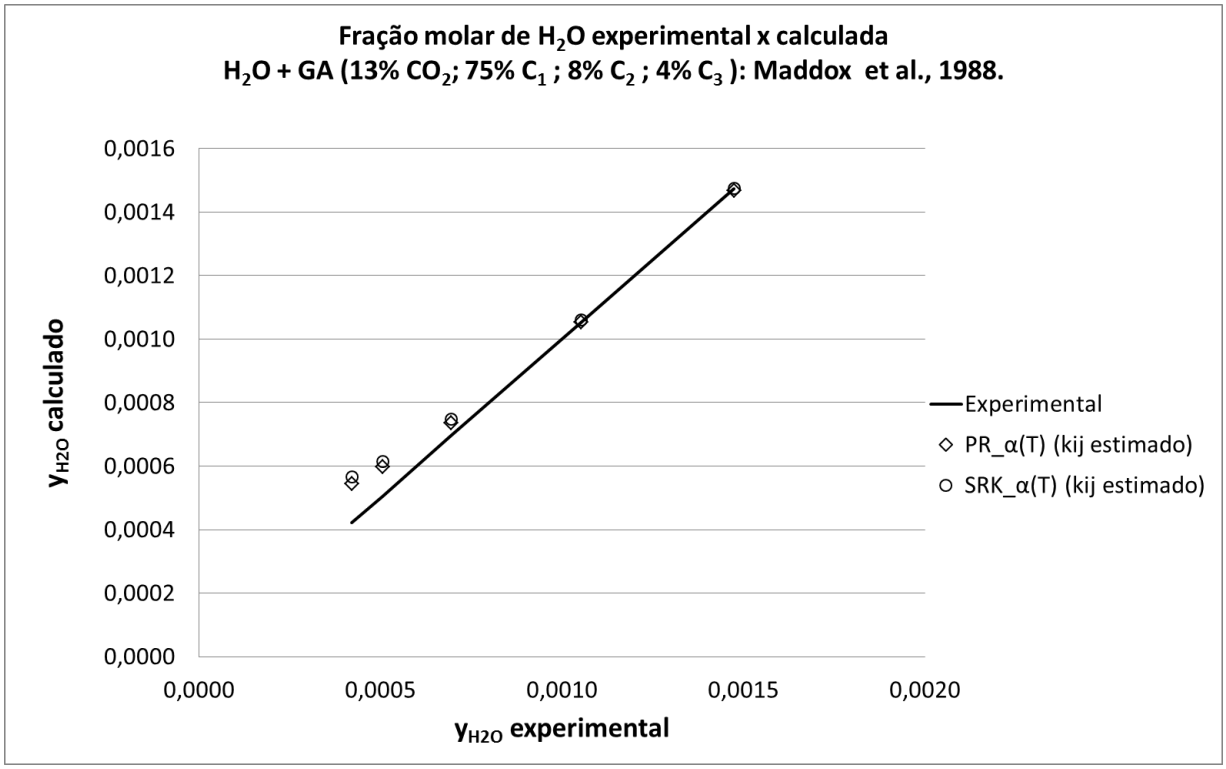

Figura 5.9: Sistema: H_2O + GA (CO_2, C_1, C_2, C_3) - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada

Tabela 5.8: Sistema: H_2O + GA I - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada

Referência	Condições		Fração molar		H_2O	H_2O calc	
	T (K)	P (bar)	H_2S	C_1	exp	PR_α(T) (k_{ij} estimado)	SRK_α(T) (k_{ij} estimado)
Lukacs e Robinson (apud Zirrahi et al., 2010)	344,26	96,16	0,1608	0,8392	0,004750	0,005113	0,005108
	344,26	69,62	0,1711	0,8289	0,006160	0,006352	0,006337
	344,26	42,12	0,1918	0,8082	0,009300	0,009388	0,009360
	344,26	95,95	0,2764	0,7236	0,005200	0,005716	0,005705
	344,26	63,76	0,2920	0,7080	0,006900	0,007257	0,007231

Tabela 5.9: Sistema: H_2O + GA II - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada

Referência	Condições		Fração molar				H_2O	H_2O calc	
	T (K)	P (bar)	CO_2	C_1	C_2	C_3	exp	PR_α(T) (k_{ij} estimado)	SRK_α(T) (k_{ij} estimado)
Maddox et al. (1988) Table III	299,82	27,58	0,1304	0,7502	0,0795	0,0399	0,001474	0,001468	0,001474
	299,82	41,37	0,1304	0,7502	0,0795	0,0399	0,001053	0,001054	0,001061
	299,82	68,95	0,1304	0,7502	0,0795	0,0399	0,000695	0,000737	0,000748
	299,82	103,42	0,1304	0,7502	0,0795	0,0399	0,000505	0,000598	0,000615
	299,82	137,90	0,1304	0,7502	0,0795	0,0399	0,000421	0,000544	0,000567

Nas Figura 5.10 e Figura 5.11 e Tabela 5.10 e Tabela 5.11, a composição contém ambos os componentes, CO_2 e H_2S em teores maiores, apresentando também desvios maiores.

Nessas figuras, os teores de H_2S variam de 8% a 81% molar e de CO_2, entre 10% a 95% molar. A única diferença é que a Figura 5.11 contém C_3 na composição, além do C_1, H_2S e CO_2 da Figura 5.10. Para ambos os sistemas, os maiores desvios são as combinações de elevadas composições de CO_2 e/ou H_2S e altas pressões, sendo que as pressões elevadas variam de 100 a 690 bar.

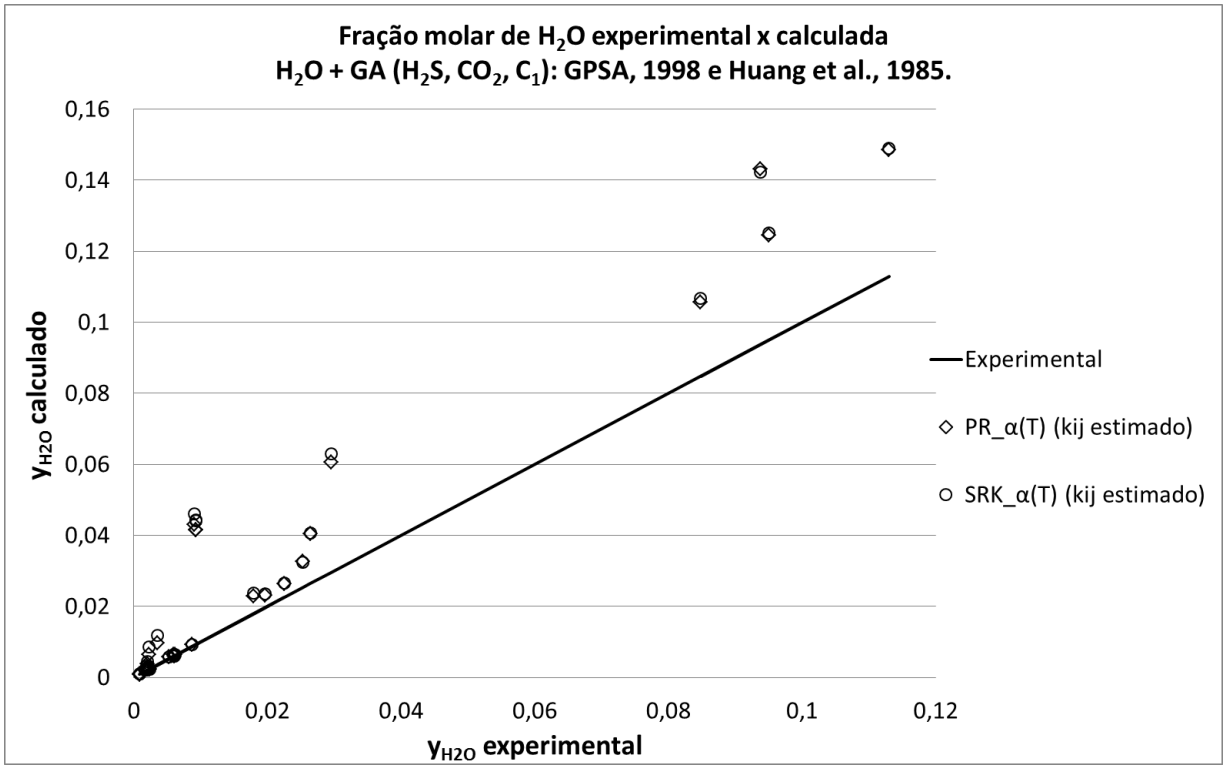

Figura 5.10: Sistema: H_2O + GA (CO_2, H_2S, C_1) - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada

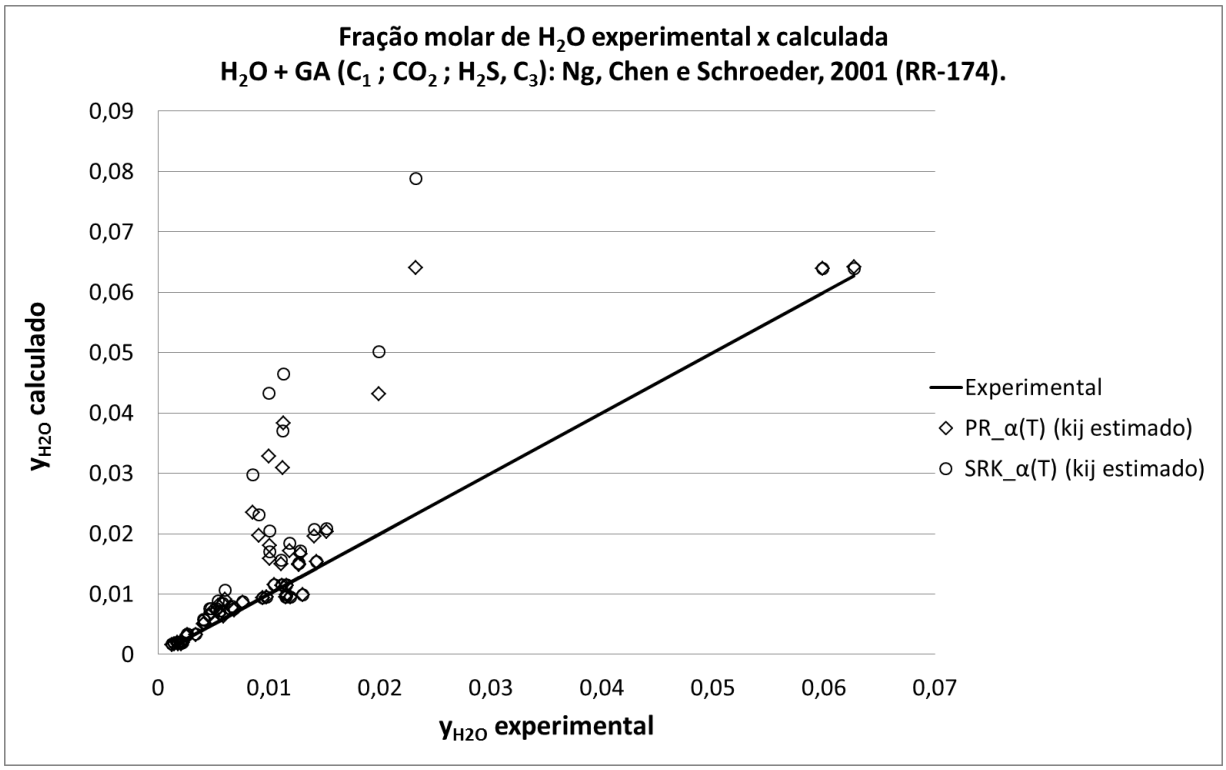

Figura 5.11: Sistema: H_2O + GA (CO_2, H_2S, C_1, C_3) - Fração molar de H_2O experimental vs. Calculada

Tabela 5.10: Sistema: H_2O + GA III - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada

Referência	Condições		Fração molar			H_2O	H_2O calc	
	T (K)	P (bar)	H_2S	CO_2	C_1	exp	PR_α(T) (k_{ij} estimado)	SRK_α(T) (k_{ij} estimado)
GPSA (1998)	310,93	137,90	0,0000	0,1100	0,8900	0,000855	0,000890	0,000907
	344,26	68,95	0,0000	0,1100	0,8900	0,006023	0,006072	0,006082
	310,93	137,90	0,0000	0,2000	0,8000	0,000855	0,001017	0,001047
	344,26	68,95	0,0000	0,2000	0,8000	0,005939	0,006356	0,006381
	327,59	103,42	0,0800	0,0000	0,9200	0,002338	0,002226	0,002230
	344,26	94,25	0,2750	0,0000	0,7250	0,005202	0,005756	0,005745
	344,26	68,95	0,1700	0,0000	0,8300	0,006150	0,006391	0,006375
	310,93	75,84	0,1000	0,6000	0,3000	0,001706	0,002105	0,002184
	310,93	131,00	0,8100	0,1000	0,0900	0,009309	0,041588	0,044305
	298,15	103,42	0,0000	0,9469	0,0531	0,002300	0,006446	0,008642
	323,15	137,90	0,0000	0,9469	0,0531	0,003466	0,009620	0,011741
Huang et al. (1985)	310,95	48,20	0,1000	0,5955	0,3045	0,001910	0,002289	0,002329
	310,95	76,00	0,0984	0,5980	0,3036	0,001710	0,002098	0,002177
	310,95	125,20	0,0987	0,5978	0,3035	0,001870	0,002835	0,003150
	310,95	169,30	0,0998	0,5975	0,3027	0,001990	0,003811	0,004443
	380,35	83,60	0,0987	0,6044	0,2968	0,022500	0,026292	0,026564
	380,35	129,30	0,0981	0,6033	0,2985	0,019600	0,023055	0,023591
	380,35	171,70	0,0988	0,6024	0,2988	0,017900	0,022939	0,023850
	310,95	62,60	0,5038	0,1742	0,3219	0,002140	0,002328	0,002340
	338,75	84,30	0,6615	0,1497	0,1888	0,008660	0,009155	0,009224
	310,95	130,00	0,8096	0,1004	0,0900	0,009320	0,041498	0,044211
	310,95	164,60	0,8030	0,1071	0,0899	0,009050	0,043104	0,046175
	380,35	75,60	0,7654	0,1137	0,1209	0,025300	0,032544	0,032325
	380,35	122,70	0,7732	0,1179	0,1089	0,026400	0,040364	0,040695
	380,35	169,20	0,7545	0,1212	0,1244	0,029500	0,060573	0,063062
	449,85	110,00	0,7606	0,1189	0,1205	0,093800	0,143183	0,142357
	449,85	181,70	0,7926	0,1029	0,1045	0,113000	0,148625	0,148879
	449,85	118,00	0,0936	0,6151	0,2914	0,095000	0,124566	0,125120
	449,85	173,10	0,0951	0,6031	0,3018	0,084800	0,105618	0,106803

Tabela 5.11: Sistema: H_2O + GA IV - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada

Referência		Condições		Fração molar				H_2O	H_2O calc	
		T (K)	P (bar)	H_2S	CO_2	C_1	C_3	exp	PR_α(T) (k_{ij} estimado)	SRK_α(T) (k_{ij} estimado)
Ng, Chen, e Schroeder (2001)	1	322,04	103,42	0,0505	0,1645	0,7432	0,0396	0,002225	0,001970	0,002001
		322,04	275,79	0,0588	0,1756	0,7252	0,0386	0,001852	0,001678	0,001788
		322,04	689,48	0,0647	0,1792	0,7134	0,0414	0,001281	0,001591	0,001747
	2	366,48	103,42	0,0474	0,1776	0,7252	0,0387	0,011179	0,011440	0,011513
		366,48	275,79	0,0621	0,1743	0,7197	0,0373	0,006666	0,007698	0,007967
		366,48	689,48	0,0635	0,1956	0,6937	0,0417	0,005553	0,006674	0,007149

Tabela 5.11: Sistema: H_2O + GA IV - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada - continuação

Referência		Condições		Fração molar				H_2O	H_2O calc	
		T (K)	P (bar)	H_2S	CO_2	C_1	C_3	exp	PR_α(T) (k_{ij} estimado)	SRK_α(T) (k_{ij} estimado)
Ng, Chen, e Schroeder (2001)	3	322,04	13,79	0,1191	0,4468	0,4011	0,0216	0,011513	0,009491	0,009499
		322,04	103,42	0,1290	0,4404	0,4069	0,0212	0,002580	0,003026	0,003143
		322,04	275,79	0,1474	0,4433	0,3848	0,0203	0,004139	0,005049	0,005778
		322,04	689,48	0,1485	0,4460	0,3790	0,0218	0,004630	0,006427	0,007637
	4	366,48	103,42	0,1485	0,4330	0,3854	0,0203	0,012696	0,014845	0,015052
		366,48	275,79	0,1572	0,4366	0,3763	0,0199	0,010082	0,015838	0,017063
		366,48	689,48	0,1354	0,4539	0,3805	0,0201	0,010092	0,018066	0,020420
	5	322,04	13,79	0,1989	0,7309	0,0556	0,0030	0,011569	0,009875	0,009899
		322,04	103,42	0,2434	0,6999	0,0480	0,0026	0,006038	0,009165	0,010692
		322,04	275,79	0,2428	0,6981	0,0479	0,0026	0,008523	0,023478	0,029699
		322,04	689,48	0,2425	0,6971	0,0478	0,0026	0,010001	0,032870	0,043296
	6	366,48	13,79	0,2115	0,6764	0,0495	0,0028	0,059904	0,063938	0,063899
		366,48	103,42	0,2438	0,6893	0,0491	0,0027	0,015159	0,020345	0,020855
		366,48	275,79	0,2464	0,6837	0,0474	0,0026	0,019909	0,043153	0,050153
		366,48	689,48	0,2213	0,7037	0,0493	0,0026	0,023218	0,064001	0,078784
	7	322,04	103,42	0,0952	0,1190	0,7442	0,0395	0,002071	0,001996	0,002021
		322,04	206,84	0,1095	0,1195	0,7310	0,0385	0,001470	0,001760	0,001836
		322,04	344,74	0,1074	0,1175	0,7346	0,0384	0,002125	0,001685	0,001796
	8	366,48	103,42	0,0972	0,1155	0,7364	0,0394	0,011559	0,011447	0,011493
		366,48	206,84	0,1022	0,1178	0,7357	0,0385	0,005820	0,008335	0,008497
		366,48	344,74	0,1029	0,1156	0,7371	0,0391	0,005308	0,007249	0,007523
	9	322,04	13,79	0,2004	0,3083	0,4554	0,0239	0,011970	0,009451	0,009449
		322,04	103,42	0,2696	0,2971	0,4082	0,0217	0,003407	0,003244	0,003342
		322,04	206,84	0,2860	0,2944	0,3945	0,0209	0,004205	0,005115	0,005635
		322,04	344,74	0,2821	0,2958	0,3952	0,0211	0,005911	0,006253	0,007041
	10	366,48	103,42	0,2588	0,2974	0,4091	0,0219	0,012729	0,014946	0,015072
		366,48	206,84	0,2649	0,2958	0,4062	0,0219	0,011111	0,015029	0,015667
		366,48	344,74	0,2685	0,2929	0,4049	0,0218	0,011895	0,017188	0,018470
	11	322,04	13,79	0,3797	0,5403	0,0637	0,0032	0,013063	0,009907	0,009914
		322,04	103,42	0,4658	0,4736	0,0489	0,0026	0,009074	0,019719	0,023082
		322,04	206,84	0,4631	0,4739	0,0492	0,0026	0,011257	0,030945	0,036964
		322,04	344,74	0,4628	0,4736	0,0498	0,0026	0,011285	0,038323	0,046488
	13	322,04	103,42	0,1401	0,0576	0,7605	0,0402	0,001727	0,001988	0,002006
	14	366,48	103,42	0,1498	0,0609	0,7402	0,0387	0,010448	0,011531	0,011554
		366,48	206,84	0,1631	0,0607	0,7309	0,0376	0,007663	0,008589	0,008722
		366,48	344,74	0,1478	0,0595	0,7464	0,0395	0,006889	0,007300	0,007532
	15	322,04	13,79	0,3591	0,1548	0,4526	0,0238	0,009762	0,009483	0,009469
		322,04	103,42	0,3724	0,1542	0,4476	0,0230	0,002683	0,003247	0,003312
		322,04	275,79	0,4268	0,1488	0,3982	0,0213	0,004821	0,006999	0,007618
		322,04	413,69	0,4325	0,1468	0,3941	0,0211	0,005433	0,008134	0,008909
	16	366,48	103,42	0,3998	0,1489	0,4152	0,0218	0,014321	0,015332	0,015368
		366,48	206,84	0,4080	0,1506	0,4070	0,0217	0,012803	0,016599	0,017153
		366,48	344,74	0,4098	0,1485	0,4059	0,0217	0,014063	0,019602	0,020727
	17	322,04	13,79	0,6361	0,2789	0,0720	0,3530	0,009438	0,009364	0,009412
	18	366,48	13,79	0,6298	0,2497	0,0549	0,0030	0,062698	0,064135	0,063966

Na Figura 5.12 e Tabela 5.12, além dos gases ácidos, C_1 e C_3, os dados experimentais contêm n-C4 e i-C4 na composição. Os desvios deste sistema foram menores, apesar das altas pressões, entre 100 bar e 340 bar. No entanto, os teores de CO_2 e H_2S não ultrapassam o valor de 18% molar.

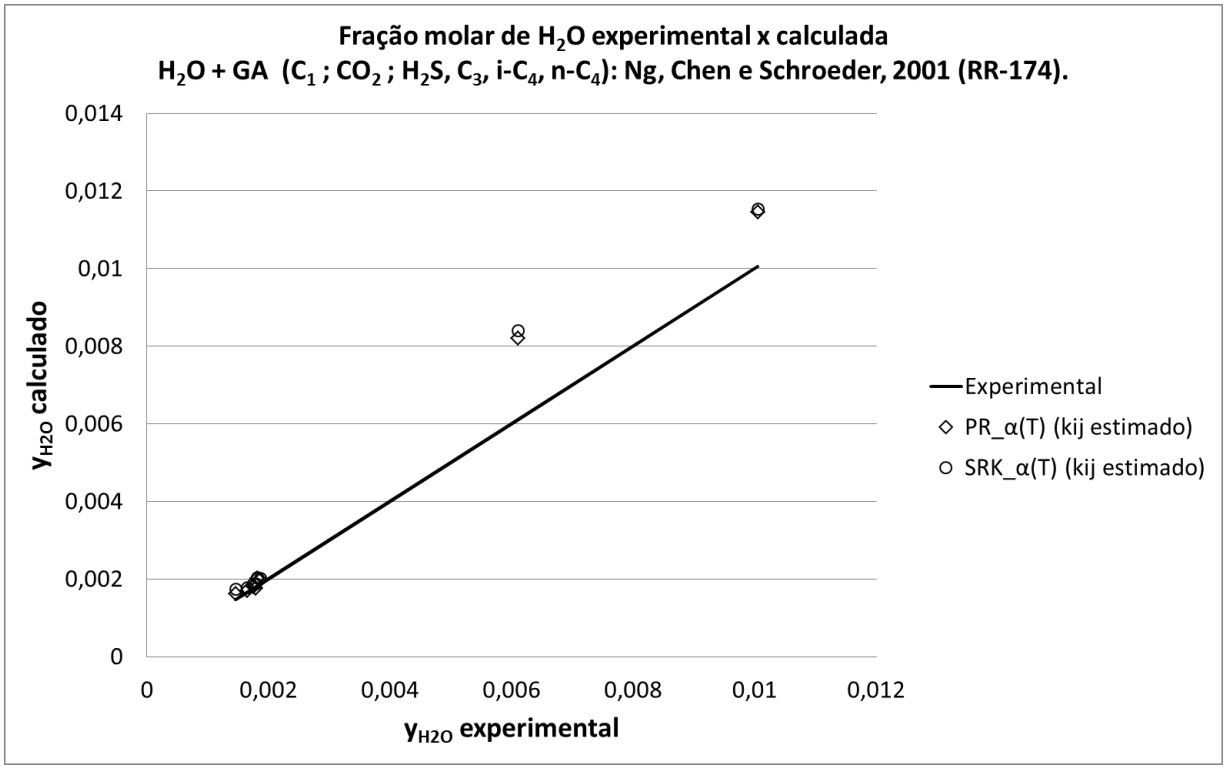

Figura 5.12: Sistema: H_2O + GA (CO_2, H_2S, C_1, C_3, i-C_4, n-C_4) - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada

Tabela 5.12: Sistema: H_2O + GA V - Fração molar de H_2O experimental vs. calculada

Referência		Condições		Fração molar							H_2O	H_2O calc	
		T (K)	P (bar)	H_2S	CO_2	C_1	C_2	C_3	i-C_4	n-C_4	exp	PR_α(T) (k_{ij} estima-do)	SRK_ α(T) (k_{ij} estima-do)
Ng, Chen, e Schroeder (2001)	19	322	103,4	0,047	0,169	0,704	0,045	0,021	0,003	0,009	0,00187	0,00198	0,00201
		322	206,8	0,051	0,173	0,696	0,045	0,020	0,003	0,009	0,00165	0,00169	0,00178
		322	344,7	0,052	0,173	0,696	0,044	0,020	0,003	0,009	0,00146	0,00161	0,00174
	20	366	103,4	0,049	0,173	0,691	0,044	0,020	0,003	0,009	0,01005	0,01145	0,01153
		366	206,8	0,049	0,171	0,696	0,044	0,021	0,003	0,009	0,00611	0,00820	0,00841
	21	322	103,4	0,144	0,057	0,717	0,047	0,020	0,005	0,007	0,00181	0,00201	0,00203
		322	206,8	0,159	0,058	0,703	0,046	0,020	0,005	0,007	0,00176	0,00180	0,00187
		322	344,7	0,162	0,058	0,700	0,046	0,020	0,005	0,007	0,00179	0,00177	0,00187

5.2 COMPARAÇÃO COM OUTROS MÉTODOS

Nesta seção serão comparados de forma gráfica os dados experimentais de literatura com os métodos usando as equações de estado de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong nas formas tradicionais e as equações de estado acrescidas/modificadas pela função $\alpha(T)$. Além destes, será feita uma comparação pelo método gráfico de Mcketta e Wehe (1958) corrigido pela composição de gases ácidos pelo método gráfico de Wichert e Wichert (2003), conforme cartas apresentadas no Apêndice, Figura A.0.1 e Figura A.0.2. Os resultados das equações de estado tradicionais de PR e SRK foram calculados com os algoritmos da Seção 3.1, utilizando os parâmetros de interação binária do programa comercial de simulação Unisim® da empresa Honeywell. O método denominado de McKetta + Wichert, apesar da imprecisão da leitura das cartas, foi escolhido pois atende a uma ampla faixa de temperaturas, pressões e composições.

Primeiramente, para o gás natural sem gases ácidos, verifica-se que os métodos usando PR e SRK com a função $\alpha(T)$ modificada apresentaram resultados melhores que com as equações tradicionais, conforme Figura 5.13.

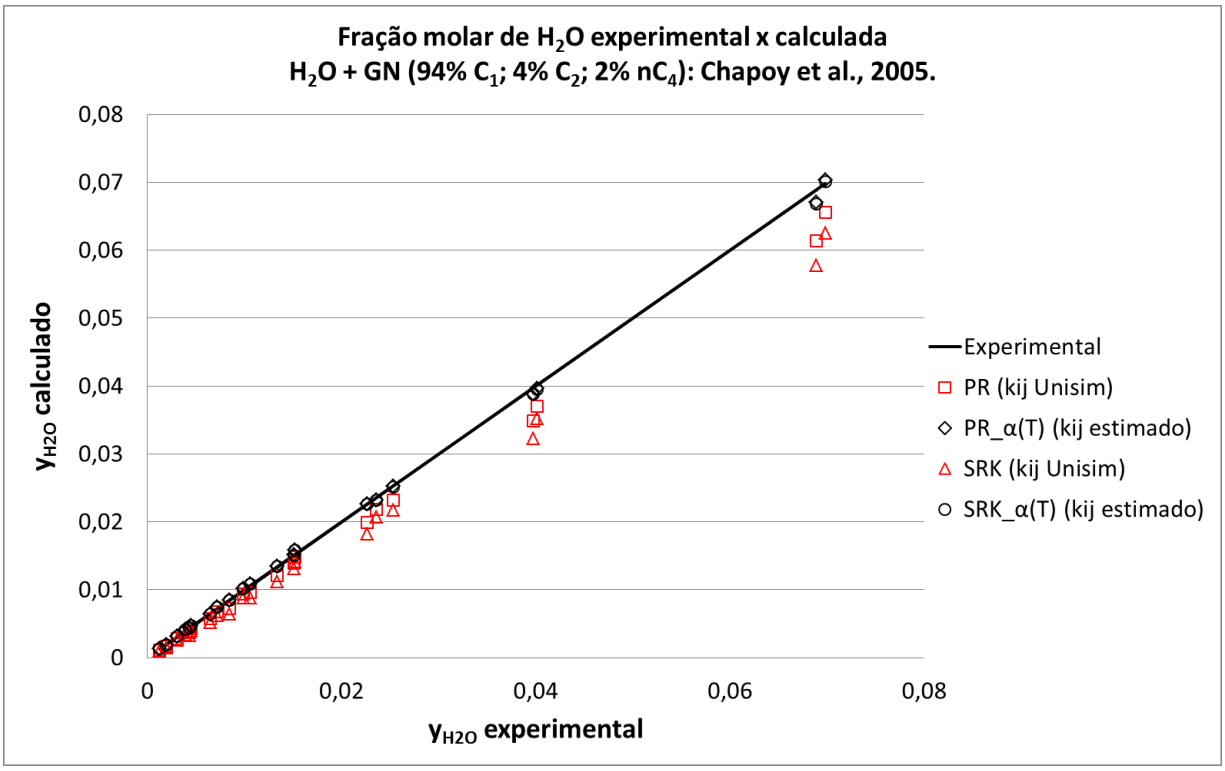

Figura 5.13: Sistema: H_2O + GN (94%C_1, 4%C_2, 2%n-C_4) – Comparação com outros métodos

No entanto, para o gás natural com hidrocarbonetos pesados e um teor baixo de CO_2, Figura 5.14, os métodos tradicionais apresentaram resultados equivalentes. Os parâmetros de interação binária dos hidrocarbonetos pesados foram considerados iguais a zero para os métodos com a função $\alpha(T)$ modificada e, portanto, não se pode desconsiderar a influência dessas interações. Segundo Folas et al.(2007), os hidrocarbonetos pesados influenciam na diminuição do teor de água. Os resultados apresentados, mais uma vez, concordam com essa observação.

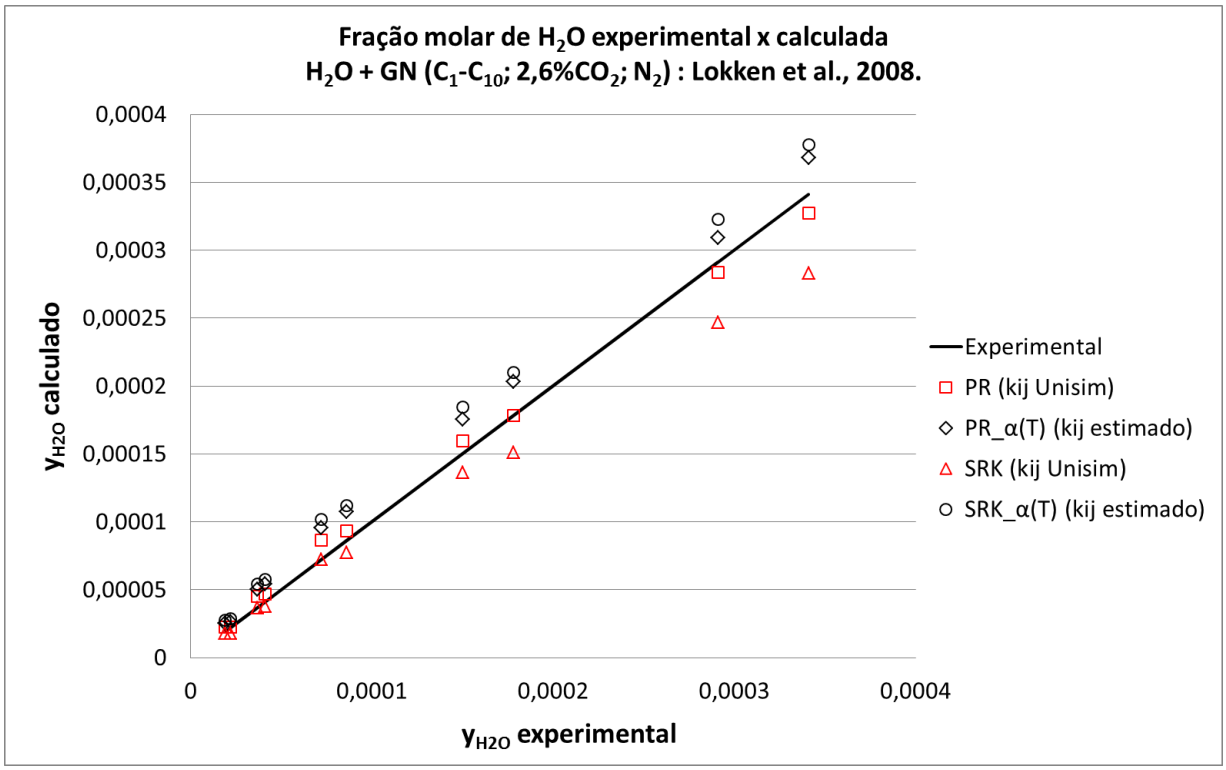

Figura 5.14: Sistema: H_2O + GN (C_1-C_{10}, 2,6%CO_2, N_2) – Comparação com outros métodos

Para os gases com teor de H_2S e/ou CO_2 abaixo de 30% molar, conforme Figura 5.15, Figura 5.16 e Figura 5.17 e Tabela 5.13, Tabela 5.14 e Tabela 5.15, as equações de estado com a função $\alpha(T)$ modificada apresentaram melhores resultados ou equivalentes às equações tradicionais e o método gráfico de McKetta + Wichert.

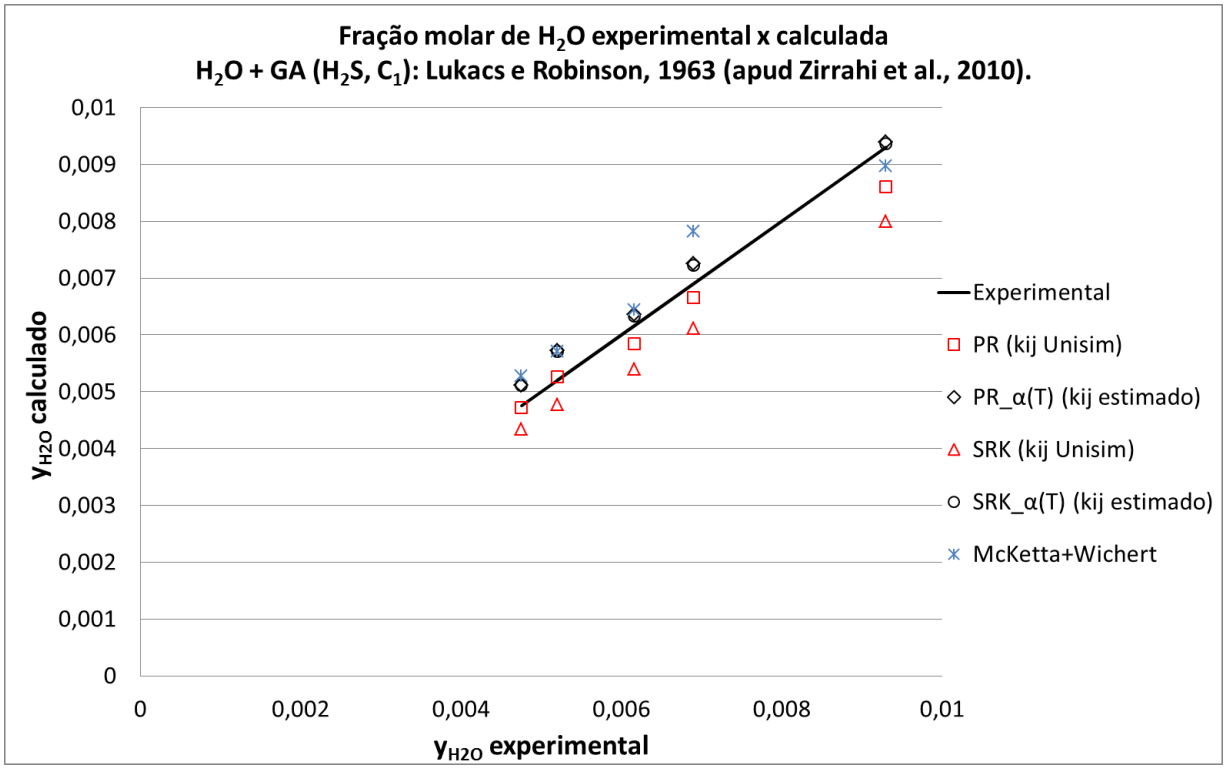

Figura 5.15: Sistema: H_2O + GA (H_2S, C_1) – Comparação com outros métodos

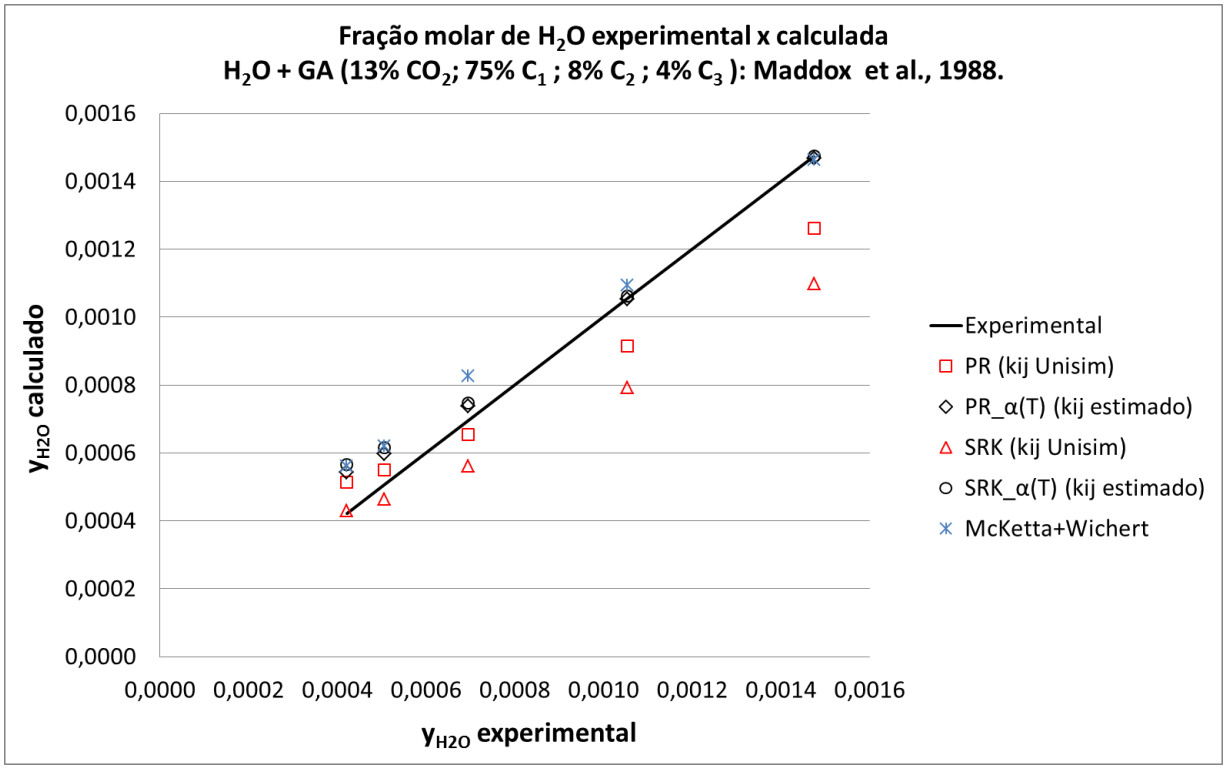

Figura 5.16: Sistema H_2O + GA (CO_2, C_1, C_2, C_3) – Comparação com outros métodos

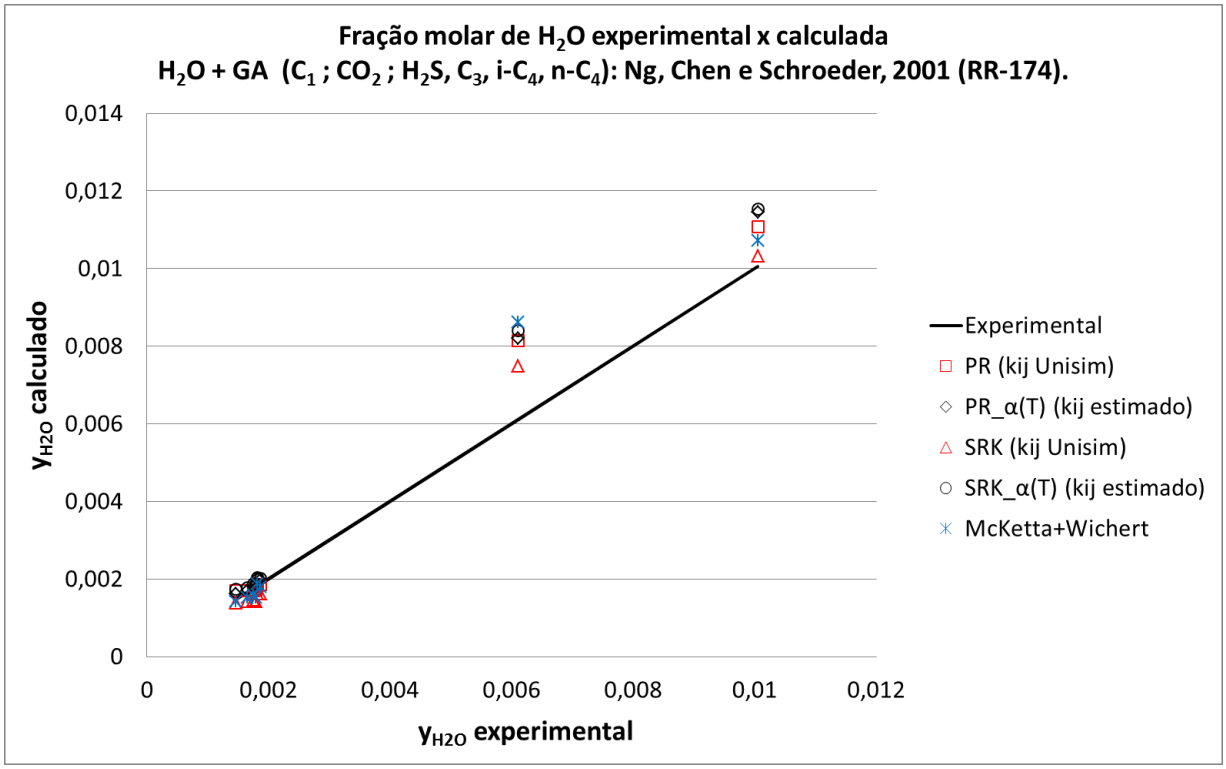

Figura 5.17: Sistema H_2O + GA (CO_2, H_2S, C_1, C_3, i-C_4, n-C_4) – Comparação com outros métodos

Nas Figura 5.18 e Figura 5.19 e Tabela 5.16 e Tabela 5.17são apresentados os sistemas com composições de H_2S e CO_2 com teores mais elevados. Como pode ser observado, os 5 métodos comparados tem resultados similares. Todos os métodos apresentam boas predições do teor de umidade quando comparados aos resultados experimentais a baixas pressões, no entanto, a mais elevadas pressões e mais elevados teores de H_2S e CO_2, as equações de estado apresentam, em sua maioria, resultados superestimados com relação aos dados experimentais. Vale salientar que o método gráfico não se aplica para as condições de elevados teores de CO_2 e H_2S.

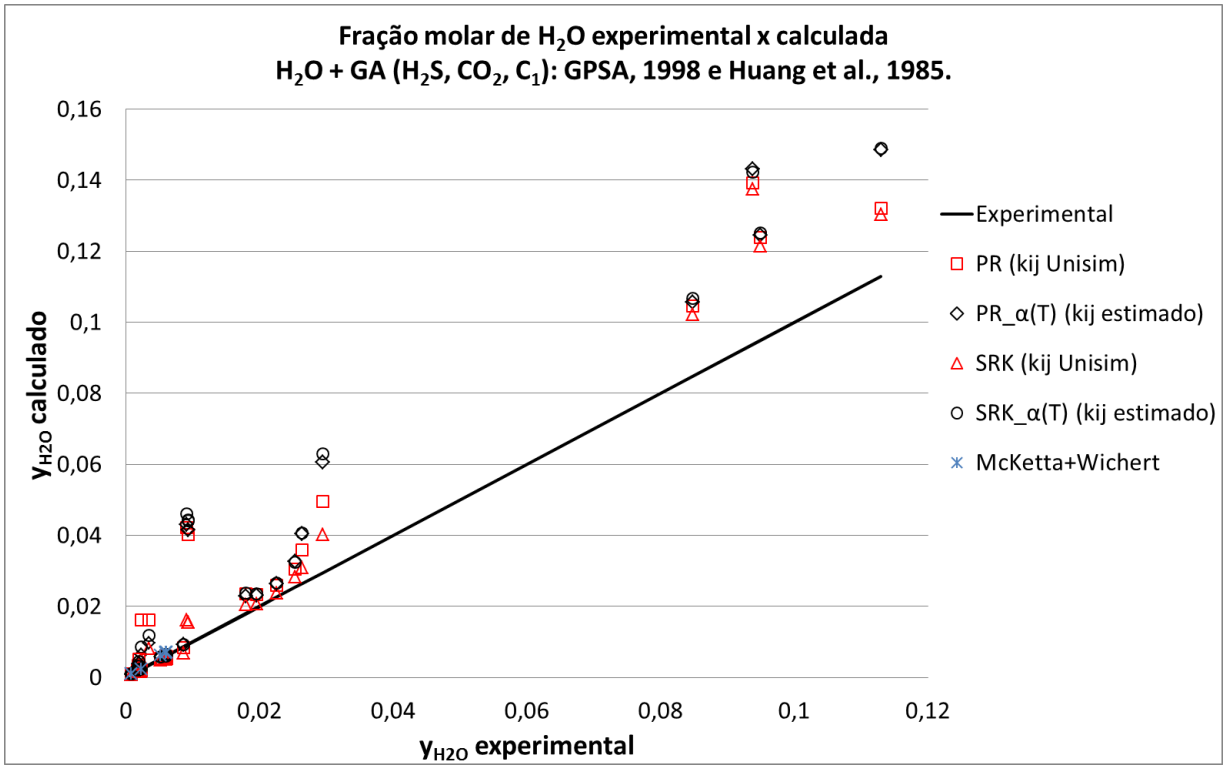

Figura 5.18: Sistema H_2O + GA (CO_2, H_2S, C_1) – Comparação com outros métodos

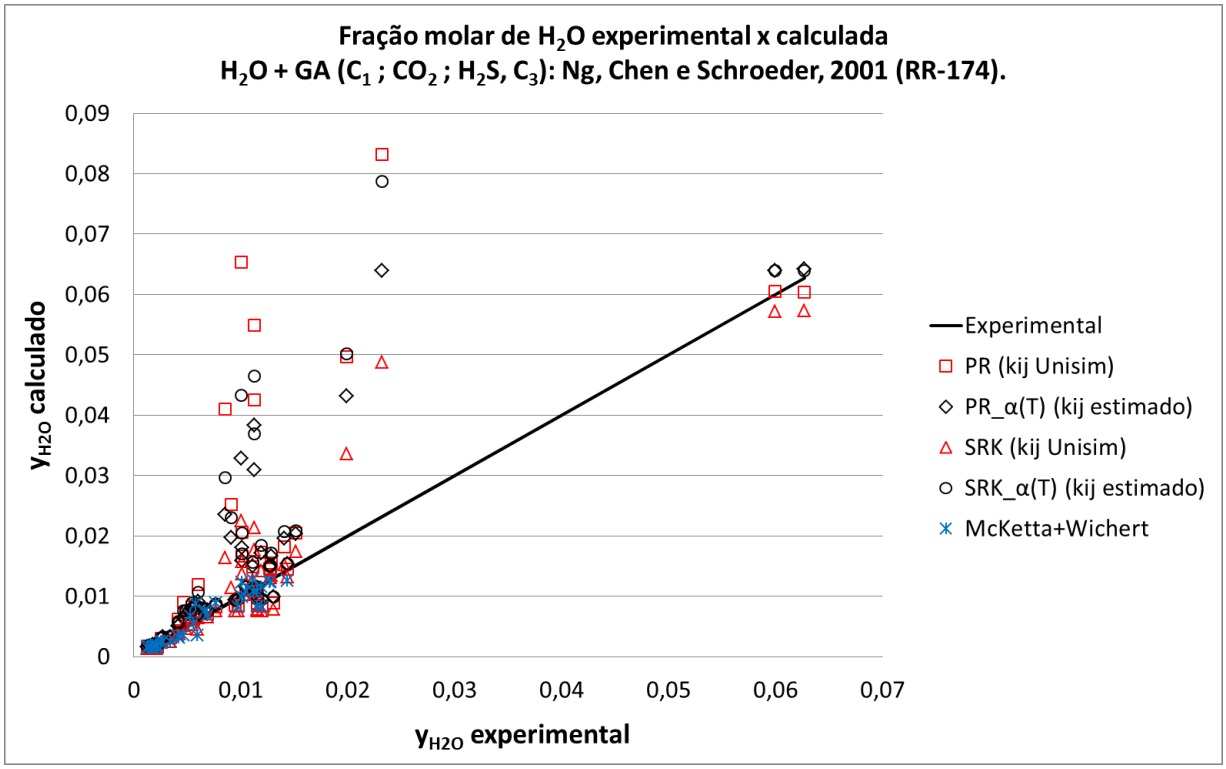

Figura 5.19: Sistema H_2O + GA (CO_2, H_2S, C_1, C_3) – Comparação com outros métodos

5.3 COMPLEMENTO DA COMPARAÇÃO COM OUTROS MÉTODOS

Este é apenas um complemento da seção comparação com outros métodos, onde serão apresentados alguns dados experimentais e as diferenças percentuais entre os dados experimentais e os métodos apresentados na Seção 5.2, bem como resultados de outros métodos pesquisados em literatura. Os resultados dos cálculos dos outros métodos foram retirados de artigos e foram assinalados com (*) nas tabelas apresentadas.

Grande parte dos métodos comparados foram referenciados no capítulo 2.1. Exceção pode ser feita para o Promax e Aqualibrium, que são programas comerciais de simulação, conhecidos por terem métodos de cálculo desenvolvidos para gases ácidos. Com relação ao método de Li e Firoozabadi (2009), fizeram comparações com e sem a equação de estado *Cubic Plus Association* (CPA).

Os resultados comparados são os cálculos da diferença percentual absoluta entre os dados experimentais e os métodos, determinados pela equação:

$$Diferença\% = \left|\frac{y_{H2O}calculada - y_{H2O}experimental}{y_{H2O}experimental}\right| . 100 \quad (5.1)$$

Na Tabela 5.13, está apresentado a comparação do sistema H_2S + C_1. Os métodos com menores diferenças percentuais foram os de Zirrahi et al, Promax e Aqualibrium, no entanto, pode-se verificar que a maioria dos métodos obteve quase todos os resultados abaixo de 10%. Para esta faixa de composição de H_2S, de até 30% molar, todos os métodos comparados poderiam ser utilizados.

Para o sistema CO_2, C_1, C_2, C_3, da Tabela 5.14, pode-se observar que os métodos com a função de $\alpha(T)$ modificada foram os melhores para pressões até 41 bar, aumentando o desvio gradativamente com o aumento da pressão. Comparando com os métodos de PR (com k_{ij} Unisim) e SRK (com k_{ij} Unisim) para as pressões mais elevadas, os desvios foram um pouco maiores para os de função de $\alpha(T)$ modificada. Isso ocorreu provavelmente porque o parâmetro de interação binária estimado para estes métodos atende melhor a temperaturas próximas de 380 K para o par CO_2 - H_2O.

Na primeira parte da Tabela 5.15, para o sistema CO_2, H_2S e C_1, a mesma observação pode ser feita, em todos os dados onde as composições de CO_2 e H_2S

não ultrapassaram 30%, mesmo com pressões mais elevadas, os desvios para todos os métodos comparados não ultrapassaram os 10% para a maioria dos dados comparados. Os métodos não se mostram bons para teores de CO_2 de 95% e pressões acima de 100 bar. Para esta condição, dentre os métodos comparados, os melhores foram Promax, Aqualibrium e Zirrahi et al.

Considerando o mesmo sistema CO_2, H_2S e C_1, na continuação da Tabela 5.15, neste caso com teores de CO_2 ou H_2S maiores que 30 % e pressões acima de 48 bar, a maioria dos dados para quase todos os métodos apresentaram desvios maiores que 10%. Destacam-se os métodos Aqualibrium, Zirrahi et al e Li e Firoozabadi com CPA, onde, de modo geral, os desvios foram menores.

Nas Tabela 5.16 e Tabela 5.17 estão apresentados os dados experimentais e as comparações com outros métodos já apresentadas na Seção 5.2.

Tabela 5.13: Sistema: H_2O + GA I (H_2S, C_1) – Comparação com outros métodos

Dados	Condições		Comp. base seca		H_2O	Diferença %									
Exp.	T (K)	P (bar)	H_2S	C_1	Exp.	PR_$\alpha(T)$	SRK_$\alpha(T)$	PR (k_{ij} Unisim)	SRK (k_{ij} Unisim)	*Wichert/ Wichert	*Sharma/ Campbell	*McKetta/ Wehe	*Promax	*Aqualibrium	*Zirrahi et al.
Lukacs e Robinson (apud Zirrahi et al., 2010)	344,26	96,16	0,1608	0,8392	0,00475	7,65	7,55	0,66	8,55	2,21	3,60	2,66	2,55	3,98	0,32
	344,26	69,62	0,1711	0,8289	0,00616	3,11	2,87	5,11	12,30	0,68	4,19	4,11	0,02	0,69	1,93
	344,26	42,12	0,1918	0,8082	0,00930	0,95	0,65	7,40	14,02	5,43	5,55	7,24	1,42	1,58	2,10
	344,26	95,95	0,2764	0,7236	0,00520	9,92	9,72	1,05	8,07	6,88	4,96	10,93	2,14	3,24	0,55
	344,26	63,76	0,2920	0,7080	0,00690	5,17	4,80	3,45	11,36	0,61	6,95	8,54	0,04	0,31	0,00

*Valores da diferença % do artigo: Zirrahi et al., 2010

Tabela 5.14: Sistema: H_2O + GA II (CO_2, C_1, C_2, C_3) – Comparação com outros métodos

Dados		Condições		Comp. base seca				H_2O	Diferença %						
Exp.		T (K)	P (bar)	CO_2	C_1	C_2	C_3	Exp.	PR_ $\alpha(T)$	SRK_ $\alpha(T)$	PR (k_{ij} Unisim)	SRK (k_{ij} Unisim)	*Maddox et al.	*Sharma e Campbell	*Campbell
Maddox et al., 1988 Tabela (RR-41)	III	299,82	27,58	0,1304	0,7502	0,0795	0,0399	0,00147	0,43	0,00	14,49	25,44	4,70	6,70	3,60
		299,82	41,37	0,1304	0,7502	0,0795	0,0399	0,00105	0,07	0,79	13,12	24,67	3,40	1,00	5,80
		299,82	68,95	0,1304	0,7502	0,0795	0,0399	0,00069	6,03	7,56	5,75	19,19	0,60	1,80	0,00
		299,82	103,42	0,1304	0,7502	0,0795	0,0399	0,00051	18,39	21,60	8,57	8,07	7,10	13,30	6,70
		299,82	137,90	0,1304	0,7502	0,0795	0,0399	0,00042	29,11	34,52	21,91	2,28	11,00	19,00	9,50

*Valores da diferença % do artigo: Maddox et al., 1988

Tabela 5.15: Sistema: H_2O + GA III (CO_2, H_2S, C_1) – Comparação com outros métodos

Dados	Condições		Comp. base seca			H_2O	Diferença %								
Exp.	T (K)	P (bar)	H_2S	CO_2	C_1	Exp.	PR_$\alpha(T)$	SRK_$\alpha(T)$	PR (k_{ij} Unisim)	SRK (k_{ij} Unisim)	*Maddox et al.	*Robinson et al.	*Promax	*Aqualibrium	*Zirrahi et al.
GPSA, 1998	310,93	137,90	0,0000	0,1100	0,8900	0,00086	4,07	6,12	3,59	16,75	3,45	3,45	0,75	3,45	3,71
	344,26	68,95	0,0000	0,1100	0,8900	0,00602	0,82	0,98	6,04	13,23	3,15	0,35	1,35	0,70	0,41
	310,93	137,90	0,0000	0,2000	0,8000	0,00086	18,90	22,45	14,02	4,85	5,91	8,62	8,76	13,30	0,00
	344,26	68,95	0,0000	0,2000	0,8000	0,00594	7,02	7,44	0,60	8,01	1,42	1,77	3,09	3,90	2,12
	327,59	103,42	0,0800	0,0000	0,9200	0,00234	4,76	4,60	13,69	21,69	5,41	0,90	7,02	5,41	4,85
	344,26	94,25	0,2750	0,0000	0,7250	0,00520	10,65	10,43	1,73	7,40	4,45	10,53	3,17	4,45	6,62
	344,26	68,95	0,1700	0,0000	0,8300	0,00615	3,92	3,67	4,37	11,60	4,79	0,69	0,74	1,37	4,58
	298,15	103,42	0,0000	0,9469	0,0531	0,00230	180,31	275,78	600,90	122,07	65,20	NA	12,86	15,70	31,10
	323,15	137,90	0,0000	0,9469	0,0531	0,00347	177,51	238,70	363,78	134,02	36,20	NA	37,61	43,10	0,11

*Valores da diferença % do artigo: Zirrahi et al., 2010

Tabela 5.15: Sistema: H_2O + GA III (CO_2, H_2S, C_1) – Comparação com outros métodos - continuação

Dados	Condições		Comp. base seca			H_2O	Diferença %								
Exp.	T (K)	P (bar)	H_2S	CO_2	C_1	Exp.	PR_ $\alpha(T)$	SRK_ $\alpha(T)$	PR (k_{ij} Unisim)	SRK (k_{ij} Unisim)	*Li e Firoozabadi (s/ CPA)	*Li e Firoozabadi (c/ CPA)	*Pro-max	*Aqualibrium	*Zirrahi et al.
Huang et al., 1985	310,95	48,20	0,1000	0,5955	0,3045	0,00191	19,83	21,94	12,95	7,57	15,70	3,10	18,46	8,00	8,03
	310,95	76,00	0,0984	0,5980	0,3036	0,00171	22,70	27,28	24,14	5,44	33,30	13,40	38,49	2,35	0,00
	310,95	125,20	0,0987	0,5978	0,3035	0,00187	51,61	68,47	80,87	18,42	52,90	14,40	57,63	4,74	8,66
	310,95	169,30	0,0998	0,5975	0,3027	0,00199	91,50	123,26	156,74	51,24	58,90	0,50	63,24	18,50	0,90
	380,35	83,60	0,0987	0,6044	0,2968	0,02250	16,85	18,06	15,48	6,00	17,78	4,80	17,92	4,93	0,29
	380,35	129,30	0,0981	0,6033	0,2985	0,01960	17,63	20,36	18,80	5,89	33,26	13,70	32,77	1,02	8,07
	380,35	171,70	0,0988	0,6024	0,2988	0,01790	28,15	33,24	31,95	14,79	39,66	13,40	38,93	1,56	7,57
	310,95	62,60	0,5038	0,1742	0,3219	0,00214	8,76	9,36	1,43	20,57	41,12	23,83	59,54	8,41	8,41
	338,75	84,30	0,6615	0,1497	0,1888	0,00866	5,71	6,51	3,37	21,26	59,35	37,18	72,11	18,87	0,69
	310,95	130,00	0,8096	0,1004	0,0900	0,00932	345,26	374,37	331,78	66,22	90,89	22,31	94,02	26,84	3,72
	310,95	164,60	0,8030	0,1071	0,0899	0,00905	376,28	410,22	366,74	77,60	90,81	33,70	94,10	32,71	0,00
	380,35	75,60	0,7654	0,1137	0,1209	0,02530	28,63	27,77	20,73	11,46	23,32	3,56	43,41	12,21	29,48
	380,35	122,70	0,7732	0,1179	0,1089	0,02640	52,90	54,15	35,55	17,33	51,89	13,26	63,59	7,99	13,74
	380,35	169,20	0,7545	0,1212	0,1244	0,02950	105,33	113,77	67,69	36,57	64,74	5,42	71,87	13,93	0,36
	449,85	110,00	0,7606	0,1189	0,1205	0,09380	52,65	51,77	48,43	46,59					
	449,85	181,70	0,7926	0,1029	0,1045	0,11300	31,53	31,75	16,93	15,28					
	449,85	118,00	0,0936	0,6151	0,2914	0,09500	31,12	31,71	30,31	27,96					
	449,85	173,10	0,0951	0,6031	0,3018	0,08480	24,55	25,95	23,37	20,39					

*Valores da diferença % do artigo: Zirrahi et al., 2010

Tabela 5.16: Sistema: H_2O + GA IV (CO_2, H_2S, C_1, C_3) – Comparação com outros métodos

Dados		Condições		Comp. base seca				H_2O	Diferença %				
Exp.		T (K)	P (bar)	H_2S	CO_2	C_1	C_3	Exp.	PR_$\alpha(T)$	SRK_$\alpha(T)$	PR (k_{ij} Unisim)	SRK (k_{ij} Unisim)	McKetta + Wichert
Ng, Chen, e Schroeder, 2001 (RR-174) Tabelas	1	322,04	103,42	0,0505	0,1645	0,7432	0,0396	0,00223	11,44	10,06	16,83	27,63	17,52
		322,04	275,79	0,0588	0,1756	0,7252	0,0386	0,00185	9,39	3,46	6,95	23,32	16,62
		322,04	689,48	0,0647	0,1792	0,7134	0,0414	0,00128	24,17	36,38	37,29	7,31	12,20
	2	366,48	103,42	0,0474	0,1776	0,7252	0,0387	0,01118	2,34	2,98	0,99	7,64	3,54
		366,48	275,79	0,0621	0,1743	0,7197	0,0373	0,00667	15,49	19,51	16,07	5,69	14,77
		366,48	689,48	0,0635	0,1956	0,6937	0,0417	0,00555	20,18	28,75	26,97	12,07	0,06
	3	322,04	13,79	0,1191	0,4468	0,4011	0,0216	0,01151	17,56	17,49	26,30	33,80	27,61
		322,04	103,42	0,1290	0,4404	0,4069	0,0212	0,00258	17,27	21,81	18,58	6,44	7,36
		322,04	275,79	0,1474	0,4433	0,3848	0,0203	0,00414	21,98	39,60	49,93	2,44	21,13
		322,04	689,48	0,1485	0,4460	0,3790	0,0218	0,00463	38,82	64,95	93,24	10,61	22,79
	4	366,48	103,42	0,1485	0,4330	0,3854	0,0203	0,01270	16,93	18,56	15,27	3,34	3,20
		366,48	275,79	0,1572	0,4366	0,3763	0,0199	0,01008	57,09	69,24	65,48	36,46	22,58
		366,48	689,48	0,1354	0,4539	0,3805	0,0201	0,01009	79,01	102,34	104,56	55,81	2,19
	5	322,04	13,79	0,1989	0,7309	0,0556	0,0030	0,01157	14,64	14,44	23,14	31,63	NA
		322,04	103,42	0,2434	0,6999	0,0480	0,0026	0,00604	51,79	77,07	98,17	7,71	NA
		322,04	275,79	0,2428	0,6981	0,0479	0,0026	0,00852	175,46	248,46	381,12	93,08	NA
		322,04	689,48	0,2425	0,6971	0,0478	0,0026	0,01000	228,67	332,92	553,18	125,21	NA
	6	366,48	13,79	0,2115	0,6764	0,0495	0,0028	0,05990	6,73	6,67	0,94	4,46	NA
		366,48	103,42	0,2438	0,6893	0,0491	0,0027	0,01516	34,21	37,58	35,32	14,89	NA
		366,48	275,79	0,2464	0,6837	0,0474	0,0026	0,01991	116,75	151,91	149,73	68,88	NA
		366,48	689,48	0,2213	0,7037	0,0493	0,0026	0,02322	175,65	239,32	258,42	109,98	NA
	7	322,04	103,42	0,0952	0,1190	0,7442	0,0395	0,00207	3,64	2,42	10,49	21,82	9,83
		322,04	206,84	0,1095	0,1195	0,7310	0,0385	0,00147	19,76	24,92	16,51	1,69	6,59
		322,04	344,74	0,1074	0,1175	0,7346	0,0384	0,00213	20,68	15,49	20,15	34,03	30,65
	18	366,48	13,79	0,6298	0,2497	0,0549	0,0030	0,06270	2,29	2,02	3,76	8,67	NA

Tabela 5.16: Sistema: H_2O + GA IV (CO_2, H_2S, C_1, C_3) – Comparação com outros métodos - Continuação

Dados		Condições		Comp. base seca				H_2O	Diferença %				
Exp.		T (K)	P (bar)	H_2S	CO_2	C_1	C_3	Exp.	PR_$\alpha(T)$	SRK_$\alpha(T)$	PR (k_{ij} Unisim)	SRK (k_{ij} Unisim)	McKetta + Wichert
Ng, Chen, e Schroeder, 2001 (RR-174) Tabelas	8	366,48	103,42	0,0972	0,1155	0,7364	0,0394	0,01156	0,97	0,57	4,92	10,97	6,71
		366,48	206,84	0,1022	0,1178	0,7357	0,0385	0,00582	43,22	45,99	40,07	29,28	50,05
		366,48	344,74	0,1029	0,1156	0,7371	0,0391	0,00531	36,56	41,73	35,72	24,21	25,89
	9	322,04	13,79	0,2004	0,3083	0,4554	0,0239	0,01197	21,05	21,06	29,67	36,66	31,38
		322,04	103,42	0,2696	0,2971	0,4082	0,0217	0,00341	4,77	1,90	7,37	26,41	25,73
		322,04	206,84	0,2860	0,2944	0,3945	0,0209	0,00421	21,64	34,01	30,12	9,77	24,21
		322,04	344,74	0,2821	0,2958	0,3952	0,0211	0,00591	5,79	19,11	19,86	22,67	40,49
	10	366,48	103,42	0,2588	0,2974	0,4091	0,0219	0,01273	17,42	18,41	13,68	2,71	2,71
		366,48	206,84	0,2649	0,2958	0,4062	0,0219	0,01111	35,26	41,00	33,42	14,70	14,56
		366,48	344,74	0,2685	0,2929	0,4049	0,0218	0,01190	44,50	55,28	44,98	19,90	2,73
	11	322,04	13,79	0,3797	0,5403	0,0637	0,0032	0,01306	24,16	24,11	32,06	39,40	NA
		322,04	103,42	0,4658	0,4736	0,0489	0,0026	0,00907	117,31	154,37	177,27	25,23	NA
		322,04	206,84	0,4631	0,4739	0,0492	0,0026	0,01126	174,89	228,37	277,99	57,04	NA
		322,04	344,74	0,4628	0,4736	0,0498	0,0026	0,01129	239,59	311,95	386,73	89,61	NA
	13	322,04	103,42	0,1401	0,0576	0,7605	0,0402	0,00173	15,12	16,13	5,36	7,26	8,68
	14	366,48	103,42	0,1498	0,0609	0,7402	0,0387	0,01045	10,36	10,59	5,21	1,22	3,21
		366,48	206,84	0,1631	0,0607	0,7309	0,0376	0,00766	12,08	13,81	7,78	0,12	16,61
		366,48	344,74	0,1478	0,0595	0,7464	0,0395	0,00689	5,97	9,34	2,98	4,96	0,96
	15	322,04	13,79	0,3591	0,1548	0,4526	0,0238	0,00976	2,86	3,01	13,82	22,23	15,86
		322,04	103,42	0,3724	0,1542	0,4476	0,0230	0,00268	21,01	23,46	12,96	8,63	5,68
		322,04	275,79	0,4268	0,1488	0,3982	0,0213	0,00482	45,18	58,02	44,06	3,28	NA
		322,04	413,69	0,4325	0,1468	0,3941	0,0211	0,00543	49,72	63,98	51,09	3,31	NA
	16	366,48	103,42	0,3998	0,1489	0,4152	0,0218	0,01432	7,06	7,31	1,43	7,78	12,41
		366,48	206,84	0,4080	0,1506	0,4070	0,0217	0,01280	29,65	33,98	21,22	5,12	NA
		366,48	344,74	0,4098	0,1485	0,4059	0,0217	0,01406	39,39	47,39	29,27	8,21	NA
	17	322,04	13,79	0,6361	0,2789	0,0720	0,3530	0,00944	0,79	0,27	10,12	19,33	NA

Tabela 5.17: Sistema: H_2O + GA V (CO_2, H_2S, C_1, C_3, i-C_4, n-C_4) – Comparação com outros métodos

Dados		Condições		Comp. base seca							H_2O	Diferença %				
Exp.		T (K)	P (bar)	H_2S	CO_2	C_1	C_2	C_3	i-C_4	n-C_4	Exp.	PR_$\alpha(T)$	SRK_$\alpha(T)$	PR (k_{ij} Unisim)	SRK (k_{ij} Unisim)	McKetta + Wichert
Ng, Chen, e Schroeder, 2001 (RR-174) Tabelas	19	322,04	103,42	0,0467	0,1690	0,7045	0,0449	0,0207	0,0034	0,0089	0,00187	5,74	7,62	0,41	13,48	4,13
		322,04	206,84	0,0514	0,1734	0,6964	0,0446	0,0205	0,0033	0,0088	0,00165	2,84	8,26	3,02	13,68	7,94
		322,04	344,74	0,0523	0,1731	0,6960	0,0445	0,0205	0,0033	0,0088	0,00146	10,41	19,03	15,69	5,49	2,74
	20	366,48	103,42	0,0493	0,1729	0,6913	0,0441	0,0203	0,0033	0,0088	0,01005	13,85	14,68	10,17	2,77	6,72
		366,48	206,84	0,0490	0,1712	0,6964	0,0445	0,0206	0,0034	0,0089	0,00611	34,13	37,54	33,34	22,44	41,02
	21	322,04	103,42	0,1444	0,0575	0,7172	0,0469	0,0200	0,0050	0,0072	0,00181	10,73	11,90	1,44	10,88	2,94
		322,04	206,84	0,1586	0,0584	0,7031	0,0463	0,0198	0,0050	0,0071	0,00176	2,50	6,55	3,03	17,35	9,55
		322,04	344,74	0,1617	0,0581	0,7003	0,0462	0,0198	0,0049	0,0071	0,00179	1,26	4,53	4,43	20,25	15,16

6 CONCLUSÃO

6.1 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de método e algoritmo de cálculo do teor de umidade (água de saturação) em gás natural contendo gases ácidos como dióxido de carbono (CO_2) e ácido sulfídrico (H_2S) em várias condições de pressão, temperatura e composição para atender as necessidades atuais do processamento de gás natural.

O trabalho foi realizado comparando os resultados com dados experimentais de literatura disponíveis, o que permite retirar conclusões importantes para o desenvolvimento de uma metodologia de cálculo mais confiável.

Os resultados de comparação de métodos de cálculo de pressão de vapor de várias substâncias puras importantes demonstraram que as equações de estado de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong apresentam desvios elevados em baixas temperaturas. O uso da função $\alpha(T)$, como proposto por Aznar (1991, 1995, 1997) acarreta em melhoria significativa da pressão de vapor para o cálculo do teor de água. Esse estudo foi realizado para quase todas as substâncias contidas no gás natural. Para algumas substâncias, os parâmetros originais propostos por Aznar (1991, 1995, 1997) foram utilizadas. Porém, em alguns casos, os parâmetros foram reestimados para melhorar a descrição de pressão de vapor de substância pura.

Em particular, no caso do ácido sulfídrico, a maioria das pressões de vapor calculadas por vários métodos apresentaram desvios maiores que 2%. Como pode ser observado das figuras reportadas aqui, existe uma enorme flutuação dos dados experimentais com evidentes *outliers*. A melhor contribuição da modificação da função $\alpha(T)$ foi para o cálculo da pressão de vapor do componente água.

Para um conjunto de 14 sistemas binários importantes, foram estimados os parâmetros de interação binária da regra de combinação geométrica, k_{ij}, para as equações de estado de PR e SRK com $\alpha(T)$ modificados. Cabe salientar a dificuldade de se encontrar dados experimentais de equilíbrio na literatura,

principalmente para os pares com água. E por esta razão, não foram considerados todos os pares componentes presentes na mistura.

Em particular para as misturas binárias de CO_2-H_2O e H_2S-H_2O, os parâmetros de interação binária foram estimados independentes de temperatura, conforme a proposta de desenvolvimento do modelo desta dissertação. No entanto, observa-se que seria possível descrever melhor os dados experimentais disponíveis com parâmetros de interação binária funções de temperatura.

O cálculo do teor de água com os novos parâmetros usando o método proposto mostrou bons resultados para a maioria das misturas estudadas. Nas misturas com hidrocarbonetos leves, as equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong com $\alpha(T)$ modificado apresentaram melhores resultados.

Com relação aos gases naturais com CO_2 e/ou H_2S, pode-se concluir que para teores de gases ácidos menores que 30% molar e até 100 bar de pressão, a maioria dos desvios não ultrapassam 10% de diferença com relação ao valor experimental. Com pressões mais elevadas, a maioria dos desvios não ultrapassam 20%, com poucos desvios na faixa de 20% a 45%. Os métodos usando as equações de estado de PR e SRK com a função $\alpha(T)$ modificada mostraram os melhores resultados para a maioria dos casos estudados.

Para teores mais elevados de gases ácidos, maiores que 30% molar e até 100 bar, a maioria dos desvios não ultrapassam 30% de diferença com relação ao valor experimental. Já para pressões acima de 100 bar, a maioria dos desvios encontra-se na faixa de 30% a acima de 100%. Os resultados para estas condições mostraram equivalência entre os métodos utilizando a função $\alpha(T)$ modificada e as equações de estado tradicionais de PR e SRK. Adicionalmente, conclui-se que, como os resultados são em sua maioria superestimados com relação aos dados experimentais para elevados teores de gases ácidos e elevadas pressões, estes são conservativos para o uso em projetos de unidades de desidratação de gás.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, recomenda-se:

- Levantamento de dados experimentais de vários dos sistemas binários que compõe a mistura multicomponente, principalmente para permitir avaliar o efeito de temperatura sobre os parâmetros binários das equações de estado;
- Utilizar a equação CPA "*Cubic Plus Association*" (1996) de forma similar ao proposto por Li e Firoozabadi (2009) para descrever os sistemas binários de CO_2-H_2O e H_2S-H_2O no que se refere ao modelo de associação. No entanto, é importante reestimar os parâmetros de $\alpha(T)$ para melhor descrever a pressão de vapor de substâncias puras. Além disso, recomenda-se reestimar o parâmetro de interação binária k_{ij}, usando o procedimento similar ao proposto neste trabalho.

REFERÊNCIAS

ANTHONY, R. G.; McKETTA, J. J.; *Phase Equilibrium in the Ethylene-Ethane-Water System;* Journal of chemical and engineering data; vol.12, nº1; p.21-28; jan 1967.

AZNAR, M. *Equações de estado: Uma nova forma da dependência com a temperatura do termo atrativo e uma regra de mistura contendo um modelo de* g^E. 1991. 78f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1991.

AZNAR, M.; TELLES, A. S. *A data bank of parameters for the attractive coefficient of the Peng-Robinson equation of state*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v.14, n.1, mar. 1997.

_____. *A data bank of parameters for the attractive coefficient of the Soave-Redlich-Kwong cubic equation of state*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v.12, n.1, p.32-49, 1995.

BAHADORI, A. *Prediction of Moisture Content of Natural Gases Using Simple Arrhenius-type Function*. Central European Journal of Engineering, v.1, p. 81-88, fev.2011.

BOUBLIK, T.; FRIED, V.; HALA, E.; *The Vapour Pressures of Pure Substances – Selected Values of Temperature Dependence of the Vapour Pressures of Some Pure Substances in the Normal and Normal and Low Pressure Region*; Elsevier Scientific Publishing Company; 1973; p.224

CARROLL, J.J. *The water content of acid gas and sour gas from 100° to 220°f and pressures to 10,000 psia.* In: 81st Annual GPA Convention, March 11-13, 2002, Dallas, Texas, USA.

CHAPOY, A. et al. *Estimation of Water Content for Methane + Water and Methane + Ethane + n-Butane + Water Systems Using a New Sampling Device*. J. Chem. Eng. Data, v.50, p. 1157-1161, 2005.

CHAPOY, A. et al. *On the phase behaviour of the (carbon dioxide + water) systems at low temperatures: Experimental and modelling*. J. Chem. Thermodynamics; vol. 47; p.6-12; 2012.

COSTA JR., E. F.; SECCHI, A. R. *Swarm Rev.1.0* Programa interno EQ/UFRJ, 2001/2002

DESIGN INSTITUTE FOR PHYSICAL PROPERTIES. DIPPR, 2000.

DORTMUND DATA BANK EXPLORER VERSION (DDB). Disponível em: < http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/VAP_C174.php>. Acesso em: 21/07/2013.

_____. Disponível em: < http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/VAP_C1056.php>. Acesso em: 31/07/2013.

_____. Disponível em: < http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/VAP_C1050.php>. Acesso em: 20/07/2013.

_____. Disponível em: < http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/VAP_C1051.php>. Acesso em: 31/07/2013.

DUAN, Z. et al. *The prediction of methane solubility in natural waters to high ionic strength from 0 to 250°C and from 0 to 1600 bar*. Geochimica e Cosmochimica Acta, v.56, p. 1451-1460, 1992

DUAN, Z.; SUN, R. *An improved model calculating CO2 solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar*. Chemical Geology, v.193, p. 257-271, 2003.

DUAN, Z. et al. *Accurate Thermodynamic Model for the Calculation of H2S Solubility in Pure Water and Brines*. Energy & Fuels, v.21, p.2056-2065, 2007.

EBERHART, R. C.; SHI, Y. *Particle Swarm Optimization: Developments, Applications and Resources*.; Proceedings of the 2001 Congress on Evolutionary Computation; Seoul, Korea; vol.1; p.81-86; 2001.

EVELEIN, K. A.; MOORE, R. G.; HEIDEMANN, R., A. *Correlation of Phase Behaviour in the Systems Hydrogen Sulfide-Water and Carbon Dioxide-Water*. Ind. and Eng. Chem, p.423-428, 1976.

FOLAS et al. *Data and prediction of water content of high pressure nitrogen, methane and natural gas*. Fluid Phase Equilibria, v.252, p. 162-174, 2007.

GPSA; Section 20; Dehydration; 1998, p.20-8.

HAILONG, L. et al. *PVTxy properties of CO2 mixtures relevant for CO2 capture, transport and storage: Review of available experimental data and theoretical models.* Applied Energy; vol.88; p.3567-3579; 2011.

HARIDY A. *New model estimates water content in saturated natural gas.* Oil & Gas Journal, v.100, 2002.

HAYNES, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 94th edition, 2013; Section 6: Fluid Properties

HONEYWELL. *Simulation Basis; Reference Guide*; Dados k_{ij} do programa Unisim® Design da empresa Honeywell; p.2-38.

HUANG, S.S.S. et al. *The phase behavior of two mixtures of methane, carbon dioxide, hydrogen sulfide, and water*. Fluid Phase Equilibria, v.19, p. 21-32, 1985.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 18453: Natural gas — Correlation between water content and water dew point.* First edition, 2004, 23 p.

KNAPP, H.; DORING, R.; OELLRICH, L.; PLOCKER, U.; PRAUSNITZ, J. M.; *Vapour liquid equilibria for mixtures of low boiling substances*; 1982, vol.6. (DECHEMA)

KORETSKY, M. D.; *Termodinâmica para Engenharia Química*; 2007.

LI, Z.; FIROOZABADI, A. Cubic-Plus-Association Equation of State for Water-Containing Mixtures: Is “Cross Association” Necessary? Aiche Journal, v. 55, p.1803-1813, jul 2009.

LØKKEN, T.V. et al. *Water content of high pressure natural gas: Data, prediction and experience from field*. In: IGRC, 2008, Paris, França.

MADDOX, R.N. et al. *Estimating Water Content of Sour Natural Gas Mixtures*. In: Laurence Reid Gas Conditioning Conference, mar.1988, Norman, OK.

MADDOX, R.N. *Gas and Liquid Sweetening*, 2nd. ed., John M. Campbell Ltd., p. 39-42, 1974

MCKETTA, J. J.; WEHE, A. H. *Use this chart for water content in natural gases*. Petroleum Refiner, v. 37, p. 153-154, ago. 1958.

MCLEOD, W. R.; CAMPBELL, J. M. *Prediction of natural gas critical properties.* The Oil & Gas Journal, p. 115, jul., 1969.

MOHAMMADI, A. H. et al. *Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling of Water Content in Methane and Ethane Systems*. Ind. Eng. Chem. Res., v. 43, p. 7148-7162, 2004.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). Disponível em: < http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Mask=4>. Acesso em: abril de 2013.

NG, H.-J.; Chen, C.-J.; SCHROEDER, H.; *Water Content of Natural Gas Systems Containing Acid Gas*; GPA Research Report RR-174; 2001.

NUNES, G. C. et al; *Inovações no Processamento e Facilidades de Produção para o Pré-Sal: Os Replicantes*. Petro e Química, n.346, p.101 a 106, 2012.

OLDS, R.H.; SAGE, B.H.; LACEY W.N. *Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems.* Industrial and engineering chemistry, v.34, n.10, p. 1223-1227, out.1942.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P.; *The properties of gases and liquids*; Fifth Edition; 2000; Appendix A: Property Data Bank A1.

PRESS, W. H. et al.; *Numerical Recipes in C++. The art of Scientific Computing*; Second Edition; 2002; p.357-358.

PRESS, W. H. et al.; *Numerical Recipes in Fortran. The art of Scientific Computing*; Second Edition; 1992; p.346-347.

REAMER, H. H. et al. *Composition of Dew Point Gas in Ethane-Water System*; Industrial and Engineering Chemistry; vol.35; nº7; p.790-793; jul 1943.

REAMER, H. H.; SAGE, B.H.; LACEY, W. N.; *Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems - Volumetric and Phase Behavior of the Methane-Hydrogen Sulfide System*; Industrial and Engineering Chemistry; vol. 43, p.976; abr. 1951

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E.; *The properties of gases and liquids*; Fourth Edition; 1987; Appendix A: Property Data Bank A1.

ROBINSON, J. N. et al. *Estimation of the water content of sour natural gases*. In: SPE 6098, p.281 - 286, ago.1977.

ROWLEY, R. L. et al. DIPPR® *Data Compilation of Pure Compound Properties;* Design Institute for Physical Properties; http://dippr.byu.edu; Brigham Young University; Provo; Utah (2003). Acesso em: julho de 2013.

SANDLER, Stanley I.; *Chemical and Engineering Thermodynamics*; Third Edition; 1999; p. 409 – 411; p. 523

_____. *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*; Fourth Edition; 2006; p. 306

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C.; *Análise de dados experimentais I – Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*; 2007; p.355-360.

SELLECK, F. T.; CARMICHAEL, L. T.; SAGE, B. H. *Phase behavior in the hydrogen sulfide – water system*. Industrial and engineering chemistry, v.44, n.9, p. 2219-2226, set.1952.

SHARMA, S.; CAMPBELL, J. M. *Predict natural-gas water content with total gas usage*. In: NGPA annual meeting, Dallas. p. 136-137; ago 1969

SHIRVANY, Y.; ZAHEDI, G.; BASHIRI, M. *Estimation of sour natural gas water content.* Journal of Petroleum Science and Engineering, v.73, p. 156-160, 2010.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.; *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*; Sétima Edição; 2007; p. 67 – 73; p. 295 – 302; p. 415 - 420

SONG, K. Y.; KOBAYASHI, R.; *The water content of ethane, propane and their mixtures in equilibrium with liquid water or hydrates*; Fluid Phase Equilibria; vol. 95; p.281-298; 1994.

VALTZ, A. et al. *Vapor-liquid equilibria in the CO2-H2O system, measurement and modeling from 278.2 to 318.2 K*. Fluid Phase Equilibria, v.226, p. 333-344, out.2004.

VAZ, C. E. M.; MAIA, J. L. P.; SANTOS, W. G.; *Tecnologia da Indústria do Gás Natural*; 1ª edição; 2008, p.2-5.

WICHERT, G.C.; WICHERT, E. *Chart estimates water content of sour natural gas*. Oil & Gas Journal, p.61, mar.1993.

WICHERT, G.C.; WICHERT, E. *New charts provide accurate estimations for water content of sour natural gas*. Oil & Gas Journal, v.101, n.41, p. 64-66, out.2003.

WIEBE, R.; GADDY V. L. *Vapor phase composition of carbon dioxide-water mixtures at various temperatures and at pressures to 700 atmospheres*; J. Am. Chem. Soc. vol.63; p.475-477; fev. 1941.

ZIABAKHSH-GANJI, Z.; KOOI, H. *An Equation of State for thermodynamic equilibrium of gas mixtures and brines to allow simulation of the effects of impurities in subsurface CO2 storage.* International Journal of Greenhouse Gas Control.; vol. 11S; p.S21–S34; 2012.

ZIRRAHI, M. et al. *Prediction of water content of sour and acid gases.* Fluid Phase Equilibria, v.299, n.2, p. 171-179, dez. 2010.

APÊNDICE I: CARTAS MCKETTA-WEHE E WICHERT-WICHERT

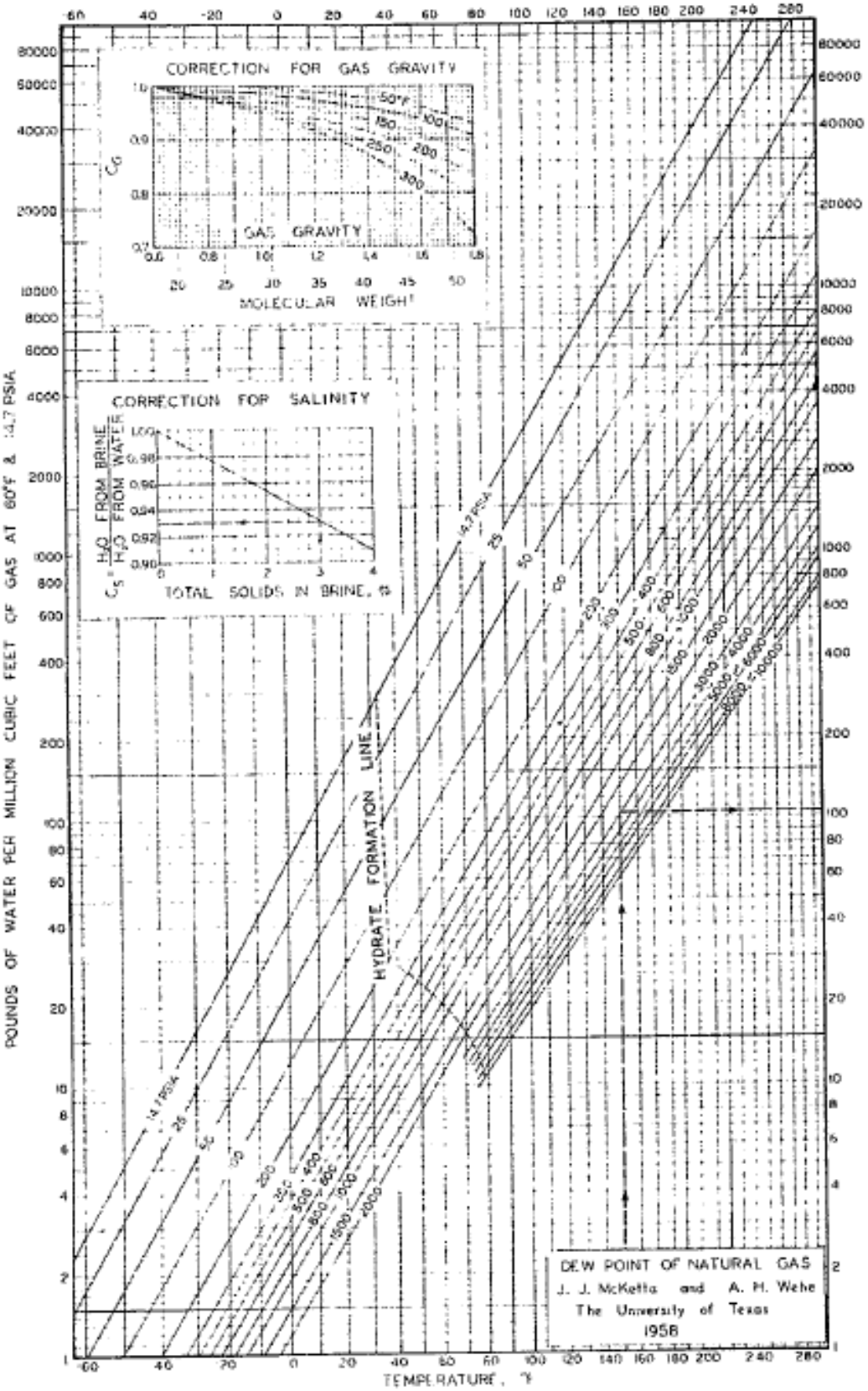

Figura A.0.1: Gráfico de cálculo de teor de água em gás natural de McKetta e Wehe (1958).

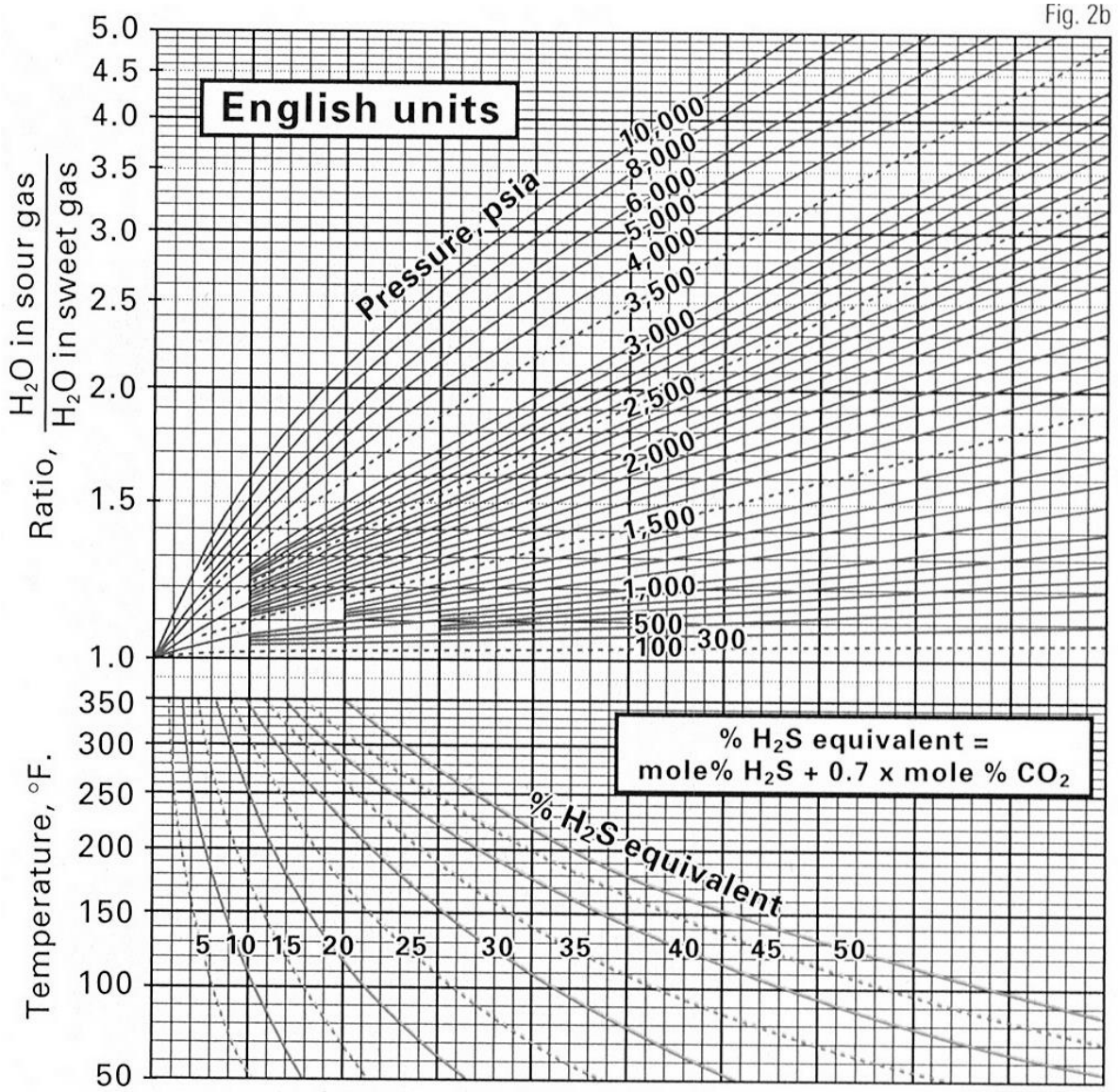

Figura A.0.2: Gráfico de correção do cálculo de teor de água em gás natural contendo gases ácidos de Wichert e Wichert (2003).