PROGRAMA EQ-ANP

Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural

Simulação do Processo de Sequestro de H_2S em Poço de Petróleo do Pré-sal

Natalia Cristina Barros Cabral

Dissertação de Mestrado

Orientadores

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Prof. Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

Setembro de 2015

SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE SEQUESTRO DE H_2S EM POÇO DE PETRÓLEO DO PRÉ-SAL

Natalia Cristina Barros Cabral

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientado por:

_____

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

(Orientador)

_____

Eduardo Mach Queiroz, D. Sc.

(Orientador)

Aprovado por:

_____

Reinaldo Coelho Mirre, D. Sc.

_____

Claudinei de Souza Guimarães, D. Sc.

_____

Cláudia Ferreira da Silva Lírio, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Setembro de 2015

Cabral, Natalia Cristina Barros.

Simulação do processo de sequestro de H_2S em poço de petróleo do pré-sal./ Natalia Cristina Barros Cabral. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015.

xvi, 156 p.;il.

(Dissertação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2015. Orientadores: Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Dr. Eduardo Mach Queiroz

1. Sequestro de H_2S. 2. Triazina. 3. Simulação pré-sal. 4. Dissertação (Mestrado – UFRJ/EQ). 5. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Dr. Eduardo Mach Queiroz. I. Título.

Dedico esse trabalho à minha querida avó materna, Darli Pinto de Barros.

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, por sempre abençoar minha vida.

À **minha família** e ao **meu namorado**, que são fundamentais para mim.

Aos **meus grandes amigos,** que tornam meus dias especiais e divertidos.

À **Banca Examinadora**, pelo interesse e disponibilidade para análise da dissertação, contribuindo significativamente para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos meus orientadores **Fernando Luiz Pellegrini Pessoa** e **Eduardo Mach Queiroz**, por todo apoio e conhecimento adquirido.

Ao grupo GIPQ - Grupo de Integração de Processos Químicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, em especial Flávio Francisco, Ewerton Emmanuel, André Young e Fabio Nascimento, por toda atenção e ajuda.

Ao apoio financeiro da **PETROBRAS,** através do seu Programa de Formação de Recursos Humanos – PFRH – sob a coordenação geral da **Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis** – ANP – e, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências, com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural.

SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE SEQUESTRO DE H_2S EM POÇO DE PETRÓLEO DO PRÉ-SAL

Natalia Cristina Barros Cabral

Setembro, 2015

Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Prof. Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um dos principais contaminantes do petróleo. Ele é um composto bastante tóxico e poluente, e sua presença, nos poços de exploração e produção, pode desencadear custos e problemas operacionais, em função da sua alta corrosividade e sua tendência a gerar precipitados. Sendo assim, indubitavelmente, a sua remoção é uma das etapas essenciais para o contexto do pré-sal. Uma alternativa para lidar com esse contaminante é a inserção de sequestrantes químicos nas colunas de produção. Com a motivação de contribuir nesse sentido, este trabalho visou simular o sequestro de H_2S em um poço de petróleo típico do pré-sal, com o uso do simulador comercial ASPEN HYSYS V8.4. Na simulação, o sequestrante considerado foi a 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-s-triazina, e cinco locais de injeção dessa substância na coluna foram avaliados. Foi determinada a vazão de sequestrante necessária para que a concentração de gás sulfídrico na superfície seja 10 ppmv. O pacote termodinâmico empregado foi Peng-Robinson com a regra de mistura clássica de van der Waals. Para os parâmetros fator volume de formação de óleo (Bo) e razão de solubilidade (Rs), a simulação gerou valores próximos dos dados de campo (diferença de apenas 7% e 15%, respectivamente). Além disso, a simulação permitiu determinar o perfil de concentração de H_2S ao longo da coluna de produção de petróleo, na presença e na ausência de triazina. Verificou-se que, independente do uso de sequestrante, o H_2S atinge a plataforma no estado gasoso; contudo, a inserção de sequestrante reduz a concentração de contaminante que alcança a superfície. Além da simulação, foi realizada uma análise econômica do processo para os cinco pontos de injeção examinados. Com isso, foi possível identificar que o ponto mais profundo (4730,7 m) é a melhor opção, em termos de custo, para se iniciar o sequestro. Essa conclusão pode ser associada à menor vazão de sequestrante e ao menor consumo de energia para bombeamento requeridos neste ponto, em comparação aos demais.

Abstract of a Dissertation presented to Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - EQ/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Mester of Science with emphasis on Petroleum and Natural Gas.

SIMULATION OF H_2S SEQUESTRATION PROCESS IN PRE-SALT OIL WELL

Natalia Cristina Barros Cabral

September, 2015

Supervisors: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Prof. Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

Hydrogen sulfide (H_2S) is one of the main petroleum contaminant. It is a compound highly toxic and polluting, and its presence in exploration wells and production could trigger cost and operational problems due to its high corrosivity and tendency to generate precipitates. So undoubtedly, its removal is one of the key steps for the pre-salt issue. An alternative to deal with this contaminant is the inclusion of chemical scavangers in the production columns. With the motivation to contribute to this, the work done had an objective to simulate the H_2S removal into a oil well typical of pre-salt reservoirs, using the commercial simulator ASPEN HYSYS V8.4. In the simulation, the considered scavenger was 1,3,5-tris (2-hydroxyethyl)-s-triazine, and five sites of the injection of this substance in the column were evaluated. It was determined the necessary scavenger flowing in order to make the concentration of hydrogen sulfide on the surface to be 10 ppmv**.** The thermodynamic package used was Peng-Robinson with the classical mixing rule of van der Waals. For the volume factor parameters oil formation (Bo) and solubility ratio (R), the simulation generated values near field data (difference of only 7% and 15%, respectively). In addition, the simulation allowed to determine the H_2S concentration profile along the column of production in the presence and absence of triazine. It was found that, regardless of the use of scavenger the H_2S reaches the platform at the gaseous state; however, the insertion scavenger reduces contaminant concentration reaching the surface. In addition to the simulation, an economic analysis of the process for the five-point examined injection was performed. Thus, it was possible to identify that the deepest point (4.730,7 m) is the best option in terms of cost, to start the H_2S removal. This conclusion can be associated with a lower flow scavenger and lower power consumption for pumping required at this point compared to others.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO 17
I.1 - Contextualização 17
I.2 - Objetivos 18
I.3 - Organização do texto 19
CAPÍTULO II - H_2S EM CAMPOS DE PETRÓLEO 20
II.1 - Geração do H_2S 20
II.2 - Propriedades do H_2S 21
II.3 - Inconvenientes do H_2S 23
II.4 - Métodos de remoção do H_2S 25
CAPÍTULO III - SEQUESTRO DO H_2S 27
III.1 - Sequestrantes de H_2S 27
III.2 - A escolha do sequestrante de H_2S 32
III.3 - Cinética de sequestro do H_2S pela triazina 34
CAPÍTULO IV - ANÁLISE TERMODINÂMICA 45
IV.1 - Estado da arte para o sistema termodinâmico 46
IV.2 – Histórico das equações pr, prsv, pr-twu e pr-sour 55
IV.2.1 - PENG-ROBINSON 55
IV.2.2 - PENG-ROBINSON STRYJEK-VERA 58
IV.2.3 - PENG-ROBINSON TWU 60
IV.2.4 - PENG-ROBINSON SOUR 61
IV.3 – Metodologia aplicada na análise termodinâmica do sistema 63
IV.4 - Resultados e discussão do equilíbrio de fases 66
IV.5 - A escolha do modelo termodinâmico 93
CAPÍTULO V - SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE CUSTOS 95
V.1– Apresentação do cenário de um poço típico do pré-sal 95

V.2 – Metodologia abordada na simulação 101

V.3 – Resultados da simulação 108

V.4 - Análise econômica e seleção do ponto de injeção do sequestrante 114

CAPÍTULO VI - CONCLUSÃO 125

VI.1 - sugestões para trabalhos futuros 127

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 128

APÊNDICE A1 – DADOS DA BIBLIOTECA DO HYSYS E DA LITERATURA 134

APÊNDICE A2 – RESULTADOS DA ANÁLISE TERMODINÂMICA 141

LISTA DE FIGURAS

Figura II.1 - Estrutura da molécula de sulfeto de hidrogênio. 21

Figura II.2 - Distribuição do H_2S nas fases Gás, Óleo e Água.....22

Figura II.3 - A influência do pH na ionização do sulfeto de hidrogênio.....22

Figura III.1 – Fórmulas estruturais dos compostos: formaldeído, acroleína, glioxal e glutaraldeído. 28

Figura III.2 - Reação da acroleína com o sulfeto de hidrogênio..... 28

Figura III.3- Reação do formaldeído com o sulfeto de hidrogênio..... 29

Figura III.4 - Estrutura molecular da hexahidro 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-s-triazina ou triazina e dois possíveis produtos de sua reação com o H_2S. 30

Figura III.5 – Influência da adição de sequestrante na concentração de H_2S na fase gasosa.. 31

Figura III.6 - Esquema global da reação da triazina com o H_2S..... 35

Figura III.7 - Reação de formação da triazina. 35

Figura III.8 - Meia vida da triazina em função da temperatura e do pH. 36

Figura III.9 - Potencial mecanismo para a reação da hidroxietil-triazina com o sulfeto de hidrogênio. 37

Figura III.10 - Modelo cinético do sequestro do H_2S a partir da triazina. 40

Figura III.11 - Perfil de concentração, em relação ao tempo, das espécies envolvidas na cinética do sequestro do H_2S com a triazina. 42

Figura III.12 - Reação de formação do tritiano..... 42

Figura III.13 - Esquema de injeção de sequestrantes em campos de produção de petróleo..... 43

Figura IV.1 - Esquema de um poço típico da região do pré-sal..... 45

Figura IV.2 - "Equilíbrio gás-gás" para as misturas n-alcanos e água. 47

Figura IV.3 - Equilíbrio de fases entre água(1), n-hexadecano(2) e CO_2(3) na temperatura de 573,15 K e 20,1 MPa..... 48

Figura IV.4- Equilíbrio de fases entre água (1), n-hexadecano (2) e CO_2 (3) na temperatura de 573,15 K, mudança no equilíbrio com o aumento da pressão.. 49

Figura IV.5 - Envelope de fases da mistura: H_2S + CO_2 e da mistura: H_2S + CO_2 + CH_4. Influência da presença do metano no comportamento termodinâmico. 50

Figura IV.6 - Desvios relativos da pressão de equilíbrio da mistura binária CO_2 e isobutano 52

Figura IV.7 - ELV para o sistema etano e metano. Comparação dos dados experimentais de Wei et al., 1995, com os resultados das equações: PR, PR-TWU e PRSV..... 68

Figura IV.8 - ELV para o sistema binário constituído de etano e n-octano. Comparação dos dados experimentais de Rodrigues, McCaffrey e Kohn (1995) com os resultados das simulações com as equações: PR, PR-TWU e PRSV..... 69

Figura IV.9 - ELV para o sistema binário constituído por metano e dióxido de carbono. Comparação dos dados experimentais de Wei et al. (1995) com os resultados das equações: PR, PR-TWU e PRSV..... 71

Figura IV.10 – ELV para o propano e dióxido de carbono. Comparação dos dados experimentais de Kim e Kim (2005) com os resultados das equações: PR, PR-TWU e PRSV..... 72

Figura IV.11 - ELV do sistema binário i-butano e dióxido de carbono. Comparação dos dados experimentais de Nagata, Mizutani, Miyamoto (2011) com os resultados das equações: PR, PR-TWU e PRSV..... 73

Figura IV.12 – ELV do sistema binário formado por octano e dióxido de carbono. Comparação dos dados experimentais de Gallegos, Luna e Solis (2006) com os resultados das equações: PR, PR-TWU e PRSV. 74

Figura IV.13 - ELV para o sistema binário composto por decano e dióxido de carbono. Comparação dos dados experimentais de Sebastian et al. (1980) com os resultados das equações: PR, PR-TWU e PRSV..... 75

Figura IV.14 - ELV para o sistema binário constituído por n-hexadecano e dióxido de carbono. Comparação dos dados experimentais de Brunner, Theich e Dohrn (1994) com os resultados das equações: PR, PR-TWU e PRSV..... 76

Figura IV.15 - ELV do sistema binário composto por sulfeto de hidrogênio e n-heptano. Comparação dos dados experimentais de Thévenau, Coquelet e Richon (2005) com os resultados das equações: PR, PR-TWU e PRSV. 78

Figura IV.16 - ELV do sistema binário formado por sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono. Comparação dos dados experimentais de Chapoy et al. (2013) com os resultados das equações: PR, PR-TWU e PRSV. 80

Figura IV.17 – ELV do sistema binário formado por água e dióxido de carbono. Comparação dos dados experimentais de e Bamberger, Sieder e Maurer (2000) com os resultados das equações PR, PR-TWU e PR-SOUR. 82

Figura IV.18 - Equilíbrio de fases para o sistema binário constituído de água e propano. Comparação dos dados experimentais de Loos, Wijen e Diepen (1980) com os resultados das equações PR-TWU, PR-SOUR, PRSV e PR. 85

Figura IV.19 - Desvios absolutos na pressão de equilíbrio, para o sistema multicomponente: metano, etano e dióxido de carbono, obtidos na comparação dos dados experimentais de Wei et al. (1995) com os resultados das equações: PR, PR-TWU e PRSV.. 86

Figura V.1 - Diagrama PT do fluido do reservatório em base seca..... 97

Figura V.2 - Comportamento do fator volume de formação do óleo (Bo) e da razão de solubilidade (Rs) em função da pressão relativa na linha de produção. 100

Figura V.3 - Esquema realizado no simulador Aspen HYSYS V8.4 para determinar a vazão de fluido reservatório. 102

Figura V.4 - Esquema montado no simulador HYSYS para determinar valores de Bo e Rs para o fluido reservatório. 102

Figura V.5 - Esquema representativo da linha de produção apresentando os principais trechos e seus respectivos comprimentos. 104

Figura V.6 - Perfil de pressão e de temperatura ao longo da coluna do poço típico de pré-sal utilizado no presente trabalho. 105

Figura V.7 - Esquema utilizado na simulação do perfil de concentração do H_2S no HYSYS. 106

Figura V.8 - Perfil de H_2S na fase líquida e na fase vapor ao longo da coluna sem a injeção de sequestrante. 109

Figura V.9 - Perfil de concentração das principais substâncias envolvidas na reação de sequestro do H_2S. Fonte: Elaborado pelo autor. 110

Figura V.10 - Perfil de H_2S na fase gasosa e na fase líquida para a injeção de sequestrante com as vazões: 25 L/h; 37,5 L/h; 43,75 L/h e 50 L/h no ponto UMBILICAL.. 111

Figura V.11 - Perfis de concentração do H_2S nas fases líquida e vapor para diferentes pontos de injeção a partir do uso de 25 L/h de triazina. 112

Figura V.12 - Perfis de concentração do H_2S nas fases líquida e vapor para diferentes pontos de injeção a partir do uso de 50 L/h de triazina. 113

Figura V.13 - Aparência da solução de 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-s-triazina para as empresas: Zhengzhou Sigma Chemical e Dalian Sinobio Chemistry, respectivamente. 115

Figura V.14 - Modelo de mangueira utilizada para injeção de substâncias químicas em campos de petróleo. 117

Figura V.15 - Comparação entre os custos variáveis envolvidos no processo de sequestro do H_2S. 121

Figura V.16 - Comparação da influência dos custos variáveis e do custo fixo no custo total anual, para cada ponto de injeção. 122

Figura V.17 - Comparação do custo total anual envolvido, para cada ponto de injeção, por meses de operação de produção de petróleo, em um campo típico do pré-sal. 123

LISTA DE QUADROS

Quadro V.1 - Vazões produzidas na produção de petróleo nas condições de 40ºC e 15kgf/cm². 95

Quadro V.2 - Composição do óleo morto, gás do flash e do fluido do reservatório. ... 96

Quadro V.3 - Densidade e Massa Molar dos fluidos obtidos no separador da plataforma, em condições de 40 ºC.....96

Quadro V.4 - Dados de análises PVT de um poço típico do pré-sal.....98

LISTA DE TABELAS

Tabela IV.1 - Dados Experimentais de sistemas analisados com as respectivas referências e faixas de temperatura e de pressão abordadas.....64

Tabela IV.2 - Localização dos dados experimentais e dos resultados do ELV para binários constituídos de CO2 + hidrocarbonetos.....70

Tabela IV.3 - Dados experimentais e predições dos pacotes PR, PR-TWU, PR-SOUR e PRSV para o equilíbrio de fases da Mistura 1 de Huang et al. (1984) (15% CH_4, 30% CO2, 5% H2S e 50% H_2O).....87

Tabela IV.4 - Desvios absolutos das composições de equilíbrio em relação aos dados experimentais do equilíbrio de fases da mistura 1 de Huang et al. (1984) para os pacotes PR, PR-TWU, PR-SOUR e PRSV.....89

Ta**bela IV.5** - Dados experimentais do primeiro equilíbrio de fases da mistura 2 de Huang et al. (1984) e os valores calculados para os pacotes PR, PR-TWU, PR-SOUR e PRSV.....90

Tabela IV.6 - Desvios absolutos das composições de equilíbrio em relação aos dados experimentais do primeiro equilíbrio de fases da mistura 2 de Huang et al. (1984) para os pacotes PR, PR-TWU, PR-SOUR e PRSV.....91

Tabela IV.7 - Dados experimentais do segundo equilíbrio de fases da mistura 2 de Huang et al. (1984) e os valores calculados para os pacotes PR, PR-TWU, PR-SOUR e PRSV.....92

Tabela IV.8 - Desvios absolutos das composições de equilíbrio em relação aos dados experimentais do segundo equilíbrio de fases da mistura 2 de Huang et al. (1984), para os pacotes PR, PR-TWU, PR-SOUR e PRSV.....92

Tabela V.1 - Fundura dos pontos de injeção de sequestrante candidatos e suas respectivas condições de pressão e temperatura.....103

Tabela V.2 - Vazão necessária de sequestrante para atingir a concentração de H2S na superfície de 10 ppmv e a eficiência de sequestro para cada um dos cinco pontos analisados.....108

Tabela V.3 - Preço de importação da triazina no mercado internacional no período de janeiro até junho do ano de 2015.....111

Tabela V.4 - Comparação do custo do sequestrante para os diferentes pontos de injeção.....116

Tabela V.5 - Custos iniciais com a mangueira de injeção de sequestrante.....117

Tabela V.6 - Velocidade de sequestrante, Número de Reynolds, fator de atrito, queda de pressão, diferença de cotas, perda de carga e altura manométrica da bomba para cada ponto de injeção.....119

Tabela V.7 - Potência em W necessária para bomba em cada ponto de injeção, assim como a energia em MWh e o custo por hora.....120

Tabela V.8 - Custos variáveis e fixo associados ao processo de sequestro para os diferentes pontos de injeção.....121

NOMENCLATURA

LETRAS LATINAS

Símbolo	Descrição	Dimensão
Bo	Fator Volume de Formação de Óleo	L^3/L^3
y	Fração molar na fase vapor	
P	Pressão do sistema	M/LT^2
Pc	Pressão crítica	M/LT^2
Psat	Pressão de saturação	M/LT^2
Rs	Razão de solubilidade	L^3/L^3
X	Fração molar na fase líquida	
T	Temperatura do Sistema	
Tc	Temperatura Crítica	
Tr	Temperatura Reduzida	

LETRAS GREGAS

Símbolo	Descrição	Dimensão
ω	Fator acêntrico	
ρ	Massa Específica	M/L^3
μ	Viscosidade Dinâmica	M/LT

ABREVIAÇÕES

Símbolo	Descrição
ANM	Árvore de Natal molhada
ANP	Agência Nacional do Petróleo
BACEN	Banco Central do Brasil
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
FOB	*Free On Board*
FPSO	*Floating, Production, Storage and Offloading*
HCR	*High Collapse Resistance*
IPI	Imposto sobre Produtos Industrializados
MEA	Monoetanolamina
NCM	Nomenclatura Comum Mercosul
NRTL	*Non Random Two Liquid*
PR	Peng-Robinson
PR-SOUR	Peng-Robinson Sour

PRSV	Peng-Robinson Stryjek-Vera
PR-TWU	Peng-Robinson Twu
STD	S*tandard*
SRK	Soave Redlich Kwong

Símbolo	**Descrição**
TDP	*Touch Down Point*
UEP	Unidades Estacionárias de Produção
UNIQUAC	*Universal Quasi-chemical Activity Coefficients*
UNIFAC	*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*

GRUPOS ADIMENSIONAIS

Símbolo	**Nome**
$Re = \frac{\rho \ v \ D}{\mu}$	Número de Reynolds

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1 - Contextualização

O sulfeto de hidrogênio (H_2S), usualmente chamado de gás sulfídrico, é um dos contaminantes mais presentes no petróleo. Ele é um gás corrosivo; altamente tóxico, mesmo em pequenas concentrações; poluente, estando associado ao fenômeno da chuva ácida; e redutor do poder calorífico dos combustíveis. Desta forma, apresenta grande potencial para gerar custos e problemas operacionais a partir do comprometimento da integridade de instalações e equipamentos, e para provocar danos ao meio ambiente. Sendo assim, a sua remoção do petróleo é fundamental (ALMEIDA, 2013; FAIZ; LI; AL-MARZOUQI, 2014; MELLO, 2006; OZEKMEKCI; SALKIC; FELLAH, 2015; RAJAGOPAL et al., 2009).

Em campos offshore de exploração e produção de petróleo, o H_2S é encontrado, muitas vezes, em grandes quantidades. Nesse sentido, há uma preocupação das petrolíferas e da comunidade científica em desenvolver pesquisas e tecnologias para a sua retirada já no processo de extração do óleo cru. Nesse contexto, as empresas têm preferido mitigar a concentração do gás sulfídrico antes da chegada do petróleo à plataforma, ou seja, ao longo da coluna de produção, em função do risco de corrosão da tubulação (ALMEIDA, 2013; FAIZ; LI; AL-MARZOUQI, 2014; FILHO, 2013; OZEKMEKCI; SALKIC; FELLAH, 2015; RAJAGOPAL et al., 2009).

Nessa perspectiva, lidar com esse contaminante no âmbito do pré-sal é indispensável, ainda mais, porque, nos poços localizados nessa região, as condições às quais o H_2S está submetido – altas temperaturas e pressões – potencializam sua corrosividade, podendo ocasionar diversos inconvenientes, como a perfuração de uma tubulação e o vazamento de óleo no mar.

Vale esclarecer que os poços do pré-sal são aqueles cuja produção é realizada no horizonte geológico denominado pré-sal, em campos situados na área definida no inciso IV, do caput, do artigo 2º, da Lei nº 12.351, de 2010. Acredita-se que os reservatórios dessa região poderão aumentar significativamente a produção de barris de petróleo por dia, tornando o Brasil um dos maiores produtores mundiais (PETROBRAS, 2015).

As reservas do pré-sal estão em uma sequência de rochas sedimentares formadas há mais de 100 milhões de anos no espaço geográfico criado pela separação dos atuais continentes

Americano e Africano. Entre os dois continentes, formaram-se, inicialmente, grandes depressões, que deram origem a lagos gigantescos, onde grandes volumes de matéria orgânica foram se depositando. À medida que os continentes se distanciavam, os materiais orgânicos, então acumulados, foram sendo cobertos pelas águas do Oceano Atlântico, que, na época, se formava. Dava-se início, ali, à formação de uma camada de sal que atualmente chega a dois mil metros de espessura. Sob essa camada de sal, reteve-se a matéria orgânica por milhões de anos, até que processos termoquímicos a transformasse em hidrocarbonetos (PETROBRAS, 2015).

Com relação ao sulfeto de hidrogênio, dentre as práticas adotadas para a sua remoção do petróleo, pode-se destacar a aplicação de sequestrantes químicos. Esses compostos reagem com o contaminante, tirando-o da forma livre em que se encontra no fluido e, consequentemente, amenizando sua agressividade. Nesse processo, é imprescindível estudar a fundo a natureza do sequestrante e o seu local de injeção na coluna de produção, visto que tais variáveis determinam a eficiência e o custo do sequestro (ALMEIDA, 2013; KELLAND, 2014).

Com o propósito de contribuir nesse sentido e, por conseguinte, fornecer dados úteis para enfrentar desafios técnicos associados ao H_2S no pré-sal, foram realizadas, neste trabalho, simulações do processo de sequestro desse poluente em um poço de petróleo com propriedades similares a um poço típico dessa região.

I.2 - Objetivos

O objetivo deste trabalho foi simular o processo de sequestro de sulfeto de hidrogênio (H_2S) em um poço de petróleo com propriedades similares as encontradas em poços situados na região do pré-sal, com o uso do simulador comercial ASPEN HYSYS V8.4, com a finalidade de determinar o melhor local, ao longo da coluna de produção, para injeção do sequestrante.

Nesse sentido, para direcionar o trabalho, foram necessárias as seguintes ações:

- Selecionar, a partir de um estudo bibliográfico, o sequestrante mais apropriado para o cenário em análise;
- Eleger um modelo termodinâmico para a simulação, que seja capaz de prever o comportamento do sistema de interesse – constituído principalmente por hidrocarbonetos, sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono;

- Determinar o perfil de concentração do H_2S, nas fases líquida e gasosa, ao longo da coluna de produção de petróleo, na presença e na ausência de sequestrante;
- Determinar a vazão de sequestrante em diferentes pontos de injeção para que a concentração de H_2S (fase vapor) na superfície (plataforma) seja 10 ppmv;
- Analisar os custos envolvidos no processo de sequestro para diferentes pontos de injeção;
- Identificar a localização ótima de inserção de sequestrante na coluna de produção.

I.3 - Organização do texto

O **Capítulo 2** é uma revisão bibliográfica sobre o sulfeto de hidrogênio no contexto da produção de petróleo. São abordadas suas propriedades e características, sua geração, sua presença em reservas petrolíferas, seus inconvenientes em relação à produção de petróleo e os principais métodos para sua remoção.

No **Capítulo 3**, inicialmente, há uma exposição dos diferentes tipos de sequestrante de H_2S relatados na literatura. Em seguida, fundamenta-se a seleção do sequestrante considerado na simulação. Por fim, é apresentada a cinética de reação entre o contaminante e o sequestrante escolhido.

O **Capítulo 4** trata do comportamento termodinâmico do sistema de interesse do trabalho. Primeiramente, é efetuada uma revisão bibliográfica sobre as características termodinâmicas das substâncias presentes nas reservas de petróleo. Posteriormente, há uma descrição da metodologia e dos resultados concernentes à escolha do pacote termodinâmico do HYSYS. Os pacotes testados foram: Peng-Robinson; Peng-Robinson Twu; Peng-Robinson Sour; e Peng-Robinson Stryjek-Vera.

O **Capítulo 5** engloba a simulação realizada, os seus resultados e sua discussão, assim com a análise dos custos dos processos de sequestro. Além disso, é finalizado com a identificação do ponto ótimo de injeção de sequestrante.

O **Capítulo 6** apresenta as conclusões do trabalho e algumas sugestões para pesquisas futuras.

CAPÍTULO II - H_2S EM CAMPOS DE PETRÓLEO

II.1 - Geração do H_2S

Dentre os mecanismos descritos na literatura para geração do H_2S nos campos de petróleo e gás natural destacam-se: o mecanismo bacteriano, o termoquímico associado à oxidação de hidrocarbonetos e o termoquímico relativo à quebra da molécula orgânica rica em compostos sulfetados pela ação térmica (MAINIER; ROCHA, 2003).

Além dos compostos inorgânicos, os orgânicos que possuem enxofre podem ser metabolizados pelas bactérias, e assim participarem do ciclo biogeoquímico do enxofre. O enxofre é utilizado pelas plantas para produzir uma substância orgânica que passa à cadeia alimentar, e ao sofrer decomposição retorna para a água como sulfato. O sulfeto de hidrogênio pode ser produzido pela redução bacteriana do sulfato, especificada pela Equação (2.1). Além disso, pode também ser emitido por fontes geoquímicas, contendo sulfetos, ou em vulcões (MADIGAN et al., 2010).

$$\mathbf{SO_4^{-2} + 8H^+ \rightarrow H_2S + 2H_2O + 2OH^-} \qquad \textbf{(2.1)}$$

Acredita-se que a maior parte do H_2S gerado em reservas de petróleo é devido à redução termoquímica do sulfato por hidrocarbonetos. No entanto, há sugestões de que esse tipo de redução só tem significância quando a temperatura é maior que 140°C. Esse fenômeno envolve a oxidação do hidrocarboneto e a redução do sulfato.

A produção de H_2S é substancialmente maior quando há a injeção de água do mar para a recuperação secundária do óleo. Isso ocorre devido ao fato da água do mar conter aproximadamente 2.800 ppm de íons de sulfato (KELLAND, 2014). O fenômeno associado ao aumento da geração de H_2S devido à injeção de água do mar é conhecido como Souring ou acidificação biogênica. Esse processo tem sido muito comum nos campos da Petrobras e tem como resultado uma alteração significativa na corrosividade do meio (SOUZA, 2012).

Vários relatórios recentes têm apresentado um aumento sistemático no teor de enxofre de óleos brutos de petróleo ao longo dos últimos 10-20 anos e antecipam novos aumentos significativos na concentração de H_2S no petróleo e no gás natural (AMOSA; MOHAMMED; YARO, 2010). Esse fenômeno ratifica a necessidade de tecnologias que removam esse composto de forma eficiente.

II.2 - Propriedades do H_2S

A molécula de sulfeto de hidrogênio é composta por um átomo de enxofre e por dois átomos de hidrogênio. A molécula possui oito elétrons de valência; quatro são usados pelas ligações sigmas e os outros dois pares ficam em torno do átomo de enxofre. A estrutura do composto pode ser observada na Figura II.1. A molécula pode formar dipolo, onde o enxofre assume uma carga negativa e os hidrogênios ficam positivos.

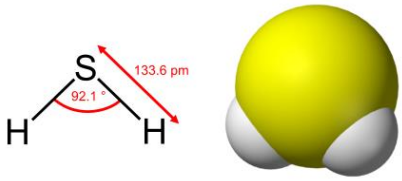


Figura II.1 - Estrutura da molécula de sulfeto de hidrogênio. Fonte: WEBELEMENTS (2014).

O H_2S é solúvel em água, álcool, óleos e vários outros solventes (AMOSA; MOHAMMED; YARO, 2010). A partição de H_2S nas fases óleo, água e gás foi verificada através de simulações computacionais por Kalpakci et al. (1995). Os resultados obtidos revelaram que a partição de H_2S nas fases independe da concentração inicial do mesmo. Além disso, percebeu-se que quanto maior a quantidade de água em relação à quantidade de óleo, maior será a presença de sulfeto de hidrogênio na fase aquosa. Rajagopal et al. (2009) simularam a distribuição de fases do H_2S em gás, óleo e água durante o processo de extração em reservatório na Bacia de Campos. O resultado está apresentado na Figura II.2. Nas condições extremas de temperatura e pressão, o H_2S está presente de forma majoritária na fase orgânica. Quando as condições de superfície são atingidas, o composto passa a ser encontrado de forma majoritária na fase gasosa. Esses fenômenos indicam uma certa preferência pela fase gasosa e oleosa em relação à aquosa (RAJAGOPAL et al., 2009; MAINIER; ROCHA, 2003).

Apesar de sua aparência incolor, o sulfeto de hidrogênio é facilmente detectado pelo seu odor desagradável e forte. O H_2S em solução aquosa é denotado como ácido sulfídrico. Como é um ácido fraco - em água - se dissocia de forma fraca, produzindo os íons HS^- e S^{2-} conforme as Equações (2.2) e (2.3) (KELLAND, 2014; MAINIER; ROCHA, 2003).

$$\mathbf{H_2S + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HS^- \qquad pKa = 6,9} \tag{2.2}$$

$$\mathbf{HS^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + S^{2-} \qquad pKa = 19} \tag{2.3}$$

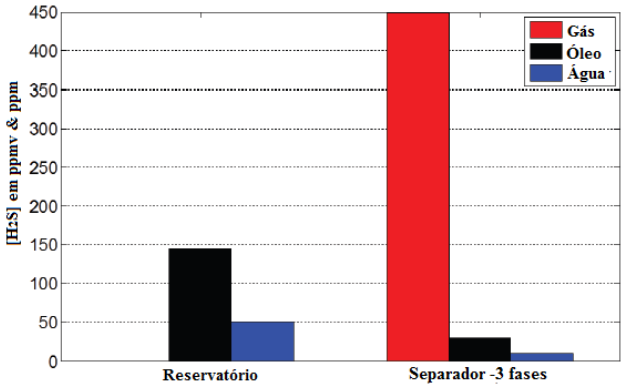


Figura II.2 - Distribuição do H_2S nas fases Gás, Óleo e Água. Fonte: RAJAGOPAL et al. (2009).

O pH tem influência na ionização do H_2S. Enquanto a molécula H_2S predomina em ambientes com pH <7, na faixa $7 \geq pH \leq 12$, há a predominância do íon HS^-. Já em pH>12, há a predominância do íon S^{2-}. A Figura II.3 apresenta uma ilustração desse fenômeno.

Desta forma, a presença de outro gás ácido, como o dióxido de carbono, pode influenciar na dissociação do sulfeto de hidrogênio (KELLAND, 2014).

O H_2S em forma de gás é inflamável e sua temperatura de autoignição é 292°C. Quando com energia e em contato com a quantidade de oxigênio suficiente para uma combustão completa, produz dióxido de enxofre e água. Entretanto, quando não há oxigênio suficiente, a reação é incompleta e há a formação de dióxido de enxofre e de enxofre livre (FAHIM, AL-SAHHAF, ELKILANI, 2012).

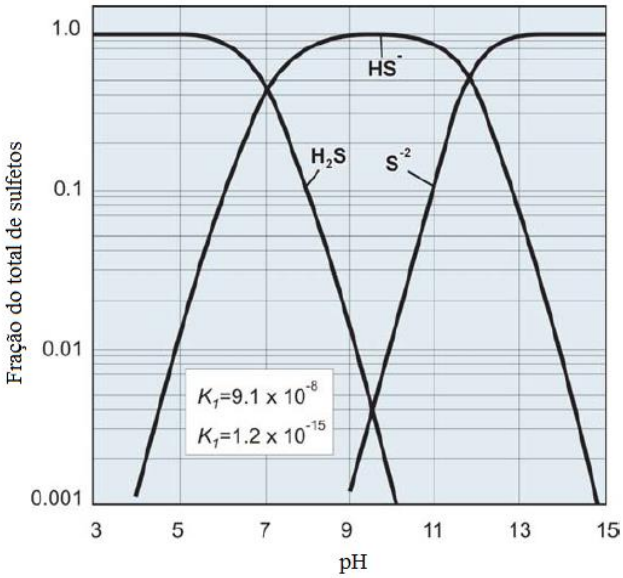


Figura II.3 - A influência do pH na ionização do sulfeto de hidrogênio. Fonte: Adaptado de AMOSA; MOHAMMED; YARO (2010).

Embora seja volátil, a forma do H_2S presente no ambiente depende do pH, para ambientes ácidos, o H_2S predomina na forma gasosa e em ambientes alcalinos ocorre a predominância dos íons HS^- e S^{2-} (MADIGAN et al., 2010).

II.3 - Inconvenientes do H_2S

O grande interesse em remover o H_2S é a sua toxicidade aos seres humanos, pois o gás sulfídrico alcança a corrente sanguínea através da inalação e consequente penetração nos pulmões. O corpo reage oxidando o H_2S, tranformando-o em um produto inócuo no sangue. Contudo, esse pode reagir com enzimas essenciais que contêm elementos metálicos, tais como: cobre, zinco e ferro, formando sulfetos metálicos que comprometem as atividades vitais de alguns órgãos. Ademais, se a concentração de H_2S no ar for muito elevada, o organismo não consegue oxidá-lo totalmente e então o excesso de H_2S age no centro nervoso do cérebro e paralisa o sistema respiratório, sendo a causa da morte, a asfixia. O H_2S tem um cheiro característico de ovo estragado e é capaz de irritar os olhos quando presente em concentrações razoavelmente altas (MAINIER; ROCHA, 2003)

Um outro grande incoveniente do H_2S é a sua potencialidade em causar corrosão em equipamentos e tubulações. A corrosão é um processo espontâneo no qual o metal tende a retornar ao seu estado mais estável, ou seja, a forma em que ele é encontrado na natureza. A corrosão do ferro na presença de H_2S e água dependerá da dissociação da molécula de H_2S (AMOSA; MOHAMMED; YARO, 2010). O meio contendo H_2S pode atacar o material de duas formas distintas: corrosão sob tensão em temperaturas ambientes e moderadas ou pela chamada corrosão sulfídrica, provocada em elevadas temperaturas (TELLES, 2003).

A corrosão sob tensão ocorre em meios úmidos e manifesta-se pelo aparecimento de trincas perpendiculares à direção das tensões. Essas trincas, uma vez iniciadas, vão aumentando e se propagando até causarem a ruptura da peça. O tempo necessário para o início de uma trinca pode levar de alguns minutos a anos, porém uma vez iniciadas, o progresso é em geral muito rápido, podendo a ruptura da peça sobrevir inesperadamente (TELLES, 2003).

Esse fenômeno pode levar a um prejuízo exorbitante para uma indústria caso esse processo ocorra na linha flexível de uma coluna de produção, por exemplo. A suscetibilidade dos aços-carbono a esse tipo de corrosão aumenta de acordo com a concentração de H_2S. Em situações graves de tensões muito elevadas, pode-se chegar à fratura do material, em pouco tempo, mesmo com ínfimas quantidades de água e alguns ppm de H_2S.

O ataque corrosivo do H_2S libera H^+ atômico que ataca por corrosão sob tensão as áreas tensionadas e/ou suscetíveis. A reação de corrosão do aço carbono pelo H_2S está representada na Equação (2.4) (TELLES, 2003).

$$\mathbf{H_2S + Fe \rightarrow FeS + 2H^+} \quad \textbf{(2.4)}$$

Os gases ácidos (CO_2 e H_2S) existentes na corrente de petróleo são os principais causadores da corrosão nesse meio. Em temperaturas elevadas, o H_2S ataca todos os aços, inclusive aços-liga e inoxidáveis. Esse ataque pode acontecer como consequência da decomposição de produtos sulfurosos existentes nos hidrocarbonetos ou por gases de combustão que formem uma atmosfera sulfurosa redutora (TELLES, 2003).

Além da presença dos gases ácidos, a corrosão já possui uma tendência natural de ocorrer em campos de exploração de petróleo. A extração de petróleo se dá com diferentes fases, sendo o regime conhecido como slug o mais comum. Esse fenômeno impulsiona a corrosão da linha de produção, pois nesse regime, um aumento da velocidade superficial do gás produz um escoamento característico de pulsações com bolhas. Essas impactam na parede da tubulação e se colapsam, causando um tipo de cavitação e uma consequente corrosão por pite (LEE; KUMAR, 2013).

Outro grande inconveniente do H_2S na corrente de petróleo é a capacidade de formar sulfetos de ferro que entopem as tubulações e equipamentos de processos. A completa desprotonação do sulfeto de hidrogênio irá gerar os íons S^{2-}, que reagem com o íon metálico Fe^{2+} gerando sulfetos insolúveis segundo a Equação (2.5). Além de bloquear o poço, os depósitos impulsionam corrosão devido à formação de um gradiente de oxigênio (KELLAND, 2014). Os íons S^{2-} também podem reagir com outros metais presentes no meio, formando diferentes sulfetos que irão causar os mesmos danos que o sulfeto de ferro (AL-HUMAIDAN; NASR-EL-DIN, 1999)

$$\mathbf{Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS} \quad \textbf{(2.5)}$$

II.4 - Métodos de remoção do H_2S

Os métodos de remoção do H_2S são cruciais para as indústrias petrolíferas. Os processos conhecidos comercialmente são baseados em absorção com regeneração com diversos tipos de aminas, absorção sem regeneração com soluções alcalinas, oxidação com agentes oxidantes, dentre outros.

De acordo com Kalpakci et al. (1995), para mitigar os problemas provocados pelo H_2S em campos de exploração de petróleo, deve-se monitorá-lo durante todas as fases do projeto e na operação, através de modelagem computacional. Além disso, deve-se atentar para possíveis interferências ou efeitos sinérgicos que podem surgir no processo de sequestro do sulfeto de hidrogênio. No gás natural, por exemplo, o dióxido de carbono pode interagir com o sequestrante, pois os compostos químicos que reagem com o H_2S tendem a ter afinidade com o CO_2 (SALMA, 2000).

A remoção do H_2S presente no óleo cru pode ser realizada ao longo das linhas de produção. Esse processo permite que uma menor concentração de H_2S atinja a superfície, facilitando o tratamento posterior e reduzindo os danos ambientais e em equipamentos.

A otimização da remoção de H_2S ao longo das linhas de produção de petróleo pode causar grande impacto em operações de óleo e gás. Os métodos de remoção devem ser tecnicamente e economicamente viáveis e sustentáveis, estando de acordo com as leis ambientais. Em campos de produção de petróleo, a técnica majoritária encontrada para essa remoção foi o uso de sequestrantes. No entanto, como mostrado a seguir, há também alguns trabalhos mais antigos que retrataram a eficiência do nitrito e nitrato nesse processo de mitigação do H_2S.

Telang et al. (1997) reportaram que a adição de nitrato em um poço de petróleo estimulava a população de bactérias autotróficas redutoras de nitrato. Esses seres autotróficos se comportavam como um agente de inibição do crescimento das redutoras de sulfato, que são as principais na formação de H_2S.

Segundo Sturman, Goeres e Winters (1999), a injeção de soluções de nitrito em poços de produção de petróleo sob condições controladas remove o H_2S presente tanto na fase aquosa quanto na fase gasosa. Os autores verificaram que o nitrito, além de prevenir a proliferação das bactérias redutoras de sulfato, poderia agir como sequestrante do H_2S.

A bactéria redutora de sulfato é a principal responsável pela produção de sulfeto de ferro em áreas de exploração de petróleo. Esse composto se deposita nas tubulações e equipamentos, como os injetores de água, causando problemas operacionais nos poços. Um dos métodos de remoção do sulfeto de ferro é a injeção de ácido hidroclorídrico. Entretanto, esse processo pode alavancar a produção do sulfeto de hidrogênio, conforme a Equação (2.6). Ademais, o H_2S pode reagir com os íons de ferro e ocasionar a precipitação do enxofre na sua forma elementar, sendo insolúvel em ácidos, conforme apresentado na Equação (2.7).

$$\mathbf{FeS + HCl \rightarrow H_2S + FeCl_2} \quad \textbf{(2.6)}$$

$$\mathbf{Fe^{3+} + H_2S \rightarrow S_8 + 16Fe^{2+} + 16H^+} \quad \textbf{(2.7)}$$

Uma forma efetiva de lidar com esse fenômeno é a injeção de um agente de controle de ferro e de sequestrantes químicos de H_2S. O tipo de sequestrante a ser utilizado depende de fatores como o pH e a forma com que o H_2S está presente em solução. Para valores baixos de pH, os aldeídos e as oximas são exemplos claros de sequestradores químicos de H_2S (AL-HUMAIDAN; NASR-EL-DIN, 1999; RAJAGOPAL et al., 2009; GOODWIN et al., 2011).

Conforme já mencionado, apesar do sucesso encontrado com o uso de nitrito e nitrato, a injeção de sequestrante é a técnica mais apropriada para campos de petróleo (LEE; KUMAR, 2013; KELLAND, 2014; SOUZA, 2012; ALMEIDA, 2013). O termo sequestrante refere-se a qualquer produto químico que possa reagir com uma espécie e possa convertê-la em uma forma inerte. Os sequestrantes reagem quimicamente com o H_2S para formar um componente não tóxico que pode ser removido dos hidrocarbonetos ou podem ser dispersos na fase aquosa (KELLAND, 2014). A injeção direta de sequestrantes líquidos na coluna de produção de petróleo é a forma normalmente adotada pelas empresas. Em casos onde a concentração de H_2S é apenas algumas partes por milhão ou menos, é mais econômico tratar a corrente de produção com sequestrantes não regenerativos (KELLAND, 2014).

O uso de sequestrantes é o único método com chance de remoção total do sulfeto de hidrogênio ou de sulfetos solúveis (AMOSA; MOHAMMED; YARO, 2010). Portanto, no presente trabalho a técnica escolhida para remoção de H_2S é o uso de sequestrantes químicos. O próximo capítulo descreverá como esse processo está sendo utilizado em campos de petróleo e gás, tendo como base um estudo da literatura.

CAPÍTULO III - SEQUESTRO DO H_2S

III.1 - Sequestrantes de H_2S

A aplicação de sequestrantes de H_2S é uma prática amplamente adotada em operações de produção e processamento na indústria de petróleo e gás. Existem vários tipos de sequestrantes disponíveis no mercado, todavia a seleção do melhor não é trivial. O composto químico deve possuir características importantes como seletividade e reversibilidade da reação com o H_2S (KELLAND, 2014; LEE; KUMAR, 2013).

Em campos de produção de petróleo para grandes volumes de produção de gás, o custo do processo de sequestro pode ser substancial, milhões ou até dezenas de milhões de dólares americanos por ano, pois as quantidades de H_2S geralmente encontram-se muito acima da máxima permitida pela avaliação econômica do sequestrante.

Em geral, há duas categorias de sequestrantes: os regenerativos e os não regenerativos. Nos métodos regenerativos, a absorção do H_2S é reversível, mas esse tipo de sequestrante não é normalmente utilizado em campos de produção de petróleo. Os sequestrantes não regenerativos são mais aplicáveis nesses casos, sendo os de interesse no presente trabalho. Os sequestrantes não regenerativos podem ser divididos em diversas categorias (KELLAND, 2014):

- Componentes sólidos metálicos básicos;
- Químicos oxidantes;
- Aldeídos e produtos relativos a aldeído;
- Metal carboxilato e quelatos (podem ser regenerativos);
- Produtos da reação de aldeídos com aminas, incluindo as triazinas;
- Outros produtos baseados em aminas.

Os sequestrantes sólidos são geralmente baseados em zinco e ferro, como o óxido de zinco e não podem ser injetados na forma líquida. Os produtos resultantes do uso desses sequestrantes são, em sua maioria, hidrofílicos, fato que facilita sua adesão à água e consequentemente sua maior eficiência de remoção do H_2S. Os sequestrantes líquidos são geralmente atomizados e podem ser inseridos em qualquer ponto da linha de produção (LEE; KUMAR, 2013; RAJAGOPAL et al., 2009).

Os aldeídos são capazes de sequestrar o H_2S para formar distintos compostos sulfurosos. Os aldeídos típicos que se destacam como sequestrantes são: formaldeído, glutaraldeído, acroleína e glioxal. Na Figura III.1 é possível observar as fórmulas estruturais desses compostos (KELLAND, 2014).

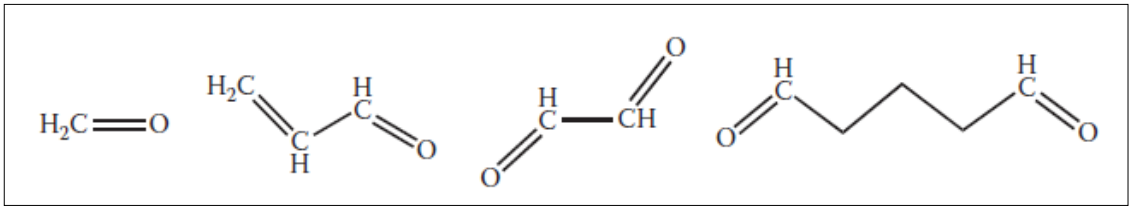


Figura III.1 – Fórmulas estruturais dos compostos: formaldeído, acroleína, glioxal e glutaraldeído. Fonte: Adaptado de KELLAND (2014).

A Acroleína (2-propenal) é um sequestrante muito eficaz de sulfetos, mas não é amplamente utilizado por causa dos seus problemas de alta toxicidade e manuseio. Esse composto químico reage com H_2S para formar primeiro um tioaldeído, reagindo ainda com acroleína para formar um tiopiran solúvel em água, conforme a Figura III.2.

Os produtos de policondensação de baixo peso molecular solúveis em água produzidos pela condensação de acroleína e o formaldeído também foram propostos para uso na remoção de sulfeto de hidrogênio e sulfeto de ferro presente nos sistemas aquosos (KELLAND, 2014).

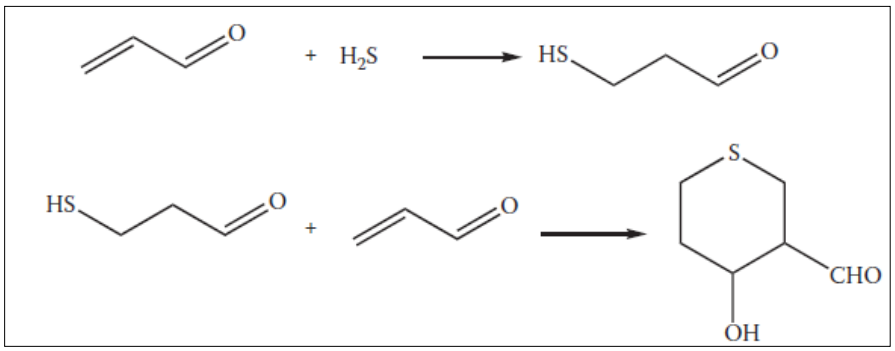


Figura III.2 - Reação da acroleína com o sulfeto de hidrogênio. Fonte: KELLAND (2014).

Na produção de petróleo, a acroleína sequestra o H_2S de forma rápida em correntes multifásicas (água, óleo e gás), reagindo com o H_2S na fase gasosa. No campo de Kuparuk, situado no Alaska, foi possível remover aproximadamente 65% de H_2S em menos de dois minutos usando uma razão de 1:1 de acroleína e H_2S. Além disso, quanto maior a concentração de sulfeto de hidrogênio maior é a eficiência da remoção (HOWELL; WARD, 1991).

Os formaldeídos ao reagirem com o H_2S formam principalmente o componente cíclico 1,2,3-tritiano, conforme a reação apresentada na Figura III.3. Os produtos formados são insolúveis em água e sólidos. O formaldeído é um cancerígeno, proibido na Europa em virtude disso, e atualmente encontra-se em desuso (KELLAND, 2014).

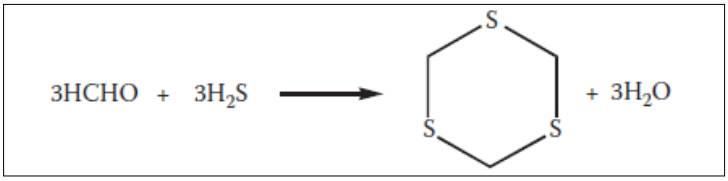


Figura III.3- Reação do formaldeído com o sulfeto de hidrogênio. Fonte: KELLAND (2014).

Al-Humaidan e Nasr-el-din (1999) estudaram os sequestrantes: formaldeído, uma mistura de aldeídos formada por duas fases líquidas imicíveis, uma mistura de aldeídos com única fase líquida e uma outra similar a essa sem o formaldeído. A eficiência da captura de H_2S pelo formaldeído mostrou-se ser uma função da concentração inicial de sequestrante.

Além disso, os resultados revelaram que a reação entre o formaldeído e o H_2S é baixa para concentrações menores que 2% em peso de sequestrante. As performances dos sequestrantes foram similares. Os autores ressaltaram que esses devem ser usados em baixas concentrações, menores de 5% em peso (AL-HUMAIDAN; NASR-EL-DIN, 1999).

O composto glioxal apresentou-se nos últimos anos como um potencial sequestrante de sulfeto de hidrogênio na indústria petroquímica e, por conta disso, muitos trabalhos especialmente patentes, vêm sendo publicados a respeito de suas propriedades e eficiência. O glioxal normalmente é fornecido sob a forma de solução aquosa com 40% em peso, pois a sua forma anidra só pode ser produzida em laboratório e não existe em uma forma estável (UNEP, 1998). A estequiometria da reação do glioxal com H_2S obedece a proporção de 3 moles de $C_2H_2O_2$ para 2 moles de H_2S, e como produto desta reação tem-se um composto de fórmula molecular $C_6H_{10}O_6S_2$ (BEDFORD et al., 1992). O produto da reação do glioxal com H2S não é solúvel em água e possui uma maior tendência a permanecer na fase orgânica. Entretanto, esta característica não é favorável, pois este produto contamina o óleo, aumentando seu teor de enxofre (ALMEIDA, 2013).

No que se refere aos sequestrantes à base de triazina, esses são solúveis em água e consistem, principalmente, de hexahidro1,3,5-tris(2-hidroxietil)-s-triazina, ou triazina. Este produto químico é bem conhecido por sua alta afinidade com moléculas de H_2S. Geralmente, a

triazina reage com H_2S, numa relação molar de 1:3 (AL-DUAILEJ; AL-KHALDI; AL-KULAIBI, 2012). Os compostos triazina, bem como o produto formado pela sua reação com o H_2S, estão representados na Figura III.4.

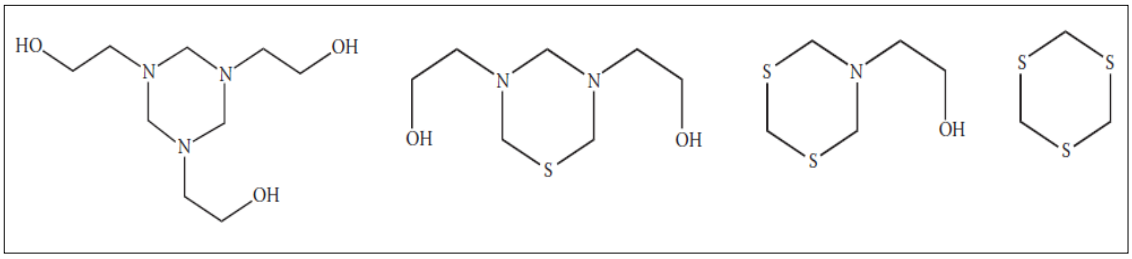


Figura III.4 - Estrutura molecular da hexahidro 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-s-triazina ou triazina e dois possíveis produtos de sua reação com o H_2S. Fonte: KELLAND (2014).

As triazinas são os sequestrantes mais utilizados ultimamente para remoção de H_2S (KELLAND, 2014; GOODWIN et al., 2011). Essas têm a vantagem de poder se tornar mais ou menos hidrofílicas apenas ao mudar os seus grupos laterais nos átomos de nitrogênio. A triazina é seletiva ao H_2S devido ao seu grupo ternário de nitrogênio. A reação é solúvel em água, o produto da reação é um inibidor de corrosão e é um material não tóxico (MADSEN, 2011).

Apesar de se esperar uma certa influência do CO_2 na eficiência do processo de sequestro do H_2S, como já comentado, ensaios com a triazina revelaram que esse processo independe da concentração do dióxido de carbono presente no meio, ressaltando a seletividade do composto hexahidrotriazina para o sulfeto de hidrogênio (SALMA, 2000; TAYLOR; MARTHERLY, 2014).

Rajagopal et al. (2009) realizaram a modelagem e a simulação do processo de sequestro do H_2S a partir da injeção de triazina. A concentração do H_2S reduz de 450 a 10 ppmv a partir da adição de 2,4 STPm³/dia de trizina, em que STP (*standard temperature and pressure*) significa em condições padrão de temperatura e pressão, 20ºC e 1 bar, respectivamente. O perfil da concentração do H_2S na fase gasosa pode ser observado na Figura III.5, na qual, por meio de uma comparação, verifica-se que o efeito da adição de triazina reduz consideravelmente a concentração desse gás (RAJAGOPAL et al., 2009).

Almeida (2013) simulou o sequestro químico de H_2S em condições típicas do pré-sal, utilizando dois sequestrantes químicos: a molécula hexahidro1,3,5-hidroxietil-S-triazina e o glioxal.

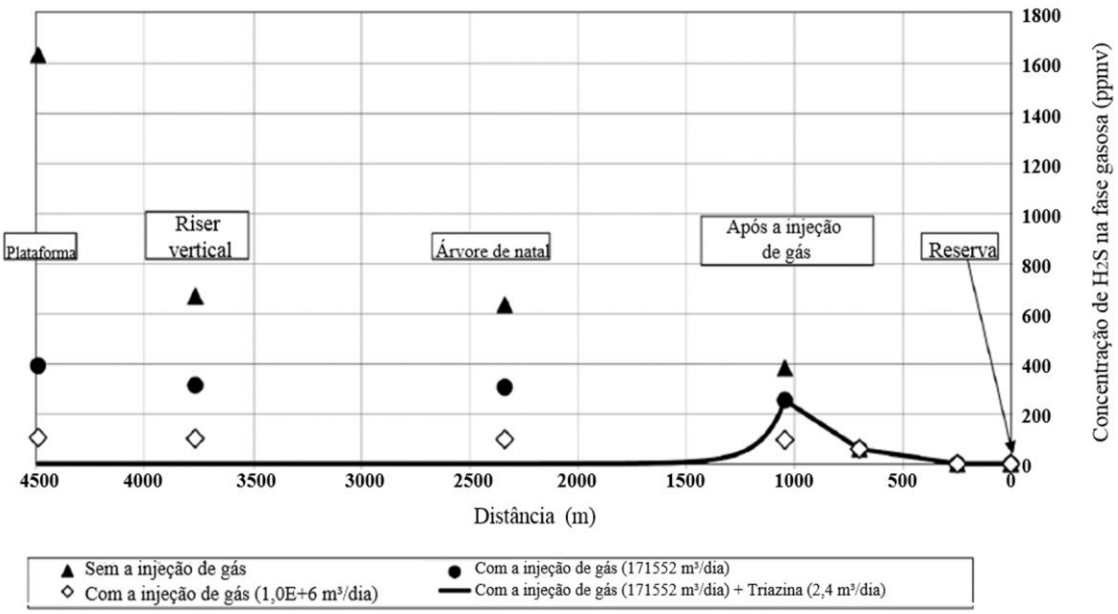


Figura III.5 – Influência da adição de sequestrante na concentração de H_2S na fase gasosa. Fonte: Adaptado de RAJAGOPAL (2009).

Para a execução do trabalho, foi utilizado o simulador HYSYS Unisim Designer R-400, com três cenários distintos de temperatura e pressão: 25 °C e 2,75 bar, 80 °C e 600 bar e 120 °C e 700 bar. Para observar o comportamento da cinética de sequestro do H_2S com a triazina, a autora utilizou o reator de equilíbrio do simulador. As correntes de entrada foram: metano, CO_2, H_2S e uma solução aquosa de triazina. Para a simulação do cenário de temperatura 80 °C e pressão de 600 bar, os resultados revelaram que a triazina ficou quase que completamente na fase vapor, assim como uma pequena quantidade de monoetanolanima (MEA), produto da reação de sequestro. Nessas condições, obteve-se a corrente de fundo apenas na fase aquosa, tendo uma maior presença de água, tiana e uma pequena quantidade de CO_2, possivelmente carreado por sua dissolução na água. Com o aumento da temperatura e da pressão para valores iguais a 120 °C e 700 bar, respectivamente, observou-se que praticamente todos os produtos da reação da triazina com o H_2S saíram na corrente de fundo. A quantidade ideal de triazina para consumir por completo 3,4 kg de H_2S está entre 20 kmol/h e 30 kmol/h de solução (respectivamente 18,88 kg e 28,32 kg de triazina).

Devido à indisponibilidade na literatura dos dados de constante de equilíbrio para a reação do glioxal com H_2S, houve a necessidade de modificações no ambiente de simulação, ocorrendo a troca do reator de equilíbrio pelo reator de conversão. Os testes foram realizados sob as mesmas condições severas (120 °C e 700 bar) e observou-se que uma pequena quantidade de reagente (aproximadamente 10 kg) foi capaz de sequestrar quase que totalmente

o H_2S. Enquanto o produto formado pela reação encontrou-se em sua totalidade na fase líquida juntamente com a água, todos os outros compostos foram encontrados na fase vapor (ALMEIDA, 2013).

Embora a reação de sequestro do sulfeto de hidrogênio seja dependente da mistura das fases, ela é mais sensível às mudanças no escoamento do gás. Em um escoamento turbulento, ocorre maior mistura entre o sequestrante e o H_2S e, consequentemente tem-se uma maior eficiência da reação. Segundo Lee e Kumar (2013), em um reservatório com pressão de 20 bar e temperatura de 20 ºC, concentração de 40 ppm de H_2S em nitrogênio, escoamento do tipo Slug Flow, e utilizando um sequestrante baseado em triazina com concentração experimental de 35:1, as seguintes afirmações são pertinentes:

- Um aumento na velocidade superficial do gás associado a uma baixa velocidade superficial do líquido leva a uma diminuição da eficiência do sequestrante;
- Um aumento da eficiência do sequestrante para alta velocidade superficial do líquido;
- Um aumento da pressão desloca as zonas de transição no regime de escoamento alterando a eficiência do sequestrante.

III.2 - A escolha do sequestrante de H_2S

Apesar do uso de sequestrantes ser a operação mais atrativa para remoção de sulfeto de hidrogênio em poços de petróleo, esse fenômeno ainda possui alguns inconvenientes como a seleção do melhor e a necessidade de grandes quantidades dessas substâncias para o tratamento de baixos níveis de H_2S (HOWELL; WARD, 1991; SOUZA, 2012).

Dentre diversas propriedades essenciais de um sequestrante visando uma alta eficiência de remoção do H_2S, podemos elencar:

- Princípio ativo;
- Estado físico;
- Reatividade;
- Coeficiente de partição entre fases;
- Estabilidade nas condições do campo;
- Eficiência de remoção.

Deve-se atentar para os produtos ou subprodutos formados na reação do sequestrante com o sulfeto de hidrogênio, pois, muitas vezes esses tendem a causar problemas operacionais ou podem regenerar o H_2S, quando a condição do meio for alterada. Alguns produtos da reação da triazina com H_2S (tais como tianas e ditiana), possuem caráter básico e diferentemente dos aldeídos, aumentam o pH da água produzida, podendo impulsionar o entupimento dos equipamentos por precipitação e aumentar as tendências de emulsão (ALMEIDA,2013; GOODWIN et al., 2011).

Deve-se verificar os parâmetros que influenciam na reação de sequestro, como pH, temperatura, composição de dióxido de carbono e salinidade, pois esses podem melhorar a seletividade e velocidade de reação quando postos em condição de maximização. Além disso, deve-se apurar se existe incompatibilidade com outros materiais e as condições de desativação do sequestrante (KALPAKCI et al., 1995).

Para o sequestrante ser eficiente, este não deve requerer modificações nas instalações nem causar perturbações no processo, deve reagir completamente e de forma rápida com baixas vazões de tratamento e não deve gerar produtos intermediários que causem danos ao processo (HOWELL; WARD, 1991).

Enquanto a principal desvantagem do uso de aldeídos é a maior parte dos produtos de reação com o H_2S serem pouco solúveis em água, a vantagem é que os aldeídos se comportam como biocidas. Dessa maneira, eles podem matar bactérias redutoras de sulfato impedindo-as de formar novas moléculas de H_2S. Esse fenômeno os torna bons candidatos para projetos de injeção de água do mar. Além disso, quanto maior for cadeia do aldeído, maior será sua afinidade pela fase apolar. Logo, o formaldeído, o glutaraldeído, o glioxal possuem partição cerca de 98-99% para a fase de solução salina, enquanto que acroleína possui partições maiores que 50% para o hidrocarboneto líquido (KELLAND, 2014). Todavia, a reação dos aldeídos com o H_2S é significativamente mais lenta do que com as triazinas, especialmente a baixas temperaturas. Estudos realizados pela empresa BASF para comparar a eficiência de sequestro do H_2S pelo glioxal e pela triazina foram realizados em diferentes condições de temperatura (50 e 75 ° C) e pH (5,0 e 7,5). Foi observado uma redução significativa de H_2S pelo glioxal em relação a triazina, remetendo a uma melhor eficiência do glioxal frente a triazina (BASF, 2013).

O tipo de sequestrante de sulfeto de hidrogênio mais utilizado é o líquido baseado em triazina, dado que cada molécula de triazina pode interagir com várias moléculas de H_2S. Portanto, esse sequestrante possui a maior quantidade de H_2S removido por massa de

sequestrante. Não obstante, para a máxima eficiência, o sequestrante deve estar em contato com o sulfeto de hidrogênio absorvido na fase líquida (óleo e água) (GOODWIN et al., 2011, LEE; KUMAR,2013, TAYLOR; MATHERLY,2014).

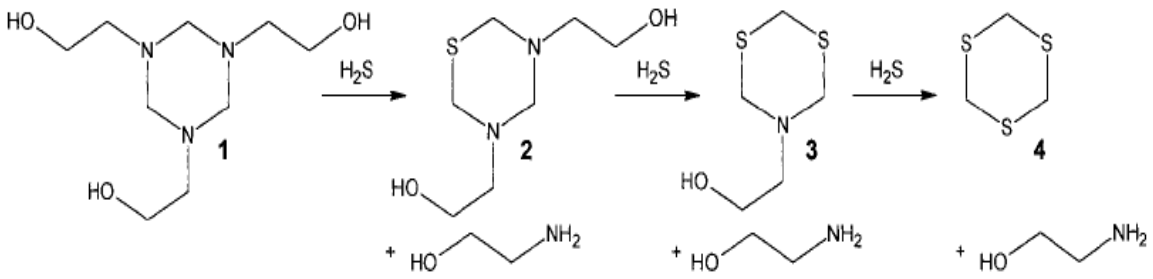
De posse da revisão anteriormente apresentada, a hexahidro1,3,5-hidroxietil-S-triazina foi o sequestrante de H_2S escolhido para ser utilizado na simulação do presente trabalho. A explicação é que vários autores citaram esse sequestrante como o melhor, levando em consideração os requisitos existentes para um bom sequestrante. Ademais, os artigos mais recentes reafirmam a elevada eficácia desse composto. Uma grande vantagem dessa escolha é que, como consequência da sua ampla utilização, há mais trabalhos sobre a cinética da reação desse composto com o sulfeto de hidrogênio. Na literatura, há ainda propostas para o mecanismo de reação envolvido no sequestro. Fato que não ocorre para outros sequestrantes como, por exemplo, o glioxal (BASF, 2013)

Desse modo, a próxima etapa consiste em realizar uma revisão bibliográfica sobre a cinética da reação envolvendo a triazina e o sulfeto de hidrogênio. Como o principal objetivo do trabalho supracitado é a determinação do perfil de concentração de H_2S nos *risers*, o conhecimento sobre a cinética da reação e todos os fenômenos envolvidos é indispensável para uma simulação condizente com a realidade nas linhas de produção dos reservatórios na região do pré-sal.

III.3 - Cinética de sequestro do H_2S pela triazina

Bakke, Buhaug e Riha (2001) iniciaram um estudo cinético da reação do composto 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-s-triazina, também chamada de trizina, com o H_2S. Na Figura III.6, pode-se observar o esquema de reações em série que ocorrem.

O principal produto do sequestro é o composto ditiazina. Em três etapas, o sulfeto de hidrôgenio reage com o átomo de nitrogênio presente no anel numa reação de substituição, na qual o composto monoetanolamina (MEA) é um dos produtos. Apesar de os dois produtos principais do sequestro, a tiadiazina e a ditiazina, ainda conterem os grupos hidroxila e amina, a presença de átomos de enxofre na estrutura molecular e a perda de grupos MEA fazem com que as propriedades dessas substâncias fiquem diferentes das encontradas na triazina. Por exemplo, a tiadiazina e ditiazina apresentam maior solubilidade em água do que a triazina.



1: 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-s-triazina, ou triazina; **2:** 3,5-bis(2-hidroxietil)hexahidro-1,3,5-tiazina, ou tiadiazina; **3:** 5-(2-hidroxietil)hexahidro-1,3,5-ditiazina, ou ditiazina; **4:** tritiano.

Figura III.6 - Esquema global da reação da triazina com o H_2S. Fonte: BAKKE; BUHAUG; RIHA (2001).

O motivo para o maior caráter hidrofílico, apesar da perda de MEA, pode ser devido à polaridade dos átomos de enxofre, a polarização de toda a molécula pelo nitrogênio e pelo grupo hidroxila remanescente, fazendo dessas moléculas um dipolo (MADSEN, 2011, TAYLOR; MATHERLY, 2014).

As triazinas podem ser formadas através de uma reação de condensação entre compostos carbonila e amina. Como demonstrado na Figura III.7, a hidroxietil-triazina é sintetizada a partir do formaldeído e do MEA (MADSEN, 2011).

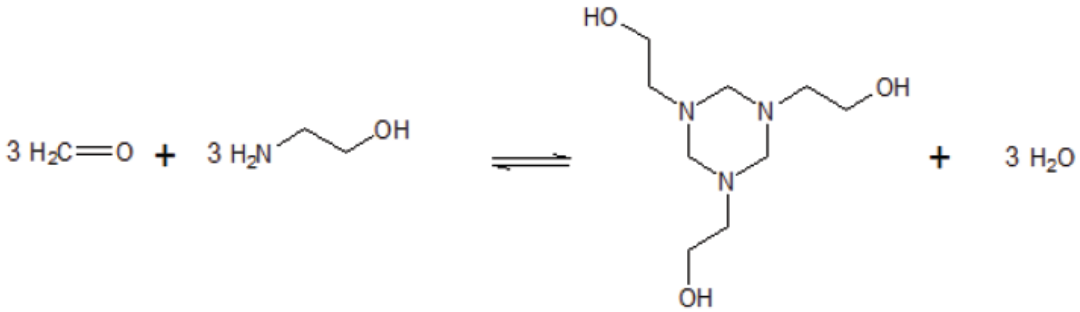


Figura III.7 - Reação de formação da triazina. Fonte: MADSEN (2011).

A reação reversa é a reação de hidrólise da triazina, trata-se de uma importante reação paralela que ocorre e depende do pH. Essa reação poderia influenciar no estudo cinético do sequestro do H_2S. Logo, o controle do meio é fundamental para evitar a destruição do sequestrante.

Bakke, Buhaug e Riha (2001) estimaram a taxa de hidrólise para diferentes valores de pH. Foi observada uma reação de pseudoprimeira ordem. A Equação (3.1) é a representação da taxa proposta pelos autores. A Equação (3.2) é a definição da constante cinética usada em seu

trabalho. Segundo os autores, a constante cinética denotada por k_1, só se torna significante em altos valores de pH e em baixas temperaturas.

$$\frac{d[triazina]}{dt} = k_1[triazina] + k_2[triazina][H^+] \quad \textbf{(3.1)}$$

$$k_{obs} = k_1 + k_2[H^+] \quad \textbf{(3.2)}$$

A partir da Equação (3.1), a meia-vida da hidrólise da triazina foi estimada em vários valores de pH e nas temperaturas 20 ºC e 60 ºC. Os resultados estão mostrados na Figura III.8. Percebe-se que a diminuição da temperatura aumenta a taxa de hidrólise da triazina.

Para evitar a reação paralela de hidrólise da triazina durante o estudo de sequestro do H_2S, o pH foi mantido constante e igual a 10. Isso só foi possível através da utilização de uma solução tampão e da adição de ácido clorídrico aquoso, pois experimentos iniciais demonstraram que o meio se tornava mais alcalino à medida que a reação da triazina com o H_2S acontecia.

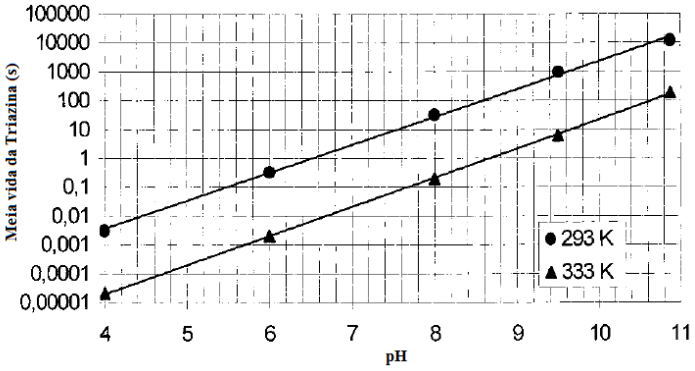


Figura III.8 - Meia vida da triazina em função da temperatura e do pH. Fonte: BAKKE, BUHAUG E RIHA (2001).

A reação de sequestro foi monitorada por espectroscopia. A formação do tritiano a partir da ditiazina foi estimada em analogia com as reações da triazina e da tiadiazina com o sulfeto de hidrogênio. Entretanto, a ditiazina é muito menos reativa que a triazina e a tiadiazina e não reage com HS^- e H_2S na faixa $2 \leq pH \leq 10$. Além disso, não sofre hidrólise em $pH < 2$. A relevância do pH para hidrólise e para a reação com íons sulfeto indica fortemente que a protonação do anel de átomos de nitrogênio é necessária para que a reação se proceda (BAKKE; BUHAUG; RIHA, 2001). A Figura III.9 apresenta o potencial mecanismo da reação, que foi dividido em seis etapas, a seguir descritas, para simplificar a abordagem (MADSEN, 2011):

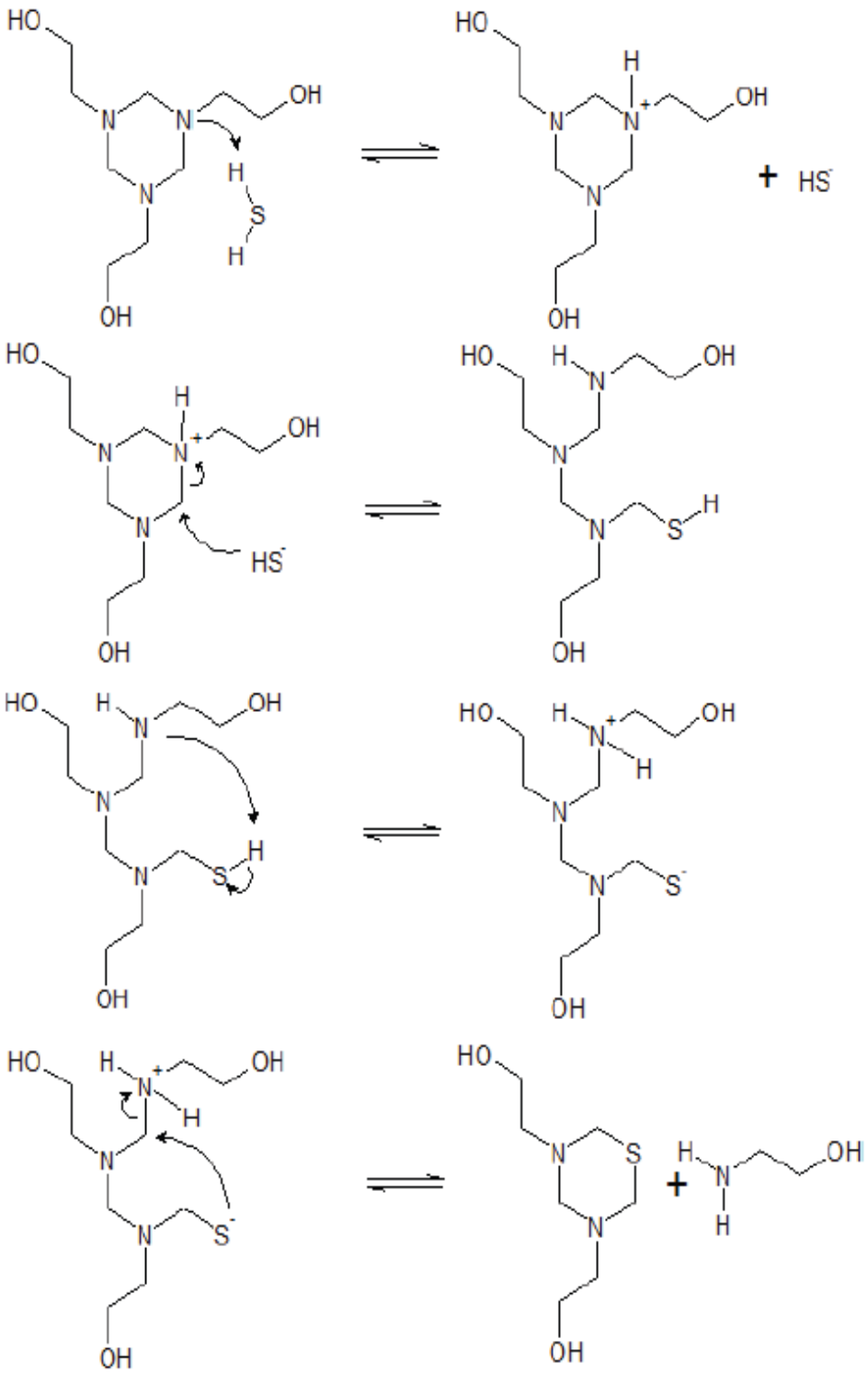


Figura III.9 - Potencial mecanismo para a reação da hidroxietil-triazina com o sulfeto de hidrogênio. Fonte: Adaptado de MADSEN (2011).

1º. O H_2S e a triazina reagem numa reação ácido base. A triazina se torna protonada e a carga positiva no átomo de nitrogênio torna a molécula mais eletrofílica;

2º. Os dois átomos vizinhos de carbono também se tornarão levemente positivos ficando mais vulneráveis ao ataque do íon HS^-;

3º. O íon HS^- reage com um dos átomos de carbono numa reação de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), em que o átomo de nitrogênio atua como um grupo separável. Nesse fenômeno, a estrutura do anel se abre e uma molécula neutra é produzida;

4º. Uma troca de prótons passa a ocorrer. O par sozinho de elétrons no átomo de nitrogênio forma uma ligação com o átomo de hidrogênio a partir do grupo tiol, dando uma carga negativa ao átomo de enxofre;

5º. A carga positiva presente no átomo de nitrogênio atrai elétrons das vizinhanças dos átomos de carbono, os quais se tornam carregados positivamente;

6º. O átomo de enxofre pode formar uma ligação com um terceiro átomo de carbono através de uma reação do tipo S_N2. O MEA será agora o grupo separável e uma estrutura de anel fechada é novamente obtida.

A formação de um sexto membro no anel é energeticamente favorável, uma vez que uma estrutura de anel com seis membros é espacialmente estável. Um átomo de enxofre com dois pares de elétrons livres tem mais elétrons para contribuir com o anel do que o átomo de nitrogênio e isso pode ser feito mais facilmente. Os elétrons, no átomo de enxofre, estão situados mais distante do núcleo. A substituição será mais favorável, dado que resulta em uma molécula mais estável (MADSEN, 2011).

A etapa limitante é uma reação do tipo S_N2. A influência do pH na taxa indica que a concentração da triazina protonada é a que deve ser usada na lei da taxa, na Equação (3.3) está representada como $[TH^+]$. Em um sistema aquoso, o processo de sequestro pode ser assumido de segunda ordem e representado pela Equação (3.3) (BAKKE; BUHAUG, 2004).

$$-\frac{dT}{dt} = k_1[TH^+][HS^-] \quad \textbf{(3.3)}$$

Com o objetivo de estimar a concentração das espécies protonadas, o equilíbrio ácido/base pode ser utilizado, conforme a Equação (3.4).

$$[TH^+] = K_a^{-1}[T][H^+] \quad \textbf{(3.4)}$$

Essa constante de equilíbrio pode ser introduzida na lei da taxa, de modo que apenas contenha propriedades conhecidas (é assumido que o valor de pKa para espécies protonadas são conhecidas), conforme as Equações (3.5) e (3.6).

$$-\frac{d[T]}{dt} = k_3'[T][H^+][HS^-] \quad \textbf{(3.5)}$$

$$k_3' = k_1 K_a^{-1} \quad \textbf{(3.6)}$$

A lei da taxa é simplificada com a presença de k_3' no caso em que a constante do ácido é desconhecida, uma vez que k_3'será a constante de taxa a ser observada. Caso os experimentos sejam realizados em uma solução tamponada, a concentração de prótons será constante e se tornará parte da constante da taxa, como representado nas Equações (3.7) e (3.8).

$$-\frac{d[T]}{dt} = k_2'[T][HS^-] \quad \textbf{(3.7)}$$

$$k_2' = k_3'[H^+] \quad \textbf{(3.8)}$$

Uma simplificação final pode ser feita caso os experimentos sejam realizados a elevadas concentrações de íons HS^-($[HS^-] \geq 10[T]$), mantendo-se a concentração dessa espécie constante. Dessa forma, a reação pode ser simplificada e considerada como de pseudoprimeira ordem. Apenas a concentração de triazina precisa ser monitorada com o tempo e a constante cinética k_2' é obtida com o uso das Equações (3.9) e (3.10).

$$-\frac{d[T]}{dt} = k_1'[T] \quad \textbf{(3.9)}$$

$$k_1' = k_2'[HS^-] \quad \textbf{(3.10)}$$

Experimentos foram realizados com excesso de íons HS^- em relação à triazina e com um valor de pH igual a 10,5, confirmando a dependência de primeira ordem com a concentração da triazina. Entretanto, a constante ácida para triazina é desconhecida e apenas k_3' foi determinada. O valor encontrado para esta constante foi de 5,6 x 10^7 $M^{-2}min^{-1}$, na temperatura de aproximadamente 20 ºC. Nesse experimento, os autores apenas consideraram a taxa de reação para a conversão da triazina em tiadiazina. Experimentos adicionais são necessários para

confirmar a premissa de que a reação é de primeira ordem no [HS^-], e também para determinar a constante ácida para permitir que a constante final k_1 seja determinada (BAKKE; BUHAUG, 2004).

Madsen (2011) construiu um modelo cinético com objetivo de otimizar o sistema reacional e determinar as taxas remanescentes. Este pode ser visualizado na Figura III.10. A finalidade é de usá-lo para investigar o efeito de diferentes taxas de reação e comparar a hidrólise com a reação de sequestro.

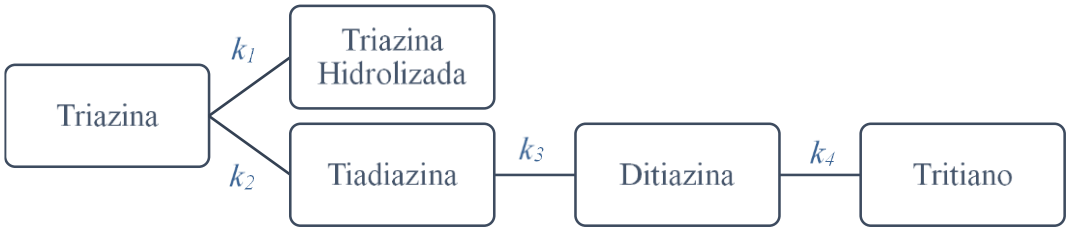


Figura III.10 - Modelo cinético do sequestro do H_2S a partir da triazina. Fonte: MADSEN (2011).

O modelo de Madsen para o sequestro do H_2S se baseia na aplicação das seguintes premissas:

- HS^- está em excesso, e a concentração pode ser considerada constante;
- Todas as reações seguem uma cinética de pseudo primeira ordem;
- As reações são consideradas irreversíveis;
- O pH é constante;
- Apenas a triazina está sujeita à hidrólise;
- A tubulação onde o sequestrante é injetado é considerado como um reator de fluxo pistonado (RFP) ou PFR (*Plug Flow Reactor*).

Se for considerado que o valor de K_a para a hidroxietil-triazina pode ser aproximado ao valor de pK_a para o metildietanolamina (MDEA), a taxa (k_2) para a conversão da triazina a tiadiazina em um pH=10,5 pode ser calculada pelos dados apresentados por Bakke e Buhaug (2004) conforme a Equação (3.11).

$$\boldsymbol{k_2 = k_3' \cdot 10^{-pK_{a,\ DMEA}} = 5,6\ \cdot 10^{7} \cdot 10^{-8,88} = 7,4\ \cdot 10^{-2} M^{-1} s^{-1}} \qquad \textbf{(3.11)}$$

Em relação à hidrólise, segundo Madsen (2011), o melhor ajuste da taxa constante k_1 a um determinado pH é dado pela Equação (3.12), obtida através dos dados experimentais.

$$\boldsymbol{ln(k_{hidrólise}) = -2,1 \cdot pH + 12,6} \quad \textbf{(3.12)}$$

Neste ajuste, $k_1 = 1{,}1.10^{-4}s^{-1}$. Uma vez que k_2 é uma constante de segunda ordem e o modelo foi construído a partir da premissa de que a ordem da cinética era de pseudoprimeira ordem, torna-se necessário escolher uma concentração para o íon HS^-. De acordo com os experimentos realizados por Bakke e Buhaug (2004), a concentração de 10[T] = [HS^-] foi escolhida, obtendo-se um valor de $k_2 = 6{,}9 \cdot 10^{-1}s^{-1}$ para uma concentração de [T] = 1M. Pela comparação entre as duas taxas de primeira ordem, nota-se que k_2 é 6500 vezes maior que k_1. Não há informação na literatura a respeito da dimensão de k_3 e k_4 em relação a k_2. Portanto, valores aproximados foram sugeridos pelo autor.

Devido à similaridade entre a tiadiazina e a triazina, o autor considerou que a taxa de reação para a conversão da tiadiazina a ditiazina é comparável à taxa de conversão da triazina a tiadiazina. Todavia, como a tiadiazina é mais estável que a triazina, é de se esperar que a taxa seja menor. Com essas considerações em mente, o valor de k_3 nesse modelo foi assumido ser um décimo de k_2. Além disso, pelo fato da ditiazina ser ainda mais estável que a tiadiazina, e também como o tritiano não foi detectado nos experimentos de Bakke e Buhaug (2004), k_4 foi considerado um milésimo de k_2.

Com base nas considerações realizadas, Madsen (2011) obteve um cenário cinético do sequestro do sulfeto de hidrogênio, conforme o apresentado na Figura III.11. Devido ao tamanho relativo de k_2, k_3 e k_4, a triazina é consumida rapidamente, dando espaço a um rápido crescimento da concentração de tiadiazina, que atinge um pico e depois diminui suavemente seguindo uma reação de primeira ordem. Ademais, observa-se que o tritiano quase não é formado e que a ditiazina é o componente majoritário ao final da reação.

Dentre os fatores que influenciam na reação em série do sequestro do H_2S, destacam-se: o pH, a temperatura, a concentração do H_2S e o tipo da triazina. As triazinas podem possuir diferentes grupos laterais anexados aos átomos de nitrogênio, e dessa forma, obter mudanças nos parâmetros de solubilidade. No trabalho realizado por Bakke e Buhaug (2004), as triazinas etil-triazina e metil-triazina também foram testadas e a considerada mais importante foi a hidroxietil-triazina, que assumiu uma maior constante cinética.

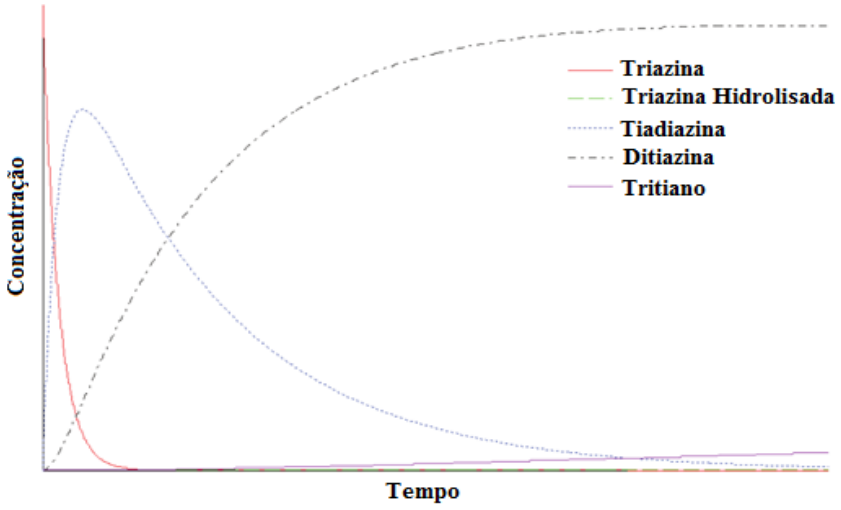


Figura III.11 - Perfil de concentração, em relação ao tempo, das espécies envolvidas na cinética do sequestro do H_2S com a triazina. Fonte: Adaptado de MADSEN (2011).

O grupo hidroxila faz com que a triazina seja solúvel em água, o que é preferível para mitigar a passagem para fase orgânica. No entanto, se for decidido remover o H_2S quando sua maior parte está dissolvida no óleo, então uma triazina mais apolar deve ser adotada.

Segundo Horton, Stoker e Davis (2010), o composto tritiano é formado apenas nos casos em que a concentração de H_2S é muito elevada quando comparada com a quantidade de sequestrante. Ao contrário da reação de formação da tiadiazina e da ditiazina, que pode ser considerada irreversível, a formação do tritiano é reversível. Um método para prevenir e/ou remediar a deposição do tritiano em tubulações é adicionar de uma quantidade extra de MEA, outra amina primária ou amônia para deslocar o equilíbrio para a formação do H_2S. O tritiano irá reagir com MEA para formar a ditiazina como pode ser visto na Figura III.12. A adição de MEA extra também irá contribuir para manter o pH suficientemente alto para evitar a hidrólise da triazina. (HORTON; STOKER; DAVIS, 2010).

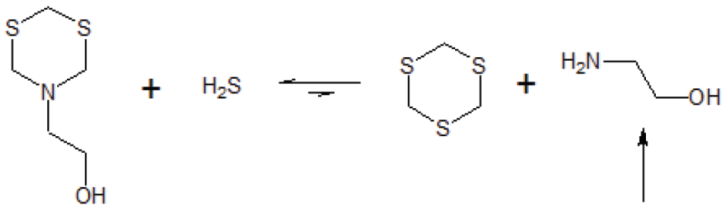


Figura III.12 - Reação de formação do tritiano. Fonte: MADSEN (2011).

Além de conhecer a cinética, é importante conhecer um pouco sobre o processo de sequestro em campo de exploração de petróleo. Rajagopal et al. (2009) simularam o sequestro

do sulfeto de hidrogênio a partir da triazina. O processo considerado se baseou em uma linha de produção conectada à cabeça do poço até a plataforma de produção. O esquema desse processo pode ser observado na Figura III.13. No ponto 13 da figura, o sistema se encontra com apenas duas fases líquidas (orgânica e aquosa) e a pressão é acima da pressão de bolha.

A injeção de gás é usada com o intuito de facilitar o transporte do fluido. A triazina líquida é atomizada e injetada nesse gás de forma a gerar uma mistura homogênea, que por sua vez, é impulsionada continuamente na linha de produção no ponto 8. As gotículas de triazina ficam dispersas de forma homogênea no fluido somente pela turbulência natural do fluxo. Quando a pressão sofre uma queda, há a formação da fase gasosa com uma certa composição de sulfeto de hidrogênio.

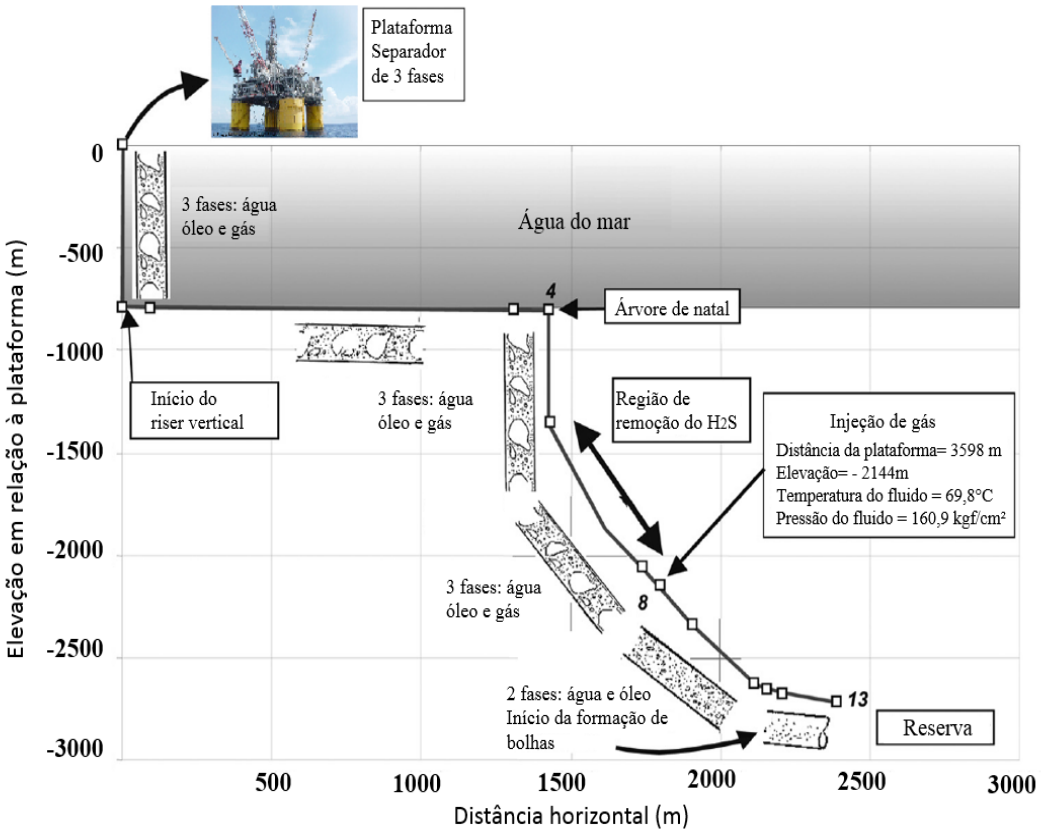


Figura III.13 - Esquema de injeção de sequestrantes em campos de produção de petróleo. Fonte: Adaptado de RAJAGOPAL et al. (2009).

As gotículas de sequestrantes interagem com o H_2S, na fase líquida através de uma reação de substituição nucleofílica do enxofre no anel da triazina. Os produtos da reação são dispersos na fase líquida e o gás anteriormente injetado é recuperado na plataforma para ser

posteriormente reutilizado. Os autores ressaltaram que as gotículas de triazina que encontram a fase aquosa foram rapidamente hidrolizadas numa reação competitiva.

O campo utilizado no estudo está localizado na Bacia de Campos, e de acordo com a análise dos autores, se tornou ácido depois de anos de injeção de água para recuperação secundária do petróleo. As vazões envolvidas nesse campo são: 839 m^3/dia de óleo, 1.300 m^3/dia de água, 79.000 m^3/dia de gás livre e 171.552 m^3/dia de injeção de gás, todas medidas em temperatura de 273,15 K e pressão de 101.325 Pa.

CAPÍTULO IV - ANÁLISE TERMODINÂMICA

O presente capítulo objetiva a escolha do pacote termodinâmico a ser utilizado na simulação de um poço típico da região do pré-sal.

Neste horizonte geológico de exploração e de produção, os reservatórios possuem altas condições de temperatura e pressão (fundo). Na Figura IV.1, pode-se observar um esquema representativo do pré-sal, em que a reserva se localiza abaixo de uma camada de sal.

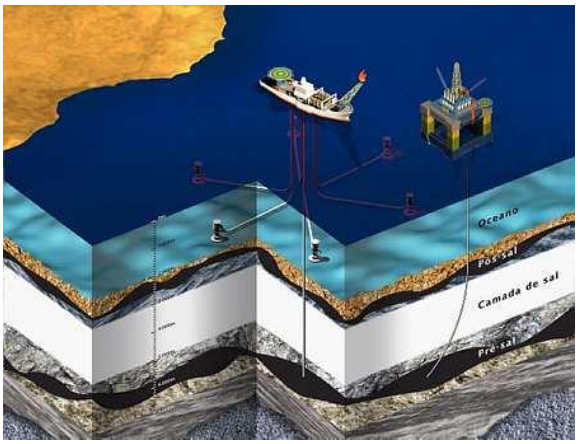


Figura IV.1- Esquema de um poço típico da região do pré-sal. Fonte: PETROBRAS (2015).

Em poços localizados no pré-sal a ampla faixa de temperaturas e pressões dificulta a análise do comportamento termodinâmico do sistema, na medida em que muitas correlações são válidas e precisas apenas para uma determinada margem dessas variáveis. Com efeito, para a correta escolha do modelo a ser utilizado no simulador, é fundamental que as equações termodinâmicas e as suas limitações sejam conhecidas.

Nessa abordagem, o ponto de partida é a definição do sistema de interesse e das condições as quais ele deve se submeter na simulação. Os principais componentes envolvidos são: H_2S, CO_2, hidrocarbonetos (até C_{20+}) e H_2O.

No que se refere à concentração típica de H_2S encontrada, trata-se de 100 ppmv na fase gasosa do separador de fases, que se encontra na plataforma. Deseja-se reduzir essa concentração para 10ppmv a partir da injeção de sequestrante. Vale mencionar que esse valor de 10ppmv também se refere a dados de campo e pode estar relacionado com o fenômeno da corrosão na coluna de produção. Já as condições operacionais de temperatura e pressão, utilizadas na simulação, são as seguintes:

- Pressão de fundo: 469,18 atm

- Temperatura de fundo (°C):134
- Pressão superfície: 1 atm
- Temperatura superfície (°C): 25

Com a finalidade de auxiliar na escolha de um modelo termodinâmico que descrevesse o comportamento desse sistema, uma pesquisa na literatura foi abordada a seguir. Foram buscados, primordialmente, trabalhos que envolvessem o máximo de componentes compatíveis com o cenário apresentado. No referido estudo, a correta representação de frações do sistema deve ser supostamente um referencial para a boa previsão do sistema global.

Posteriormente, com base nas conclusões do estado da arte e da disponibilidade de pacotes termodinâmicos do HYSYS, alguns modelos foram escolhidos, para, então, serem avaliados. As previsões desses pacotes foram comparadas com dados experimentais disponíveis, sendo escolhido o que apresentar melhor capacidade de descrevê-los.

IV.1 - Estado da arte para o sistema termodinâmico

Kennedy e Wieland (1960) estudaram o comportamento do enxofre elementar em equilíbrio com dióxido de carbono, metano e sulfeto de hidrogênio, puro e na forma gasosa. Os resultados indicaram que a solubilidade do enxofre é maior em gases sujeitos a altas temperaturas e pressões, e é maior também com o sulfeto de hidrogênio e misturas que contenham elevada porcentagem desse gás, sendo, porém, menor com o metano, que se mostra o pior solvente.

Em condições normais de temperatura e pressão, a solubilidade do enxofre, em um equilíbrio gasoso, é função apenas da pressão de vapor do mesmo e independe da natureza do gás. Com a queda na temperatura e na pressão, o enxofre se precipita nas reservas e nas tubulações utilizadas para produção de petróleo, sendo o maior volume de enxofre precipitado perto do poço, onde ocorre a maior queda de pressão (KENNEDY; WIELAND, 1960).

O equilíbrio existente entre as misturas de alcanos e água, em temperaturas superiores à temperatura crítica da água (372,95 ºC), foi chamado de “equílibrio gás-gás” , o qual é possível constatar que há dois tipos. No primeiro, a curva crítica começa no ponto crítico do componente menos volátil e segue para temperaturas e pressões maiores. No segundo tipo, primeiramente, a temperatura crítica da mistura diminui com o aumento da pressão, para depois

seguir para altas temperaturas e pressões. Com isso, pode-se afirmar que esse fenômeno gera um ponto mínimo de temperatura, $T_{mín}$.

As misturas compostas de água com metano, etano, propano, n-butano, pentano ou heptano são do segundo tipo. Além disso, a forma da curva crítica dessas misturas modifica-se sistematicamente com o número de carbonos na cadeia. Com o aumento do número de carbonos, a fração molar de água presente em $T_{mín}$ aumenta, e a pressão em $T_{mín}$ diminui. Esse último fato pode ser observado na Figura IV.2 (LOOS; WIJEN; DIEPEN, 1980).

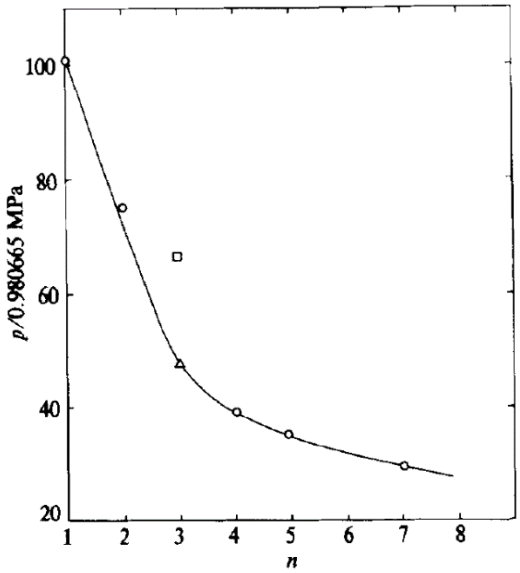


Figura IV.2- "Equilíbrio gás-gás" para as misturas n-alcanos e água. Fonte: LOOS; WIJEN; DIEPEN (1980).

Huang et al. (1985) estudaram o comportamento das fases de misturas envolvendo os seguintes componentes: metano, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e água. A faixa de temperatura e de pressão foi de 37,8 ºC a 204 ºC e 0,4 MPa a 18,5 MPa, respectivamente. Constatou-se que em operações nas quais a fase aquosa está presente, deve ocorrer o equilíbrio da mesma com a fase gasosa e com a fase líquida, rica em hidrocarbonetos.

De acordo com Soreide e Whitson (1992), as equações de estado Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong não são capazes de prever de forma eficiente o comportamento da fase aquosa em misturas binárias: água e hidrocarbonetos.

Brunner, Teich e Dhorn (1994), dentre seus experimentos, mediram dados de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido-vapor para água, n-hexadecano e CO_2 e para o sistema binário CO_2 e n-hexadecano. As medições foram entre as pressões 10,1 MPa até 30,1 MPa e nas temperaturas entre 473,15 K e 573,15 K. Os resultados puderam ser descritos por equações de

estado simples, como Peng-Robinson e Dohrn-Prausnitz, utilizando regra de mistura de van der Waals com um parametro de interação (k_{ij}) para cada par binário.

Para a mistura binária de CO_2 e n-hexadecano, verificou-se que a solubilidade do n-hexadecano na fase vapor, na temperatura de 573 K, é muito superior do que na temperatura de 473 K. Para a mistura entre CO_2, n-hexadecano e água, os resultados experimentais, à temperatura de 473 K e a 20,1 MPa, revelaram gaps de miscibilidade em todos os três subsistemas binários. Observou-se uma região com três fases: uma rica em CO_2, em equilíbrio com a fase líquida orgânica e uma fase aquosa (BRUNNER; TEICH; DHORN, 1994).

Com o aumento da temperatura, a região de três fases se torna pequena e se separa em duas regiões de duas fases, como demonstrado na Figura IV.3.

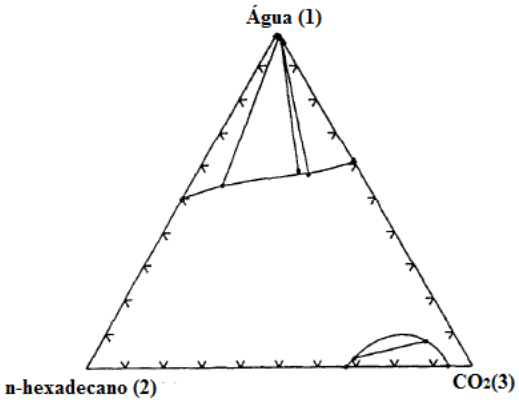


Figura IV.3 - Equilíbrio de fases entre água(1), n-hexadecano(2) e CO_2(3) na temperatura de 573,15K e 20,1 MPa. Fonte: Adaptado de BRUNNER, TEICH e DHORN (1994).

Com o aumento da pressão, na temperatura de 573 K, a imiscibilidade entre a fase vapor e a fase rica em n-hexadecano se torna menor. Além disso, a curva binodal desaparece quando a pressão crítica do CO_2 é atingida, em torno de 25 MPa. Na pressão de 30,1 MPa, apenas uma curva de imiscibilidade foi observada. Esse fenômeno pode ser observado na Figura IV.4.

De uma maneira geral, mesmo com as diferenças consideráveis no tamanho e na polaridade dos componentes, o modelo de Peng-Robinson conseguiu traduzir de forma eficiente os resultados. A exceção foi a composição da fase aquosa no sistema água, n-hexadecano e CO_2. Com efeito, para descrever uma solubilidade muito pequena dos hidrocarbonetos na fase aquosa, de forma realística, é necessário um parâmetro binário adicional para cada par nas regras de mistura (BRUNNER; TEICH; DHORN, 1994).

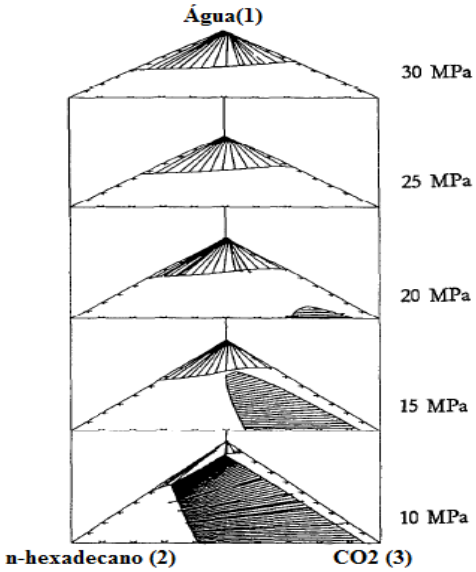


Figura IV.4- Equilíbrio de fases entre água (1), n-hexadecano (2) e CO_2 (3) na temperatura de 573,15 K, mudança no equilíbrio com o aumento da pressão. Fonte: Adaptado de BRUNNER, TEICH e DHORN (1994).

Wei et al. (1995) investigaram o equilíbrio de fases para o sistema: metano, dióxido de carbono e etano. Foram analisadas tanto misturas binárias, quanto ternárias. As temperaturas e pressões dos experimentos ficaram na faixa de 207 K a 270 K e 1,15 MPa a 6,59 MPa, respectivamente. O modelo escolhido para tratar o equilíbrio foi o Peng-Robinson com a regra de mistura clássica de van der Waals. Este obteve um comportamento bastante realístico a baixas pressões, e um desvio considerável na região próxima ao ponto crítico. Esse fenômeno já era de se esperar, devido às limitações das equações cúbicas, que não funcionam bem em regiões críticas.

Em relação à mistura binária metano e etano, a similaridade das moléculas faz com que apenas uma equação, com só um parâmetro, descreva muito bem seu comportamento. Fato que não ocorre para a mistura de CO_2 com metano, que, além do fato de serem quimicamente diferentes, o dióxido de carbono possui um momento quadrupolo. Nesse caso, a PR, com um parâmetro binário, é menos satisfatória. No que toca ao equilíbrio entre etano e CO_2, na isoterma de 230 K, a mistura forma um azeótropo na pressão 1,15 MPa (WEI et al., 1995)

Carroll (2002) publicou um artigo de revisão acerca dos dados experimentais e dos métodos de cálculo de equilíbrio para o sistema sulfeto de hidrogênio, dióxido de carbono, hidrocarbonetos e água. Segundo o autor, a equação PR e suas derivações são adequadas para descrever o sistema em meio não-aquoso. Em relação à mistura binária H_2S e CO_2, dados experimentais demonstram a formação de uma fase líquida homogênea, ou seja, são líquidos

miscíveis, e a presença de um ponto crítico contínuo entre os pontos críticos dos componentes puros. No que toca à mistura entre H_2S e metano, trata-se de líquidos imiscíveis, o que leva a um diagrama não usual. O envelope de fases possui um formato de "banana", típico de gases ácidos. Para a mistura ternária H_2S, CO_2 e metano, o autor ressalta que o equilíbrio pode ser complexo, mesmo que para sistemas relativamente simples. A introdução do metano à mistura H_2S + CO_2 traduz uma leve mudança no ponto de orvalho da mistura, conforme apresentado na Figura IV.5. Esse fenômeno é devido ao fato de que componentes menos voláteis como o H_2S e o CO_2 possuem grandes efeitos no ponto de orvalho.

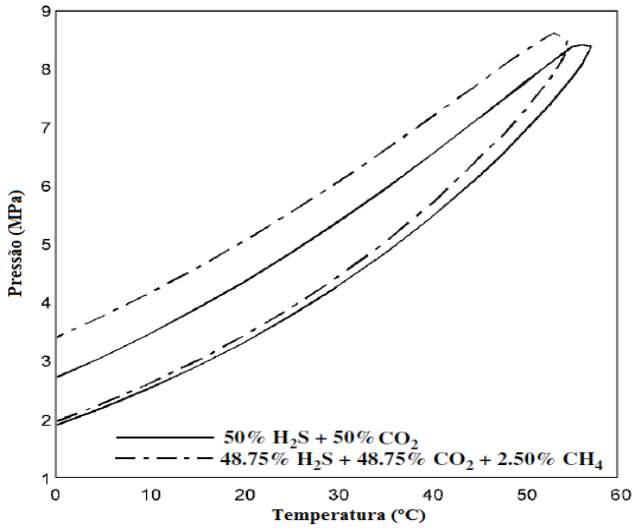


Figura IV.5- Envelope de fases da mistura: H_2S + CO_2 e da mistura: H_2S + CO_2 + CH_4. Influência da presença do metano no comportamento termodinâmico. Fonte: Adaptado de CARROLL (2002).

Alguns trabalhos, envolvendo equilíbrio líquido-vapor, foram direcionados à aplicação de misturas de CO_2 com hidrocarbonetos como fluidos refrigerantes. Kim e Kim (2005) estudaram o equilíbrio líquido-vapor para a mistura CO_2 e propano. Foram testadas oito temperaturas na faixa de 253,15 K a 323K, e com pressões maiores do que 7,2 MPa. Os resultados apresentados revelam que os dados podem ser bem representados pela equação de Peng-Robinson com a regra de mistura de van der Waals.

Os dados de pressão de vapor para os componentes puros sofreram um desvio de apenas 0,13% quando comparados com os valores da literatura. Além disso, mostra-se que o desvio médio absoluto para a pressão de bolha diminui com o aumento da temperatura no intervalo de temperaturas investigado. O parâmetro de interação binário pode ser considerado como independente da temperatura, e foi determinado como 0,132, sendo somente válido nessa faixa de temperaturas.

Comparando todos os dados com as previsões da equação de estado PR, obteve-se um desvio de 1,03 % para a pressão e 0,75 % para a composição da fase vapor. Todos os pontos testados estão abaixo da temperatura crítica do CO_2 e do propano, exceto as temperaturas 40 ºC e 50 ºC, que estão acima da temperatura crítica (Tcr) do dióxido de carbono. O vapor e o líquido podem coexistir no máximo até a fração molar de CO_2 de 0,74 para a temperatura de 40 ºC. E, na temperatura de 50ºC, as curvas de ponto de bolha e de orvalho se intersectam na fração molar de CO_2 igual a 0,63. O maior desvio obtido foi da ordem de 3,5 % para baixas composições na fase líquida do CO_2. Para todas as composições, as fases líquido e vapor estão presentes.

O estudo de Thévenau, Coquelet e Richon (2006) investigou o equilíbrio entre H_2S e n-heptano em cinco temperaturas na faixa de 293,25 K a 373,22 K, e numa faixa de pressão entre 0,39 MPa e 6,82 MPa. Os dados foram ajustados à equação Peng-Robinson com a função alfa de Mathias Copeman (com três parâmetros para determinar) e as regras de mistura de Wong Sandler, envolvendo o modelo NRTL. Os coeficientes da função alfa de Mathias representaram de forma eficiente os resultados do H_2S e do n-heptano, com um desvio menor que 0,07 %. A predição com Peng-Robinson foi a mais efetiva na temperatura de 100,07 ºC, devido à proximidade do ponto crítico do sulfeto de hidrogênio. Os parâmetros binários foram determinados como uma função quadrática da temperatura.

Gallegos, Luna e Solis (2006) determinaram valores experimentais de equilíbrio líquido-vapor para CO_2 com octano e para dióxido de carbono com decano. A temperatura analisada ficou na faixa de 49 ºC a 99 ºC para o binário composto por dióxido de carbono e octano e 46ºC a 99ºC para a mistura de dióxido de carbono e decano. O interesse dos autores é a extração de compostos sulfurados usando dióxido de carbono supercrítico. Os dois sistemas foram estudados com a equação de estado Peng-Robinson. As regras de misturas testadas foram a clássica e a de Wong Sandler, mostrou-se melhor na representação do sistema, especialmente na região próxima ao ponto crítico. O modelo NRTL foi usado para demonstrar o excesso à energia livre de Gibbs. Os dados experimentais dos autores são condizentes com os dados existentes na literatura. Os parâmetros binários de interação foram determinados e se revelaram como uma função da temperatura, que poderia ser extrapolada.

Outro trabalho visando a formulação de um fluido refrigerante foi o realizado por Nagata, Mizutani e Miyamoto (2011). Foram realizadas medições de equilíbrio líquido-vapor para misturas de CO_2 e isobutano. Os desvios calculados para a pressão de bolha, obtidos com

a equação Peng-Robinson em relação a diversos dados experimentais, disponíveis na literatura, estão disponíveis na Figura IV.6.

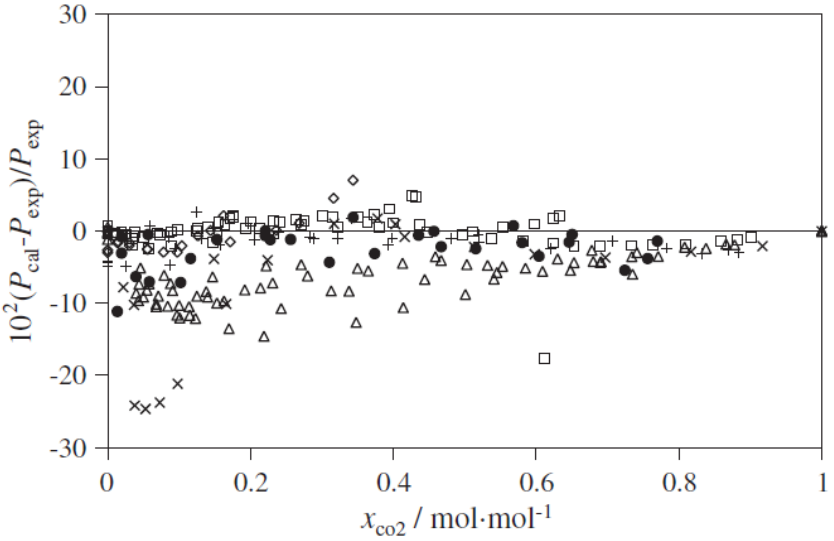


Figura IV.6 - Desvios relativos da pressão de equilíbrio da mistura binária CO_2 e isobutano: ●, Nagata, Mizutani e Miyamoto 2010; +, Besserer e Robinson, 1973; x, Nagahama et al., 1974; Δ, Weber,1985; ◊, Lue e Robinson, 1987; □, Weber, 1989. Fonte: Adaptado de NAGATA; MIZUTANI; MIYAMOTO (2010).

Rendón e Alejandre (2008) investigaram a solubilidade do H_2S e do CO_2 em água, em condições de alta temperatura e pressão, utilizando simulação dinâmica molecular. Os equilíbrios estudados foram: H_2O-H_2S e H_2S-CO_2. As temperaturas analisadas foram 313 K e 450K e a pressão na ordem de 1,1 MPa. O resultado de ambos apontou para duas interfaces com a fase líquida envolvida pelo vapor. A fase líquida era composta pela água e pelos gases ácidos, enquanto que o vapor não possuía água. Para as mesmas condições, o H_2S foi mais solúvel em água do que o CO_2, devido ao seu alto momento dipolo. A simulação molecular demonstrou que a maior adsorção desses gases ocorre na interface líquido-vapor. Além disso, a adsorção diminui e a concentração dos gases na fase vapor aumenta com o aumento da temperatura.

Zirrahi et al. (2010) desenvolveram um modelo não iterativo para predizer o equilíbrio entre água e gases ácidos em pressões moderadas (até 50 MPa), e numa faixa de temperatura de 298 K a 380 K, com uma salinidade de 350 ppm. Nesta faixa de temperatura, pode-se considerar que a solubilidade dos gases ácidos em água é baixa. O modelo desenvolvido é baseado na equação do potencial químico da água e utiliza a equação de estado Redlich-Kwong modificada para calcular a fugacidade da fase gasosa. Dados experimentais da quantidade de

água presente numa mistura de H_2S, CO_2 e CH_4 foram bem representados por esse modelo, tendo uma média do desvio absoluto em torno de 6,32%.

Os autores utilizaram o método de Duan e Sun (2003) para calcular a solubilidade do CH_4, H_2S e do CO_2 em água. Esse modelo representou de forma realística os dados experimentais de diversos autores. Zirrahi et al. (2010) ainda compararam esse modelo com outros da literatura e verificaram que o proposto por eles foi o mais adequado para o caso. O modelo desenvolvido pode ser utilizado para calcular a quantidade de água em gases ácidos no equilíbrio com água salgada, introduzindo um fator de correção.

Zezin, Migdisov e Jones (2011) trataram as propriedades da mistura de sulfeto de hidrogênio e água. Os componentes formam dois líquidos imiscíveis e um gás hidrato em baixas temperaturas. Em altas temperaturas, forma-se uma fase aquosa mais densa e um vapor rico em sulfeto de hidrogênio. Os autores relataram essa mistura como complexa e longe da idealidade. A equação PRSV com a regra de mistura Panagiotopoulos (1986) é o melhor método para descrever a mistura em temperaturas maiores que 300 ºC. Para temperaturas ainda maiores (da ordem de 600 ºC), os dados experimentais se ajustam melhor com a regra de mistura de Lee e Sandler (1987).

Rajagopal et al. (2009) realizaram o estudo da simulação do sequestro de H_2S em poços de petróleo. O equilíbrio termodinâmico do óleo, da água e do gás foi calculado utilizando a combinação do modelo de Peng–Robison com o modelo API-Sour de Wilson. A partir dos testes PVT, foram determinados a composição e as propriedades físicas do fluido existente na reserva. A fase orgânica foi considerada como uma mistura semi-contínua com componentes e frações básicas no ponto normal de ebulição. As frações e o resíduo foram considerados pseudo-componentes. A interação binária entre parâmetros foi obtida pela sintonia dos testes PVT. A variação da pressão ao longo do tubo foi calculada utilizando a equação de estado de Peng-Robinson, considerando a composição dos fluidos sem o sulfeto de hidrogênio.

Chapoy et al. (2013) obtiveram dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário CO_2 e H_2S. As temperaturas analisadas foram 258,41 K, 273,15 K, 293,47 K e 313,02 K e a faixa de pressão foi de 0,1 MPa a 0,55 MPa. Os autores analisaram também os dados experimentais de Bierlein e Kay (1953) e Sobocinski e Kurata (1959). Ficou demonstrado que os modelos Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong, quando combinados com regras de misturas clássicas e com os parâmetros binários apropriados, são capazes de traduzir de forma eficiente o comportamento da fase de sistemas binários de H_2S e CO_2. Os autores observaram

um desvio positivo do comportamento ideal (quando comparado com o modelo ajustado com k_{ij}=0, ou seja, sem interação). Os parâmetros $k_{ij,}$ ajustados para Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong, foram respectivamente 0,095 e 0,098.

Segundo Carroll (2002), as equações Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK) são ideais para misturas de hidrocarbonetos. Elas satisfazem uma ampla faixa de temperatura e pressão e são especiais quando essas condições são elevadas. No entanto, a PR é mais precisa nos valores de densidade de líquido. Além disso, em regiões onde cálculos de engenharia são frequentes, a PR apresenta uma melhor concordância entre as previsões de dados PVT e dados experimentais, quando comparada com a SRK. Ademais, na região crítica, que costuma apresentar maiores desvios, a PR é mais precisa. Ainda, a diferença entre as equações é melhor observada para moléculas grandes, pois as pequenas são representadas de forma semelhante (PENG; ROBINSON, 1976).

Na sequência, é importante explicar que, na biblioteca do simulador HYSYS, há alguns pacotes termodinâmicos disponíveis, dentre os quais deve-se selecionar o mais apropriado para representar as substâncias existentes no poço típico considerado. Ainda, em relação aos pacotes presentes, são divididos por categorias, ou seja, conjuntos de modelos semelhantes, como as equações de estado cúbicas, modelos de coeficiente de atividade e modelos de pressão de vapor.

Primeiramente, é importante ressaltar que escolheu-se equação de estado cúbica em vez de modelos de Gibbs em excesso, pois as equações são mais eficientes para altas pressões, predizendo de forma acurada todas as propriedades termodinâmicas, por ampla faixa de temperatura, incluindo a região supercrítica (TWU et al., 1991).

Além disso, no contexto apresentado na revisão bibliográfica, é possível considerar que as equações de estado cúbicas são as mais utilizadas para predizer o sistema de interesse, em função delas apresentarem predições condizentes com dados experimentais. Dessa forma, adotaram-se pacotes do simulador que envolvem equações cúbicas.

Nessa perspectiva, ainda é necessário selecionar, entre os pacotes termodinâmicos das equações de estado, quais foram utilizados para predizer o equilíbrio de fases dos dados experimentais. Para sistemas envolvendo petróleo e gás em altas pressões, as equações Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR) são as melhores indicadas. Entretanto, os modelos da família Peng-Robinson revelam maior precisão do que as equações Soave-Redlich-Kwong (PENG; ROBINSON, 1976; PRIVAT; JAUBERT, 1995).

Com base nas considerações apresentadas, os pacotes utilizados no HYSYS, para a seleção do modelo termodinâmico, foram Peng-Robinson (PR) e suas variações, ou seja, Peng-Robinson-Twu (PR-TWU), Peng-Robinson Stryjek-Vera (PRSV) e Peng-Robinson Sour (PR-SOUR). Uma breve descrição dessas equações de estado foi elaborada e é apresentada a seguir. Sua análise é importante para o entendimento das limitações e faixas de aplicação dessas equações. Para tal, foram utilizadas informações contidas no simulador e em artigos pertinentes.

Vale ressaltar que as regras de mistura são intrínsecas do pacote termodinâmico, formando assim o modelo termodinâmico (equação de estado e regra de mistura), conforme será apresentado posteriormente.

IV.2 – Histórico das equações PR, PRSV, PR-TWU e PR-SOUR

Muitas das equações de estado cúbicas, existentes na literatura, foram fundamentadas na proposta de equação de van der Waals, em 1973, e em suas ideias sobre as forças intermoleculares. Nesse contexto, diversas modificações foram formuladas, nessa equação, ao longo dos anos, a partir de dados experimentais, com a finalidade de tornar a predição das propriedades das substâncias cada vez mais realísticas. Nesse sentido, enquanto alguns autores propuseram modificações baseando-se no ajuste de dados PVT de substâncias puras, outros detinham maior interesse em equilíbrio líquido-vapor (PRIVAT; JAUBERT, 1995).

A modificação mais importante, na época, foi realizada por Redlich-Kwong, em 1949. Posteriormente, em 1972, o italiano Soave propôs a equação Soave-Redlich-Kwong (SRK). Em ambas, as principais diferenças, em relação à original de van der Waals, localizam-se na função alfa, que representa a dependência do parâmetro “a”, da equação de van der Waals, com a temperatura. Esse parâmetro “a” reflete as forças de interação atrativas entre as moléculas (PRIVAT; JAUBERT, 1995).

IV.2.1 - Peng-Robinson

Em 1976, Peng e Robinson desenvolveram uma equação de estado cúbica no volume (PR76), bastante similar à equação Soave-Redlich-Kwong (SRK). As únicas diferenças são na expressão do fator “m”, função do fator acêntrico, e na dependência do termo atrativo em relação ao volume (PENG; ROBINSON, 1976). Segundo Privat e Jaubert (1995), a PR e a SRK possuem a mesma eficiência de predição dos sistemas e ambas são igualmente populares

na indústria de hidrocarbonetos, oferecendo boa representação das fases de fluidos pouco polares com poucas moléculas associadas.

Na equação de Peng e Robinson, os parâmetros devem ser expressos em termos da pressão e temperatura críticas e do fator acêntrico, conforme apresentado pela Equação (4.2); o parâmetro "a", que se refere às forças intermoleculares atrativas, é dado pelas Equações (4.3) e (4.4); e o parâmetro "b", concernente às forças intermoleculares repulsivas, é dado pela Equação (4.5) (WALAS,1985).

$$\boldsymbol{P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)}} \quad \textbf{(4.2)}$$

$$\boldsymbol{a = a_c \alpha} \quad \textbf{(4.3)}$$

$$\boldsymbol{a_c = 0,45724 \frac{R^2 T^2{}_c}{P_c}} \quad \textbf{(4.4)}$$

$$\boldsymbol{b = 0,077480 \frac{RT_c}{P_c}} \quad \textbf{(4.5)}$$

A dependência do termo atrativo "a" com a temperatura é apresentada pela função alfa, conforme a Equação (4.6); e a relação da função alfa com o fator acêntrico é exposta pela Equação (4.7):

$$\boldsymbol{\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0,5})]^2} \quad \textbf{(4.6)}$$

$$\boldsymbol{m = 0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2} \quad \textbf{(4.7)}$$

Em 1978, Peng e Robinson propuseram a equação PR78. Trata-se de uma leve modificação na expressão de "m", a fim de aprimorar a representatividade de moléculas mais pesadas, com fatores acêntricos maiores do que 0,491. Para esses casos, a Equação (4.7) deve ser substituída pela Equação (4.8) (ASPENTECH, 2013; PRIVAT; JAUBERT, 1995).

$$\boldsymbol{m = 0,37464 + [1,48503 - (0,164423 + 0,016666\omega)\omega]\omega} \quad \textbf{(4.8)}$$

Dois anos depois, em 1980, Peng e Robinson propuseram ainda duas modificações na PR78 original, com o intuito de considerar o comportamento das fases de misturas compostas de hidrocarbonetos e água. Primeiramente, houve uma mudança na função alfa, que passou a ser representada pela Equação (4.9), a qual melhora a predição da pressão de vapor da água na

faixa de temperatura reduzida: 0,44 < T_r < 0,72. Mais tarde, houve a inserção de dois parâmetros binários: um, na fase aquosa, e outro, na fase não-aquosa (PENG, ROBINSON, 1978).

$$\sqrt{\alpha} = 1,008568 + 0,8215\left(1 - T_r^{0,5}\right),\ T_r < 0,72 \quad \textbf{(4.9)}$$

A regra de mistura utilizada pelo pacote Peng-Robinson no HYSYS é a clássica de van der Waals, representada pelas Equações (4.10) e (4.11). Essa regra de mistura é amplamente utilizada na predição de diferentes sistemas. O parâmetro k_{ij} é um parâmetro binário de interação, o qual possui elevada influência no equilíbrio de fases (PRIVAT; JAUBERT, 1995).

$$b = \sum_i x_i b_i \quad \textbf{(4.10)}$$

$$a = \sum_i \sum_i x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad \textbf{(4.11)}$$

As principais vantagens de se usar o pacote Peng-Robinson no presente trabalho são as seguintes:

- São geralmente utilizadas em aplicações de petróleo, gás e petroquímica, pois foram aprimoradas para produzir cálculos precisos de equilíbrio de fases em ampla faixa de temperatura e pressão (PRIVAT; JAUBERT, 1995, ASPENTECH, 2013);
- Conseguem predizer a densidade de líquidos para sistemas de hidrocarbonetos de forma acurada (PENG; ROBINSON, 1976, ASPENTECH, 2013);
- Resolvem rigorosamente qualquer sistema único, bifásico ou trifásico, com um elevado grau de eficiência e confiabilidade (ASPENTECH, 2013);
- No simulador, o pacote Peng-Robinson contém um banco de dados com todos os parâmetros binários que envolvem interações entre hidrocarbonetos. Além disso, possui os diversos parâmetros das interações desses com outras substâncias (ASPENTECH, 2013);
- Apresenta alguma funcionalidade para certas interações. Dentre os componentes chaves, que recebem um tratamento especial, estão CO_2, H_2S, H_2, N_2 e H_2O – para a última, apenas longe da região crítica e em certa faixa de temperatura reduzida (ASPENTECH, 2013);
- Para sistemas multicomponentes compostos por moléculas apolares com tamanhos e propriedades parecidas, como metano-etano-propano, não há necessidade de parâmetro binário (PENG; ROBINSON, 1976).

Em relação às **limitações** do pacote PR, as principais são as seguintes:

- A temperatura deve ser maior que -271°C e a pressão deve ser menor que 100 MPa (ASPENTECH, 2013);
- Não é recomendada para sistemas não ideais ou para modelagem de compostos altamente polares e associativos; nesses casos, os modelos de atividade são melhores (ASPENTECH, 2013);
- Para componentes leves, a menor temperatura reduzida que pode ser utilizada é 0,7. É possível falhar ao se tentar reproduzir os dados de pressão de vapor para componentes puro com baixas temperaturas reduzidas (TWU; COON; CUNNINGHAM, 1995).
- Para sistemas formados com moléculas de tamanhos muito distintos, parâmetros de interação não triviais devem ser utilizados para predição da pressão de bolha (PENG; ROBINSON, 1976).

Recentemente, muitas variações na função alfa têm sido propostas. As equações de Stryjek e Vera (PRSV) e de Twu, Coon e Cunningham (PR-TWU) são calculadas de forma idêntica à equação de Peng e Robinson. No entanto, a função alfa possui novos parâmetros e uma expressão diferente. Nessa linha, apenas a nova função alfa, para cada equação, será apresentada a seguir (PRIVAT; JAUBERT, 1995).

IV.2.2 - Peng-Robinson Stryjek-Vera

Stryjek e Vera (1986) fizeram uma alteração na dependência do termo atrativo “a”, com a temperatura e com o fator acêntrico, da Equação (4.2). Segundo os autores, a introdução de um parâmetro na equação, concernente ao componente puro, possibilita melhor reprodução da pressão de vapor de várias substâncias.

Ainda, os autores investigaram os desvios produzidos, no cálculo da pressão de vapor, para diversos componentes, em função da temperatura reduzida. Eles observaram que os desvios cresciam com o aumento da temperatura reduzida, e que os desvios maiores eram revelados pelas substâncias com maior valor de fator acêntrico.

Baseando-se nessas considerações, propuseram as Equações (4.12) e (4.13), que são modificações do fator “m”, presente na função alfa (representada pela Equação (4.6), sendo m_1 um parâmetro de ajuste característico de cada componente.

$$\boldsymbol{m = m_0 + m_1(1 + T_r^{0,5})(0,7 - T_r)} \quad \textbf{(4.12)}$$

com

$$\boldsymbol{m_0 = 0,378893 + 1,4897153\omega - 0,17131848\omega^2 + 0,0196554\omega^3} \quad \textbf{(4.13)}$$

Entretanto, há algumas ressalvas como, para água, o valor de m_1= - 0,06635 só é aplicável para temperaturas reduzidas abaixo do ponto crítico.

No HYSYS, o termo m_1 é estabelecido a partir do valor da pressão de vapor dos componentes puros existentes no banco de dados. Além disso, para compostos que representam frações de óleo, o HYSYS automaticamente ajusta o valor de m_1 pela curva de pressão de vapor Lee-Kesler (ASPENTECH, 2013).

Alternativamente, os valores de m_1 podem ser introduzidos no simulador. No Apêndice 1, Quadro A1.1, é possível verificar os valores disponíveis do fator de ajuste (m_1) da equação PRSV da literatura, para alguns componentes do sistema, e a faixa de temperatura de aplicação.

Algumas considerações foram realizadas pelos autores: para hidrocarbonetos e componentes pouco polares, o valor de m_1 é geralmente positivo e menor que 0,1; para região supercrítica, o valor de $m = m_0$ é recomendado para todos os componentes; para aplicações práticas, a PRSV tem a mesma precisão que a PR, sendo os maiores desvios obtidos na região crítica (STRYJEK; VERA, 1986).

No HYSYS, a regra de mistura utilizada pela PRSV se diferencia da utilizada pela PR. Há uma modificação do parâmetro a_{ij}, que passa a ser função da composição. A regra de mistura é conhecida como Expressão de Margules, a qual se encontra representada pela Equação (4.14) (ASPENTECH, 2013):

$$\boldsymbol{a_{ij} = \left(a_{ii}a_{jj}\right)^{0.5}\left(1 - x_i k_{ij} - x_j k_{ji}\right)} \quad \textbf{(4.14)}$$

na qual k_{ij} é diferente de k_{ji}, pois se $k_{ij} = k_{ij}$, a regra de mistura fica idêntica à utilizada pela equação PR.

As principais **vantagens** encontradas para essa equação são:

- Tem potencial para predizer o comportamento de fases de sistemas compostos por hidrocarbonetos, particularmente por sistemas com componentes dissimilares (ASPENTECH, 2013);
- Estende a aplicação da PR pura para sistemas não ideais, gerando resultados tão bons quanto modelos de Gibbs em excesso, Wilson, NRTL ou UNIQUAC – modelos tradicionais de coeficiente de atividade (ASPENTECH, 2013);
- Calcula de forma rigorosa um *flash* trifásico em sistemas aquosos contendo água, metanol ou glicóis, assim como em sistemas contendo hidrocarbonetos e outros componentes (STRYJEK; VERA, 1986).
- Prediz de forma mais eficiente a pressão de vapor de componentes puros e misturas, especialmente, em pressões mais baixas (ASPENTECH, 2013).

Dentre suas **limitações**, têm-se:

- Para componentes leves, a menor temperatura reduzida que pode ser utilizada é 0,6 (TWU; COON; CUNNINGHAM, 1995).

IV.2.3 - Peng-Robinson Twu

Em relação à equação PR-TWU, essa apresenta um resultado similar à Peng-Robinson e suas variações. Twu et al. (1991, 1995) propuseram duas funções alfa diferentes. A primeira, Equação (4.15), exige ajustar os parâmetros do modelo (N, M e L), para cada componente puro, sobre seus dados de equilíbrio líquido-vapor. Nessa abordagem, o parâmetro N foi adicionado, posteriormente, para aumentar a flexibilidade da equação, obtendo sempre um valor positivo e próximo de 2, para a maioria das substâncias. Ainda, esse parâmetro auxilia na predição da equação na região supercrítica, para componentes leves.

$$\boldsymbol{\alpha(T) = T_r^{N(M-1)} e^{L(1-T_r^{NM})}} \qquad \textbf{(4.15)}$$

A segunda exige apenas o conhecimento do fator acêntrico. Seguindo o princípio de Pitzer, dos estados correspondentes, os autores propuseram a Equação (4.16) (TWU et al., 1991, 1995).

$$\boldsymbol{\alpha(T) = \alpha^0(T) + \omega(\alpha^1(T) - \alpha^0(T))} \qquad \textbf{(4.16)}$$

na qual, as expressões $\alpha^0(T)$ e $\alpha^1(T)$ são dadas pela Equação (4.15). Os parâmetros L, M e N envolvidos nestas duas funções são fornecidos no Quadro A1.2, no Apêndice 1. Nota-se que a função alfa possui agora uma relação linear com o fator acêntrico, diferente da relação de ordem 6, proposta por Stryjek e Vera (1986).

Ressalta-se que, no trabalho dos autores, a função alfa foi baseada em propriedades de parafinas, pois essas substâncias possuem a maior variação consistente entre suas propriedades físicas e o seu fator acêntrico (TWU et al., 1991, 1995).

No simulador, o pacote PR-TWU usa a equação PR original para calcular o equilíbrio líquido-vapor e usa métodos da PR ou Lee-Kesler para calcular a entalpia e entropia (ASPENTECH, 2013). Em relação à regra de mistura utilizada, o tutorial do HYSYS não informa.

As principais **vantagens** da utilização do pacote PR-TWU são:

- A relação linear entra a função alfa e o fator acêntrico permite a extrapolação da equação para hidrocarbonetos pesados e frações de petróleo (TWU et al., 1991, 1995).
- O pacote PR-TWU possui uma melhor previsão da pressão de vapor de todos os componentes do simulador, sendo capazes de prever a pressão de vapor de hidrocarbonetos puros, do seu ponto triplo até a o ponto crítico (ASPENTECH, 2013).

Dentre suas limitações, têm-se:

- Possui muitos parâmetros, e, portanto, maior complexidade.
- Para componentes leves e pesados, a menor temperatura reduzida que pode ser utilizada com maior precisão é 0,5 (TWU et al., 1991, 1995).

IV.2.4 - Peng-Robinson Sour

A literatura apresenta também o modelo termodinâmico Peng-Robinson Sour, uma fusão da equação de estado Peng-Robinson com o modelo API-Sour de Wilson. Essa equação deve ser utilizada em sistemas aquosos ácidos contendo hidrocarbonetos e gases. Se não houver fase aquosa presente, o método produz resultados idênticos aos obtidos pela PR (WILSON, 1980)

Na abordagem do PR-SOUR, os valores de K (coeficiente de partição) da fase aquosa são obtidos através do método API-Sour de Wilson, que considera a ionização do H_2S, do CO_2 e da NH_3 na fase aquosa. Trata-se de uma modificação do modelo original de van Krevelen, com muitas das principais limitações removidas (WILSON, 1980; VAN KREVELEN; HOFTIJZER; HUNTJENS, 1949; ASPENTECH, 2013).

O modelo de van Krevelen assume que H_2S e CO_2 só existem em solução como espécies ionizadas, o que é verdade tão somente para as soluções que contêm um excesso de NH_3 ou de outro gás de base. Esta limitação foi removida no método de equilíbrio de águas ácidas de Wilson que considera o equilíbrio químico entre as espécies iônicas de H_2S ou de CO_2 e as suas moléculas não dissociadas na fase líquida. A pressão parcial do H_2S e do CO_2 na fase vapor é dada pela Equação (4.17).

$$\boldsymbol{p_i = H_i C_i} \qquad \textbf{(4.17)}$$

Sendo p_i=Pressão parcial do componente i; H_i= Constante de Henry para o componente i na fase aquosa; C_i=Concentração do componente i na fase líquida, gmol/kg de solução.

No HYSYS, todas as propriedades são calculadas conforme a equação PR. A diferença está no cálculo do coeficiente de atividade, que é dado pela Equação (4.18) (ASPENTECH, 2013):

$$\boldsymbol{\varphi_i = ln\left(\frac{h_i^* c_i}{p^* x_i}\right) + ln[cv_i^*(p - p_{rred})] - ln\left(\frac{cv_i}{cl_i}\right) - ln(p^* x_i)} \qquad \textbf{(4.18)}$$

sendo i=CO_2, NH_3 ou H_2S; x_i =fração molar; cv_i =concentração do componente i do cálculo de *flash*; cl_i=concentração do componente i do cálculo de *flash*; p_{rred} = fugacidade total da fase não aquosa e h_i^*=constante de Henry. A concentração dos componentes na fase aquosa c_i pode ser calculada de acordo com o balanço das reações eletrolíticas, nas quais os componentes se decompõem em vários grupos iônicos, como HCO_3^-, CO_3^{2-}, H_2NCOO^-, HS^-, S^{2-}, OH^-, H^+, $RCOO^-$ e Na^+ (ASPENTECH, 2013).

As principais **vantagens** da equação PR-SOUR são:

- Aplicada em sistemas aquosos ácidos contendo hidrocarbonetos e gases (ASPENTECH, 2013);
- Apresenta bom desempenho para pressões parciais da H_2O abaixo de 0,69MPa (ASPENTECH, 2013).

As principais **limitações** encontradas foram:

- As temperaturas devem assumir valores entre 20 °C e 140 °C (ASPENTECH, 2013);
- A pressão deve menor que 0,34 MPa, Entretanto, a pressão aceitável varia em função da concentração dos gases ácidos e da H_2O (ASPENTECH, 2013).

IV.3 - Metodologia aplicada na análise termodinâmica do sistema

Visando comparar os pacotes termodinâmicos a partir das suas predições do equilíbrio de misturas, as quais envolvem H_2S, H_2O, CO_2 e hidrocarbonetos de C_1 a C_{20+}, dados experimentais da literatura foram coletados.

Baseando-se na revisão da literatura apresentada anteriormente, pode-se afirmar que muitas dificuldades aparecem ao tentar reproduzir o comportamento de fluidos complexos, como os existentes em reservatórios de petróleo, principalmente quando estão presentes substâncias polares, como a água e o sulfeto de hidrogênio. Nesse contexto, a seleção dos trabalhos científicos fundamentou-se em buscar pares de componentes que pudessem representar o comportamento de uma série de misturas binárias. Por exemplo, as misturas etano+metano e etano+n-octano poderiam prever o comportamento de todos os sistemas intermediários de hidrocarbonetos entre esses, como etano+propano.

Nesta abordagem, espera-se ainda que, se a equação de estado conseguir predizer o comportamento de misturas binárias, esta, então, conseguirá prever o comportamento de misturas multicomponentes que envolvam os mesmos parâmetros binários. No trabalho de Wei et al. (1995), os autores conseguiram predizer o equilíbrio do metano, etano e CO_2, a partir dos parâmetros binários. Nesse sentido, a Tabela IV.1 apresenta um resumo dos artigos científicos analisados no trabalho. Foram considerados 14 sistemas (12 binários e 2 multicomponentes), dentre os quais a maioria abrange parte da ampla faixa de temperatura e pressão de um poço típico do pré-sal.

Vale mencionar que o ideal seria analisar todas as misturas binárias e multicomponentes possíveis envolvendo todas as substâncias que constituem o sistema. Todavia, essa prática se torna inviável para o presente trabalho, não só devido ao elevado número de combinações geradas, mas também a limitações de dados experimentais disponíveis. Entretanto, levando em consideração as ideias comentadas anteriormente, pode-se inferir que as misturas avaliadas nas condições apresentadas são suficientes para a escolha do pacote termodinâmico.

Tabela IV.1 - Dados Experimentais de sistemas analisados com as respectivas referências e faixas de temperatura e de pressão abordadas. Fonte: Elaborado pelo autor.

Sistema	Referência	Temperatura (°C)		Pressão (MPa)	
CO_2 + propano	Kim e Kim, 2005	30	50	1,08	6,28
CO_2 + metano	Wei et al., 1995	-43,15	-3,15	0,89	83,81
CO_2 + i-butano	Nagata, Mizutani e Miyamoto, 2011	27	57	0,75	6,75
CO_2 + hexadecano	Brunner, Teich e Dhorn,1994	200	300	10,1	21,5
CO_2 + octano	Gallegos, Luna e Solis, 2006	49,75	99,38	2,01	13,77
CO_2 + decano	Sebastian et al., 1980	184,4	310,5	1,96	5,51
CO_2 + H_2S	Chapoy et al., 2013	20,32	39,87	1,78	5,47
CO_2 + H_2O	Bamberger, Sieder e Maurer, 2000	50	80	4,05	14,11
H_2O + propano	Loos, Wijen e Diepen, 1998	348	390	17,37	187,11
H_2S + n-heptano	Thévenau, Coquelet e Richon, 2005	19,85	100,7	0,4	6,83
metano + etano	Wei et al., 1995	-63,15	-3,15	0,33	64,74
etano + n-octano	Rodrigues, McCaffrey e Kohn, 1968	40	100	0,4	36,48
CO_2 + H_2S + H_2O+ metano	Huang et al., 1985	37,8	176,7	4,82	17,31
CH_4 + etano + CO_2	Wei et al., 1995	-43		1,15	6,49

Na sequência, a metodologia aplicada na comparação dos pacotes PR, PR-TWU, PRSOUR e PRSV do simulador HYSYS se baseou em:

1º. Simular o equilíbrio líquido-vapor utilizando a ferramenta tanque *flash*; visto que os dados de entrada e os dados de equilíbrio variam entre os sistemas abordados, a metodologia empregada para cada caso será descrita juntamente com a apresentação dos resultados;

2º. Calcular desvios absolutos na pressão e nas composições de equilíbrio, quando obtidos, conforme as Equações (4.19) e (4.20), respectivamente;

$$\boldsymbol{\Delta P}\ (\%) = \mathbf{100}\left(\frac{|\boldsymbol{P_{exp}} - \boldsymbol{P_{cal}}|}{\boldsymbol{P_{exp}}}\right) \quad \textbf{(4.19)}$$

$$\boldsymbol{\Delta y} = |\boldsymbol{y_{exp}} - \boldsymbol{y_{cal}}| \quad \textbf{(4.20)}$$

3º. Buscar explicar as discrepâncias apresentadas com base nas limitações de cada modelo e na revisão bibliográfica;

4º. Identificar o modelo que melhor representou os sistemas abordados para ser utilizado na simulação.

É importante ressaltar que, em sistemas não aquosos, como a equação PR é idêntica a PR-SOUR segundo o tutorial do HYSYS, apenas a PR foi analisada e a predição do equilíbrio líquido-vapor apresentado pela PR se refere à PR-SOUR também.

O Quadro A1.3, localizado no Apêndice 1, apresenta algumas propriedades dos componentes envolvidos consideradas relevantes para o estudo a ser realizado nesta etapa do trabalho. Essas são: Temperatura de ebulição (T_{eb}), Densidade, temperatura crítica (T_{cr}), volume crítico (V_{cr}), pressão crítica (Pcr) e fator acêntrico (ω). Todas foram retiradas do simulador. A importância dessas propriedades está relacionada com as limitações e os requisitos das equações que serão analisadas, dado que elas podem auxiliar no entendimento do comportamento do equilíbrio de fases do sistema.

Outros dados de relevância para a análise dos resultados que serão obtidos nos testes de equilíbrio são os parâmetros das equações fornecidos pelo Aspen HYSYS. No simulador, ao escolher o modelo termodinâmico, alguns parâmetros serão gerados automaticamente pelo sistema. Entretanto, se houver a falta de algum, ele será representado pelo valor 0. Neste caso, se o mesmo estiver disponível na literatura, esse poderá ser inserido na aba disponível para esse fim. Ademais, em relação àqueles que não têm dados experimentais, o HYSYS pode calculá-lo pelo método UNIFAC de contribuição por grupo (ASPENTECH, 2013).

É necessário salientar que o componente C_{20+} é considerado um pseudocomponente[1], sendo suas propriedades calculadas pelo HYSYS, a partir de valores fornecidos para massa molar e densidade.

Os Quadros A1.4 e A1.5, localizados no Apêndice 1, apresentam os parâmetros binários para todos os componentes envolvidos no sistema termodinâmico para a equação PR. Observa-se que, quanto maior a similaridade entre as moléculas, menor é o parâmetro binário envolvido.

Os Quadros A1.6 e A1.7, localizados no Apêndice 1, apresentam os parâmetros binários para a equação PRSV. Como essa equação possui um parâmetro a mais ($\boldsymbol{m_1}$), esse também precisa ser determinado. O Quadro A1.8, localizado no Apêndice1, apresenta esse parâmetro, também chamado de Kappa, para todos os componentes. Esses valores já estavam na biblioteca do simulador, nenhum foi estimado.

[1] Os pseudocomponentes correspondem a vários compostos reais desconhecidos (como parafinas, naftalenos e aromáticos) que fervem a determinada temperatura. Geralmente, cada pseudocomponente é caracterizado por um ponto de ebulição normal médio, pela densidade e pela massa molar (FAHIM, AL-SAHHAF, ELKILANI, 2012).

Por último, os parâmetros binários da equação PR-TWU estão representados nos Quadros A1.9 e A1.10, também no Apêndice 1. Essa equação, como já mencionado, é mais complexa em termos de quantidades de parâmetros a estimar. Os parâmetros L, N e M fornecidos pelo HYSYS estão localizados no Quadro A1.11. Além desses três parâmetros, o simulador forneceu os dados de Tc (ºC) e Pc (kPa) para todos os componentes.

IV.4 - Resultados e discussão do equilíbrio de fases

Os resultados aqui apresentados e comentados fundamentaram a seleção do modelo termodinâmico utilizado na simulação. Vale ressaltar que o estudo dos dados de equilíbrio líquido-vapor envolve tabelas e gráficos; contudo, objetivando proporcionar uma melhor compreensão do texto, com exceção do último sistema apresentado, todas as tabelas estão localizadas no Apêndice 2, em função das suas grandes extensões.

Os primeiros dados experimentais avaliados envolvem binários de hidrocarbonetos. Nesse sentido, espera-se boa representação do equilíbrio, pois os modelos da família Peng-Robinson descrevem de forma satisfatória esses compostos, principalmente, quando o sistema envolve poucas moléculas e essas são semelhantes. Além disso, as condições abordadas estão dentro das limitações das equações (PENG; ROBINSON, 1976; PRIVAT; JAUBERT, 1995; HYSYS).

No simulador, a metodologia adotada para esses casos baseou-se em calcular a pressão de equilíbrio e a composição da fase vapor a partir da temperatura e da composição da fase líquida. Nesse contexto, são apresentados os equilíbrios: etano com metano, de Rodrigues, McCaffrey e Kohn (1968), e etano com n-octano, de Wei et al. (1995). Vale mencionar que essa análise é relevante para o trabalho, pois essas substâncias estão presentes em grandes quantidades no reservatório considerado na simulação, sendo o metano o componente majoritário.

Em relação à mistura metano e etano, os resultados do equilíbrio líquido-vapor com seus respectivos desvios absolutos encontram-se na Tabela A2.1. Verifica-se que os maiores desvios foram na temperatura de -43,15 ºC, que apresentou 1,4% para a pressão pela equação PR-TWU, e 0,036 para a composição do metano no vapor para a PRSV. Os resultados também podem ser visualizados na Figura IV.7, na qual verifica-se que todas as equações descrevem um comportamento bastante similar, e, por esse motivo, todas aparecem sobrepostas.

No que tange ao binário composto por n-octano e etano, na Tabela A2.2, são apresentados os resultados obtidos para os pacotes PR, PR-TWU e PRSV, bem como os desvios calculados. No que se refere à pressão de equilíbrio, observa-se que o maior desvio absoluto revelado foi de 6,3% para a PRSV, na temperatura de 75ºC. Já para a composição da fase vapor, o maior foi de 0,046 para o pacote PR-TWU, na temperatura de 50 ºC. Baseando-se nesses resultados, pode-se afirmar que as predições do equilíbrio também foram satisfatórias, conforme o esperado. Uma melhor visualização desse fenômeno apresenta-se na Figura IV.8, na qual se observa que novamente todas as equações aparecem sobrepostas.

Na sequência, são apresentados os equilíbrios obtidos para misturas de dióxido de carbono com hidrocarbonetos. Vale comentar que a grande disponibilidade de dados experimentais de equilíbrio envolvendo o dióxido de carbono na literatura está relacionada à importância desse composto para indústria de gás natural e a projetos de separação do óleo presente nos reservatórios (CHAPOY et al., 2013; WEI; SADUS, 2000).

De uma maneira geral, em conformidade com o apresentado na literatura, o equilíbrio do CO_2 com alcanos é bem representado pela equação Peng-Robinson com um parâmetro binário. Nesse sentido, espera-se que os desvios absolutos calculados sejam pequenos. (BRUNNER; TEICH; DOHRN, 1994; GALLEGOS; LUNA; SOLIS, 2006, NAGATA; MIZUTANI; MIYAMOTO, 2011, WEI et al., 1995)

No que se refere às demais equações analisadas, espera-se um comportamento semelhante ao da equação PR, baseado no resultado apresentado para os binários anteriormente avaliados. Além disso, de acordo com o tutorial do HYSYS, essas equações foram desenvolvidas para tratar sistemas contendo hidrocarbonetos, tendo, portanto, a mesma essência. Como nos casos anteriores, a metodologia adotada para determinar o equilíbrio desses binários baseou-se em calcular a pressão e a composição da fase vapor a partir da temperatura e da composição da fase líquida.

Com a finalidade de facilitar a apresentação dos resultados, a Tabela IV.2 foi elaborada. Nela, há a indicação da figura e da tabela, do apêndice 2, nas quais os dados de equilíbrio, bem como os desvios absolutos da composição da fase vapor e da pressão são expostos.

A partir das tabelas citadas, na Tabela IV.2, pode-se perceber que todas as equações avaliadas obtiveram desvios, na pressão de equilíbrio, de no máximo 3 % para os binários que envolvem os hidrocarbonetos mais leves (metano e propano).

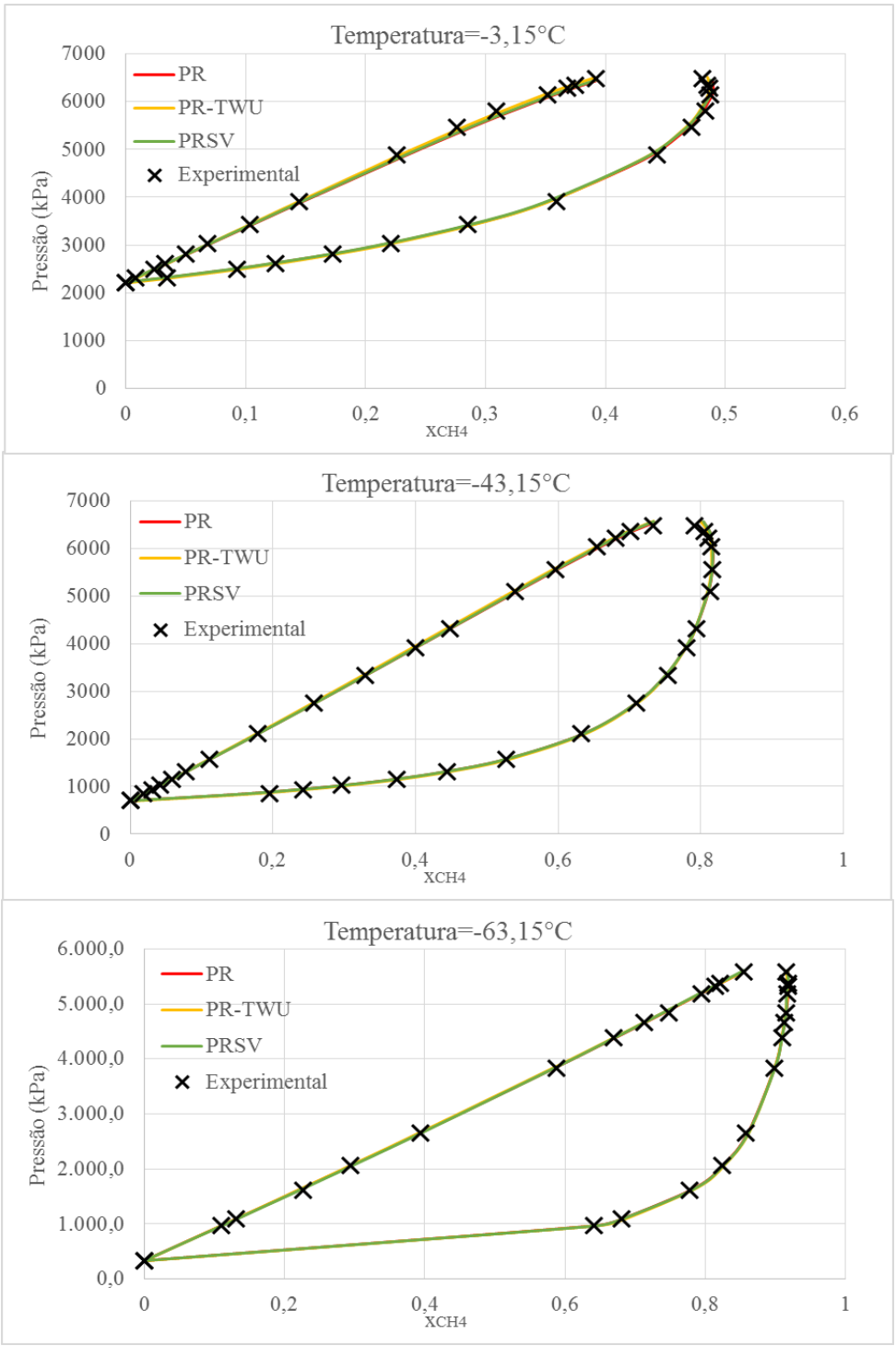


Figura IV.7 - ELV para o sistema etano e metano. Comparação dos dados experimentais de Wei et al., 1995, com os resultados das equações: PR, PR-TWU e PRSV. Fonte: Elaborado pelo autor.

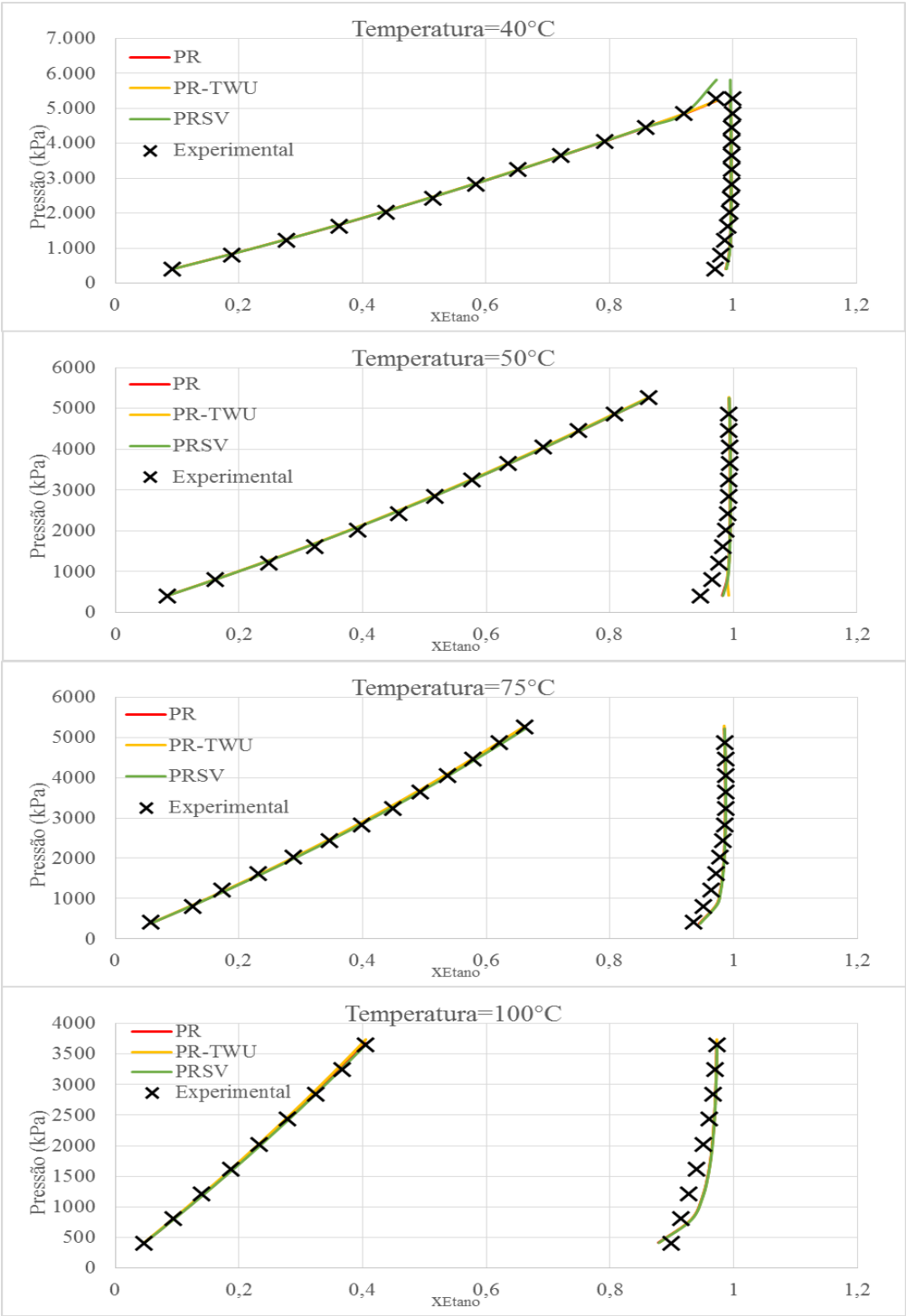


Figura IV.8 - ELV para o sistema binário constituído de etano e n-octano. Comparação dos dados experimentais de Rodrigues, McCaffrey e Kohn (1995) com os resultados das simulações com as equações: PR, PR-TWU e PRSV. Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela IV.2 – Localização dos dados experimentais e dos resultados do ELV para binários constituídos de CO_2 + hidrocarbonetos. Fonte: Elaborado pelo autor.

Sistema	Figura	Tabela
CO_2 + metano	IV.9	A2.3
CO_2 + propano	IV.10	A2.4
CO_2 + i-butano	IV.11	A2.5
CO_2 + octano	IV.12	A2.6
CO_2 + decano	IV.13	A2.7
CO_2 + n-hexadecano	IV.14	A2.8

No que diz respeito à mistura de CO_2 com i-butano, aparecem desvios pontuais da ordem de 10 %, mas os demais se mantêm abaixo de 5 %, aproximadamente. Para CO_2 com octano, apesar dos desvios chegarem a 14 %, no geral, eles são abaixo de 10%, sendo menores que 4 % para pressões maiores que 91 MPa, na temperatura de 75,1ºC.

Nesse contexto apresentado, todas as equações avaliadas obtiveram resultados muito próximos, impossibilitando o destaque de alguma. Entretanto, ao analisar os sistemas compostos por CO_2 com decano e com n-hexadecano, a PR gerou desvios menores que as equações PR-TWU e PRSV. Em relação ao equilíbrio com decano, na temperatura mais elevada de 310,5 ºC, os desvios da PR-TWU e PRSV chegam a 50 %, e, para a PR, o desvio máximo é de 16 %. Para o equilíbrio com o n-hexadecano, todos os resultados da PR, que variam entre 0,3 % e 6,1 %, são melhores que as demais, sendo a variação da PR-TWU de 1,9 % a 13,7 % e da PRSV de 0,7 % a 10,2 %.

Desta maneira, pode-se afirmar que, para os equilíbrios de dióxido de carbono com hidrocarbonetos considerados, a PR se destacou frente à PR-TWU e PRSV, demonstrando uma proeminência na representação de moléculas apolares de cadeias mais longas. Não obstante, todas as equações poderiam ser utilizadas para prever o equilíbrio dos sistemas mais simples, como CO_2 com metano, propano ou i-butano, pois nenhum desvio expressivo foi encontrado para esses casos.

Ainda, esses resultados podem ser visualizados nas figuras citadas na Tabela IV.2. Verifica-se que, para as Figuras IV.9, IV.10, IV.11, todas as curvas ficam sobrepostas e em conformidade com os pontos experimentais, e, para as Figuras IV.12, IV.13 e IV.14, as curvas concernentes às previsões não seguem os dados experimentais em algumas condições de pressão e composição. Nessa linha, destaca-se a Figura IV.14, na qual se pode visualizar a maior acurácia revelada pela PR. Os desvios encontrados nas predições das misturas de dióxido de carbono com hidrocarbonetos podem estar relacionados ao momento quadrupolar do CO_2 (WEI et al., 1995).

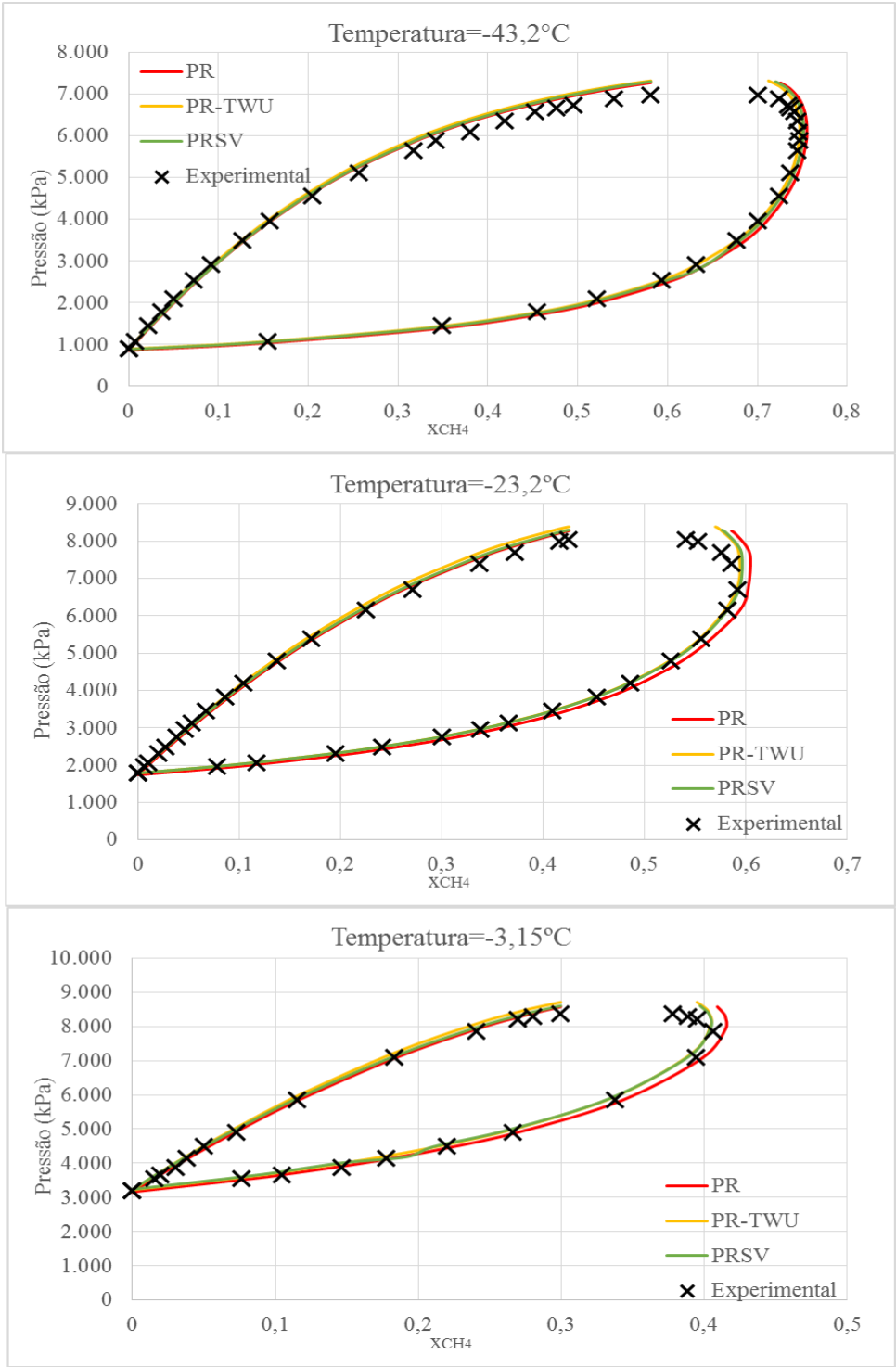


Figura IV.9- ELV para o sistema binário constituído por metano e dióxido de carbono. Comparação dos dados experimentais de Wei et al. (1995) com os resultados das equações: PR, PR-TWU e PRSV. Fonte: Elaborado pelo autor.

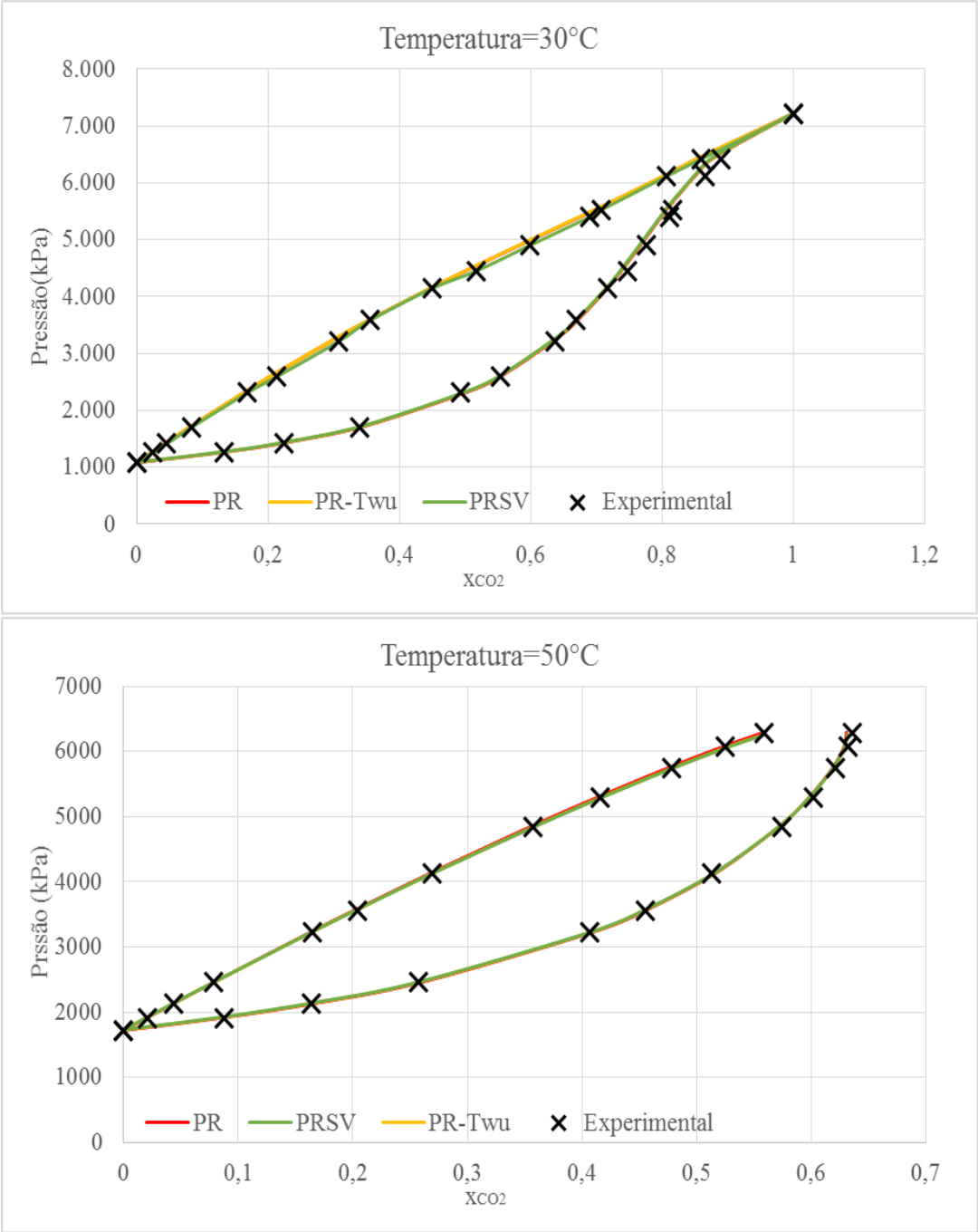


Figura IV.10 – ELV para o propano e dióxido de carbono. Comparação dos dados experimentais de Kim e Kim (2005) com os resultados das equações: PR, PR-TWU e PRSV. Fonte: Elaborado pelo autor.

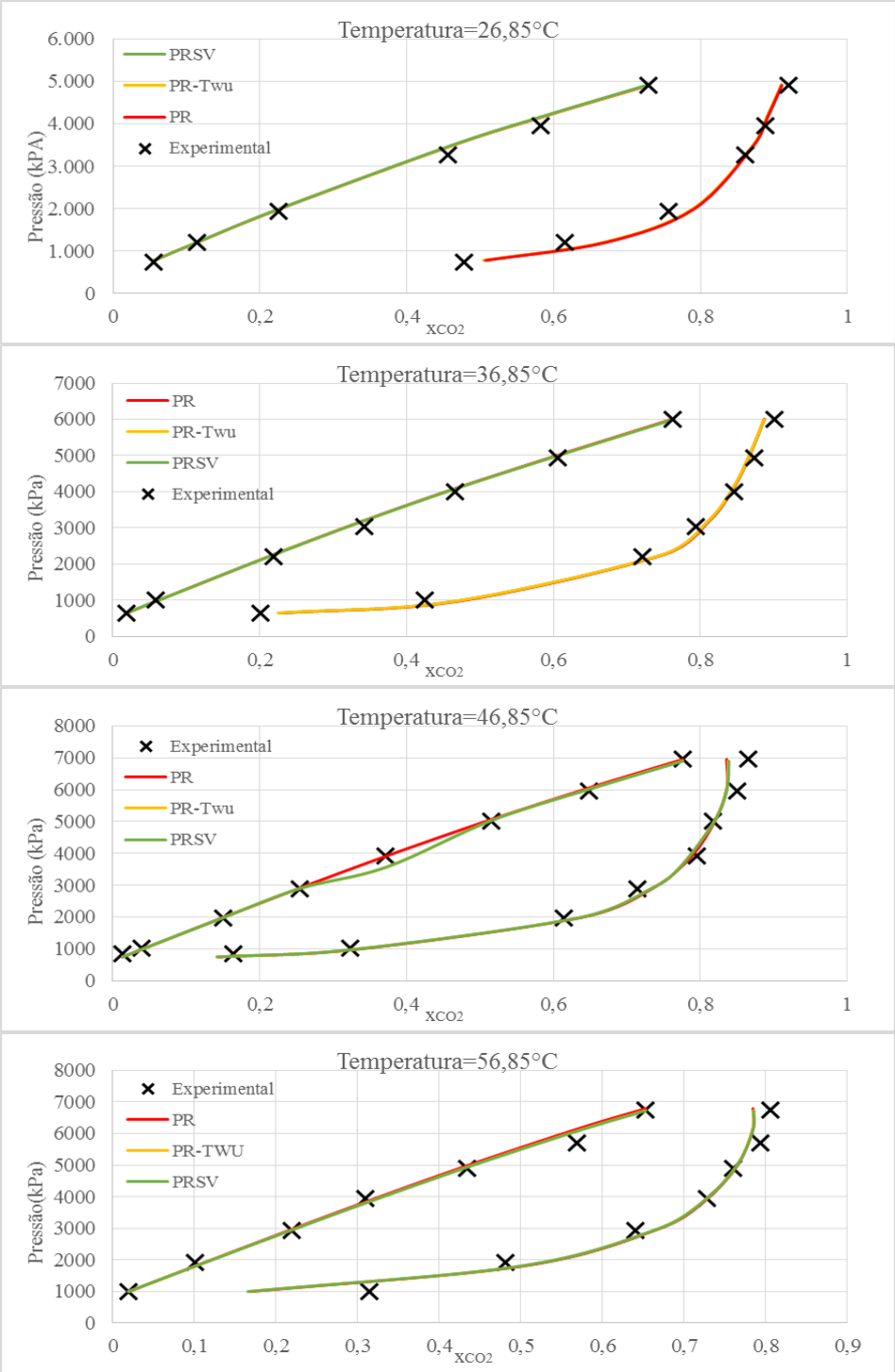


Figura IV.11- ELV do sistema binário i-butano e dióxido de carbono. Comparação dos dados experimentais de Nagata, Mizutani, Miyamoto (2011) com os resultados das equações: PR, PR-TWU e PRSV. Fonte: Elaborado pelo autor.

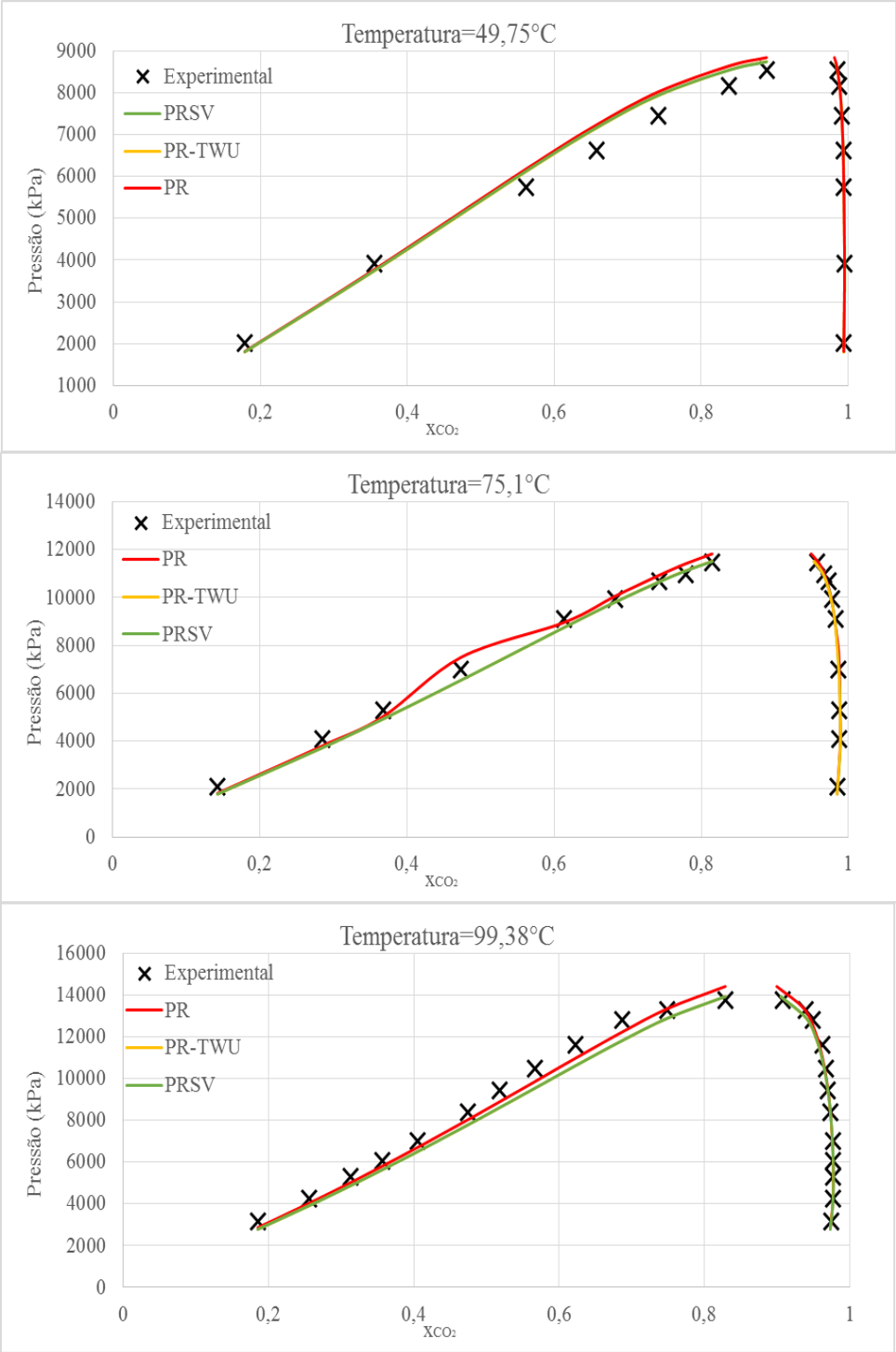


Figura IV.12 – ELV do sistema binário formado por octano e dióxido de carbono. Comparação dos dados experimentais de Gallegos, Luna e Solis (2006) com os resultados das equações: PR, PR-TWU e PRSV. Fonte: Elaborado pelo autor.

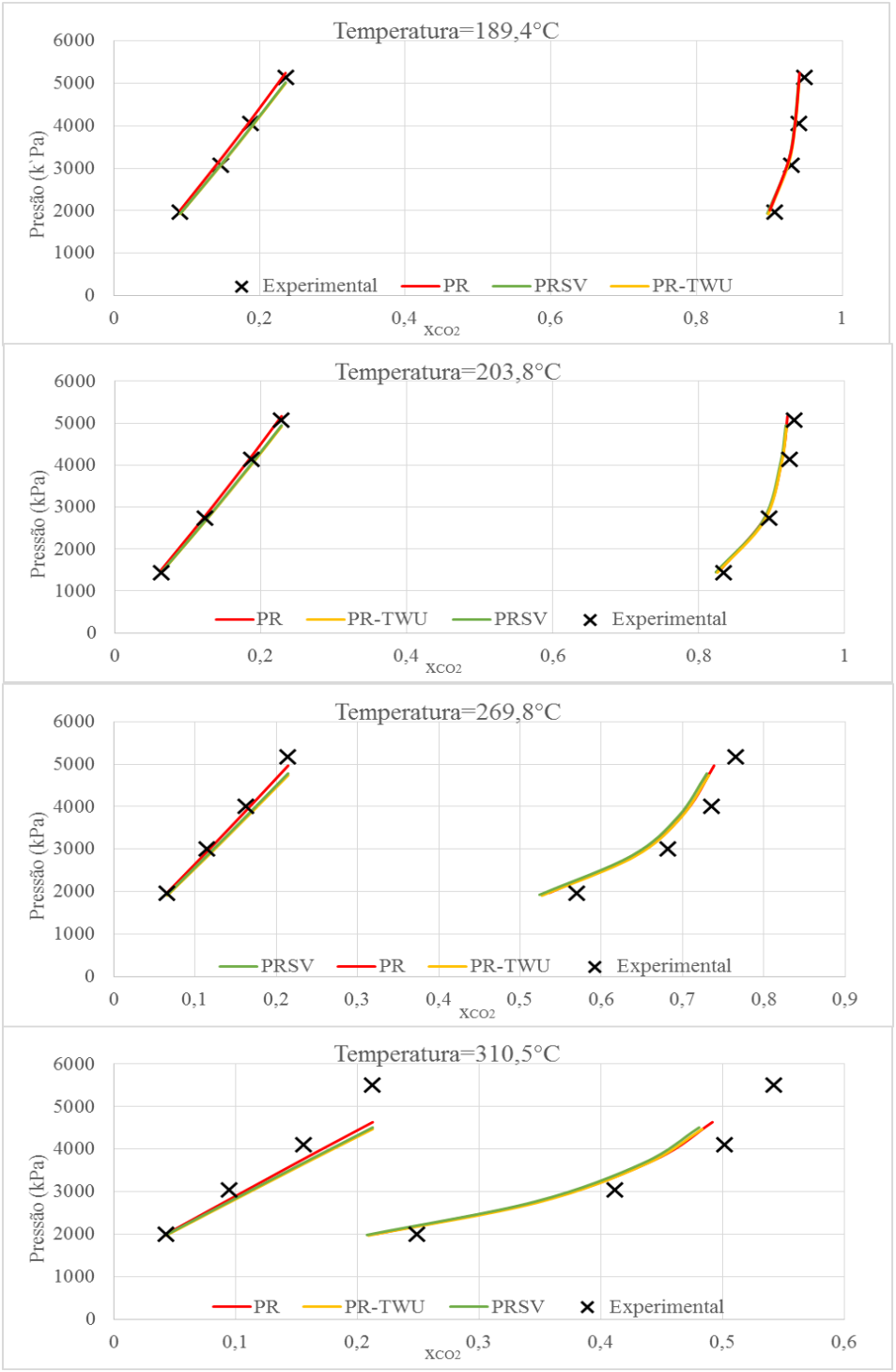


Figura IV.13 - ELV para o sistema binário composto por decano e dióxido de carbono. Comparação dos dados experimentais de Sebastian et al. (1980) com os resultados das equações: PR, PR-TWU e PRSV. Fonte: Elaborado pelo autor.

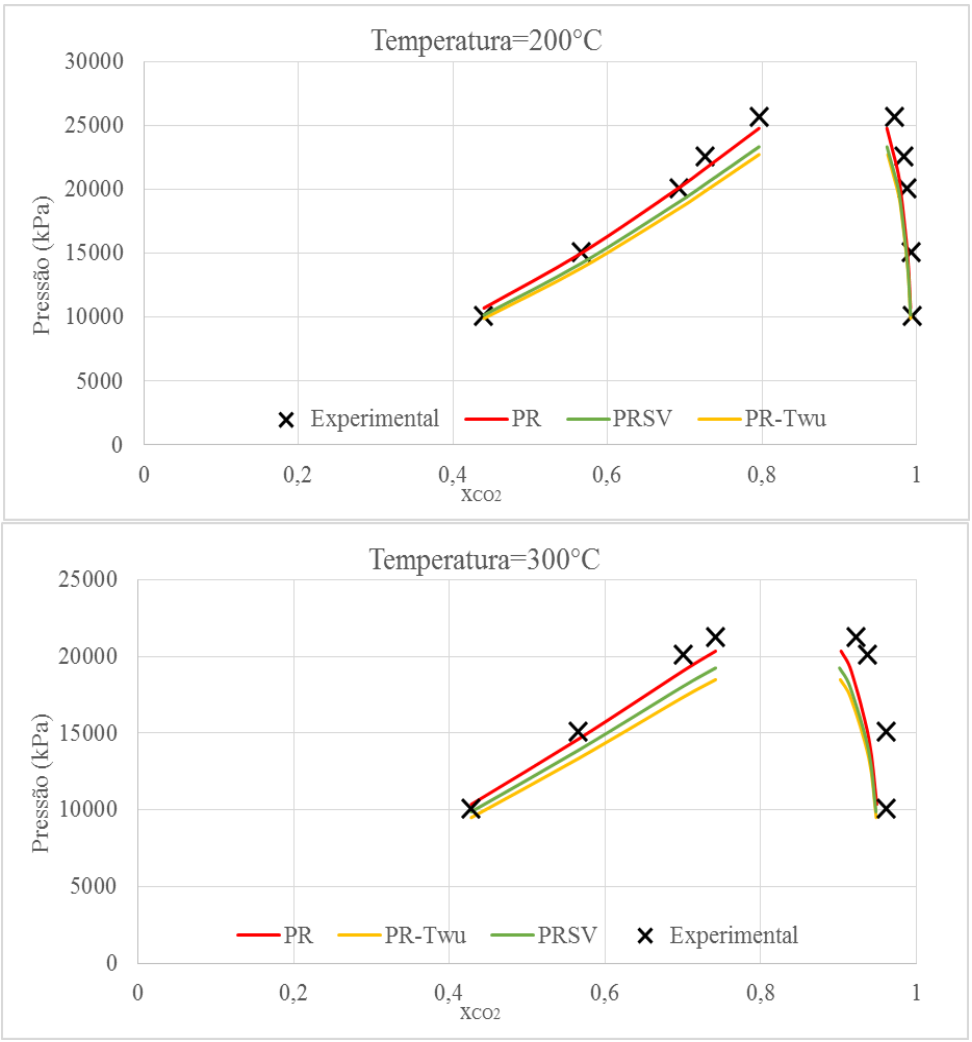


Figura IV.14 - ELV para o sistema binário constituído por n-hexadecano e dióxido de carbono. Comparação dos dados experimentais de Brunner, Theich e Dohrn (1994) com os resultados das equações: PR, PR-TWU e PRSV. Fonte: Elaborado pelo autor.

Nesse segmento, são apresentados o equilíbrio líquido-vapor para os seguintes binários: H_2S com n-heptano, e H_2S com CO_2. Visto que o estudo envolve o sequestro do H_2S, prever suas propriedades termodinâmicas juntamente com os outros componentes do sistema é fundamental.

No simulador, a metodologia utilizada foi calcular a pressão de equilíbrio e a composição da fase vapor a partir do conhecimento da temperatura e da composição da fase líquida, como nos casos anteriores.

Nessa linha, na Tabela A2.9, são mostrados os dados experimentais de Thévenau, Coquelet e Richon (2005), os resultados das equações PR, PR-TWU e PRSV para o equilíbrio do H_2S com o n-heptano; e os desvios encontrados na pressão de equilíbrio e na composição da fase vapor.

Nota-se que, com exceção de apenas um resultado, todos os desvios são maiores na PRSV, apresentando erros maiores que o dobro dos erros obtidos pela PR e PR-TWU, os quais permaneceram numa faixa de 0,2 % a 6,9 %. Vale mencionar que, na pressão de 855,5 kPa e na temperatura de 60,1 ºC, ocorreram desvios absolutos que destoaram dos demais para todas as equações, sendo 11,8 % para a PRSV, e da ordem de 10 % para a PR e PR-TWU.

Ainda, na Figura IV.15, apresenta-se o equilíbrio de fases para o H_2S e o n-heptano nas temperaturas 19,9 º C, 40,1 ºC, 80 ºC e 100,7 ºC. Nota-se que todas as equações foram capazes de prever o comportamento do sistema em todos os casos. No entanto, conforme o resultado já comentado, a PRSV se distancia mais dos dados experimentais que a PR e a PR-TWU, que permanecem mais próximas. Além disso, para a curva da composição do vapor, os desvios se apresentam menores do que os ocorridos na pressão, pois, em nenhum caso, as predições deixam de seguir os pontos experimentais.

Portanto, para o caso analisado, a PR e a PR-TWU revelaram uma melhor predição do equilíbrio do que a PRSV. Segundo Thévenau, Coquelet e Richon (2005) a eficiência da Peng-Robinson clássica na temperatura de 100,7 ºC está relacionada com a proximidade do ponto crítico do sulfeto de hidrogênio.

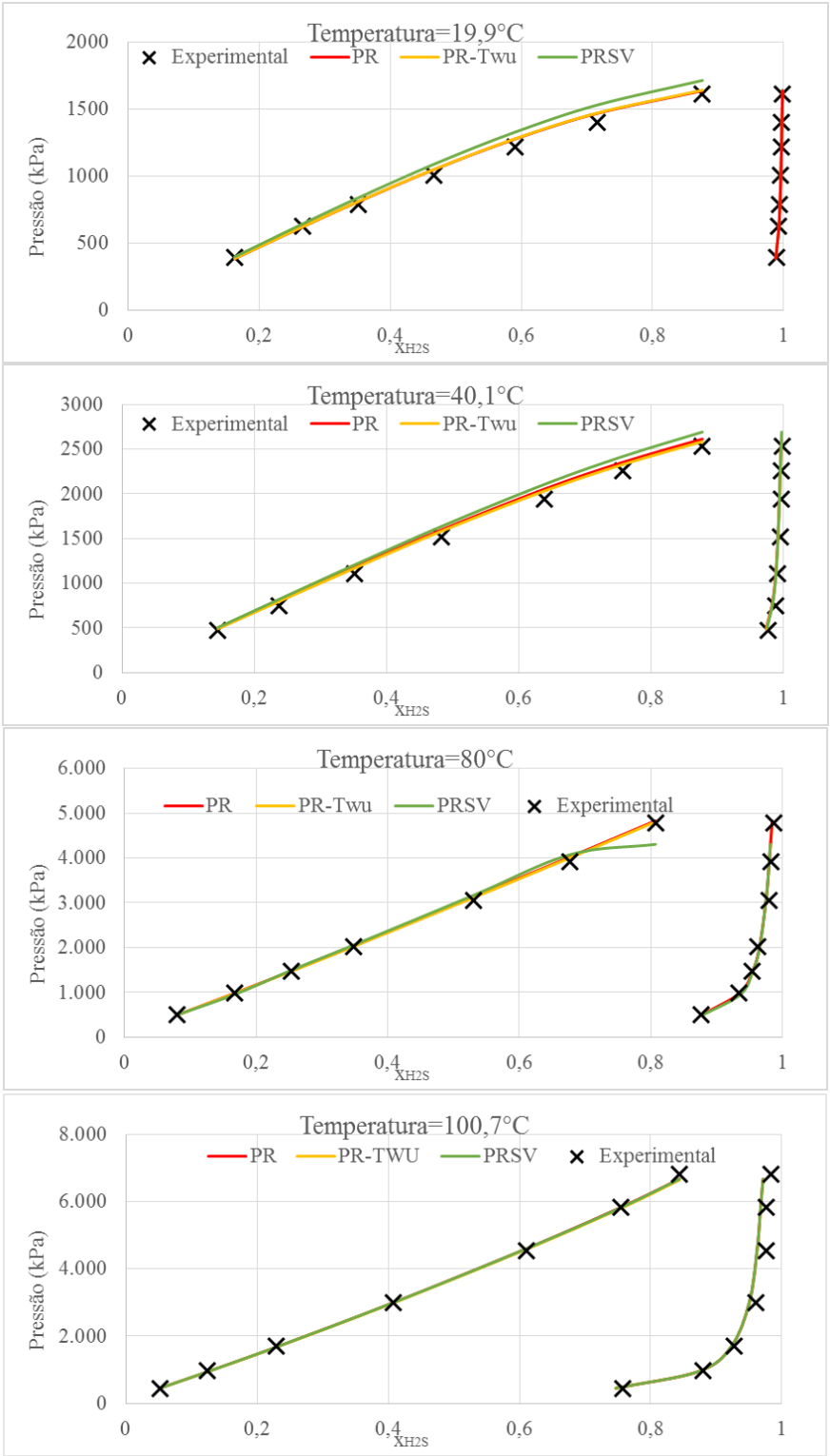


Figura IV.15 – ELV do sistema binário composto por sulfeto de hidrogênio e n-heptano. Comparação dos dados experimentais de Thévenau, Coquelet e Richon (2005) com os resultados das equações: PR, PR-TWU e PRSV. Fonte: Elaborado pelo autor.

No que se refere ao equilíbrio líquido-vapor para a mistura formada por H_2S e CO_2, os dados experimentais, os resultados obtidos pelos pacotes termodinâmicos e os desvios absolutos na pressão e na composição da fase vapor estão disponíveis na Tabela A2.10. Verifica-se que, na temperatura de 20,32 ºC, enquanto o desvio máximo revelado pela PR é 2,6 %, o erro máximo da PRSV é 5,7 %. Além disso, com exceção de apenas um ponto, os desvios da PRSV assumem o dobro dos desvios mostrados para a PR. Com relação à equação PR-TWU, observa-se um desvio máximo de 2,1 % na temperatura de 39,87 ºC, sendo todos os demais na faixa de 0,4 % a 1,3 %.

Na Figura IV.16, pode-se observar o equilíbrio do H_2S com o CO_2. Nota-se que, na temperatura de 26,85 ºC, a PRSV se destoa mais dos dados experimentais que as demais, que permanecem muito próximas. Além disso, na temperatura de 39,87 ºC, todas as predições são parecidas e seguem o comportamento dos pontos experimentais.

Nesse contexto, a PR e a PR-TWU foram capazes de prever o equilíbrio do binário com desvios de no máximo 2,6 %, obtendo resultados bastante semelhantes. Em relação à PRSV, os desvios maiores se encontram na menor temperatura 26,85 ºC, em que a equação revelou uma previsão menos acurada que as demais.

A elevada acurácia da PR em predizer a mistura pode estar relacionada ao tratamento especial com o H_2S e com o CO_2 que ela possui (ASPENTECH, 2013).

Quanto aos binários abordados até o presente momento, pode-se afirmar que, de uma maneira geral, todos os comportamentos foram bem previstos pelas equações avaliadas. Entretanto, grandes desvios aparecem na introdução da água, como pode ser visto nos dois binários apresentados em seguida.

Primeiramente, analisou-se a mistura de água com dióxido de carbono, a qual exibiu um equilíbrio líquido-vapor nas condições adotadas. No simulador, as pressões de equilíbrio e as composições da fase vapor foram calculadas com o uso das equações PR, PR-TWU e PR-SOUR, a partir dos dados de temperatura e composição da fase líquida experimentais.

O resultado obtido para o equilíbrio da água com o propano e os desvios obtidos para a pressão são expostos na Tabela A2.11 e na Figura IV.17. Na referida figura, há dois gráficos para cada temperatura, sendo um para pressão calculada em função da composição na fase líquida, e outro para a pressão calculada em função da composição na fase vapor.

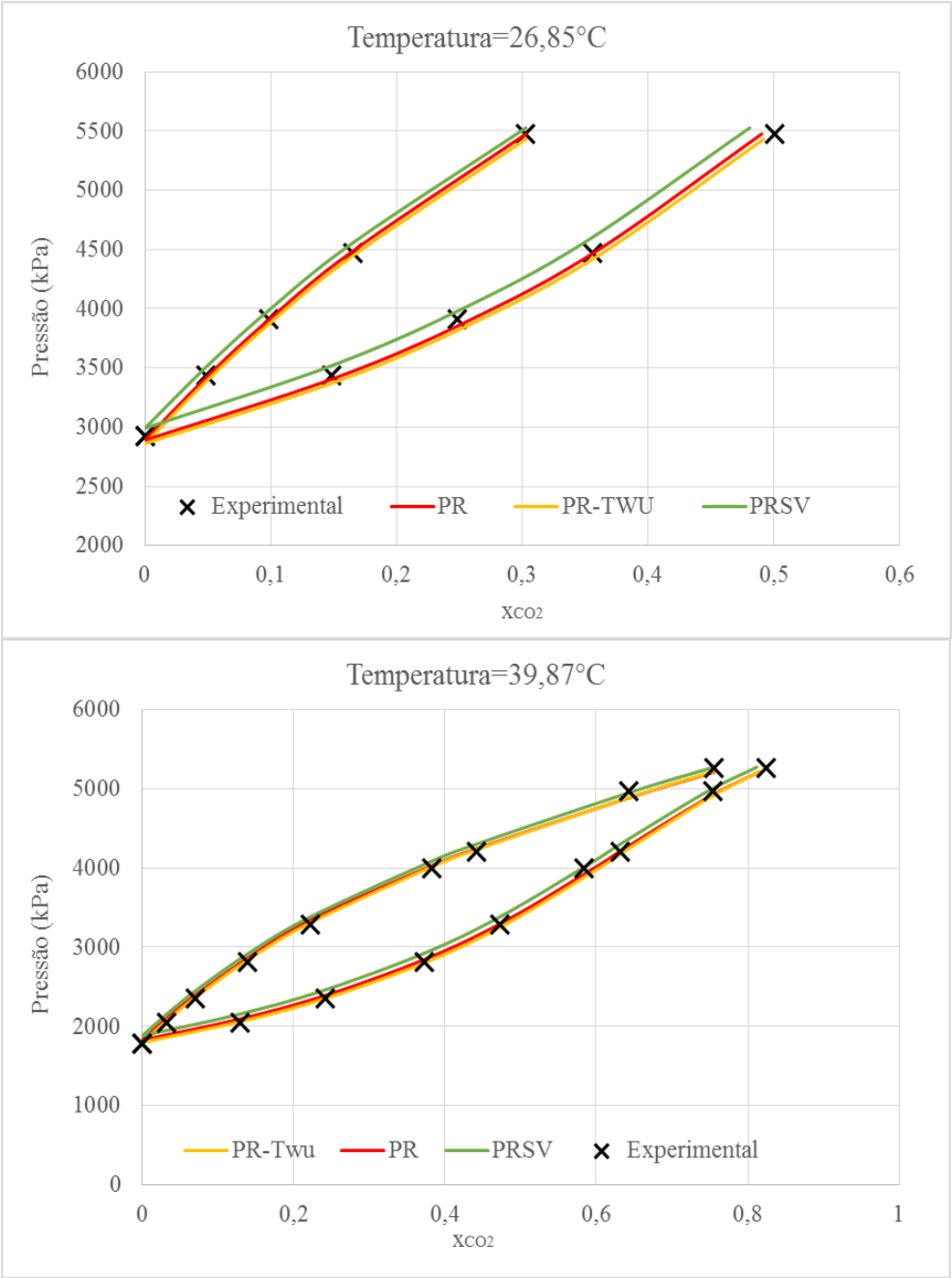


Figura IV.16 - ELV do sistema binário formado por sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono. Comparação dos dados experimentais de Chapoy et al. (2013) com os resultados das equações: PR, PR-TWU e PRSV. Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da Tabela A2.11, pode ser observado que os desvios em relação à pressão, na temperatura de 50ºC, para a PR, PR-TWU e PR-SOUR, mantiveram-se na faixa de 4,4 % a 22,8%, 0,1 % a 9,5 % e 12,2 % a 29,9 %, respectivamente, mostrando que apenas a PR-TWU foi capaz de prever o equilíbrio desse sistema.

No que se refere à temperatura de 60ºC, a PR obteve a maioria dos seus desvios na faixa de 12 % a 20 % e a PR-SOUR na faixa de 13 % a 35 %. Em relação à PR-TWU, foi precisa até pressões na ordem de 9090 kPa, com desvios entre 0,1 % e 3,4 %, obtendo, para pressões maiores, desvios de 20 % a 60 %.

Por fim, na temperatura de 80ºC, enquanto a PR se manteve novamente com menor variação nos desvios (12 % a 18 %), a PR-TWU e a PR-SOUR apresentaram desvios que destoaram dos demais nas condições de menor e maior pressão, sendo eles: 50 % e 92 % para a PR-TWU e 63 % e 72 % para a PR-SOUR. Para as demais pressões, a PR-TWU obteve desvios da ordem de 15% e a PR-SOUR da ordem de 30 %.

Com isso, pode-se concluir que a PR-TWU foi a que previu de forma mais eficiente a pressão de equilíbrio para o binário analisado. No entanto, nenhuma das equações foi capaz de prever o equilíbrio da água com o CO_2.

A incapacidade da PR-SOUR pode estar relacionada com a limitação encontrada nos dados do simulador HYSYS, que indica pressão máxima de 340 kPa. Entretanto, quanto à composição da fase vapor nas temperaturas 50 ºC e 80 ºC, a PR-SOUR obteve melhor precisão que as demais, pois, enquanto ela apresentou um desvio máximo de 0,005, a PR e a PR-TWU revelaram um desvio máximo da ordem de 0,018. Uma melhor visualização desse fenômeno pode ser realizada a partir da Figura IV.17.

Segundo Bamberger, Sieder e Maurer (2000), para a predição do equilíbrio líquido-vapor obtido em altas pressões (1 MPa a 14 MPa) e na faixa de temperaturas de 40 ºC a 80 ºC, um parâmetro binário dependente da temperatura é requerido em virtude da alta complexidade apresentada. A adoção do parâmetro relacionado com a temperatura de forma linear diminuiu significativamente os desvios encontrados. Além disso, no trabalho deles, os dados foram bem representados pela Peng-Robinson modificada por Melherm et al. (1989) com a regra de mistura de Panagiotopoulos e Reid.

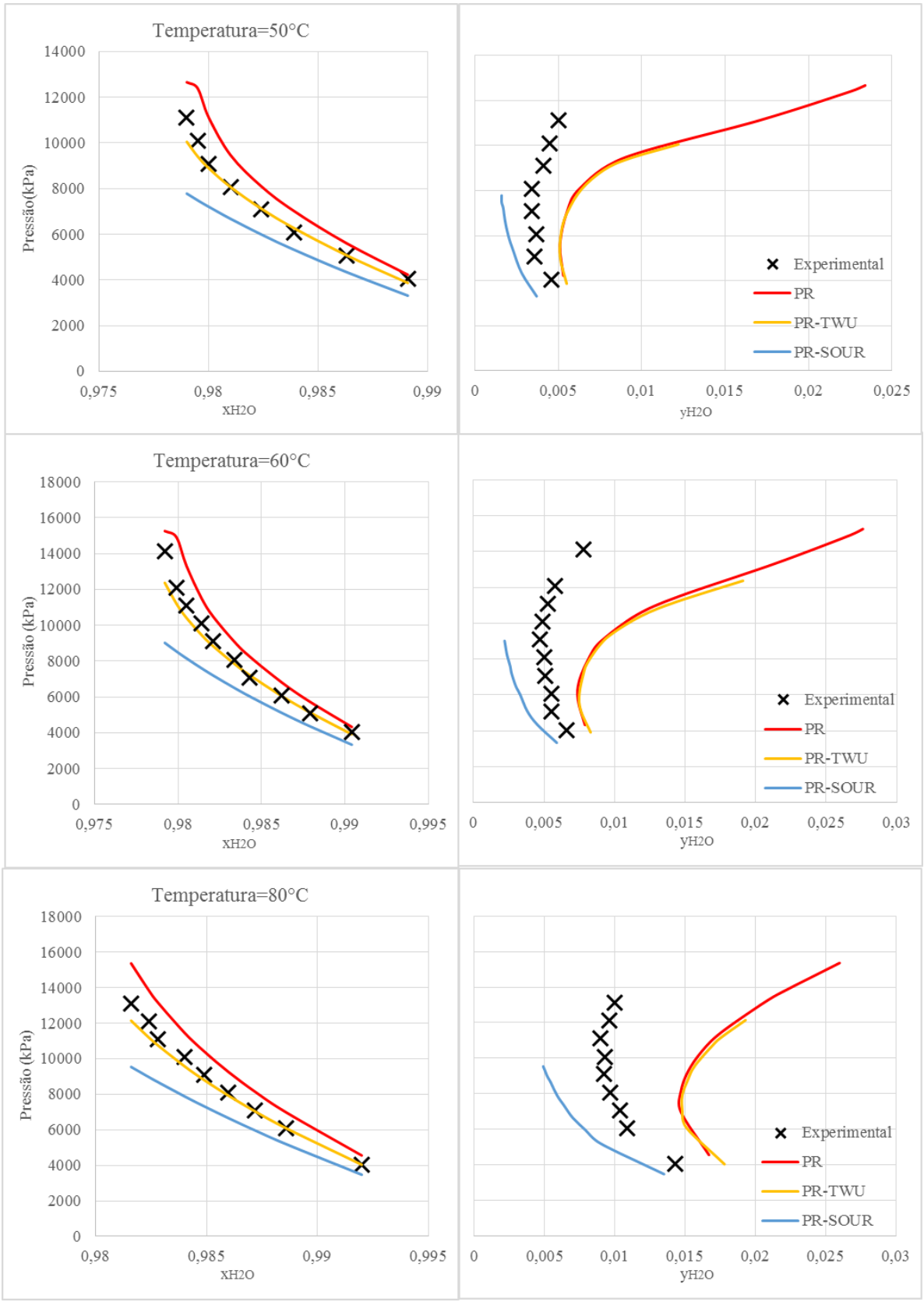


Figura IV.17–ELV do sistema binário formado por água e dióxido de carbono. Comparação dos dados experimentais de e Bamberger, Sieder e Maurer (2000) com os resultados das equações PR, PR-TWU e PR-SOUR. Fonte: Elaborado pelo autor.

Posteriormente, a partir dos dados experimentais de Loos, Wijen e Diepen (1980), investigou-se o binário constituído por água e propano. No simulador, para cada composição fixa da mistura, várias condições de temperatura foram abordadas, obtendo-se a pressão de equilíbrio e comparando-a com a experimental, para cada caso.

Nessa linha, na Tabela A2.12, estão disponíveis os dados experimentais e os desvios absolutos, na pressão do sistema, calculados pelos pacotes termodinâmicos: PR, PR-TWU, PR-SOUR e PRSV.

Observam-se, primeiramente, alguns dados ausentes para a PR-TWU, em função da incapacidade dessa equação em determinar o equilíbrio do sistema, nessas condições. Ainda referindo-se à PR-TWU, sua predição é acurada, apenas até as condições máximas, de temperatura igual a 359,05 ºC e de pressão igual a 21,28 MPa (com desvios de até 8%), apresentando desvios da ordem de 20%, para quaisquer condições maiores.

Em relação às demais equações, nota-se que, para todos os casos de composições fixas de propano e água, a previsão é precisa até determinadas condições máximas de temperatura e pressão da ordem de 366,45 ºC e 25,67 MPa, respectivamente, com desvios de, no máximo, 10%, e, para qualquer condição maior de temperatura ou pressão, o desvio passa a aumentar, chegando a valores extremos, da ordem de 100 % a 600 %. Nesse contexto, o maior desvio encontrado foi de 638,34%, para a PRSV, na temperatura 370 ºC e pressão 187,17 MPa.

Na Figura IV.18, também pode ser visualizado o equilíbrio de fases para o propano e para a água. Nota-se que os resultados das equações ficaram similares, de forma que, nos gráficos, todas as curvas se encontram sobrepostas.

No que se refere ao fato de as previsões das equações coincidirem com os dados experimentais, apenas até determinada condição máxima de temperatura e pressão, pode-se afirmar que está relacionado com o ponto crítico da água (Tcr = 374,1 ºC e Pcr = 22,12 MPa), pois, quando atingido, os desvios, na pressão de equilíbrio, começam a se tornar superiores.

Segundo Loos, Wijen e Diepen (1980), acima da temperatura crítica da água forma-se um equilíbrio gás-gás, e as equações analisadas parecem assumir um equilíbrio líquido-vapor. Além disso, as equações de estado possuem dificuldades em descrever sistemas, nas condições próximas às críticas (CARROLL, 2002; STRYJEK; VERA, 1986; SOREIDE; WHITSON, 1992).

Os desvios concernentes às equações de estado podem estar relacionados com a dificuldade de predição do equilíbrio da água com alcanos (SOREIDE; WHITSON, 1992, CARROLL, 2002).

Na sequência, foram analisados sistemas multicomponentes, sendo o ternário, CH_4, C_2H_6 e CO_2, o primeiro apresentado. Na metodologia adotada no simulador, foram inseridas as composições da fase líquida, fornecidas pelo trabalho de Wei et al (1995), na ferramenta tanque *flash*, na temperatura fixa de 230 K, calculando-se, dessa forma, a pressão de equilíbrio do sistema e a composição da fase gasosa.

Ressalta-se a relevância desse equilíbrio para o presente trabalho, em função das quantidades representativas, desses três componentes, no poço considerado. Os resultados obtidos, para os três pacotes avaliados, bem como os desvios absolutos apresentados, para a pressão, estão dispostos na Tabela A2.13, no Apêndice 2. Uma melhor visualização desses resultados pode ser realizada, a partir da Figura IV.19.

Observa-se que os desvios encontrados para a pressão de equilíbrio são maiores na pressão 1,52 MPa. Nela, a PR obteve o maior desvio, que foi da ordem de 6 %. No que se refere ao equilíbrio nas demais pressões (1,15 MPa, 3,55 MPa e 4,56 MPa), foram bem representados por todas as equações, sendo os desvios absolutos na ordem de 2 % a 3,5 %. A Tabela A2.14 apresenta os desvios absolutos gerados, em relação à composição dos componentes, na fase gasosa, os quais estão em conformidade com os resultados apresentados para a pressão, ou seja, boa predição, por parte das equações, para o equilíbrio desse sistema.

Vale mencionar que a boa representação do equilíbrio, para essa mistura ternária, era esperada, pois os comportamentos dos binários formados por CO_2 e metano e CO_2 e propano foram previstos, de forma eficiente, por essas equações (Wei et al., 1995).

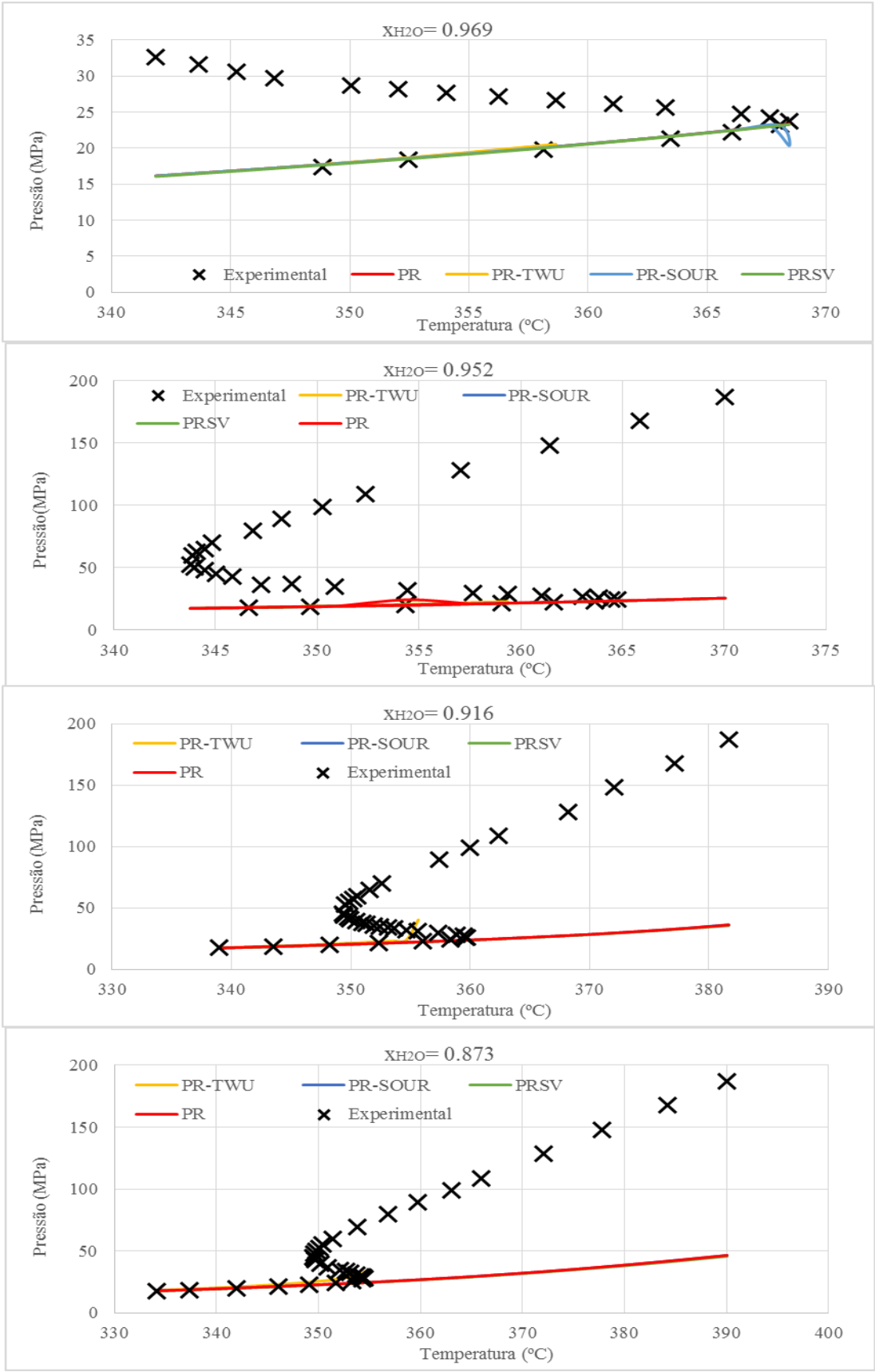


Figura IV.18 - Equilíbrio de fases para o sistema binário constituído de água e propano. Comparação dos dados experimentais de Loos, Wijen e Diepen (1980) com os resultados das equações PR-TWU, PR-SOUR, PRSV e PR. Fonte: Elaborado pelo autor.

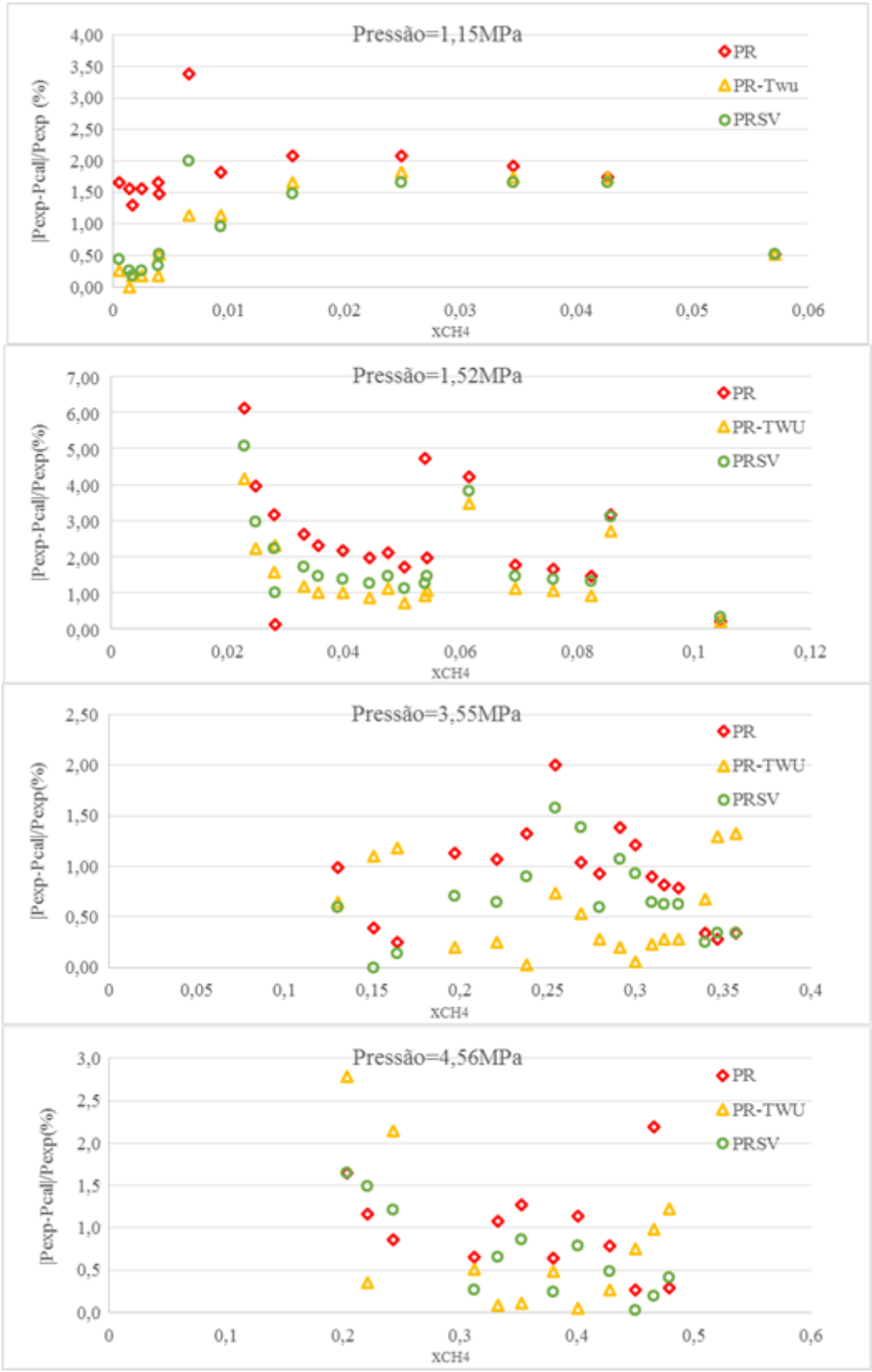


Figura IV.19 – Desvios absolutos na pressão de equilíbrio, para o sistema multicomponente: metano, etano e dióxido de carbono, obtidos na comparação dos dados experimentais de Wei et al. (1995) com os resultados das equações: PR, PR-TWU e PRSV. Fonte: Elaborado pelo autor.

Por fim, as próximas análises envolvem os dados experimentais de equilíbrio de Huang et al. (1985), os quais dividem-se em:

- Mistura 1: 15% CH_4, 30% CO_2, 5% H_2S e 50% H_2O,
- Mistura 2: 5% CH_4, 5% CO_2, 40% H_2S e 50% H_2O.

No que diz respeito à metodologia aplicada nesses sistemas, os dados pressão, temperatura e composição da corrente de alimentação foram inseridos na ferramenta tanque *flash*, obtendo-se as composições, da fase líquida e gasosa, como resultados. Dessa forma, calcularam-se os desvios absolutos, referentes às composições das fases em equilíbrio, para os quatro componentes.

Na Tabela IV.3, estão os dados experimentais da mistura 1 de Huang et al. (1985) e as composições calculadas, para os componentes, a partir dos pacotes PR, PR-TWU, PR-SOUR e PRSV. Primeiramente, é importante mencionar que, nas condições de temperatura e pressão adotadas, o equilíbrio encontrado foi condizente com os dados da literatura, o qual revela uma coexistência entre a fase aquosa e a fase vapor (composta majoritariamente por CO_2), estando o metano e o H_2S distribuídos entre essas fases.

Além disso, observa-se que os valores previstos pelas equações são próximos dos obtidos experimentalmente, fato que pode ser melhor constatado a partir da Tabela IV.3, na qual estão dispostos os desvios absolutos obtidos, para cada pacote utilizado, bem como para cada um dos componentes. Nota-se, para esse sistema, que a presença da água não afetou a eficácia das equações, mesmo a composição dessa substância sendo relevante, da ordem de 50%. A explicação para isso é sua desprezível composição na fase vapor. A partir da Tabela IV.4, verificou-se que os desvios obtidos, em relação às composições da fase vapor, ficaram todos abaixo de 0,0073, para a PR; de 0,0111, para a PR-TWU; de 0,0097, para a PR-SOUR e de 0,0065, para a PRSV.

Tabela IV.3 - Dados experimentais e predições dos pacotes PR, PR-TWU, PR-SOUR e PRSV para o equilíbrio de fases da Mistura 1 de Huang et al. (1985) (15% CH_4, 30% CO_2, 5% H_2S e 50% H_2O). Fonte: Elaborado pelo autor.

Dados experimentais Huang et al., 1985				PR		PR-TWU		PR-SOUR		PRSV	
P=4820 kPa	**T=37,8 ºC**										
Componentes	**Alimentação**	y_{vap}	$x_{líq}$	y_{vap}	$x_{líq}$	y_{vap}	$x_{líq}$	y_{vap}	$x_{líq}$	y_{vap}	$x_{líq}$
CH_4	**0,1494**	**0,3040**	**0,0003**	0,3024	0,0000	0,3022	0,0003	0,3032	0,0000	0,2989	0,0000
CO_2	**0,3005**	**0,5945**	**0,0093**	0,5990	0,0089	0,5987	0,0095	0,5989	0,0107	0,6001	0,0012
H_2S	**0,0497**	**0,0998**	**0,0050**	0,0962	0,0043	0,0961	0,0044	0,0966	0,0042	0,0986	0,0008
H_2O	**0,5004**	**0,0019**	**0,9854**	0,0024	0,9868	0,0029	0,9857	0,0013	0,9851	0,0023	0,9980

Continuação da Tabela IV.3 - Dados experimentais e predições dos pacotes PR, PR-TWU, PR-SOUR e PRSV para o equilíbrio de fases da Mistura 1 de Huang et al. (1985) (15% CH_4, 30% CO_2, 5% H_2S e 50% H_2O). Fonte: Elaborado pelo autor.

Dados experimentais Huang et al, 1985				PR		PR-TWU		PR-SOUR		PRSV	
P=7600 kPa	**T=37,8 ºC**										
Componentes	**Alimentação**	y_{vap}	$x_{líq}$	y_{vap}	$x_{líq}$	y_{vap}	$x_{líq}$	y_{vap}	$x_{líq}$	y_{vap}	$x_{líq}$
CH_4	**0,1488**	**0,3031**	**0,0005**	0,3041	0,0000	0,3038	0,0005	0,3052	0,0000	0,2994	0,0000
CO_2	**0,2991**	**0,5970**	**0,0121**	0,5984	0,0122	0,5980	0,0131	0,5981	0,0147	0,6002	0,0015
H_2S	**0,0494**	**0,0982**	**0,0005**	0,0951	0,0056	0,0950	0,0057	0,0958	0,0053	0,0983	0,0010
H_2O	**0,5027**	**0,0017**	**0,9816**	0,0024	0,9822	0,0032	0,9807	0,0008	0,9801	0,0021	0,9974
P=12520 kPa	**T=37,8 ºC**										
CH_4	**0,1497**	**0,3029**	**0,0008**	0,3043	0,0000	0,3032	0,0008	0,3065	0,0000	0,2991	0,0000
CO_2	**0,301**	**0,5967**	**0,0151**	0,5969	0,0146	0,5952	0,0157	0,5971	0,0184	0,5996	0,0018
H_2S	**0,0498**	**0,0985**	**0,0060**	0,0951	0,0060	0,0948	0,0061	0,0959	0,0058	0,0984	0,0011
H_2O	**0,4996**	**0,0019**	**0,9781**	0,0037	0,9794	0,0069	0,9773	0,0005	0,9758	0,0029	0,9971
P=16930 kPa	**T=37,8 ºC**										
CH_4	**0,1495**	**0,3021**	**0,0010**	0,3039	0,0000	0,3012	0,0011	0,3073	0,0000	0,2989	0,0000
CO_2	**0,3006**	**0,5963**	**0,0154**	0,5954	0,0151	0,5913	0,0162	0,5965	0,0203	0,5990	0,0019
H_2S	**0,0497**	**0,0996**	**0,0061**	0,0951	0,0058	0,0945	0,0059	0,0959	0,0059	0,0983	0,0010
H_2O	**0,5002**	**0,0020**	**0,9777**	0,0056	0,9791	0,0131	0,9768	0,0004	0,9738	0,0038	0,9971
P=8360 kPa	**T=107,2 ºC**										
CH_4	**0,1496**	**0,2907**	**0,0004**	0,2938	0,0000	0,2927	0,0004	0,2978	0,0000	0,2928	0,0000
CO_2	**0,3009**	**0,5919**	**0,0070**	0,5846	0,0066	0,5823	0,0075	0,5907	0,0084	0,5854	0,0036
H_2S	**0,0498**	**0,0967**	**0,0034**	0,0945	0,0034	0,0943	0,0034	0,0960	0,0031	0,0955	0,0021
H_2O	**0,4997**	**0,0225**	**0,9894**	0,0271	0,9900	0,0307	0,9886	0,0154	0,9889	0,0263	0,9944
P=12930 kPa	**T=107,2 ºC**										
CH_4	**0,1496**	**0,2929**	**0,0006**	0,2957	0,0000	0,2940	0,0006	0,3008	0,0000	0,2943	0,0000
CO_2	**0,3009**	**0,5920**	**0,0096**	0,5860	0,0091	0,5825	0,0104	0,5932	0,0118	0,5873	0,0048
H_2S	**0,0498**	**0,0963**	**0,0045**	0,0941	0,0044	0,0938	0,0045	0,0961	0,0040	0,0954	0,0027
H_2O	**0,4997**	**0,0196**	**0,9854**	0,0242	0,9865	0,0298	0,9846	0,0099	0,9841	0,0230	0,9925
P=17170 kPa	**T=107,2 ºC**										
CH_4	**0,1496**	**0,2935**	**0,0008**	0,2963	0,0000	0,2938	0,0008	0,3026	0,0000	0,2947	0,0000
CO_2	**0,3009**	**0,5916**	**0,0113**	0,5855	0,0107	0,5806	0,0123	0,5938	0,0146	0,5873	0,0056
H_2S	**0,0498**	**0,0970**	**0,0047**	0,0938	0,0050	0,0932	0,0050	0,0961	0,0046	0,0952	0,0030
H_2O	**0,4997**	**0,0179**	**0,9834**	0,0244	0,9843	0,0325	0,9819	0,0074	0,9808	0,0228	0,9914
P=11800 kPa	**T=107,2 ºC**										
CH_4	**0,1495**	**0,2641**	**0,0007**	0,2648	0,0001	0,2616	0,0008	0,2787	0,0001	0,2648	0,0001
CO_2	**0,3006**	**0,5575**	**0,0080**	0,5266	0,0078	0,5201	0,0096	0,5537	0,0079	0,5262	0,0082
H_2S	**0,0497**	**0,0848**	**0,0037**	0,0852	0,0038	0,0843	0,0038	0,0998	0,0033	0,0849	0,0041
H_2O	**0,5001**	**0,0950**	**0,9877**	0,1234	0,9883	0,1340	0,9858	0,0778	0,9887	0,1241	0,9875
P=17310 kPa	**T=107,2ºC**										
CH_4	**0,15**	**0,2762**	**0,0011**	0,2717	0,0001	0,2672	0,0012	0,2876	0,0001	0,2717	0,0001
CO_2	**0,3015**	**0,5520**	**0,0114**	0,5375	0,0109	0,5285	0,0133	0,5678	0,0114	0,5370	0,0114
H_2S	**0,0499**	**0,0870**	**0,0048**	0,0864	0,0049	0,0852	0,0051	0,0918	0,0043	0,0860	0,0054
H_2O	**0,4986**	**0,0848**	**0,9827**	0,1044	0,9841	0,1191	0,9804	0,0528	0,9842	0,1053	0,9830

Tabela IV.4 - Desvios absolutos das composições de equilíbrio em relação aos dados experimentais do equilíbrio de fases da mistura 1 de Huang et al. (1985) para os pacotes PR, PR-TWU, PR-SOUR e PRSV. Fonte: Elaborado pelo autor.

	PR		PR-TWU		PR-SOUR		PRSV	
P=4820 kPa	**T=37,8ºC**							
	Δy_{vap}	$\Delta x_{líq}$	Δy_{vap}	$\Delta x_{líq}$	Δy_{vap}	$\Delta x_{líq}$	Δy_{vap}	$\Delta x_{líq}$
CH_4	0,00160	0,00028	0,00180	0,00002	0,00080	0,00028	0,00510	0,00028
CO_2	0,00450	0,00040	0,00420	0,00020	0,00440	0,00140	0,00560	0,00810
H_2S	0,00360	0,00073	0,00370	0,00063	0,00320	0,00083	0,00120	0,00423
H_2O	0,00049	0,00140	0,00099	0,00030	0,00061	0,00030	0,00039	0,01260
P=7600 kPa	**T=37,8ºC**							
CH_4	0,00100	0,00047	0,00070	0,00003	0,00210	0,00047	0,00370	0,00047
CO_2	0,00140	0,00010	0,00100	0,00100	0,00110	0,00260	0,00320	0,01060
H_2S	0,00310	0,00506	0,00320	0,00516	0,00240	0,00476	0,00010	0,00046
H_2O	0,00069	0,00060	0,00149	0,00090	0,00091	0,00150	0,00039	0,01580
P=12520 kPa	**T=37,8ºC**							
CH_4	0,00140	0,00080	0,00030	0,00000	0,00360	0,00080	0,00380	0,00080
CO_2	0,00020	0,00050	0,00150	0,00060	0,00040	0,00330	0,00290	0,01330
H_2S	0,00340	0,00005	0,00370	0,00015	0,00260	0,00015	0,00010	0,00485
H_2O	0,00183	0,00130	0,00503	0,00080	0,00137	0,00230	0,00103	0,01900
P=16930 kPa	**T=37,8ºC**							
CH_4	0,00180	0,00099	0,00090	0,00011	0,00520	0,00099	0,00320	0,00099
CO_2	0,00090	0,00030	0,00500	0,00080	0,00020	0,00490	0,00270	0,01350
H_2S	0,00450	0,00028	0,00510	0,00018	0,00370	0,00018	0,00130	0,00508
H_2O	0,00361	0,00140	0,01111	0,00090	0,00159	0,00390	0,00181	0,01940
P=8360 kPa	**T=107,2ºC**							
CH_4	0,00310	0,00038	0,00200	0,00002	0,00710	0,00038	0,00210	0,00038
CO_2	0,00730	0,00038	0,00960	0,00052	0,00120	0,00142	0,00650	0,00338
H_2S	0,00220	0,00002	0,00240	0,00002	0,00070	0,00032	0,00120	0,00132
H_2O	0,00460	0,00060	0,00820	0,00080	0,00710	0,00055	0,00380	0,00500
P=12930 kPa	**T=107,2ºC**							
CH_4	0,00280	0,00058	0,00110	0,00002	0,00790	0,00058	0,00140	0,00058
CO_2	0,00600	0,00049	0,00950	0,00081	0,00120	0,00221	0,00470	0,00479
H_2S	0,00220	0,00007	0,00250	0,00003	0,00020	0,00047	0,00090	0,00177
H_2O	0,00460	0,00110	0,01020	0,00080	0,00970	0,00130	0,00340	0,00710

Em continuação com as análises, investigou-se, a partir do mesmo procedimento, a Mistura 2. Nesse sentido, na Tabela IV.5 são apresentados os dados experimentais do equilíbrio de fases e os valores calculados, a partir dos pacotes PR, PR-TWU, PR-SOUR e PRSV. Nesse sistema, verificou-se novamente que as equações foram capazes de descrever o equilíbrio entre as quatro substâncias, o qual apresentou a coexistência de um vapor, rico em gás sulfídrico, e, uma fase aquosa; estando o CH_4 e o CO_2, majoritariamente, na fase vapor.

Nesse sentido, os desvios nas composições, encontrados na Tabela IV.6, foram considerados aceitáveis novamente, pois, para todas as condições de temperatura e pressão abordadas, os desvios obtidos, em relação às composições da fase vapor, ficaram todos abaixo de 0,0465, para a PR; de 0,0660, para a PR-TWU; de 0,0640, para a PR-SOUR e de 0,0474, para a PRSV, demonstrando que a consideração de maior quantidade de H_2S no sistema não influenciou muito na predição das equações.

Tabela IV.5 - Dados experimentais do primeiro equilíbrio de fases da mistura 2 de Huang et al. (1985) (5% CH_4, 5% CO_2, 40% H_2S e 50% H_2O) e os valores calculados para os pacotes PR, PR-TWU, PR-SOUR e PRSV. Fonte: Elaborado pelo autor

Dados experimentais de Huang et al, 1985				PR		PR-TWU		PR-SOUR		PRSV	
P=7560 kPa	**T=107,2°C**										
Componentes	**Alimentação**	y_{vap}	$x_{líq}$	y_{vap}	$x_{líq}$	y_{vap}	$x_{líq}$	y_{vap}	$x_{líq}$	y_{vap}	$x_{líq}$
CH_4	**0,0494**	**0,1182**	**0,0002**	0,0974	0,0000	0,0971	0,0002	0,0986	0,0000	0,0962	0,0000
CO_2	**0,4930**	**0,1112**	**0,0013**	0,0960	0,0013	0,0957	0,0014	0,0970	0,0014	0,0954	0,0006
H_2S	**0,4072**	**0,7485**	**0,0304**	0,7743	0,0294	0,7734	0,0292	0,7876	0,0247	0,7770	0,0168
H_2O	**0,4941**	**0,0253**	**0,9682**	0,0323	0,9693	0,0338	0,9692	0,0168	0,9739	0,0314	0,9826
P=12270 kPa	**T=107,2°C**										
CH_4	**0,0500**	**0,1060**	**0,0003**	0,0997	0,0000	0,0989	0,0004	0,1021	0,0000	0,0982	0,0000
CO_2	**0,0496**	**0,1148**	**0,0023**	0,0969	0,0021	0,0961	0,0024	0,0990	0,0022	0,0965	0,0010
H_2S	**0,4019**	**0,7528**	**0,0361**	0,7649	0,0374	0,7613	0,0370	0,7886	0,0313	0,7699	0,0208
H_2O	**0,4986**	**0,0264**	**0,9613**	0,0385	0,9605	0,0437	0,9602	0,0103	0,9665	0,0354	0,9782
P=16920 kPa	**T=107,2°C**										
CH_4	**0,0499**	**0,1207**	**0,0006**	0,0976	0,0000	0,0953	0,0006	0,1028	0,0000	0,0968	0,0000
CO_2	**0,0498**	**0,1176**	**0,0033**	0,0947	0,0028	0,0928	0,0031	0,0994	0,0030	0,0953	0,0013
H_2S	**0,4009**	**0,7322**	**0,0392**	0,7482	0,0375	0,7362	0,0369	0,7903	0,0340	0,7577	0,0210
H_2O	**0,4994**	**0,0295**	**0,9568**	0,0595	0,9598	0,0757	0,9594	0,0074	0,9630	0,0502	0,9777
P=11000 kPa	**T=176,7°C**										
CH_4	**0,0502**	**0,1092**	**0,0004**	0,0887	0,0000	0,0881	0,0003	0,0944	0,0000	0,0889	0,0000
CO_2	**0,0501**	**0,1078**	**0,0016**	0,0873	0,0016	0,0867	0,0019	0,0931	0,0013	0,0875	0,0017
H_2S	**0,4012**	**0,6896**	**0,0286**	0,6837	0,0329	0,6806	0,0333	0,7305	0,0279	0,6824	0,0373
H_2O	**0,4985**	**0,0938**	**0,9694**	0,1403	0,9655	0,1446	0,9645	0,0820	0,9707	0,1412	0,9610
P=18170 kPa	**T=176,7°C**										
CH_4	**0,0496**	**0,0928**	**0,0007**	0,0903	0,0001	0,0889	0,0007	0,0986	0,0001	0,0906	0,0001
CO_2	**0,0494**	**0,0914**	**0,0029**	0,0878	0,0027	0,0865	0,0032	0,0961	0,0023	0,0878	0,0030
H_2S	**0,4000**	**0,7040**	**0,0517**	0,6896	0,0481	0,6826	0,0489	0,7564	0,0401	0,6863	0,0545
H_2O	**0,5000**	**0,1130**	**0,9454**	0,1323	0,9490	0,1419	0,9472	0,0490	0,9576	0,1352	0,9424
P=13000 kPa	**T=37,8°C**										
CH_4	**0,0500**	**0,0891**	**0,0009**	0,0991	0,0000	0,0950	0,0010	0,0991	0,0000	0,0987	0,0000
CO_2	**0,0498**	**0,0994**	**0,0036**	0,0951	0,0037	0,0919	0,0039	0,0951	0,0037	0,0979	0,0004
H_2S	**0,4006**	**0,8016**	**0,0291**	0,7662	0,0283	0,7425	0,0283	0,7662	0,0283	0,7859	0,0048
H_2O	**0,4996**	**0,0093**	**0,9666**	0,0396	0,9681	0,0706	0,9668	0,0396	0,9681	0,0175	0,9947
P=164600 kPa	**T=37,8ºC**										
CH_4	**0,0500**	**0,0891**	**0,0009**	0,0990	0,0000	0,0946	0,0010	0,0990	0,0000	0,0987	0,0000
CO_2	**0,0499**	**0,1061**	**0,0038**	0,0951	0,0038	0,0917	0,0041	0,0951	0,0038	0,0981	0,0005
H_2S	**0,4000**	**0,7958**	**0,0281**	0,7641	0,0285	0,7386	0,0286	0,7641	0,0285	0,7850	0,0049
H_2O	**0,5001**	**0,0091**	**0,9672**	0,0418	0,9677	0,0750	0,9663	0,0418	0,9677	0,0182	0,9947

Huang et al. (1985) realizaram, ainda, experimentos de equilíbrio da Mistura 2, nas condições de pressão e temperatura, de 6,2 MPa e 37,8 ºC; e de 8,4 MPa e 65,6 ºC, respectivamente. A análise é feita separadamente, em função do equilíbrio ser entre três fases: uma líquida, rica em H_2S; uma líquida, rica em H_2O; e uma gasosa, rica em H_2S.

Na Tabela IV.7, são apresentados os dados experimentais e os resultados obtidos, a partir dos pacotes PR, PR-SOUR, PR-TWU e PRSV. Os resultados das composições no equilíbrio demonstram coerência com o detectado experimentalmente, com exceção apenas do

resultado obtido pela PR-SOUR, que não previu a fase vapor, na temperatura de 37,8 ºC e pressão de 6.260 kPa.

Tabela IV.6 - Desvios absolutos das composições de equilíbrio em relação aos dados experimentais do primeiro equilíbrio de fases da mistura 2 (5% CH_4, 5% CO_2, 40% H_2S e 50% H_2O) de Huang et al. (1985) para os pacotes PR, PR-TWU, PR-SOUR e PRSV. Fonte: Elaborado pelo autor.

	PR		PR-TWU		PR-SOUR		PRSV	
P=7560 kPa T=107,2°C								
	Δy_{vap}	$\Delta x_{líq}$	Δy_{vap}	$\Delta x_{líq}$	Δy_{vap}	$\Delta x_{líq}$	Δy_{vap}	$\Delta x_{líq}$
CH_4	0,0208	0,0002	0,0211	0,0000	0.0196	0,0002	0,0220	0,0002
CO_2	0,0152	0,0000	0,0155	0,0002	0.0142	0,0001	0,0158	0,0006
H_2S	0,0258	0,0010	0,0249	0,0012	0.0391	0,0057	0,0285	0,0136
H_2O	0,0070	0,0011	0,0085	0,0010	0.0085	0,0057	0,0061	0,0144
P=12270 kPa T=107,2°C								
CH_4	0,0063	0,0003	0,0071	0,0000	0.0039	0,0003	0,0078	0,0003
CO_2	0,0179	0,0001	0,0187	0,0001	0.0158	0,0000	0,0183	0,0012
H_2S	0,0121	0,0013	0,0085	0,0009	0.0358	0,0048	0,0171	0,0153
H_2O	0,0121	0,0008	0,0173	0,0011	0.0161	0,0052	0,0090	0,0169
P=16920 kPa T=107,2°C								
CH_4	0,0231	0,0006	0,0254	0,0000	0.0179	0,0006	0,0239	0,0006
CO_2	0,0229	0,0006	0,0248	0,0002	0.0182	0,0003	0,0223	0,0020
H_2S	0,0160	0,0017	0,0040	0,0023	0.0581	0,0052	0,0255	0,0182
H_2O	0,0300	0,0030	0,0462	0,0026	0.0221	0,0062	0,0207	0,0209
P=11000 kPa T=107,2°C								
CH_4	0,0205	0,0003	0,0211	0,0000	0.0148	0,0003	0,0203	0,0003
CO_2	0,0205	0,0001	0,0211	0,0002	0.0147	0,0003	0,0203	0,0001
H_2S	0,0059	0,0043	0,0090	0,0047	0.0409	0,0007	0,0072	0,0087
H_2O	0,0465	0,0039	0,0508	0,0049	0.0118	0,0013	0,0474	0,0084
P=18170 kPa T=107,2°C								
CH_4	0,0025	0,0006	0,0039	0,0000	0.0058	0,0006	0,0022	0,0006
CO_2	0,0036	0,0002	0,0049	0,0003	0.0047	0,0006	0,0036	0,0001
H_2S	0,0144	0,0036	0,0214	0,0028	0.0524	0,0116	0,0177	0,0028
H_2O	0,0193	0,0036	0,0289	0,0018	0.0640	0,0122	0,0222	0,0030
P=13000 kPa T=37,8°C								
CH_4	0,0100	0,0009	0,0059	0,0001	0.0100	0,0009	0,0096	0,0009
CO_2	0,0043	0,0001	0,0075	0,0003	0.0043	0,0001	0,0015	0,0032
H_2S	0,0354	0,0008	0,0591	0,0008	0.0354	0,0008	0,0157	0,0243
H_2O	0,0303	0,0015	0,0613	0,0002	0.0303	0,0015	0,0082	0,0281
P=16460 kPa T=37,8°C								
CH_4	0,0099	0,0009	0,0055	0,0002	0.0099	0,0009	0,0096	0,0009
CO_2	0,0110	0,0000	0,0144	0,0003	0.0110	0,0000	0,0080	0,0034
H_2S	0,0317	0,0004	0,0572	0,0005	0.0317	0,0004	0,0108	0,0232
H_2O	0,0328	0,0005	0,0660	0,0009	0.0328	0,0005	0,0092	0,0275

Na Tabela IV.8, são apresentados os desvios absolutos, para as composições das fases, para todos os componentes. De uma maneira geral, a composição da fase aquosa foi a que obteve os menores desvios, em função da água estar quase pura nessa fase, com composições da ordem de 96% e comportando-se como uma solução ideal, com exceção apenas para PRSV. Em relação aos desvios na fase vapor e na fase líquida rica em H_2S, são maiores, demonstrando-se uma maior interação entre as moléculas. Ainda, nota-se que a PR-SOUR apresenta desvios

elevados, para a fase vapor, na temperatura de 37,8 ºC e pressão de 6.260 kPa, revelando uma maior incompatibilidade com o sistema que as demais.

Tabela IV.7 - Dados experimentais do segundo equilíbrio de fases da mistura 2 de Huang et al. (1985) (5% CH_4, 5% CO_2, 40% H_2S e 50% H_2O) e os valores calculados para os pacotes PR, PR-TWU, PR-SOUR e PRSV. Fonte: Elaborado pelo autor.

		Dados experimentais Huang et al. (1985)			PR			PR-SOUR		
		Vapor	H_2S Líq	H_2O Líq	Vapor	H_2S Líq	H_2O Líq	Vapor	H_2S Líq	H_2O Líq
P=6260kPa	**T=37,8°C**	**yV**	**xL_1**	**xL_2**	**yV**	**xL_1**	**xL_2**	**yV**	**xL_1**	**xL_2**
CH_4	**0,0504**	0,321	0,065	0,000	0,340	0,043	0,000		0,101	0,000
CO_2	**0,050**	0,174	0,105	0,004	0,156	0,082	0,003		0,097	0,003
H_2S	**0,399**	0,503	0,820	0,028	0,502	0,818	0,029		0,769	0,028
H_2O	**0,501**	0,002	0,010	0,968	0,002	0,057	0,967		0,033	0,969
P=8430kPa	**T=65,6°C**									
CH_4	**0,050**	0,187	0,058	0,000	0,211	0,047	0,000	0,180	0,059	0,000
CO_2	**0,050**	0,148	0,090	0,003	0,136	0,077	0,003	0,130	0,082	0,003
H_2S	**0,402**	0,656	0,829	0,032	0,645	0,816	0,032	0,687	0,846	0,026
H_2O	**0,498**	0,009	0,021	0,968	0,009	0,060	0,965	0,003	0,014	0,971
	Alimentação	**Dados experimentais Huang et al. (1985)**			**PR-TWU**			**PRSV**		
P=6260kPa	**T=37,8°C**	**Vapor**	**H_2S Líq**	**H_2O Líq**	**Vapor**	**H_2S Líq**	**H_2O Líq**	**Vapor**	**H_2S Líq**	**H_2O Líq**
		yV	**xL_1**	**xL_2**	**yV**	**xL_1**	**xL_2**	**yV**	**xL_1**	**xL_2**
CH_4	**0,0504**	0,321	0,065	0,000	0,352	0,051	0,001	0,307	0,055	0,000
CO_2	**0,050**	0,174	0,105	0,004	0,159	0,083	0,004	0,155	0,087	0,000
H_2S	**0,399**	0,503	0,820	0,028	0,488	0,792	0,029	0,535	0,837	0,005
H_2O	**0,501**	0,002	0,010	0,968	0,002	0,074	0,967	0,002	0,020	0,995
P=8430kPa	**T=65,6°C**									
CH_4	**0,050**	0,187	0,058	0,000	0,223	0,054	0,000	0,181	0,055	0,000
CO_2	**0,050**	0,148	0,090	0,003	0,140	0,079	0,003	0,129	0,081	0,001
H_2S	**0,402**	0,656	0,829	0,032	0,629	0,795	0,031	0,681	0,833	0,009
H_2O	**0,498**	0,009	0,021	0,968	0,008	0,072	0,965	0,008	0,031	0,990

Tabela IV.8 - Desvios absolutos das composições de equilíbrio em relação aos dados experimentais do segundo equilíbrio de fases da mistura 2 de Huang et al. (1985) (5% CH_4, 5% CO_2, 40% H_2S e 50% H_2O), para os pacotes PR, PR-TWU, PR-SOUR e PRSV. Fonte: Elaborado pelo autor.

		PR			PR-SOUR			PR-TWU			PRSV		
	Alimentação	**Δy_{vap}**	**$\Delta x_{líq1}$**	**$\Delta x_{líq2}$**	**Δy_{vap}**	**$\Delta x_{líq1}$**	**$\Delta x_{líq2}$**	**Δy_{vap}**	**Δxlíq1**	**$\Delta x_{líq2}$**	**Δy_{vap}**	**$\Delta x_{líq1}$**	**$\Delta x_{líq2}$**
P=6260 kPa	**T=37,8 ℃**												
CH_4	**0,05**	0,019	0,022	0,000	0,321	0,035	0,000	0,03	0,014	0,000	0,014	0,01	0,000
CO_2	**0,05**	0,018	0,023	0,000	0,174	0,008	0,000	0,015	0,022	0,000	0,019	0,018	0,003
H_2S	**0,399**	0,001	0,002	0,001	0,503	0,051	0,001	0,015	0,027	0,001	0,033	0,017	0,023
H_2O	**0,501**	0,000	0,047	0,000	0,002	0,023	0,001	0,000	0,063	0,001	0,000	0,01	0,027
P=8430 kPa	**T=65,6 ℃**												
CH_4	**0,05**	0,023	0,011	0,000	0,007	0,001	0,000	0,036	0,004	0,000	0,006	0,003	0,000
CO_2	**0,05**	0,012	0,013	0,000	0,019	0,009	0,000	0,009	0,011	0,000	0,019	0,009	0,002
H_2S	**0,402**	0,011	0,013	0,000	0,031	0,017	0,006	0,026	0,033	0,001	0,025	0,004	0,023
H_2O	**0,498**	0,000	0,038	0,003	0,006	0,008	0,003	0,001	0,051	0,003	0,000	0,009	0,022

IV.5 - A escolha do modelo termodinâmico

A seleção do pacote termodinâmico adotado fundamentou-se nos comportamentos dos equilíbrios de fases, que foram apresentados anteriormente, e na composição existente no petróleo do poço típico do pré-sal.

Segundo os resultados apresentados, as equações avaliadas PR, PR-TWU e PRSV foram capazes de prever o equilíbrio de sistemas como: metano e etano; etano e n-octano; CO_2 com metano; CO_2 com propano; CO_2 com i-butano; e CO_2 com octano, obtendo resultados muito próximos, de forma a ficarem sobrepostas, nos diagramas de equilíbrio.

Entretanto, para os sistemas compostos por CO_2 com decano e com n-hexadecano, a PR se destacou das demais, gerando desvios menores. Esse fenômeno indica uma possível proeminência na representação de hidrocarbonetos de cadeias mais longas, que é relevante para o trabalho, visto que o poço típico simulado detém uma pequena fração de hidrocarbonetos pesados.

Ainda, no que tange aos binários envolvendo o sulfeto de hidrogênio (H_2S e n-heptano, e H_2S e CO_2), enquanto a PR e a PR-TWU apresentaram resultados bastante semelhantes, o pacote termodinâmico PRSV demonstrou uma previsão menos acurada que as demais.

Com relação aos binários envolvendo a água, as equações avaliadas PR, PR-TWU, PRSOUR e PRSV não foram capazes de prever o comportamento do sistema. Para o binário CO_2 + H_2O, apesar da PR-TWU revelar desvios aceitáveis, na pressão de equilíbrio, há eventuais resultados com desvios da ordem de 60 % e 70 %. Além disso, há grandes desvios na composição da fase vapor, para PR e PR-TWU.

Em relação ao binário formado por H_2O + propano, as previsões das equações são precisas, próximas ao ponto crítico da água, pois, nessa região, forma-se o equilíbrio gás-gás, que não é previsto pelas equações.

Por fim, o comportamento de sistemas multicomponentes, no equilíbrio termodinâmico, para o metano e o etano com o dióxido de carbono, os desvios absolutos, referentes à pressão de equilíbrio, ficaram na ordem de 2 % a 3,5 %, mostrando que as equações, PR, PR-TWU e PRSV, conseguiram prever o equilíbrio ternário. Para as duas misturas quaternárias analisadas: Mistura 1: 15% CH_4, 30% CO_2, 5% H_2S e 50% H_2O e Mistura 2: 5% CH_4, 5% CO_2, 40% H_2S e 50% H_2O, diversas condições de temperatura e pressão foram adotadas. No entanto, as

equações PR, PRSV, PR-SOUR e PR-TWU demonstraram coerência com os diferentes comportamentos dos sistemas em equilíbrio.

No que se refere à composição do petróleo, no poço típico considerado, conforme será apresentada com mais detalhes posteriormente, o metano, o etano e o dióxido de carbono são os componentes mais representativos do sistema, sendo o metano o majoritário, com uma composição de, aproximadamente, 50 %. Nesse sentido, pode-se afirmar que todas as equações avaliadas poderiam ser adotadas, visto que todas representaram igualmente essa mistura.

Ainda em relação ao sistema considerado no trabalho, é importante ressaltar que a água corresponde a, apenas, 1% do volume do fluido existente no reservatório. Dessa forma, é esperado que os desvios apresentados nos equilíbrios envolvendo essa substância, não influenciem, substancialmente, na simulação.

Nesse contexto, o pacote termodinâmico selecionado foi o Peng-Robinson com regra de mistura clássica de van der Waals, pois se destacou das demais equações, na predição dos sistemas envolvendo CO_2 e componentes mais pesados (n-hexadecano e decano). Além disso, essa equação é a mais simples, em termos de parâmetros a determinar.

Todavia, para reservas que possuam grandes quantidades de água ou que tenham recuperação secundária, a partir da injeção dessa substância, novos pacotes termodinâmicos devem ser selecionados e adaptados.

CAPÍTULO V - SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE CUSTOS

V.1– Apresentação do cenário de um poço típico do pré-sal

O cenário do poço utilizado na simulação, como já mencionado previamente, possui propriedades e características similares a um poço da região pré-sal. Nesse sentido, o petróleo está submetido a altas condições de temperatura e de pressão, sendo 134 ºC e 47,54 MPa, respectivamente, no fundo do reservatório. Os dados de campo do poço analisado revelaram uma concentração de gás sulfídrico de 100 ppmv, obtida no separador de fases – condições de temperatura e pressão iguais a 40 ºC e 15 kgf/cm², respectivamente. Além disso, também nessas mesmas condições, relataram os valores das vazões obtidas durante a produção, as quais podem ser visualizadas na Quadro V.1.

Quadro V.1 - Vazões produzidas na produção de petróleo nas condições de 40ºC e 15kgf/cm². Fonte: Dados de campo de poço típico do pré-sal.

Fluido	Vazão
	m³/h
Óleo Morto	130,68
Água	1,32
Gás do *flash*	27.400,00

Nota-se que a vazão de água produzida é aproximadamente 1% da vazão de líquido total relatada. Devido a esse teor desprezível, pode-se inferir que, mesmo diante do aumento da complexidade da mistura e, por conseguinte, a baixa eficiência da predição das equações de estado em sistemas aquosos, espera-se que o pacote termodinâmico adotado (PR com regra de mistura clássica de van der Waals) seja capaz de predizer o comportamento do sistema no reservatório.

Ainda na apresentação do cenário do poço, podem ser observadas as composições típicas obtidas para o óleo morto, gás do *flash* e fluido do reservatório no Quadro V.2. Pode-se verificar que o fluido do reservatório, ou seja, aquele encontrado no fundo do poço, possui o metano como o componente majoritário. Em relação ao fluido gás do *flash*, novamente, o metano é o majoritário, com uma concentração centesimal de 75%. Por fim, a composição do óleo morto apresenta como predominante os compostos mais pesados, os quais são representados pelo símbolo C_{20+}. Ainda, no Quadro V.3, podem ser observados os valores de densidade e massa molar – obtidos no separador a 40ºC – para os fluidos mencionados no Quadro V.2 e para o conjunto de hidrocarbonetos C_{20+}.

Quadro V.2 - Composição do óleo morto, gás do *flash* e do fluido do reservatório. Fonte: Dados de campo de poço típico do pré-sal.

Componentes	Óleo morto	Gás do *flash*	Fluido do Reservatório
CO_2	0,00	3,71	2,72
N_2	0,00	0,63	0,46
C_1	0,00	75,06	55,00
C_2	0,00	9,27	6,80
C_3	0,70	6,03	4,61
iC_4	0,31	1,09	0,88
nC_4	0,93	2,12	1,80
iC_5	0,78	0,55	0,61
nC_5	1,46	0,77	0,95
C_6	3,42	0,50	1,28
C_7	5,82	0,16	1,67
C_8	7,93	0,09	2,18
C_9	6,82	0,01	1,83
C_{10}	6,43	0,00	1,72
C_{11}	5,30	0,00	1,42
C_{12}	4,84	0,00	1,29
C_{13}	5,05	0,00	1,35
C_{14}	4,18	0,00	1,12
C_{15}	4,18	0,00	1,12
C_{16}	3,27	0,00	0,87
C_{17}	2,88	0,00	0,77
C_{18}	2,81	0,00	0,75
C_{19}	2,65	0,00	0,71
C_{20+}	30,26	0,00	8,09

Quadro V.3 - Densidade e Massa Molar dos fluidos obtidos no separador da plataforma, em condições de 40 ºC. Fonte: Dados de campo de poço típico do pré-sal.

Fluido	Densidade	Massa Molar
	g/cm³	g/mol
Óleo morto	-	256
Gás do *Flash*	0,7872	22,8
Fluido do reservatório	-	85
C_{20+}	0,9538	498

Visando conhecer o comportamento do estado físico do óleo ao longo do seu escoamento à superfície, obteve-se o Diagrama PT, exposto na Figura V.1, com o uso do

HYSYS, para o qual foi necessário fornecer a composição do fluido do reservatório. Apesar do resultado apresentado no diagrama ser em base seca, este é, ainda, representativo do sistema, visto que a água está presente em quantidade desprezível, como já mencionado anteriormente. Na Figura V.1, pode-se considerar que, no fundo do reservatório, ou seja, a 134 ºC e 47,6 MPa, todo sistema se encontra apenas na fase líquida. Sendo assim, o surgimento do gás ocorre somente no ponto em que a pressão do sistema atinge a pressão de saturação da mistura, expondo, dessa forma, a característica típica de um poço surgente, frequentemente encontrado na região do pré-sal. Nesses poços, a pressão no fundo é muito elevada, fazendo com que o petróleo suba à superfície espontaneamente.

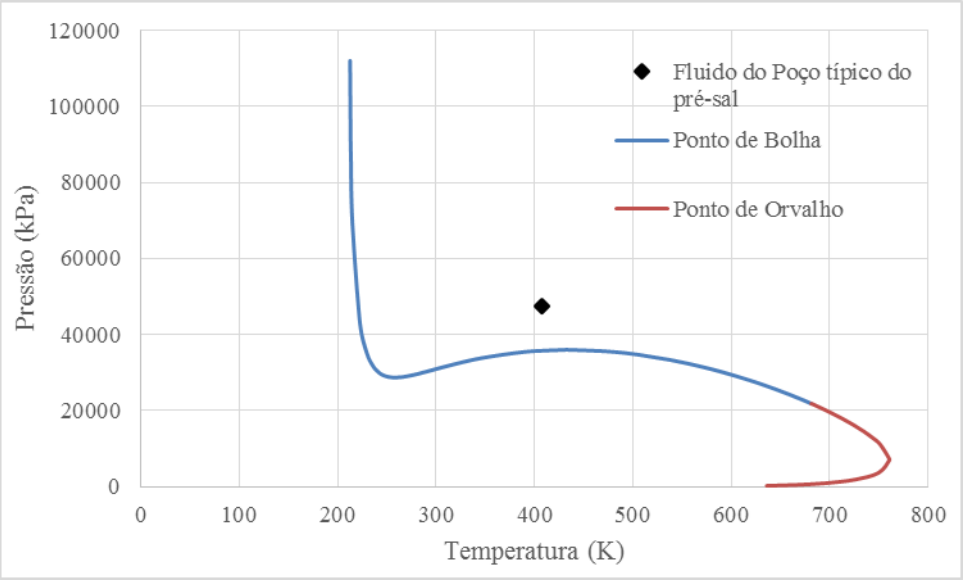


Figura V.1- Diagrama PT do fluido do reservatório em base seca. Fonte: Elaborado pelo autor.

Ainda acerca do cenário do poço utilizado na simulação, é importante definir dois parâmetros que são utilizados com frequência na caracterização de reservas de petróleo e que, posteriormente, poderão auxiliar na avaliação do pacote termodinâmico utilizado no trabalho. O primeiro é o fator Bo (fator volume de formação de óleo), definido na Equação (5.1). Ele expressa o volume de uma mistura, numa determinada condição de temperatura e pressão, necessário para se obter uma unidade de volume de óleo nas condições de superfície. Sua unidade é m³ de líquido/m³ de óleo nas condições padrão (15ºC e 1 atm).

$$\boldsymbol{B_o} = \frac{\boldsymbol{volume\ que\ a\ fase\ líquida\ ocupa\ em\ certa\ condição\ (T,P)}}{\boldsymbol{volume\ que\ a\ fase\ líquida\ ocupa\ nas\ condições\ padrão\ (std)}} \qquad \textbf{(5.1)}$$

O segundo parâmetro é a razão de solubilidade (Rs), definida pela Equação (5.2), o qual determina a quantidade de gás dissolvido no líquido em determinada condição de temperatura e pressão. Sua unidade é m³ de gás/m³ de óleo (nas condições padrão).

$$\mathbf{R_s} = \frac{\textbf{volume de gás que está dissolvido nas condições padrão (std)}}{\textbf{volume de óleo que será obtida da mistura nas condições padrão (std)}} \qquad \textbf{(5.2)}$$

Os parâmetros Bo e Rs, juntamente com a viscosidade e a densidade, são dados de campo que foram obtidos para diferentes pressões a partir de uma análise PVT – liberação diferencial, na temperatura de 133,6 ºC – cujos resultados podem ser visualizados no Quadro V.4. Nela, há uma pressão em destaque retratando o ponto de saturação da mistura.

Quadro V.4 - Dados de análises PVT de um poço típico do pré-sal obtidos numa liberação diferencial na temperatura de 133,6ºC. Fonte: Dados de campo de poço típico do pré-sal.

P (manométrica)	Bo	Rs	μ_o	ρ_o
		m³ de gás /m³std de óleo		
(kgf/cm²)	Bbl/STB		cP	g/cm³
500	1,7446	244,05	0,692	0,6449
480	1,7518	244,05	0,677	0,6423
470	1,7556	244,05	0,673	0,6409
460	1,7595	244,05	0,669	0,6395
450	1,7637	244,05	0,669	0,638
440	1,7677	244,05	0,666	0,6365
430	1,7720	244,05	0,665	0,635
500	1,7446	244,05	0,692	0,6449
480	1,7518	244,05	0,677	0,6423
470	1,7556	244,05	0,673	0,6409
460	1,7595	244,05	0,669	0,6395
450	1,7637	244,05	0,669	0,638
440	1,7677	244,05	0,666	0,6365
430	1,772	244,05	0,665	0,635
425	1,7742	244,05	0,663	0,6342
420	1,7765	244,05	0,662	0,6333
415	1,7785	244,05	0,661	0,6326
410	1,7800	244,05	0,659	0,6321
405	1,7829	244,05	0,657	0,6311
400	1,7856	244,05	0,655	0,6301
395	1,7878	244,05	0,652	0,6294

Continuação do Quadro V.4 - Dados de análises PVT de um poço típico do pré-sal obtidos numa liberação diferencial na temperatura de 133,6 ºC. Dados de campo de poço típico do pré-sal.

P (manométrica)	Bo	Rs	μ_o	ρ_o
(kgf/cm²)	bbl/STB	m³ de gás/m³std de óleo	cP	g/cm³
390	1,7901	244,05	0,649	0,6285
350	1,6788	205,55	0,700	0,6494
310	1,5909	173,61	0,713	0,6667
270	1,5184	146,40	0,727	0,6825
230	1,4565	123,11	0,799	0,6971
190	1,4019	101,10	0,840	0,7101
150	1,3507	80,26	0,903	0,7230
110	1,3023	60,77	0,972	0,7363
70	1,2539	41,40	1,079	0,7501
35	1,2094	24,38	1,295	0,7630
0	1,0896	0,00	2,285	0,8141

A partir dos dados apresentados no Quadro V.4, foi possível determinar os perfis dos parâmetros Bo e Rs em função da pressão manométrica, ao longo da coluna de produção do poço, que podem ser visualizados na Figura V.2. No que toca ao fator volume de formação de óleo, localizado no primeiro gráfico, verifica-se que, inicialmente, ele aumenta até atingir o ponto de saturação da mistura e, após essa condição, decresce, conforme o esperado para reservatórios de petróleo. O fator Bo atinge seu valor máximo no ponto de saturação da mistura, pois, neste ponto, tem-se a menor pressão possível e, por conseguinte, maior volume possível, na qual o sistema ainda se encontra completamente na fase líquida.

Nessa perspectiva, qualquer queda de pressão, a partir da pressão de saturação, desencadeia no desprendimento de gás da fase líquida, diminuindo o seu volume e, consequentemente, o fator Bo. Como na linha de produção a queda de pressão ocorre continuamente com o escoamento do fluido, o fator Bo diminui à medida que o óleo flui para a superfície, atingindo seu valor mínimo na pressão atmosférica.

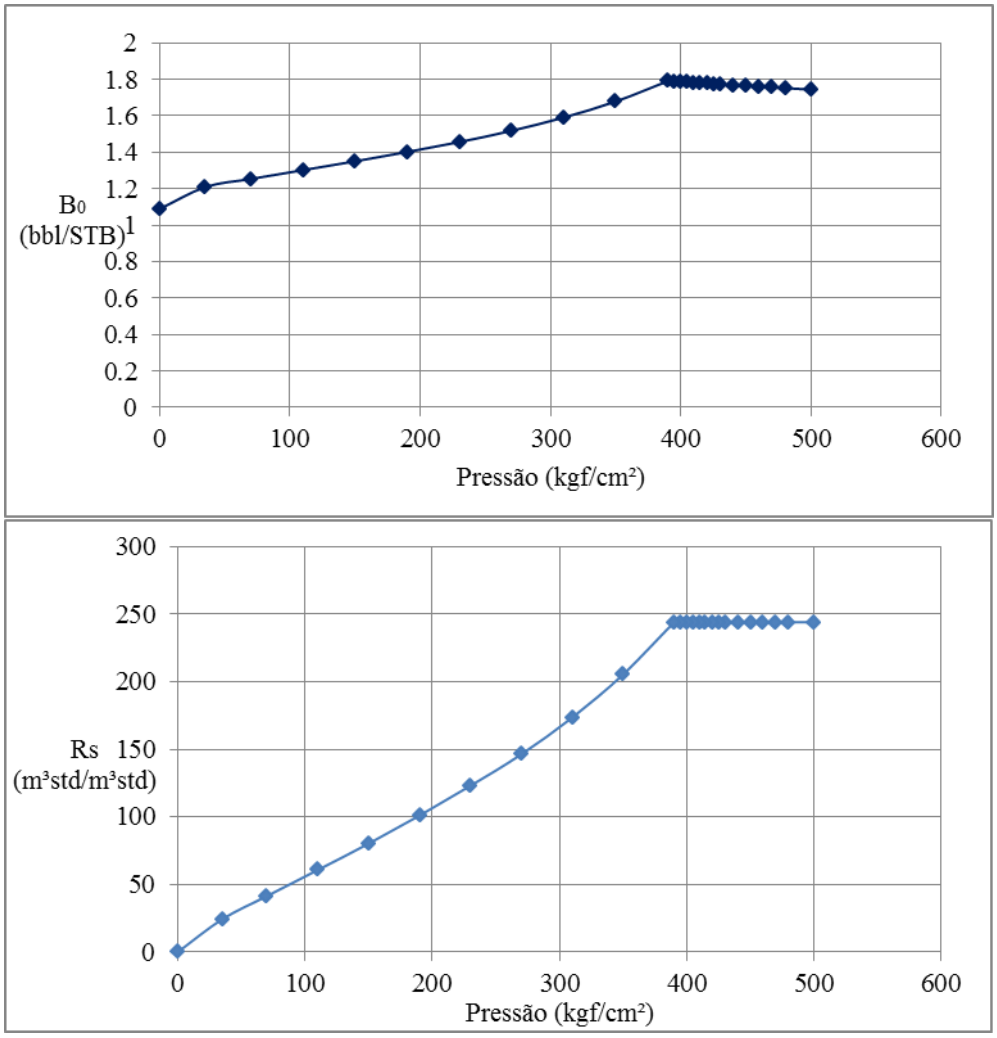


Figura V.2- Comportamento do fator volume de formação do óleo (Bo) e da razão de solubilidade (Rs) em função da pressão relativa na linha de produção. Fonte: Elaborado pelo autor

Em relação à razão de solubilidade exposta no segundo gráfico, observa-se que inicialmente ela se mantém constante em um valor máximo até atingir a pressão de saturação da mistura. O gás dissolvido no óleo, ou seja, o gás obtido após submeter o fluido às condições padrão, é o mesmo desde o fundo do poço até o momento em que se inicia o desprendimento do gás da fase líquida. A partir desse instante, o fator Rs decresce progressivamente, atingindo o valor zero na superfície, porque não há gás dissolvido nessas condições de temperatura e pressão.

V.2 – Metodologia abordada na simulação

O procedimento utilizado para determinar a vazão do fluido do reservatório, usando simulador HYSYS, fundamentou-se na sua composição, apresentada no Quadro V.2, e nos valores do fator volume formação de óleo (Bo), mostrados no Quadro V.4. Nesse sentido, foram selecionados os valores da pressão e do fator Bo, entre o fundo do poço e o ponto de saturação da mistura, apresentando entre eles a relação linear exposta na Equação (5.3), na qual P está expresso em kgf/cm² e Bo em m³/m³std.

$$\mathbf{B_O = 0,000413P + 1,950027} \qquad \textbf{(5.3)}$$

Dessa forma, a partir dessa dependência, pode-se obter o valor de Bo para qualquer pressão no intervalo entre a pressão no poço e a pressão de saturação. Por exemplo, para o fundo do reservatório cuja pressão é 484,8 kgf/cm², o valor do Bo correspondente é 1,750 m³/m³std, que será utilizado posteriormente.

Em um segundo momento, foi usado um esquema de simulação como o apresentado na Figura V.3. Nesse sistema, quando o óleo morto é submetido ao tanque *flash*, em condições padrão (15 ºC e 1 atm), duas correntes são formadas: Gás Padrão e Óleo Padrão. Assim, a vazão de fluido do reservatório pode ser obtida pela própria definição do fator Bo, ou seja, multiplicando-se o seu valor do fundo do poço (1,750 m³/m³std) pela vazão da corrente Óleo Padrão obtida de 128,055m³/h. Dessa forma, com a devida correção de unidades, o resultado foi 224,096 m³/h.

Quanto ao esquema de simulação apresentado na Figura V.3, é importante ressaltar que a ferramenta Ajuste define o valor que determinada variável deve atingir, em uma certa corrente, a partir de um dado de entrada específico. Por exemplo, estabelece-se a temperatura padrão 15 ºC como dado de entrada e o simulador ajusta o calor que precisa ser fornecido ao tanque *Flash* Padrão para atingir essa condição. Nessa abordagem, a ferramenta de ajuste "Vazão-Óleo" também foi utilizada para ajustar a vazão volumétrica, já conhecida dos dados de campo, de 130,7m³/h.

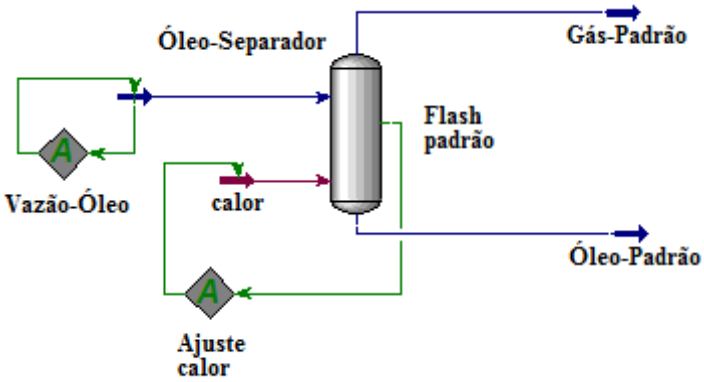


Figura V.3 - Esquema realizado no simulador Aspen HYSYS V8.4 para determinar a vazão de fluido reservatório. Fonte: Elaborado pelo autor.

Ainda, baseando-se no mesmo princípio, é possível simular qualquer ponto da linha de produção e, por conseguinte, determinar os valores de Bo e Rs, os quais devem apresentar conformidade com os dados de campo para que a predição do comportamento do sistema obtida a partir do pacote termodinâmico escolhido possa ser considerada satisfatória. Neste contexto, com a finalidade de determinar os valores de Bo e Rs, foi realizada a simulação de dois tanques *flash* em série, em conformidade com o esquema apresentado na Figura V.4.

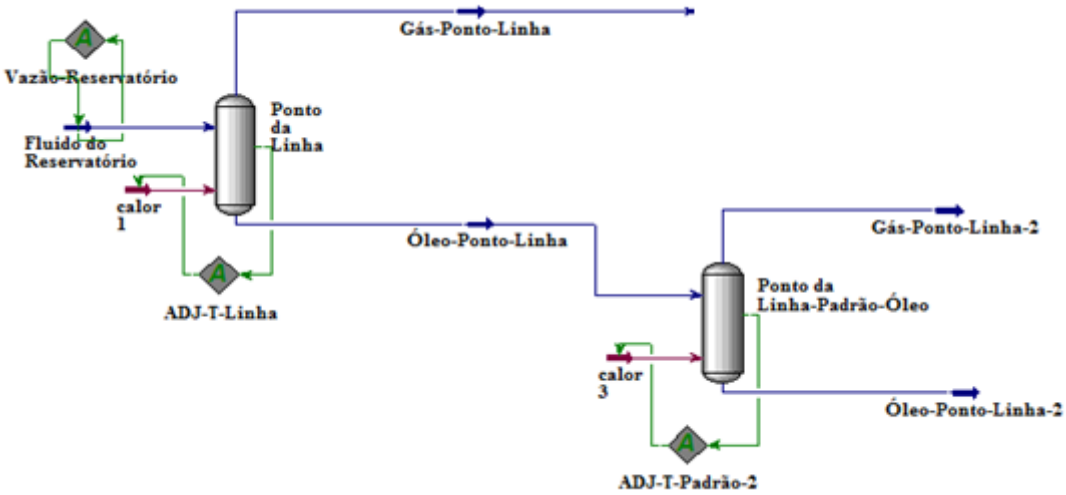


Figura V.4 - Esquema montado no simulador HYSYS para determinar valores de Bo e Rs para o fluido reservatório. Fonte: Elaborado pelo autor.

No primeiro *flash* (Ponto da Linha), a temperatura e a pressão do ponto da linha de interesse são estabelecidas. Já no segundo *flash* (Ponto da Linha-Padrão-Óleo), as condições de temperatura e pressão são fixas e iguais às condições padrão, 15ºC e 1 atm. Nessa perspectiva, a corrente líquida (Óleo-Ponto-Linha) gerada pelo primeiro *flash* segue para o segundo, que,

por sua vez, gera duas novas correntes: Gás-Ponto-Linha 2 e Óleo-Ponto-Linha 2. Assim, submetendo o primeiro *flash* às condições do fundo do poço (484,8 kgf/cm² e 134 ºC), obtiveram-se as respectivas vazões das correntes Óleo-Ponto-Linha, Óleo-Ponto-Linha 2 e Gás-Ponto-Linha 2, cujos valores estão demonstrados na Tabela V.1.

Tabela V.1 - Resultado de vazões obtidas pelo esquema de dois tanques em série. Fonte: Elaborado pelo autor.

Corrente	Vazão HYSYS m³/h
Óleo-Ponto-Linha	224,096
Óleo-Ponto-Linha-2	137,007
Gás-Ponto-Linha-2	28.406,301

Nessa abordagem, a partir da razão entre a vazão da corrente Óleo Padrão e a da corrente Óleo-Ponto-Linha 2, obteve-se o valor de 1,63 m³/m³std para o fator Bo, que, quando comparado ao obtido pela análise PVT dos dados de campo (1,74 m³/m³std), apresentou uma diferença de aproximadamente 7 %. Ainda, no que diz respeito à razão de solubilidade Rs, seu valor foi igual a 207,33 m³std de gás/m³ std de óleo, apresentando uma diferença de aproximadamente 15 % em relação ao valor original (244,05 m³std de gás/m³ std de óleo). Esses desvios podem ser considerados aceitáveis, perante o estudo do sistema termodinâmico apresentado no Capítulo IV, o qual apontou o pacote PR como a melhor opção para ser utilizado na simulação. Além disso, erros dessa ordem já são esperados para os modelos da família Peng-Robinson (STRYJEK; VERA, 1986). Logo, pode-se considerar que os dados obtidos pelo HYSYS descrevem satisfatoriamente os dados típicos de campo do poço.

Ainda na metodologia empregada, foi necessário particionar a linha de produção de modo a facilitar a execução da simulação. Dessa forma, especificaram-se cinco pontos na linha de produção, os quais a dividem em quatro partes/regiões conforme o esquema representativo exposto na Figura V.5, o qual também mostra os respectivos comprimentos de cada trecho. Ademais, as condições de temperatura e pressão dos pontos podem ser observadas no Quadro V.5.

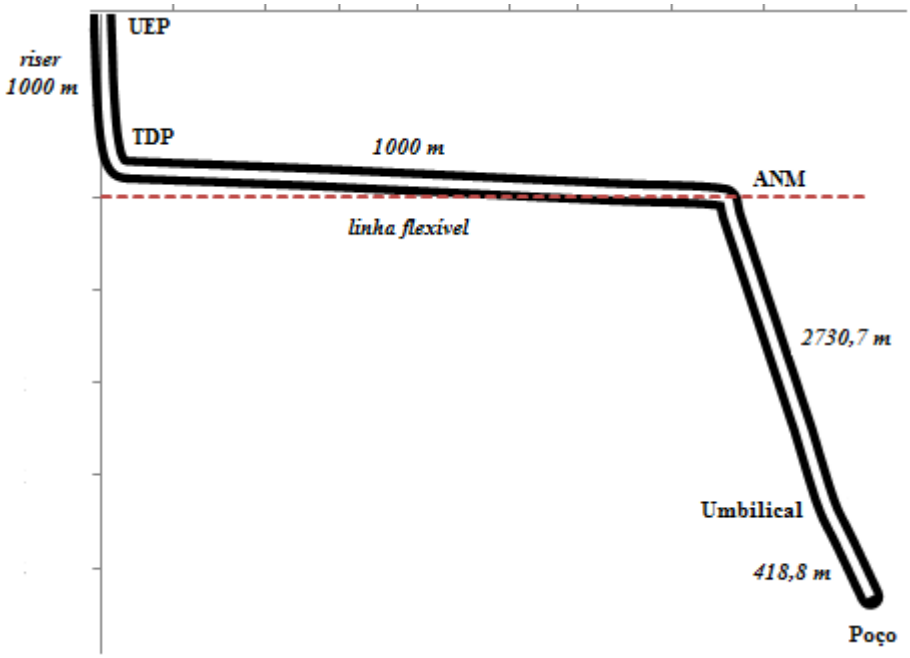


Figura V.5 - Esquema representativo da linha de produção apresentando os principais trechos e seus respectivos comprimentos. Fonte: Elaborado pelo autor.

Quadro V.5 - Dados de temperatura e pressão para cinco pontos da linha do poço. Fonte: Elaborado pelo autor.

Ponto da linha	Temperatura	Pressão
	°C	kgf/cm²
UEP	25,00	1,00
TDP	46,17	94,95
ANM	67,33	188,90
UMBILICAL	125,14	445,46
POÇO	134,00	484,8

Nesse esquema apresentado na Figura V.5, o ponto UEP (Unidades Estacionárias de Produção) representa a plataforma fixa ou plataforma semissubmersível, FPSO (*Floating, Production, Storage and Offloading*), que recebe a produção dos poços submarinos. O ponto TDP (*Touch Down Point*) representa o ponto no qual a linha flexível suspensa, riser, toca o leito marinho. Já o ponto ANM (Árvore de Natal Molhada) contém diversas válvulas e conectores usados para controlar o fluxo do óleo e gás extraídos. O ponto definido como UMBILICAL é uma separação do ponto Poço para o ponto ANM. Vale ressaltar que o umbilical não é um ponto, mas um conjunto de mangueiras, cabos elétricos ou ópticos que ligam a unidade de produção (plataformas ou FPSO) à árvore de natal molhada (DRUMOND, 2013). Por fim, o ponto POÇO representa o fundo do reservatório, onde há as maiores condições de temperatura e pressão.

Ainda nessa abordagem, baseando-se nos dados apresentados no Quadro V.5, foi possível determinar os perfis de temperatura e de pressão ao longo da coluna, os quais são exibidos na Figura V.6. As quedas de pressão e de temperatura, em cada trecho, foram calculadas com base nas condições iniciais e finais de cada um dos cinco pontos, considerando que elas seguem uma relação linear com o comprimento da coluna. Apesar dessa hipótese descrever melhor escoamentos de líquidos incompressíveis e na ausência de atrito, ela foi adotada no presente trabalho, a fim de simplificar a execução da simulação.

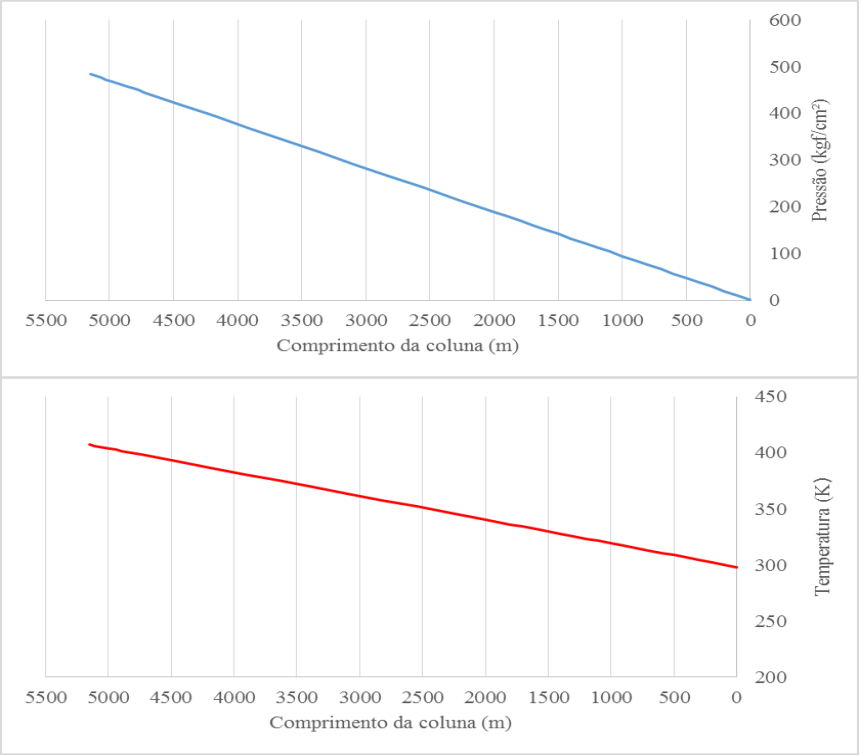


Figura V.6- Perfil de pressão e de temperatura ao longo da coluna do poço típico de pré-sal utilizado no presente trabalho. Fonte: Elaborado pelo autor.

Por fim, conhecendo a vazão de petróleo produzido e os perfis de pressão e de temperatura, é possível simular o perfil de concentração do H_2S ao longo da coluna, na presença e na ausência de sequestrante. O esquema utilizado para esse fim, conforme demostrado na Figura V.7, é constituído por dois reatores de fluxo pistonado ou *Plug Flow Reactor* (PFR), dois misturadores, e cinco ferramentas do tipo Ajuste, já apresentada anteriormente. É importante salientar que a escolha dos reatores PFR se baseou na possibilidade de inclusão não só da taxa cinética de reação, como também da queda de pressão, a qual eles estão submetidos. Além disso, no que se refere aos misturadores, em um ocorre a junção do fluido do reservatório com o sulfeto de hidrogênio e com a água (POÇO), e no outro, a inserção da triazina no sistema (Injeção).

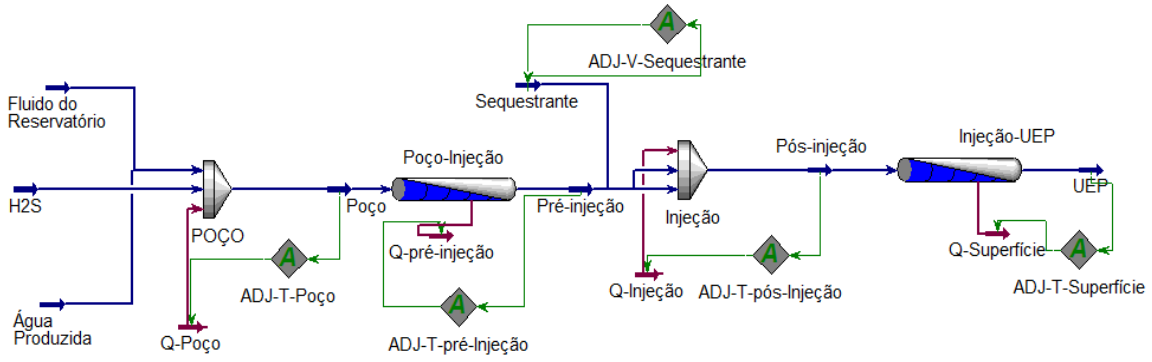


Figura V.7 - Esquema utilizado na simulação do perfil de concentração do H_2S no HYSYS. Fonte: Elaborado pelo autor.

Nesse momento, é necessário apresentar a ferramenta *case study* utilizada no esquema. Ela se baseia em alternar determinadas variáveis independentes especificadas, guardando os valores das variáveis de interesse, selecionadas a cada simulação. Nesse sentido, na metodologia empregada, a *case study* variou os valores do comprimento, da queda de pressão e da temperatura dos reatores, obtendo como resultado, a cada simulação, diversas variáveis de interesse, como a concentração de H_2S na fase gasosa. As variáveis especificadas para variar a cada simulação foram retiradas dos perfis de temperatura e pressão e, além disso, cada um dos trechos (apresentados na Figura V.5) foram divididos em dez segmentos, sendo efetuadas, portanto, dez simulações por trecho.

Primeiramente, o interesse foi em determinar o perfil de concentração do H_2S sem a adição de sequestrante, com a finalidade de verificar como o contaminante se distribui nas fases existentes no escoamento, pois o sequestro ocorre na fase líquida. Dessa forma, utilizando o esquema de simulação apresentado e a partição da coluna exposta no Quadro V.5 a queda de pressão correspondente entre o ponto POÇO e o ponto UMBILICAL foi adicionada ao primeiro reator, assim como a queda de pressão entre o ponto UMBILICAL e o ponto UEP adicionada ao segundo (Injeção-UEP) e, por fim, a corrente de sequestrante foi desconectada do misturador (Injeção).

Nessa continuidade, para ajustar a concentração de H_2S na entrada do misturador POÇO, utilizou-se a ferramenta Ajuste, de forma que a concentração do sulfeto de hidrogênio no ponto UEP ficasse numa faixa entre 100 ppmv e 120 ppmv, na fase gasosa. Ademais, a vazão de água utilizada no misturador POÇO, no fundo, foi a obtida a partir dos dados de campo nas condições do separador de fases (40 ºC e 15 kgf/cm²), ou seja, 1,32 m³/h. Essa consideração é

aceitável, pois, devido à incompressibilidade da água, a vazão se mantém praticamente constante na linha.

Posteriormente, visando executar o sequestro do H_2S no poço e em virtude da ausência de gas-lift na produção do petróleo, considera-se a inserção do sequestrante por um mandril, equipamento utilizado para alojar a válvula de injeção na coluna. Sendo assim, a corrente de triazina foi reconectada no misturador (Injeção), ficando, inicialmente, situada no ponto UMBILICAL da linha. Nesse novo cenário, utilizou-se a ferramenta *case study* com a finalidade de determinar o perfil de concentração de todas as espécies envolvidas na reação a partir da injeção de 50 L/h de sequestrante.

Nesse panorama, a solução aquosa de sequestrante utilizada detinha uma composição molar de 0,9481 de água e 0,0519 molar de triazina (teor de matéria ativa de aproximadamente 40%). Além disso, a triazina e os produtos tiazina e ditiazina foram estabelecidos no HYSYS como hypogroup, ou seja, grupo hipotético, devido à falta desses componentes na biblioteca do simulador. Dessa forma, suas estruturas moleculares foram desenhadas para obtenção de suas propriedades pelo método UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients)* (ASPENTECH, 2013).

É importante ressaltar que o tritiano, resultado da reação da ditiazina com o H_2S, não foi considerado na simulação devido ao fato da constante de velocidade da reação de sua formação ser desprezível (HORTON; STOKER; DAVIS, 2010). Ainda em relação ao sequestro, a estequiometria e as constantes de reação foram obtidas na literatura, definidas por Bakke e Buhaug (2004) e por Madsen (2011), como apresentado no Capítulo III, e a reação de hidrólise da triazina também foi considerada na simulação.

Por fim, com a finalidade de determinar a influência da localização do ponto de injeção no processo de sequestro, foram selecionados cinco pontos ao longo da coluna. É importante mencionar que a seleção dos locais de injeção levou em consideração não só o risco de corrosão da linha flexível – trecho entre o ponto ANM e o ponto TDP – que impõe a restrição de baixa concentração de H_2S nessa região, como também o cenário do poço típico utilizado no trabalho, no qual a injeção é efetuada no ponto definido anteriormente como UMBILICAL. Nessa linha de raciocínio, os pontos de teste de injeção do sequestrante ficaram localizados entre os pontos Umbilical e ANM e igualmente espaçados entre si. Os pontos candidatos, suas respectivas funduras e as condições de temperatura e pressão estão mostradas na Tabela V.2.

Tabela V.2 - Fundura dos pontos de injeção de sequestrante candidatos e suas respectivas condições de pressão e temperatura. Fonte: Elaborado pelo autor.

Ponto de injeção	Comprimento	Pressão	T
	m	kPa	°C
Ponto 1	2000,00	18,52	67,33
Ponto 2	2546,14	23,56	78,89
Ponto 3	3365,36	31,10	96,24
Ponto 4	4184,57	38,65	113,58
Ponto 5	4730,71	43,68	125,14

Nesse contexto, e, de acordo com o esquema de simulação apresentado na Figura V.7, durante a realização das simulações é necessário modificar a distribuição de pressões nos dois reatores PFR e as temperaturas das correntes, de forma a situar, para cada caso, o ponto da injeção exatamente no misturador Injeção. Com isso, conforme o ponto de injeção se situa mais perto da superfície, maior é a queda de pressão e o comprimento do primeiro reator PFR (Poço-injeção), e menor é a queda de pressão e o comprimento do segundo reator PFR (Injeção-UEP). Além disso, menor é a temperatura inicial da reação, ou seja, a temperatura da corrente Pós-injeção.

Após verificar a vazão de solução de triazina, que proporciona a concentração de gás sulfídrico de 10 ppmv na superfície, para cada um dos cinco pontos, vazões fixas de 25 L/h e 50 L/h foram adicionadas nas simulações, com o intuito de determinar a influência do local de inserção no processo de sequestro. Vale ressaltar que a escolha dessas duas vazões levou em consideração a vazão geralmente utilizada por empresas petrolíferas, que está entre 25 L/h e 100 L/h, e os resultados obtidos no presente trabalho, os quais demonstraram que se necessita de, no máximo 55 L/h, para a concentração de H_2S na fase vapor ser 10 ppmv, como será apresentado posteriormente.

V.3 – Resultados da simulação

Primeiramente, são apresentados os perfis de concentração do H_2S nas fases vapor e líquida, que podem ser visualizados na Figura V.8. Conforme o esperado, inicialmente há sulfeto de hidrogênio apenas na fase líquida, e, com o aumento da queda de pressão à medida que o petróleo flui para a superfície, a fase vapor vai se enriquecendo do contaminante, que atinge um valor máximo na superfície de 113 ppmv, aproximadamente. Além disso, no instante

em que a pressão atinge a pressão de saturação do sistema, há a ocorrência de uma brusca transferência do H_2S para a fase vapor, demonstrando que o sistema sofre um processo que se assemelha a um *flash*.

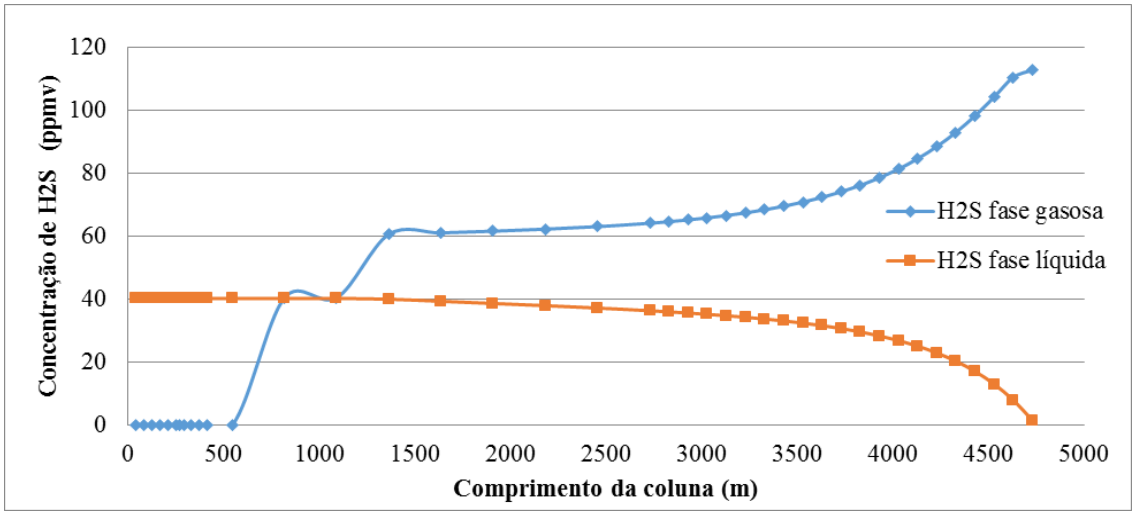


Figura V.8 - Perfil de H_2S na fase líquida e na fase vapor ao longo da coluna sem a injeção de sequestrante. Fonte: Elaborado pelo autor.

Quanto à cinética do sequestro, os perfis de concentração ao longo da coluna das espécies triazina, tiadiazina, ditiazina e H_2S são apresentados na Figura V.9. Os perfis são típicos de reações em série, em conformidade com o estudo realizado no Capítulo III e com o exposto na Figura III.11 - obtida através da adaptação do trabalho de Madsen (2011). Nesse sentido, enquanto a concentração de triazina, tiadiazina e H_2S decresce, a concentração de ditiazina aumenta de forma significativa, chegando na superfície com um valor elevado. Mais especificamente, a triazina reage com o sulfeto na fase líquida e produz a tiadiazina, que, por sua vez, é convertida em ditiazina a partir da interação com o H_2S.

Além disso, pode-se afirmar que o estudo dos perfis está de acordo com o trabalho de Bakke, Buhaug e Riha (2001), pois verificou-se o perfil de uma reação em série no sequestro do H_2S, na qual o produto ditiazina é o principal e que a hidrólise da triazina ocorre com velocidade desprezível.

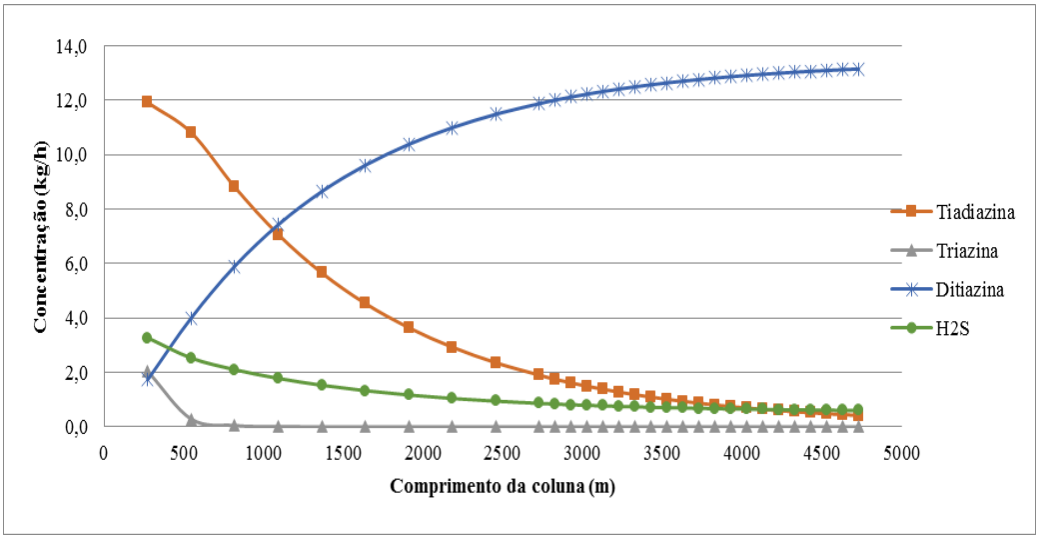


Figura V.9- Perfil de concentração das principais substâncias envolvidas na reação de sequestro do H_2S. Fonte: Elaborado pelo autor.

Em continuidade com a apresentação dos resultados obtidos a partir da injeção de triazina no ponto UMBILICAL, investigou-se a variação das concentrações do H_2S, nas fases gasosa e líquida, para as vazões 25 L/h, 37,5 L/h, 43,75 L/h e 50 L/h de sequestrante, que pode ser visualizada na Figura V.10. Observa-se que, para todas as vazões analisadas, ocorre a redução da concentração de contaminante ao longo da coluna, tanto na fase gasosa quanto na líquida. Além disso, quanto maior a vazão de sequestrante, maior é a remoção do sulfeto.

No que tange à concentração de H_2S na fase líquida, pode-se verificar que decresce continuamente à medida que o petróleo flui para a superfície em função da reação com a triazina e da transferência do contaminante para a fase vapor, tornando-se nula na superfície, independentemente da vazão de sequestrante utilizada, em conformidade com os perfis apresentados anteriormente na Figura V.8.

Em relação à concentração alvo de 10 ppmv de H_2S na superfície, pode-se afirmar que a vazão de triazina necessária foi de aproximadamente 50 L/h, pois, para as demais vazões, verifica-se que a concentração alcançada é maior. É importante ressaltar que, com objetivo de obter um valor mais exato da vazão, outras simulações foram realizadas, pois para 50 L/h, obtém-se 9,82 ppmv de H_2S na fase gasosa. Nesse sentido, encontrou-se um valor de 49,9 L/h e, posteriormente, esse mesmo procedimento foi realizado para os outros pontos de injeção analisados, cujos resultados são apresentados na Tabela V.3, juntamente com as respectivas eficiências de sequestro em kg de H_2S sequestrado por kg de triazina. É importante ressaltar que os dois pontos mais profundos (Ponto 4 e Ponto 5) obtiveram a mesma eficiência de sequestro.

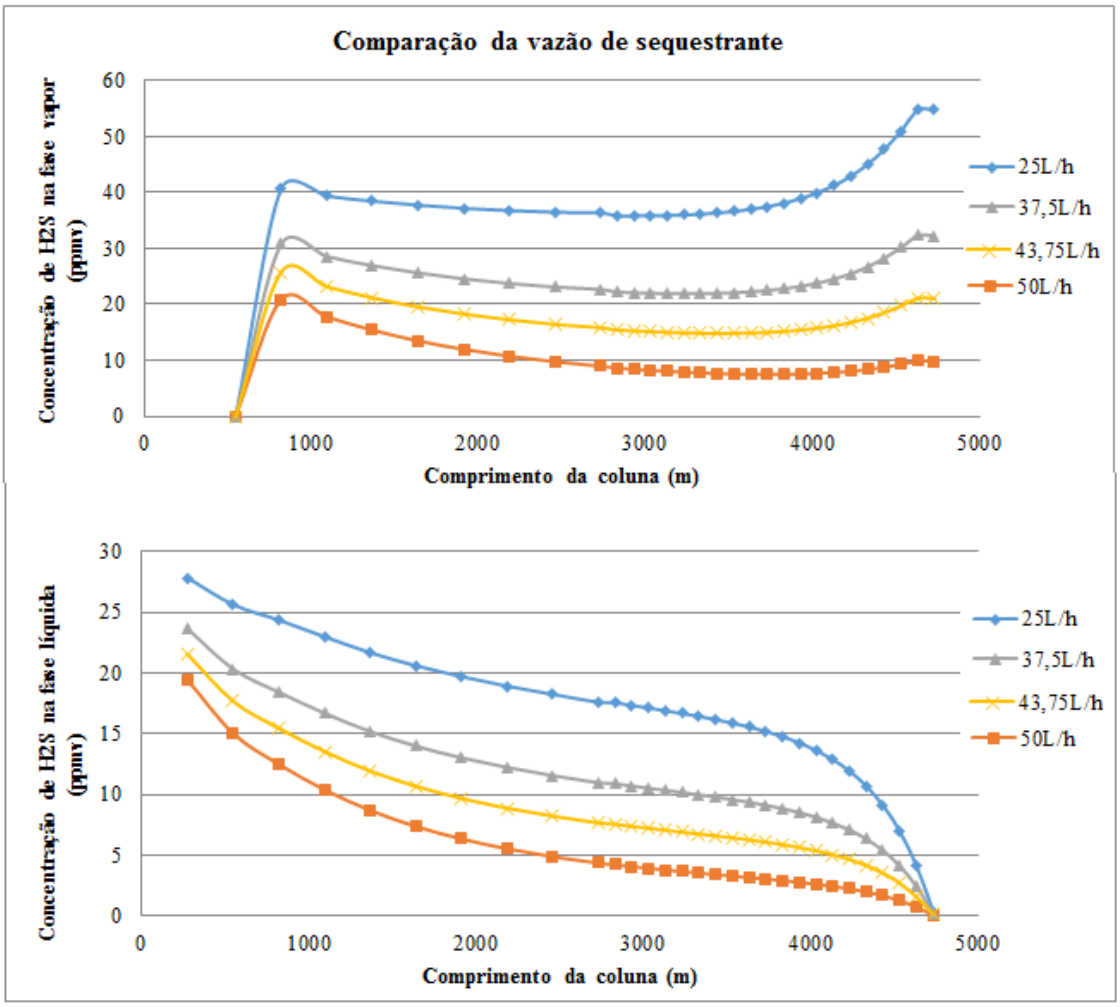


Figura V.10 - Perfil de H_2S na fase gasosa e na fase líquida para a injeção de sequestrante com as vazões: 25 L/h; 37,5 L/h; 43,75 L/h e 50 L/h no ponto UMBILICAL. Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela V.3 – Vazão necessária de sequestrante para atingir a concentração de H_2S na superfície de 10 ppmv e a eficiência de sequestro para cada um dos cinco pontos analisados. Elaborado pelo autor.

Ponto de injeção	Vazão de solução de sequestrante	kg H_2S sequestrado/kg de triazina
	L/h	kg/kg
Ponto 1	54,3	0,33
Ponto 2	51,0	0,34
Ponto 3	50,0	0,35
Ponto 4	49,8	0,36
Ponto 5	49,9	0,36

Por fim, com o intuito de avaliar a diferença entre os locais de injeção, como já mencionado, fixou-se a vazão de solução de triazina em 25 L/h e em 50 L/h. Nessa abordagem, obtiveram-se os perfis de concentrações do sulfeto de hidrogênio, nas fases gasosa e líquida, para cada ponto de injeção. Esses perfis são apresentados na Figura V.11, para a vazão de 25 L/h, e, na Figura V.12, para a vazão de 50 L/h. Comparando-se os perfis na fase gasosa, percebe-

se que a concentração de H_2S obtida na superfície – no comprimento de 5.000 m – a partir da vazão de 25 L/h de sequestrante é maior do que a obtida a partir de 50 L/h, para todos os pontos analisados, demonstrando uma relação inversamente proporcional entre a quantidade de sequestrante adicionado e a concentração de contaminante encontrado no vapor.

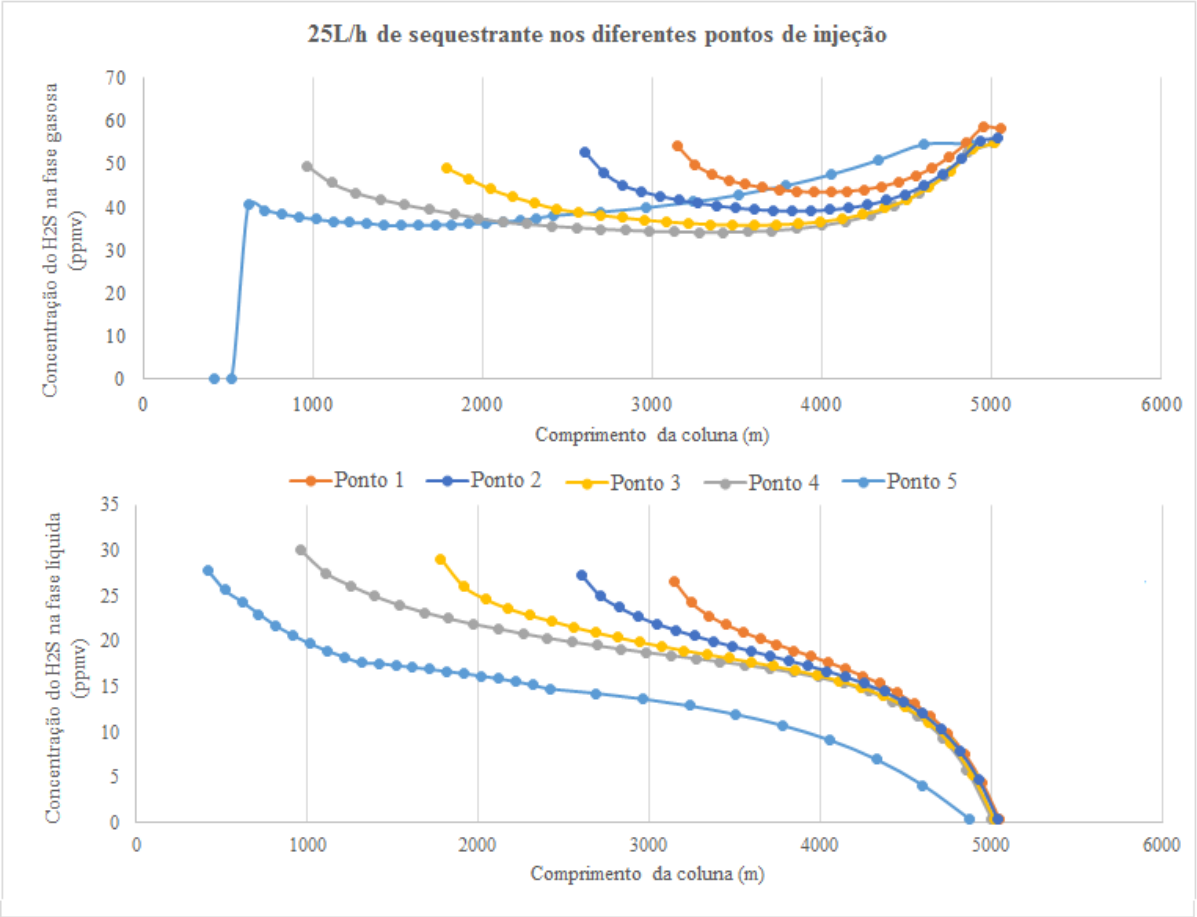


Figura V.11 – Perfis de concentração do H_2S nas fases líquida e vapor para diferentes pontos de injeção a partir do uso de 25 L/h de triazina. Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os perfis mostrados na Figura V.11, percebe-se que todos atingem, aproximadamente, o mesmo valor de concentração de H_2S, na fase gasosa, alcançado na superfície, demonstrando uma relação de independência desta variável com a profundidade do local de injeção. Ainda, pode-se notar que a concentração do H_2S, nessa fase, ao longo da coluna, inicialmente, sofre uma queda, como o esperado, porém cresce novamente.

Esse comportamento está associado à queda de pressão submetida ao sistema à medida que ele flui para a superfície e ao fato de a vazão 25 L/h de solução sequestrante não ser suficiente para remoção da quantidade de H_2S presente no meio, obtendo-se, com isso, uma escassez de sequestrantes no local da coluna em que concentração do contaminante volta a crescer. Neste contexto, toda a triazina se converteu em tiadiazina, que, por sua vez, já reagiu

para formar a ditiazina, fazendo a concentração de H_2S atingir valores significativos numa faixa de 50 a 60 ppmv na superfície. No que se refere à Figura V.12, vale ressaltar que esse mesmo fenômeno é observado. No entanto, o aumento da concentração de H_2S na fase gasosa é bem mais tênue, devido ao maior teor de sequestrantes no meio. Ainda em relação a esse fenômeno, sua consequência é que a vazão de sequestrante utilizada não pode ser mitigada, mesmo que, em certos locais da coluna, a concentração de H_2S na fase vapor já tenha atingido valores menores do que 10 ppmv. Por exemplo, para a injeção de 50 L/h dada no Ponto 5, apesar da concentração de H_2S atingir 7,5 ppmv aproximadamente na metade da coluna, na superfície, a concentração é 10 ppmv.

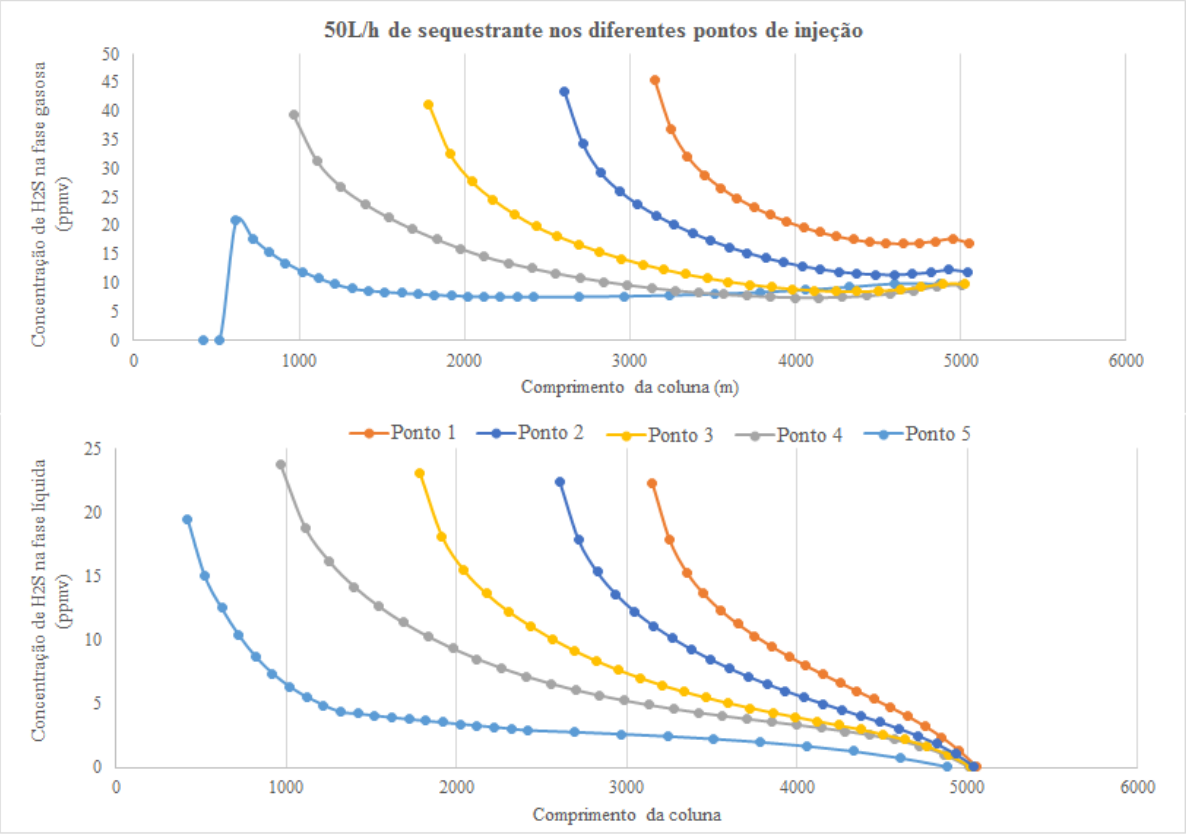


Figura V.12 - Perfis de concentração do H_2S nas fases líquida e vapor para diferentes pontos de injeção a partir do uso de 50 L/h de triazina. Fonte: Elaborado pelo autor.

Com relação à eficiência de sequestro dos diferentes pontos de injeção, pode-se afirmar, a partir da Figura V.12, que as injeções localizadas no Ponto 1 e no Ponto 2 são as menos eficazes, pois o perfil do H_2S na fase gasosa gerou valores acima da concentração de interesse, destoando dos perfis obtidos para os demais pontos. A explicação para isso é o menor tempo de contato entre o sequestrante e o H_2S, que diminui à medida que o ponto de injeção se localiza mais perto da superfície.

Vale ressaltar que a injeção em locais mais profundos, além de proporcionar um maior tempo de residência para a reação, detém uma pressão mais elevada que favorece a presença do H_2S na fase líquida, na qual o sequestro ocorre. Entretanto, envolvem maior investimento inicial, devido à mangueira que conduz o sequestrante que, além de possuir maior comprimento, deverá ser mais nobre em função das condições mais severas de temperatura e pressão.

V.4 - Análise econômica e seleção do ponto de injeção do sequestrante

Visando investigar os custos envolvidos no processo de sequestro, buscou-se, primeiramente, determinar o contexto da triazina no mercado atual. Sendo assim, recorreram-se aos preços industriais de compostos químicos do Alibaba, grupo que visa otimizar compras e vendas no comércio internacional. Na base do Alibaba, a molécula 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-s-triazina é representada pelo número CAS 4719-04-4. Vale ressaltar que foram encontradas diversas empresas que fornecem essa substância, sendo todas de origem chinesa. Dentre elas, têm-se: Haihang Industry (Jinan), Dalian Sinobio Chemistry, Zhengzhou Sigma Chemical e Shanghai Worldyang Chemical. Além disso, muitos fornecedores apresentam a triazina como fungicida para a indústria, expondo também as funções de bactericida e germicida do sequestrante.

Ainda na pesquisa, verificou-se que não há um padrão seguido pelas empresas na venda da triazina, seja na pureza, que varia de 75% a 99%, seja na aparência de líquido viscoso, cuja tonalidade varia de transparente a amarelo. Nessa abordagem, apresentam-se dois exemplos de triazinas à venda no site Alibaba, na Figura V.13. Nota-se que a cor amarelada na mercadoria da empresa Zhengzhou Sigma Chemical se difere bastante do aspecto transparente da empresa Dalian Sinobio Chemistry.

Figura V.13 - Aparência da solução de 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-s-triazina para as empresas: Zhengzhou Sigma Chemical e Dalian Sinobio Chemistry, respectivamente. Fonte: ALIBABA, 2015.

Alternativamente, para informações do comércio exterior (importação), há o sistema online Alice Web, o qual possui como requisito o código Nomenclatura Comum Mercosul (NCM), que representa a mercadoria de interesse. Vale mencionar que o Sistema Harmonizado de Designação e de Codificação de Mercadorias é um método internacional de classificação de produtos, baseado em uma estrutura de códigos e respectivas descrições. Nesse contexto, a nomenclatura utilizada nesse sistema compreende 21 seções, compostas por 96 capítulos, os quais, por sua vez, são divididos em posições e subposições. Visto que se atribuíram códigos numéricos a cada um dos desdobramentos citados, a localização da molécula triazina é 2933.69.21, pois essa substância está designada na seção VI, que se refere a produtos das indústrias químicas ou conexas. Ainda, dentro desta seção, a triazina se localiza no capítulo 29, nessa continuidade nas seguintes subdivisões:

- 2933: Compostos heterocíclicos exclusivamente de hetero átomo(s) de nitrogênio
- 2933.6: Compostos cuja estrutura contém um ciclo triazina (hidrogenado ou não) não condensado
- 2933.69: Outros
- 2933.69.2: Substância cuja estrutura contém funções oxigenadas, mas não contém cloro em ligação covalente.

No sistema online Alice Web, foi possível determinar a quantidade importada de triazina pelo Brasil e o custo *Free on Board* [2] total, no período de janeiro a junho do ano de 2015. Os

[2] Na abordagem do custo *Free on Board*, o exportador assume as despesas envolvidas com a mercadoria até o momento de ela ser transportada ao navio no porto indicado pelo comprador. No sistema Alice Web, a unidade desse custo é US$FOB/kg de triazina.

valores desses dados, juntamente com o referente custo em US$ FOB por peso líquido movimentado, estão disponíveis no Quadro V.6.

Quadro V.6 – Preço de importação da triazina no mercado internacional no período de janeiro até junho do ano de 2015. Fonte: ALICEWEB, 2015

Preço total no período	Peso líquido importado	Preço por kg
US$ FOB	**kg**	**US$ FOB/kg**
299.800,00	130.820,00	2,29

De posse da análise de mercado da triazina foi possível determinar os custos envolvidos para cada um dos pontos de injeção testados, utilizando-se suas respectivas vazões volumétricas de solução de sequestrante, apresentadas, anteriormente, na Tabela V.3. Os resultados estão expostos na Tabela V.4. É importante ressaltar que os valores de vazão, até aqui apresentados, retratam a quantidade de solução de sequestrante, logo, foi considerada apenas a fração da vazão molar total correspondente à molécula triazina.

Tabela V.4 - Comparação do custo do sequestrante para os diferentes pontos de injeção. Fonte: Elaborado pelo autor

Ponto de injeção	Custo
	US$FOB/h
Ponto 1	42,97
Ponto 2	41,18
Ponto 3	39,97
Ponto 4	39,21
Ponto 5	38,96

Dessa forma, no que se refere aos custos com o sequestrante, pode-se afirmar que não há muita diferença entre os pontos de injeção. No entanto, visto que o custo é em relação ao tempo, pode-se considerar injetar o sequestrante no ponto de menor custo, Ponto 5, visando uma economia significativa em operações de produção de petróleo muito longas, como as frequentemente encontradas na região do pré-sal em função de suas grandes reservas.

Na continuidade da análise econômica foram considerados ainda os custos técnicos envolvidos na operação de sequestro, ou seja, custo com a mangueira de injeção, pois esta possui maior comprimento quanto mais profunda for a injeção, como também o custo despendido com energia para o bombeamento.

No que tange à mangueira considerada, ela foi obtida a partir do catálogo das Mangueiras Especiais HCR (*High Collapse Resistance*) da empresa MFX, e é constituída de

aço inox 316L, sendo revestida de poliamida 11, aramida sintética e poliuretano, conforme o apresentado na Figura V.14. No que toca ao tamanho da mangueira, pode-se afirmar que, geralmente, em poços de petróleo, o diâmetro nominal utilizado é de ½”. Ainda, no catálogo, para esse determinado diâmetro, pode-se selecionar o tipo mais específico da mangueira, informando a pressão máxima a qual ela estará submetida.

Figura V.14 - Modelo de mangueira utilizada para injeção de substâncias químicas em campos de petróleo. Fonte: Adaptado da MFX BRASIL, 2015

Nesse contexto, com o contato da empresa MFX do Brasil, foi possível obter o custo de R$ 370,00 (trezentos e setenta reais) por metro de mangueira HCR, cujas especificações técnicas são: diâmetro de ½”, pressão mínima de ruptura de 30.000 psi e peso aproximado de 0,697. É importante ressaltar que essa mangueira não suporta pressões maiores do que 7.500 psi, porém não foi possível ter acesso ao custo de uma mangueira mais específica para o cenário abordado no trabalho. Entretanto, como o objetivo da análise é comparar as despesas dos pontos de injeção e os tipos de custos associados ao sequestro, a consideração da mangueira HCR foi satisfatória, obtendo, dessa forma, o investimento do processo de sequestro do H_2S para cada ponto de injeção. Esses valores são apresentados na Tabela V.5.

Tabela V.5 - Custos iniciais com a mangueira de injeção de sequestrante. Fonte: Elaborado pelo autor

Ponto de injeção	Custo inicial R$
Ponto 1	740.000
Ponto 2	942.073
Ponto 3	1.245.181
Ponto 4	1.548.290
Ponto 5	1.750.363

No que se refere às despesas relacionadas com energia para o bombeamento da solução de sequestrante, utilizou-se a Equação (5.4) para calcular a potência requerida pela bomba, a qual leva em consideração a diferença de pressão, a perda de carga e a diferença de cota existentes entre a plataforma e o respectivo ponto de injeção.

$$\boldsymbol{H_B = \frac{\Delta P}{\rho g} + \Delta z + hlt} \qquad \textbf{(5.4)}$$

na qual H_B é a carga da bomba, em m; ΔP é a diferença entre a pressão, em Pa; ρ é densidade da solução de sequestrante, em kg/m³; Δz é a diferença de cotas; e hlt é a perda de carga total, que, por sua vez, foi considerada apenas em relação ao comprimento da tubulação, ou seja, apenas a perda de carga distribuída. A explicação para isso é o não conhecimento de eventuais dispositivos e desvios ao longo da mangueira. Nesse sentido, a perda de carga, dada em m, é calculada segundo a Equação (5.5):

$$\boldsymbol{hlt = f\frac{L}{D}\frac{v^2}{2g}} \qquad \textbf{(5.5)}$$

na qual f é o fator de atrito de Darcy; v é a velocidade média do escoamento de sequestrante (determinada a partir da área transversal da tubulação e da vazão volumétrica); g é a aceleração da gravidade; e L/D é a razão entre o comprimento da mangueira e o seu diâmetro.

Ainda nesse parâmetro, os dados de densidade (ρ) e viscosidade (μ) da solução de triazina foram obtidos diretamente do simulador, sendo iguais a 1.050 kg/m³ e 45cP, respectivamente. Apesar de haver variação dessas propriedades ao longo do escoamento para o ponto de injeção, elas foram consideradas constantes, em conformidade com as hipóteses adotadas referentes à Equação (5.4).

No que se refere às velocidades médias do escoamento para os diferentes pontos de injeção, seus valores foram baseados nas vazões de sequestrante necessárias e no diâmetro nominal de ½”. Com essas informações, o número de Reynolds (Re) foi calculado para cada um dos pontos de injeção, os quais revelaram um regime de escoamento laminar em função da pequena velocidade encontrada para solução de sequestrante. Nesse cenário, o fator de atrito é função apenas do número de Reynolds e pode ser calculado a partir do uso da Equação (5.6).

$$\boldsymbol{f = \frac{64}{Re}} \qquad \textbf{(5.6)}$$

Os resultados obtidos para a velocidade média do sequestrante na mangueira, o número de Reynolds, o fator de atrito, o diferencial de pressão, a diferença de cotas, a perda de carga e altura manométrica da bomba (carga) para cada ponto de injeção estão disponíveis na Tabela V.6. Constata-se que a profundidade do ponto segue uma relação inversamente proporcional com a carga requerida pela bomba, em função da energia potencial adquirida pelo fluido, demonstrando que a contribuição da gravidade é mais relevante do que as contribuições das perdas de energia referentes à diferença de pressão e à perda de carga distribuída que, por sua vez, aumenta com o comprimento da mangueira. Por exemplo, a altura manométrica necessária pela bomba utilizando-se o Ponto 5 é apenas 2,7% da necessária ao se injetar no Ponto 1.

Tabela V.6 – Velocidade de sequestrante, Número de Reynolds, fator de atrito, queda de pressão, diferença de cotas, perda de carga e altura manométrica da bomba para cada ponto de injeção. Fonte: Elaborado pelo autor

Trecho	v	Re	f	ΔP	Δz	hlt	H_{bomba}
	m/s			kPa	m	m	m
Ponto 1	0,12	34,61	1,85	33.520,73	-2.000,00	210,49	1.529,09
Ponto 2	0,11	32,51	1,97	36.036,72	-2.546,14	251,68	1.273,23
Ponto 3	0,11	31,87	2,01	38.552,71	-3.365,35	326,14	777,56
Ponto 4	0,11	31,74	2,02	41.068,71	-4.184,57	403,9	285,20
Ponto 5	0,11	31,81	2,01	43.584,7	-4.730,71	457,53	41,78

Nesse segmento, para determinar a despesa concernente à energia elétrica de cada um dos pontos de injeção, considerou-se a eficiência da bomba igual a 100 % e utilizou-se a Equação (5.7), que determina a potência hidráulica da bomba.

$$\boldsymbol{W = \rho g Q H_{Bomba}} \qquad \textbf{(5.7)}$$

na qual Q é a vazão volumétrica do sequestrante e W a potência necessária, dada em Watts. Posteriormente, o valor da energia elétrica foi baseado na série "Quanto Custa?"[3], segundo a qual a Indústria Brasileira apresentou um custo médio de 543,8 R$/MWh (no período até o dia 20/05/2015). Dessa forma, a Tabela V.7 expõe os resultados obtidos nesta etapa, que compreende a potência obtida, a energia e o seu custo para cada um dos pontos de injeção testados. Observa-se uma grande discrepância entre os valores de custo entre o primeiro e o último ponto, pois o valor pertencente ao Ponto 5 é apenas 2,5 % do resultado apresentado pelo

[3] A série é resultado do trabalho do Sistema FIRJAN, que tem como objetivo identificar fatores que afetam a competitividade da indústria nacional (FIRJAN, 2015)

Ponto1. Esse fato sugere que os investimentos com a mangueira para os pontos mais profundos serão rapidamente supridos pela economia com a energia elétrica.

Tabela V.7 - Potência em W necessária para bomba em cada ponto de injeção, assim como a energia em MWh e o custo por hora. Fonte: Elaborado pelo autor

Trecho	Potência W	Energia MWh	Custo/h R$/h
Ponto 1	232,964	0,839	456,069
Ponto 2	182,193	0,656	356,676
Ponto 3	109,084	0,393	213,551
Ponto 4	39,851	0,143	78,015
Ponto 5	5,849	0,021	11,451

Com base nas informações econômicas apresentadas anteriormente, pode-se afirmar que os pontos de injeção mais superficiais possuem um maior custo por hora do processo de sequestro do que os localizados em regiões mais profundas da coluna. Entretanto, em relação ao investimento com a mangueira, verifica-se o oposto, sendo os pontos mais profundos os mais dispendiosos. Nesse contexto, a seleção do local de inserção da triazina dependerá do período de operação do poço.

Na metodologia aplicada, é importante comentar que o valor do custo variável, relacionado à solução de triazina, foi determinado utilizando a cotação do dólar de R$ 3,20 (três reais e vinte centavos - BACEN, cotação do dia 20/07/15), e que o custo do investimento, concernente à bomba empregada para cada ponto de injeção, não foi considerado em função da dificuldade na determinação do seu preço no mercado. A explicação para esse fato é que, em virtude da baixa vazão de sequestrante e da elevada carga manométrica requerida pelo sistema, só foi possível indicar que a bomba considerada é do tipo alternativa.

Por fim, as despesas variáveis relativas ao sequestrante e à energia com o bombeamento, a soma delas, o custo fixo inicial com a mangueira de injeção e o custo total anual estão dispostas na Tabela V.8.

Quanto ao custo total anual, este foi obtido quando a anualização do custo fixo foi considerada em uma amortização de três anos, sem levar em conta taxa de juros ou custo financeiro. Nota-se que a variação do custo do sequestrante entre os diferentes pontos é bastante inferior à apresentada pelos custos referentes à energia elétrica. Por outro lado, variações importantes podem ser observadas no custo com energia elétrica e com a mangueira; porém, a variação da energia elétrica é uma ordem de grandeza superior.

Tabela V.8 - Custos variáveis e fixo associados ao processo de sequestro para os diferentes pontos de injeção. Fonte: Elaborado pelo autor

Ponto de injeção	Triazina	Energia	Custo Variável	Custo fixo\inicial	Custo Total
	R$/ano	R$/ano	R$/ano	R$/ano	R$/ano
Ponto 1	1.204.673	3.995.166	5.199.839	246.667	5.446.506
Ponto 2	1.154.225	3.124.486	4.278.710	314.024	4.592.735
Ponto 3	1.120.348	1.870.704	2.991.053	415.060	3.406.113
Ponto 4	1.099.145	683.413	1.782.558	516.097	2.298.655
Ponto 5	1.092.078	100.314	1.192.392	583.454	1.775.846

Os resultados na Tabela V.8 são apresentados na Figura V.15 em termos percentuais, na forma de diagrama de barras, para facilitar a visualização. Nesse sentido, é possível observar que, enquanto o custo dispendido com o sequestrante é inferior ao custo com a energia elétrica para os Pontos 1, 2 e 3, para os Pontos 4 e 5, o custo com a triazina se torna superior, em função da menor potência requisitada pela bomba. Ademais, o custo com o bombeamento para o Ponto 5 é tão menor que os demais, que o custo variável total desse ponto é mais influenciado pelo valor do sequestrante. Em contraste, o custo variável dos Pontos 1 e 2 é controlado pelo preço da energia. Ainda nesse sentido, o custo variável dos pontos localizados em funduras intermediárias é influenciado de forma significativa tanto pela energia quanto pelo sequestrante.

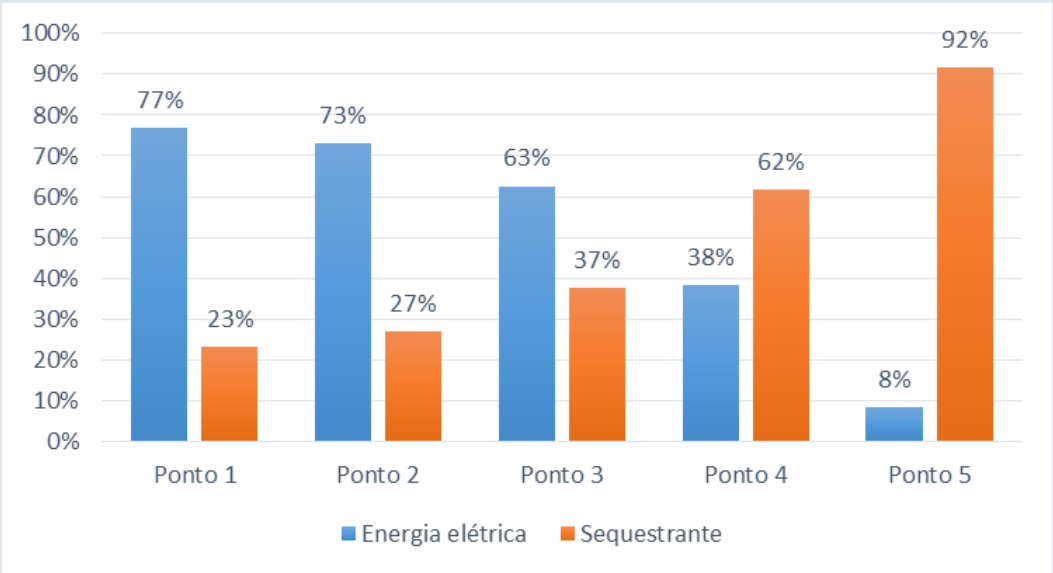


Figura V.15 - Comparação entre os custos variáveis envolvidos no processo de sequestro do H_2S. Fonte: Elaborado pelo autor.

Quanto à análise da composição do custo total anual de cada um dos pontos de injeção, seu resultado pode ser visualizado na Figura V.16. Constata-se que o custo total dos pontos mais superficiais (Pontos 1, 2, 3) é constituído majoritariamente dos custos com o sequestrante

e com a energia elétrica em virtude principalmente da elevada potência requerida para o bombeamento e do menor custo com a mangueira. Nota-se, ainda, que os custos variáveis são mais importantes que os custos fixos em todas as possibilidades analisadas.

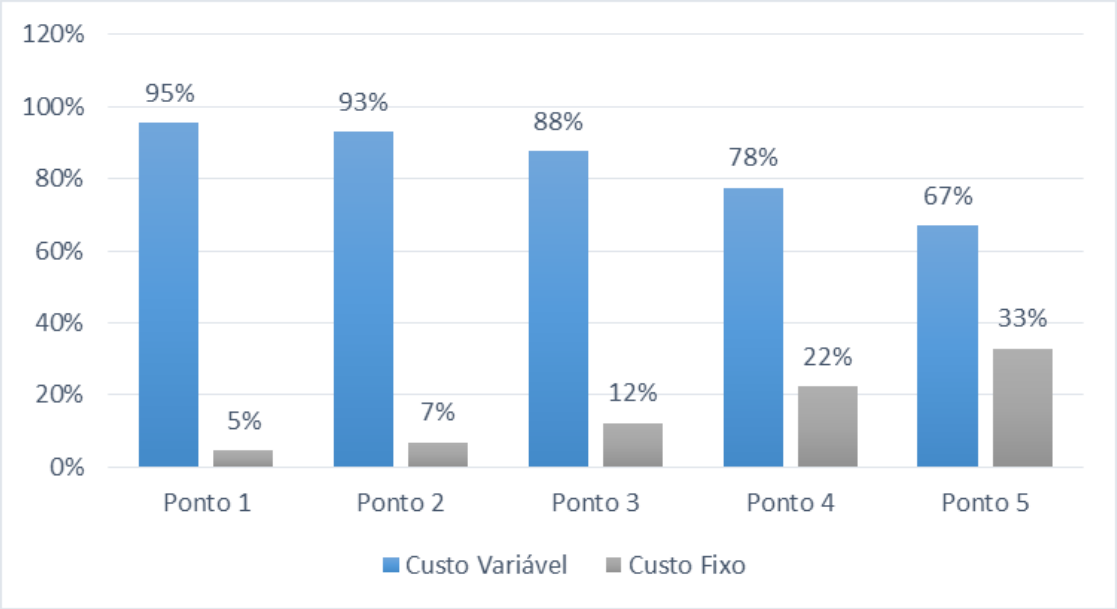


Figura V.16 - Comparação da influência dos custos variáveis e do custo fixo no custo total anual, para cada ponto de injeção. Fonte: Elaborado pelo autor

Por último, investigou-se o tempo que a operação de produção de petróleo deve prolongar-se para que os custos fixos iniciais do processo de sequestro, com a injeção em pontos mais profundos, sejam supridos pela economia concernente às despesas com energia elétrica e sequestrante. Na metodologia adotada, foram considerados os custos variáveis (com triazina e com energia elétrica), por meses de operação no poço, e o custo fixo (investimento com a mangueira de injeção), conforme o apresentado na Tabela V.9. Nesse sentido, esses custos foram representados por uma correlação linear (a x + b), na qual “a” é o custo variável e “b” o custo fixo, para cada ponto de injeção, gerando cinco equações de reta.

Nessa linha, apresentam-se os custos relativos ao processo de sequestro obtidos ao longo de um ano para cada um dos pontos de injeção na Figura V.17. Verifica-se que são necessários apenas três meses de produção da reserva para compensar o investimento inicial que se adquire ao localizar a injeção do sequestrante em pontos mais profundos da coluna, como o Ponto 5.

Tabela V.9 – Custos variáveis, por meses de operação no poço, e o custo fixo envolvidos no processo de sequestro. Fonte: Elaborado pelo autor

Ponto de injeção	Custos variáveis R$/meses	Investimento (fixo) R$
Ponto 1	433.320	740.000
Ponto 2	356.559	942.073
Ponto 3	249.254	1.245.181
Ponto 4	148.547	1.548.290
Ponto 5	99.366	1.750.363

Esse resultado é consequência, principalmente, do elevado custo com energia, que, por sua vez, desfavorece a inserção nos pontos próximos da superfície, tornando-os aplicáveis somente quando a produção for menor que três meses. Nessa perspectiva, pode-se deduzir que o investimento com a mangueira e com a bomba é desprezível quando comparável aos custos com sequestrante e com energia, visto que a operação de produção de um poço típico da região do pré-sal tem uma duração de, no mínimo, alguns anos em função das suas grandes reservas.

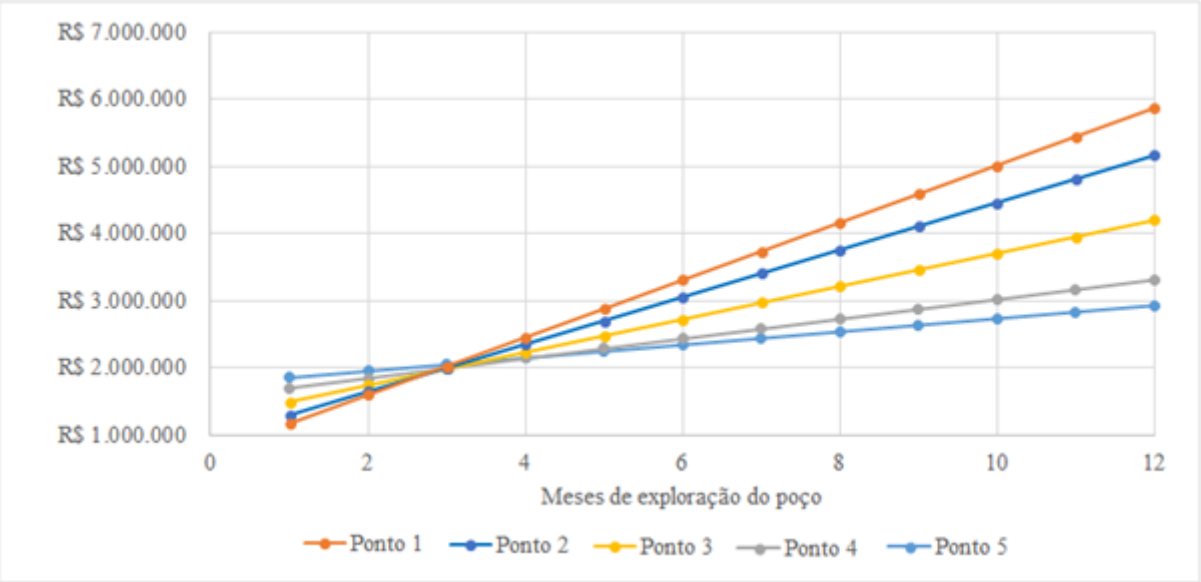


Figura V.17 - Comparação do custo total anual envolvido, para cada ponto de injeção, por meses de operação de produção de petróleo, em um campo típico do pré-sal. Fonte: Elaborado pelo autor.

Vale lembrar que os valores reais das mangueiras para os pontos mais profundos não foram considerados, pois, em um cenário real, esses pontos provavelmente necessitariam de uma tubulação feita com material mais resistente em função das condições severas de temperatura e pressão. Contudo, continua a grande vantagem no menor custo variável.

Dessa forma, baseando-se nas considerações apresentadas nessa parte no trabalho, pode-se afirmar que, para as condições do poço típico da região do pré-sal adotado, o Ponto 5 é o melhor para injeção do sequestrante. Isto porque, além de proporcionar um maior tempo de contato entre o sulfeto de hidrogênio e o sequestrante triazina, que favorece a eficiência de sequestro, há o menor custo envolvido no processo de sequestro quando este se prolonga por mais de três meses.

CAPÍTULO VI - CONCLUSÃO

Constatou-se que foi possível realizar a simulação do processo de sequestro do sulfeto de hidrogênio (H_2S) em um poço de petróleo típico da região do pré-sal, a partir do uso do simulador comercial ASPEN HYSYS V8.4. Nesse sentido, a concentração do contaminante atingiu 10 ppmv na plataforma – no separador de fases.

A seleção do sequestrante mais apropriado para o cenário do reservatório analisado fundamentou-se em diversos fatores, como a natureza da substância, os subprodutos da reação com o H_2S e a disponibilidade de dados da cinética do sequestro na literatura. Nessa abordagem, a molécula 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-s-triazina foi a escolhida, pois possui elevada afinidade pelo contaminante, não é tóxica e os produtos da reação, além de serem solúveis em água, podem ser considerados inibidores de corrosão. Ademais, o uso da triazina para essa finalidade é uma prática já difundida e, por conseguinte, as taxas cinéticas estão presentes na literatura.

No que tange à análise termodinâmica, o pacote Peng-Robinson, que inclui a regra de mistura clássica de van der Waals, apresentou-se como a melhor alternativa para predizer o comportamento do sistema, de acordo com os resultados de equilíbrio líquido-vapor explorados. Apesar de todos os pacotes exibirem predições bastante similares para a maioria dos casos analisados, a PR obteve menores desvios absolutos na pressão de equilíbrio para misturas de CO_2 com n-hexadecano e com decano, indicando um possível destaque desse pacote frente aos demais, na previsão de hidrocarbonetos mais pesados. Além disso, a equação PR é considerada mais simples devido à quantidade menor de parâmetros envolvidos.

Vale ressaltar ainda que as equações de estado não foram capazes de prever o equilíbrio líquido–vapor dos sistemas nos quais a água estava presente. No entanto, essa substância não foi considerada na determinação do modelo termodinâmico em função da sua quantidade desprezível no reservatório.

A partir do uso do pacote PR no simulador, os parâmetros fator volume formação de óleo (Bo) e razão de solubilidade (Rs) foram obtidos, e eles apresentaram valores próximos aos dados de campo, sendo as diferenças apresentadas de apenas 6,99% e 15,03%, respectivamente. Dessa forma, pode-se inferir que o pacote termodinâmico foi satisfatório para o cenário utilizado no trabalho.

Foi possível determinar o perfil de concentração do H_2S, nas fases líquida e vapor, ao longo da coluna de produção de petróleo, na presença e na ausência de sequestrante. Verificou-

se que, independentemente da presença do sequestrante, o sulfeto de hidrogênio, no início, está completo na fase líquida – assim como todo o fluido do reservatório – e, a partir do momento em que o sistema atinge a pressão de saturação, o contaminante inicia a sua contínua passagem para a fase gasosa ao longo da coluna, chegando à superfície completamente no estado gasoso.

Ainda em relação ao perfil do H_2S na coluna, vale ressaltar a observação de um fenômeno que decorre da injeção do sequestrante. Verifica-se que a concentração de gás sulfídrico na fase gasosa inicialmente decresce e depois torna a aumentar, demonstrando a influência da reação de sequestro na fase líquida na transferência de massa do composto.

Posteriormente, cinco pontos de injeção do sequestrante foram analisados. Concluiu-se que, em virtude do maior tempo de contato propiciado para a triazina reagir com o H_2S, a profundidade do local de inserção é inversamente proporcional à vazão de sequestrante necessária para que a concentração de H_2S chegue à superfície igual a 10 ppmv. Nessa perspectiva, para os cinco pontos testados, a vazão de solução de sequestrante ficou na faixa de 49,9 L/h a 54,3 L/h e o custo do processo de sequestro na faixa de 38,96 US$FOB/h a 42,97 US$FOB/h.

No que se refere à análise da comparação entre os custos variáveis, ou seja, com o sequestrante e com a energia elétrica, o custo dispendido com o sequestrante é inferior ao custo com a energia elétrica para os Pontos 1, 2 e 3 e, para os Pontos 4 e 5, o custo com a triazina é superior, devido à potência menor requerida pela bomba. Quanto à proporção de custos fixos e custos variáveis no custo total anual, todos os pontos são constituídos majoritariamente das despesas com o sequestrante e com a energia elétrica, revelando uma maior importância desses custos frente ao investimento com a mangueira de injeção.

Em relação ao custo com a energia para o bombeamento da solução de sequestrante, constatou-se ser inversamente proporcional à profundidade do local de injeção em função, principalmente, da energia potencial agregada pelo fluido. Além disso, constatou-se que o investimento requerido com a mangueira cresce juntamente com a fundura do ponto de injeção. Contudo, a economia de energia para o bombeamento supera o capital aplicado inicialmente em um período de apenas três meses de operação de produção do poço. Vale ressaltar que o custo com a bomba em si não foi considerado no investimento. Neste contexto, foi possível selecionar o Ponto 5 (4.730,71m) para a injeção da solução de triazina para o cenário analisado.

VI.1 - Sugestões para trabalhos futuros

Outras pesquisas podem ser conduzidas no contexto abordado por este trabalho. São sugeridas linhas de estudo com os seguintes propósitos:

- Ajustar, a partir da otimização dos parâmetros binários, o modelo termodinâmico Peng-Robinson para os dados experimentais dos artigos analisados no presente trabalho, com a finalidade de eliminar os pequenos desvios encontrados durante a análise do equilíbrio líquido-vapor nos sistemas da literatura apresentados no Capítulo IV.
- Identificar um modelo que permita considerar a presença de água no sistema, pois muitas vezes a produção de petróleo envolve grandes quantidades da mesma, principalmente se houver recuperação secundária por meio de sua injeção.
- Aprimorar a determinação da cinética de reação entre a molécula 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-s-triazina e o sulfeto de hidrogênio. Os dados de Bakke e Buhaug (2004) são baseados em algumas hipóteses e podem não ter uma precisão significativa.
- Considerar a transferência de massa do H_2S entre a fase líquida e a fase gasosa.
- Considerar o uso de outros sequestrantes para avaliar diferentes desempenhos na reação de sequestro do H_2S. Recomenda-se o estudo de compostos etoxilados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-DUAILEJ, Y. K.; AL-KHALDI M. H.; AL-KULAIBI, S. A. Triazine-based Scavengers: Can They Be a Potential for Formation Damage?. Saudi Aramco Journal of Technology, 2012.

AL-HUMAIDAN, A. Y.; NASR-EL-DIN H. A. Optimization of Hydrogen Sulfide Scavengers Used During Well Stimulation. Society of Petroleum Engineers, SPE 50765, p.1-13, 1999.

ALIBABA, 2015. Página da Internet da Empresa Alibaba. Disponível em: <www.alibaba.com> Acesso em: 25 jul. 2015.

ALICE WEB, 2015. Página da Internet da Alice Web. Disponível em: <http://aliceweb.mdic.gov.br/> Acesso em: 20 jul. 2015.

ALMEIDA, A. R. Simulação do Processo de Sequestro de H_2S em Presença de CO2 em Condições de pré-sal. 2013. Dissertação. (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2013.

ANP, 2014. Página da Internet da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <www.anp.com.br> Acesso em: 20 jun. 2014.

AMOSA, M. K.; MOHAMMED, I. A.; YARO, S. A. Sulphide Scavengers in Oil and Gas Industry – A Review. Nafta Scientific Journal, v. 61, p. 85-92, 2010.

ASPENTECH, 2013. Informações disponíveis no simulador comercial ASPEN HYSYS V8.4.

BACEN, 2015. Página da Internet do Banco Central do Brasil. Disponível em: <http:// bcb.gov.br> Acesso em: 20 jul. 2015.

BAKKE, J. M.; BUHAUG, J.; RIHA, J. Hydrolysis of 1,3,5-tris(2-hydroxyethyl) hexahydro-s-triazine and its reaction with H_2S. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 40, p.6051-6054, 2001.

BAKKE, J. M.; BUHAUG, J. B. Hydrogen sulfide scavenging by 1,3,5-Triazines. Comparison of the rates of reaction**.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 43, p.6051-6054, 2004.

BAMBERGER, A.; SIEDER, G.; MAURER, G. High-pressure (vapour+liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide + water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K. Journal of Supercritical Fluids, v. 17, p.97-110, 2000.

BASF, 2013. Glyoxal information material. Disponível em: <http://www.intermediates.basf.com/chemicals/web/en/function/conversions:/publish/content/news-and-publications/brochures/download/BASF_Glyoxal_Brochure.pdf> Acesso em: 15 jul. 2014.

BEDFORD C. T.; FALLAH A.; MENTZER E.; WILLIAMSON F. A. The first characterisation of a glyoxal-hydrogen sulfide adduct. Jounal of Chemical Society, p.1035-1036, 1992.

BIERLEIN, J. A.; KAY, W. B. Phase equilibrium properties of system carbon dioxide-hydrogen sulphide. Industrial and Engineering Chemistry, v. 45, p.618-624, 1953.

BRUNNER, G.; TEICH J.; DOHRN, R. Phase Equilibria in Systems Containing Hydrogen, Carbon Dioxide, Water and Hydrocarbons. Fluid Phase Equilibria, v. 100, p.253-268, 1994.

CARROLL, J. J. Phase Equilibria Relevant to Acid Gas Injection, Part 1- Non-Aqueous Phase Behavior. Journal of Canadian Petroleum Technology, v. 41, p.1-7, 2002.

CHAPOY, A.; COQUELET, C.; LIU, H.; VALTZ, A.; TOHIDI, B. Vapor–liquid equilibrium data for the hydrogen sulphide (H_2S) + carbon dioxide (CO_2) system at temperatures from 258 to313 K. Fluid phase Equilibria, v. 356, p.223-228, 2013.

DRUMOND, G. P. Estudo de material alternativo para fabricação de mangueiras hidráulicas de umbilical submarino. 2013. Projeto de Graduação (Engenharia do Petróleo) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2013.

DUAN, Z.; SUN R. An improved model calculating CO_2 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.

FAHIM, M.A.; AL-SAHHAF T. A.; ELKILANI A. S. Introdução ao Refino de Petróleo. Tradução de Lersch Traduções. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012, ca. 453p.

FAIZ R.; LI K.; AL-MARZOUQI M. H_2S absorption at high pressure using hollow fibre membrane. Chemical Engineering and Processing, v. 83, p. 33-42, 2014.

FILHO, L. F. S. Avaliação e modelagem da absorção de H_2S do gás natural em coluna de leito estagnado. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2013.

FIRJAN, 2015. Página da Internet do Sistema Firjan. Disponível em: http://www.firjan.com.br> Acesso em: 20 mai. 2015

GALLEGOS R. J.; LUNA L. A. G.; SOLIS O. E. Experimental Vapor-Liquid Equilibria for the Carbon Dioxide + Octane and Carbon Dioxide + Decane Systems. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 51, p.1624-1628, 2006.

GOODWIN, N.; WALSH, J. M.; WRIGHT, R.; DYER, S.; GRAHAM G. M. Modeling the effect of triazine based sulphide scavengers on the in situ pH and scaling tendency. Society of Petroleum Engineers, SPE 141583, p.1-11, 2011.

HORTON, R. L.; STOKER, R.; DAVIS, P. Process for preventing or remediating trithiazine deposition in high H_2S wells. United States Patent, M-I LLC, 2010.

HOWELL, J. J.; WARD, M. B. The Use of Acrolein as a Hydrogen Sulfide Scavenger in Multiphase Production. Society of Petroleum Engineers, SPE 21712, p.727-735, 1991.

HUANG, S. S. S.; LEU, A. D.; NG, H. J.; ROBINSON, D. B. The Phase Behavior of two mixtures of Methane, Carbon Dioxide, Hydrogen Sulfide and Water. Fluid Phase Equilibria. v. 19, p.21-23, 1985.

KALPAKCI, B.; MAGRI N. F.; RAVENSCROFT P. D.; MCTEIR, M. D. K. Mitigation of Reservoir Souring – Decision Process. Society of Petroleum Engineers, SPE 28947, p.29-40, 1995.

KELLAND, M. Production Chemicals for the oil and gas industry. 2ª. ed. Boca Raton: CRC Press Taylos & Francis Group, 2014, ca. 413p.

KENNEDY H. T.; WIELAND D. R. Equilibrium in the Methane-Carbon Dioxide-Hydrogen Sulfide-Sulfur System. Petroleum Transactions. v. 219, p. 166-169, 1960.

KIM J. H.; KIM M. S. Vapor–liquid equilibria for the carbon dioxide + propane system over a temperature range from 253.15 to 323.15K. Fluid Phase Equilibria, v.238, p.13-19, 2005.

LEE, J.; KUMAR, R. Laboratory study of hydrogen sulfide removal in slug flows in a high pressure crude oil loop. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 103, p.72-79, 2013.

LEE, K. H.; SANDLER S. I. The generalized van der Waals partition function. IV. Local composition models for mixtures of unequal size molecules. Fluid Phase Equilibria, v. 34, p.133-147, 1987.

LOOS T. W., WIJEN A. J. M., DIEPEN G. A. M. Phase equilibria and critical phenomena in fluid (propane + water) at high pressures and temperatures. Journal of Chemical Thermodynamics, v.12, p.193-204, 1980.

MADIGAN, M. T., MARTINKO, J. M., DUNLAP, P. V., CLARK D. P. Microbiologia de Brock. Tradução de Pearson Education. 12. ed. São Paulo: Artmed, 2010, ca. 1091p.

MADSEN, H. T. Investigation of fouling formation during H_2S scavenging with 1,3,5-tri-(2-hydroxyethyl)-hexahydro-s-triazine. 2011. Dissertação (Nanotecnologia e o meio ambiente) – Aalborg University, Aalborg, DK, 2011.

MAINIER, F. B.; ROCHA, A. A. H_2S: Novas rotas de remoção química e recuperação de enxofre. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro: [s.n.]. 2003.

MELLO, L. A. M. Sequestrantes de H_2S: Revisão Bibliográfica. Pesquisa, Desenvolvimento de Produção – Tecnologia de materiais, equipamentos e corrosão, Cenpes, Rio de Janeiro, 2006.

MFX BRASIL,2015. Página da internet da empresa MFX BRASIL. Disponível em: < http://www.mfx.com.br> Acesso em: 10 de jul. 2015.

NAGATA Y., MIZUTANI K., MIYAMOTO H. The precise measurement of the (vapour + liquid) equilibrium properties for (CO_2 + isobutane) binary mixtures. Journal of Chemical Thermodynamics, v. 43, p.244-247, 2011.

OZEKMEKCI M.; SALKIC G.; FELLAH M. F. Use of zeolites for the removal of H_2S: A mini-review. Fuel Processing Technology, v.139, p.49-60, 2015.

PANAGIOTOPOULOS A. Z. High-pressure phase equilibria: Experimental and Monte Carlo Simulation studies. 1986. Tese (Ph. D.) – Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, 1986.

PENG D. Y.; ROBINSON D. B. A New Two-constant Equation of State. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, v. 15, p.59-63, 1976.

PETROBRAS, 2015. Página da Internet da Petrobras. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br> Acesso em: 15 jul. 2015.

PRIVAT R.; JAUBERT J. Thermodynamic Models for the Prediction of Petroleum-Fluid Phase Behaviour. Rijeka, p.49-59, 1995.

RAJAGOPAL, K., LACERDA, R., SLOBODCICOV, I., CAMPAGNOLO, E. Modeling and simulation of hydrogen sulfide removal from petroleum production lines by chemical scavengers. Chemical Engineering Communications, v. 196, p.1237-1248, 2009.

RENDÓN, R. L.; ALEJANDRE, J. Molecular Dynamics Simulations of the Solubility of H_2S and CO_2 in Water**.** Journal of the Mexican Chemical Society, v. 52, p.88-92, 2008.

RODRIGUES A. B. J.; MCCAFREY D. S.; KOHN J. P. Heterogeneous Phase and Volumetric Equilibrium in the Ethane-n-Octane System. Journal of Chemical & Engineering Data, v.13, p.164-167, 1968.

SALMA, T. Effect of carbon dioxide on hydrogen sulfide removal from Sour condensate using non-regenerable liquid sulfide scavengers: A case study. Society of Petroleum Engineers, SPE 59765, p.523-533, 2000.

SEBASTIAN H. M.; SIMNICK J. J.; LIN H. U.; CHAO K. C. Vapor-Liquid Equilibrium in Binary Mixtures of Carbon Dioxide + n-Decane and Carbon Dioxide +*n*-Hexadecane. Journal of Chemical & Engineering Data, v.25, p.138-140, 1980.

SOBOCINSKI, D. P.; KURATA F. Heterogeneous phase equilibrium of the hydrogen sulphide-carbon dioxide system. Alche Journal, v. 5, p.545-551, 1959.

SOREIDE I.; WHITSON C. H. Peng-Robinson predictions for hydrocarbons, CO_2, N_2, and H_2S with pure water and NaCl brine. Fluid Phase Equilibria. v.77, p.217-240, 1992.

SOUZA, V. M. Estudo de sequestrantes de H_2S para sistemas de produção de óleo e gás. 2012. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2012.

STRYJEK R.; VERA J. H. PRSV: An Improved Peng-
Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 64, p.323-333, 1986.

STURMAN, P. J.; GOERES, D. M.; WINTERS, M. A. Control of hydrogen sulfide in oil and gas wells with nitrite injection. Society of Petroleum Engineers, SPE 56772, p.2-7, 1999.

TAYLOR G. N.; MATHERLY R. Use of portable analytical methods to determine the stoichiometry of reaction for hexahydrotriazine-based hydrogen sulfide scavenger operations. American Chemical Society, v.86, p.4879-882, 2014.

TELANG, A. J.; Ebert, S.; FOGHT, J. M.; WESTLAKE, D.W.S.; JENNEMAN, G.E.; GEVERTZ, D.; VOORDOUW, G. Effect of nitrate injection on The microbial community in an oil field as monitored by reverse sample genome probing. Applied and Environmental Microbiology, p.1785-1793, 1997.

TELLES, P. C. S. Materiais para equipamentos de processo**.** 6ª. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003, ca. 269p.

THÉVENEAU, P.; COQUELET, C.; RICHON, D. Vapour–liquid equilibrium data for the hydrogen sulphide + *n*-heptane system at temperatures from 293.25 to 373.22k and pressures up to about 6.9 MPa**.** Fluid phase equilibria, v. 249, p.179-186, 2006.

TWU, C. H.; BLUCK, D.; CUNNINGHAM, J. R.; COON, J. E. A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule. Fluid Phase Equilibria, p. 33-50, 1991.

TWU, C. H.; CUNNINGHAM, J. R.; COON, J. E. A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 1. Peng-Robinson equation. Fluid Phase Equilibria, p. 49-59, 1995.

UNEP, 1998. United Nations Environment Programme. Disponível em: <http://www.chem.unep.ch/irptc/sids/OECDSIDS/107222.pdf> Acesso em: 15 jul. 2014.

VAN KREVELEN D. W.; HOFTIJZER P. J.; HUNTJENS F. J. Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas, v. 68, p.191-216, 1949.

WEBELEMENTS, 2015. Página da internet. Disponível em: <http://www.webelements.com> Acesso em: 10 mai. 2014.

WEI M. S. W.; BROWN T. S.; KIDNAY A. J.; SLOAN E. D. Vapor + Liquid Equilibria for the Ternary System Methane + Ethane + Carbon Dioxide at 230 K and Its Constituent Binaries at Temperatures from 207 to 270 K. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 40, p.726-731, 1995.

WEI, Y. S.; SADUS, R. J. Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria. Alche Journal, v. 46, p.169–196, 2000.

WILSON, G. M. A new correlation of NH_3, CO_2 and H_2S volatility data from aqueous sour water systems. EPA Grant no. R804364010, 1980. Disponível em: < http://nepis.epa.gov> Acesso em: 20 jun. 2014.

ZEZIN, D. Y.; MIGDISOV, A. A.; JONES, A. E. W. PVT*x* properties of H_2O-H_2S fluid mixtures at elevated temperature and pressure based on new experimental data. Geochimica at Cosmochimica Acta, v. 75, p.5483-5495, 2011.

ZIRRAHI M.; AZIN R.; HASSANZADEH H.; MOSHFEGHIAN M. Prediction of water content of Sour and acid gases. Fluid Phase Equilibria, v. 299, p.171-179, 2010.

APÊNDICE A1 - DADOS DA BIBLIOTECA DO HYSYS E DA LITERATURA

Esse Apêndice é constituído de quadros que apresentam dados obtidos da literatura, da biblioteca do simulador comercial HYSYS.

Quadro A1.1- Propriedades dos componentes do sistema termodinâmico. Fonte: ASPENTECH, 2013.

	Tc	**Pc**	**ω**	**m_1**	**T_{min}**	**$T_{máx}$**
	°C	**kPa**			**°C**	**°C**
H_2O	374,136	22089,75	0,3438	-0,06635	1	350
CO_2	31,06	7382,43	0,225	0,04285	-55	31
C1	-82,595	4595	0,01045	-0,00159	-181	-83
C2	32,28	4879,76	0,09781	0,02669	-153	20
C3	96,67	4249,53	0,15416	0,044	-133	92
C4	152,01	3796,61	0,20096	0,03136	-145	90
C5	196,55	3369,02	0,25143	0,03946	-77	180
C6	234,15	3012,36	0,30075	0,05104	-41	230
C7	266,95	2735,75	0,35022	0,04648	-19	260
C8	295,61	2486,49	0,39822	0,04464	-15	290
C9	321,41	2287,9	0,44517	0,04104	19	290
C10	344,35	2103,49	0,49052	0,451	37	290
C11	365,58	1965,69	0,53631	0,02919	75	226
C12	385,05	1823,83	0,57508	0,05426	39	247
C13	402,65	1722,51	0,62264	0,04157	63	267
C14	418,65	1621,18	0,66735	0,02686	72	286
C15	433,65	1519,86	0,70694	0,01892	64	304
C16	447,45	1418,54	0,74397	0,02665	51	321
C17	460,25	1317,21	0,76976	0,04048	128	337
C18	472,05	1215,89	0,79278	0,08291	140	352

Quadro A1.2 - Parâmetros gerais da nova função alfa. Fonte: TWU et al. (1995)

	Parâmetros da função alfa	**T≤Tc**		**T>Tc**	
		α^0	α^1	α^0	α^1
Equação PR	L	0,12528	0,51161	0,40122	0,02496
	M	0,91181	0,78405	4,96307	1,24809
	N	0,94815	2,81125	-0,20000	-8,0000
Equação SRK	L	0,14160	0,50032	0,44141	0,03258
	M	0,91942	0,79946	6,50002	1,28910
	N	2,96441	3,29179	-0,20000	-8,0000

Quadro A1.3 - Valores disponíveis do fator de ajuste (m_1) da equação PRSV para alguns componentes do sistema e a faixa de temperatura para a aplicação. Fonte: Adaptado de Stryjek e Vera (1986).

Nome do componente	Teb	ρ	Tc	Pc	Vc	ω
	°C	kg/m³	°C	kPa	m³/kgmol	
Metano	161,5	299,4	-82,45	4641	0,099	0,0115
Etano	-88,6	355,7	32,28	4884	0,148	0,0986
Propano	-42,1	506,7	96,75	4257	0,2	0,1524
i-Butano	-11,73	562	134,9	3648	0,263	0,1848
n-Butano	-0,502	583,2	152	3797	0,255	0,201
i-Pentano	27,88	623,4	187,2	3334	0,308	0,2222
n-Pentano	36,06	629,7	196,5	3375	0,311	0,2539
n-Hexano	68,73	662,7	234,7	3032	0,368	0,3007
n-Heptano	98,43	686,8	267	2737	0,426	0,3498
n-Octano	125,7	705,4	295,4	2497	0,486	0,4018
n-Nonano	150,8	720,2	321,4	2300	0,543	0,4455
n-Decano	174,1	732,7	344,4	2108	0,602	0,4885
n-C11	195,9	742,8	365,1	1965	0,66	0,535
n-C12	216,3	751,1	385,1	1830	0,713	0,562
n-C13	235,4	758,8	402,6	1724	0,78	0,623
n-C14	253,5	762,9	420,9	1620	0,83	0,679
n-C15	270,6	770,4	433,9	1517	0,88	0,706
n-C16	286,8	775,5	443,9	1421	0,94	0,765
n-C17	302,1	780,2	460,2	1317	1,006	0,77
n-C18	316,7	784,1	472,1	1213	1,07	0,8
n-C19	330,6	787,6	482,8	1117	1,13	0,827
n-C20	343,8	790,7	494,9	1160	1,19	0,9069
H2S	-59,65	788,4	100,5	9008	0,098	0,081
CO2	-78,55	825,3	30,95	7370	0,0939	0,2389
H2O	100	998	374,1	22120	0,0571	0,344

Quadro A1.4 - Parâmetros binários do pacote Peng-Robinson. Fonte: ASPENTECH, 2013

	C1	H2O	CO2	C2	C3	i-C4	n-C4	i-C5	n-C5	n-C6	n-C7	n-C8	n-C9	n-C10
C1	-	0,500	0,100	0,002	0,007	0,013	0,012	0,018	0,018	0,023	0,029	0,034	0,039	0,044
H2O	0,500	-	-0,122	0,500	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480
CO2	0,100	-0,122	-	0,130	0,135	0,130	0,130	0,125	0,125	0,125	0,120	0,115	0,101	0,118
C2	0,002	0,500	0,130	-	0,001	0,005	0,004	0,007	0,008	0,011	0,015	0,019	0,023	0,027
C3	0,007	0,480	0,135	0,001	-	0,001	0,001	0,003	0,003	0,005	0,008	0,011	0,014	0,017
i-C4	0,013	0,480	0,130	0,005	0,001	-	0,000	0,000	0,000	0,002	0,003	0,005	0,007	0,009
n-C4	0,012	0,480	0,130	0,004	0,001	0,000	-	0,000	0,001	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010
i-C5	0,018	0,480	0,125	0,007	0,003	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,001	0,003	0,004	0,006
n-C5	0,018	0,480	0,125	0,008	0,003	0,000	0,001	0,000	-	0,000	0,001	0,003	0,004	0,006

Continuação do Quadro A1.4 - Parâmetros binários do pacote Peng-Robinson. Fonte: ASPENTECH, 2013

	C1	H2O	CO2	C2	C3	i-C4	n-C4	i-C5	n-C5	n-C6	n-C7	n-C8	n-C9	n-C10
n-C6	0,023	0,480	0,125	0,011	0,005	0,002	0,002	0,000	0,000	-	0,000	0,001	0,002	0,003
n-C7	0,029	0,480	0,120	0,015	0,008	0,003	0,004	0,001	0,001	0,000	-	0,000	0,001	0,002
n-C8	0,034	0,480	0,115	0,019	0,011	0,005	0,006	0,003	0,003	0,001	0,000	-	0,000	0,001
n-C9	0,039	0,480	0,101	0,023	0,014	0,007	0,008	0,004	0,004	0,002	0,001	0,000	-	0,000
n-C10	0,044	0,480	0,118	0,027	0,017	0,009	0,010	0,006	0,006	0,003	0,002	0,001	0,000	-
C11	0,048	0,480	0,101	0,030	0,019	0,012	0,012	0,008	0,008	0,005	0,003	0,001	0,001	0,000
C12	0,052	0,480	0,101	0,033	0,022	0,014	0,015	0,010	0,009	0,006	0,004	0,002	0,001	0,000
C13	0,056	0,480	0,101	0,037	0,025	0,016	0,017	0,012	0,012	0,008	0,005	0,003	0,002	0,001
C14	0,060	0,480	0,101	0,040	0,027	0,018	0,019	0,013	0,013	0,009	0,006	0,004	0,002	0,001
C15	0,063	0,480	0,101	0,043	0,030	0,020	0,021	0,015	0,015	0,010	0,007	0,005	0,003	0,002
C16	0,066	0,480	0,079	0,046	0,032	0,022	0,023	0,017	0,017	0,012	0,009	0,006	0,004	0,003
C17	0,070	0,480	0,101	0,049	0,035	0,024	0,026	0,019	0,019	0,014	0,010	0,007	0,005	0,004
C18	0,074	0,480	0,101	0,052	0,038	0,027	0,028	0,021	0,021	0,016	0,012	0,009	0,006	0,005
C19	0,077	0,480	0,101	0,055	0,040	0,029	0,030	0,023	0,023	0,017	0,013	0,010	0,007	0,005
C20	0,080	0,480	0,101	0,057	0,043	0,031	0,032	0,025	0,025	0,019	0,014	0,011	0,008	0,006
H2S	0,085	-0,033	0,100	0,084	0,075	0,050	0,060	0,060	0,065	0,060	0,060	0,055	0,050	0,045

Quadro A1.5 - Parâmetros binários do pacote Peng-Robinson. Fonte: ASPENTECH, 2013

	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	H2S
C1	0,048	0,052	0,056	0,060	0,063	0,066	0,070	0,074	0,077	0,080	0,085
H2O	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	-0,033
CO2	0,101	0,101	0,101	0,101	0,101	0,079	0,101	0,101	0,101	0,101	0,100
C2	0,030	0,033	0,037	0,040	0,043	0,046	0,049	0,052	0,055	0,057	0,084
C3	0,019	0,022	0,025	0,027	0,030	0,032	0,035	0,038	0,040	0,043	0,075
i-C4	0,012	0,014	0,016	0,018	0,020	0,022	0,024	0,027	0,029	0,031	0,050
n-C4	0,012	0,015	0,017	0,019	0,021	0,023	0,026	0,028	0,030	0,032	0,060
i-C5	0,008	0,010	0,012	0,013	0,015	0,017	0,019	0,021	0,023	0,025	0,060
n-C5	0,008	0,009	0,012	0,013	0,015	0,017	0,019	0,021	0,023	0,025	0,065
n-C6	0,005	0,006	0,008	0,009	0,010	0,012	0,014	0,016	0,017	0,019	0,060
n-C7	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,009	0,010	0,012	0,013	0,014	0,060
n-C8	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,009	0,010	0,011	0,055
n-C9	0,001	0,001	0,002	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,050
n-C10	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,005	0,006	0,045
C11	-	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,002	0,003	0,004	0,005	0,045
C12	0,000	-	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,002	0,003	0,004	0,045
C13	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,002	0,045

Continuação do Quadro A1.5 - Parâmetros binários do pacote Peng-Robinson. Fonte: ASPENTECH, 2013

	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	H2S
C14	0,001	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,045
C15	0,001	0,001	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,045
C16	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,000	0,001	0,045
C17	0,002	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,000	0,045
C18	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,045
C19	0,004	0,003	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,045
C20	0,005	0,004	0,002	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	-	0,045
H2S	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	-

Quadro A1.6 - Parâmetros binários do pacote Peng-Robinson Stryjek-Vera. Fonte: ASPENTECH, 2013

	C1	H2O	CO2	C2	C3	i-C4	n-C4	i-C5	n-C5	n-C6	n-C7	n-C8	n-C9	n-C10
C1	-	0,480	0,100	0,000	0,017	0,039	0,010	0,034	0,025	0,033	0,032	0,047	0,050	0,047
H2O	0,480	-	0,045	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,480	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
CO2	0,100	0,045	-	0,130	0,135	0,130	0,130	0,125	0,125	0,125	0,120	0,115	0,101	0,118
C2	0,000	0,500	0,130	-	-0,004	-0,005	0,011	0,007	0,020	-0,040	0,010	0,018	0,023	0,015
C3	0,017	0,500	0,135	-0,004	-	0,005	0,001	0,007	0,016	-0,001	0,005	0,011	0,014	-0,004
i-C4	0,039	0,500	0,130	-0,005	0,005	-	-0,002	0,000	0,000	0,002	0,003	0,005	0,007	0,009
n-C4	0,010	0,500	0,130	0,011	0,001	-0,002	-	0,000	0,017	-0,007	0,012	0,006	0,008	0,007
i-C5	0,034	0,500	0,125	0,007	0,007	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,001	0,003	0,004	0,006
n-C5	0,025	0,480	0,125	0,020	0,016	0,000	0,017	0,000	-	0,010	0,010	0,000	0,004	0,006
n-C6	0,033	0,500	0,125	-0,040	-0,001	0,002	-0,007	0,000	0,010	-	-0,009	0,001	0,002	0,003
n-C7	0,032	0,500	0,120	0,010	0,005	0,003	0,012	0,001	0,010	-0,009	-	0,000	0,001	0,002
n-C8	0,047	0,500	0,115	0,018	0,011	0,005	0,006	0,003	0,000	0,001	0,000	-	0,000	0,001
n-C9	0,050	0,500	0,101	0,023	0,014	0,007	0,008	0,004	0,004	0,002	0,001	0,000	-	0,000
n-C10	0,047	0,500	0,118	0,015	-0,004	0,009	0,007	0,006	0,006	0,003	0,002	0,001	0,000	-
C11	0,048	0,500	0,101	0,030	0,019	0,012	0,012	0,008	0,008	0,005	0,003	0,001	0,001	0,000
C12	0,052	0,500	0,101	0,033	0,022	0,014	0,015	0,010	0,009	0,006	0,004	0,002	0,001	0,000
C13	0,056	0,500	0,101	0,037	0,025	0,016	0,017	0,012	0,012	0,008	0,005	0,003	0,002	0,001
C14	0,060	0,500	0,101	0,040	0,027	0,018	0,019	0,013	0,013	0,009	0,006	0,004	0,002	0,001
C15	0,063	0,500	0,101	0,043	0,030	0,020	0,021	0,015	0,015	0,010	0,007	0,005	0,003	0,002
C16	0,066	0,500	0,079	0,046	0,032	0,022	0,023	0,017	0,017	0,012	0,009	0,006	0,004	0,003
C17	0,070	0,500	0,101	0,049	0,035	0,024	0,026	0,019	0,019	0,014	0,010	0,007	0,005	0,004
C18	0,074	0,500	0,101	0,052	0,038	0,027	0,028	0,021	0,021	0,016	0,012	0,009	0,006	0,005
C19	0,077	0,500	0,101	0,055	0,040	0,029	0,030	0,023	0,023	0,017	0,013	0,010	0,007	0,005
C20	0,080	0,500	0,101	0,057	0,043	0,031	0,032	0,025	0,025	0,019	0,014	0,011	0,008	0,006
H2S	0,085	0,082	0,100	0,084	0,075	0,050	0,060	0,060	0,065	0,060	0,060	0,055	0,050	0,045

Quadro A1.7 - Parâmetros binários do pacote Peng-Robinson Stryjek-Vera. Fonte: ASPENTECH, 2013

	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	H2S
C1	0,048	0,052	0,056	0,060	0,063	0,066	0,070	0,074	0,077	0,080	0,085
H2O	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,082
CO2	0,101	0,101	0,101	0,101	0,101	0,079	0,101	0,101	0,101	0,101	0,100
C2	0,030	0,033	0,037	0,040	0,043	0,046	0,049	0,052	0,055	0,057	0,084
C3	0,019	0,022	0,025	0,027	0,030	0,032	0,035	0,038	0,040	0,043	0,075
i-C4	0,012	0,014	0,016	0,018	0,020	0,022	0,024	0,027	0,029	0,031	0,050
n-C4	0,012	0,015	0,017	0,019	0,021	0,023	0,026	0,028	0,030	0,032	0,060
i-C5	0,008	0,010	0,012	0,013	0,015	0,017	0,019	0,021	0,023	0,025	0,060
n-C5	0,008	0,009	0,012	0,013	0,015	0,017	0,019	0,021	0,023	0,025	0,065
n-C6	0,005	0,006	0,008	0,009	0,010	0,012	0,014	0,016	0,017	0,019	0,060
n-C7	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,009	0,010	0,012	0,013	0,014	0,060
n-C8	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,009	0,010	0,011	0,055
n-C9	0,001	0,001	0,002	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,050
n-C10	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,005	0,006	0,045
C11	-	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,002	0,003	0,004	0,005	0,045
C12	0,000	-	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,002	0,003	0,004	0,045
C13	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,002	0,045
C14	0,001	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,045
C15	0,001	0,001	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,045
C16	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,000	0,001	0,045
C17	0,002	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,000	0,045
C18	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,045
C19	0,004	0,003	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,045
C20	0,005	0,004	0,002	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	-	0,045
H2S	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	-

Quadro A1.8 - Dados do parâmetro Kappa do pacote PRSV. Fonte: ASPENTECH, 2013

	Kappa		Kappa
C1	-0,0193	n-C10	0,0643
H2O	-0,0767	C11	0,0670
CO2	0,1430	C12	0,0641
C2	0,0134	C13	0,0218
C3	0,0316	C14	0,0487
i-C4	0,0378	C15	0,0406
n-C4	0,0395	C16	-0,0750
i-C5	0,0445	C17	0,0179
n-C5	0,0223	C18	-0,0106
n-C6	0,0700	C19	0,0225
n-C7	0,0722	C20	0,0493
n-C8	0,0723	C30	-0,4290
n-C9	0,0719	H2S	0,1963

Quadro A1.9 - Parâmetros binários do pacote Peng-Robinson-Twu. Fonte: ASPENTECH, 2013

	C1	H2O	CO2	C2	C3	i-C4	n-C4	i-C5	n-C5	n-C6	n-C7	n-C8	n-C9	n-C10
C1	-	0,500	0,100	0,002	0,007	0,013	0,012	0,018	0,018	0,023	0,029	0,034	0,039	0,044
H2O	0,500	-	0,045	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,480	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
CO2	0,100	0,045	-	0,130	0,135	0,130	0,130	0,125	0,125	0,125	0,120	0,115	0,101	0,118
C2	0,002	0,500	0,130	-	0,001	0,005	0,004	0,007	0,008	0,011	0,015	0,019	0,023	0,027
C3	0,007	0,500	0,135	0,001	-	0,001	0,001	0,003	0,003	0,005	0,008	0,011	0,014	0,017
i-C4	0,013	0,500	0,130	0,005	0,001	-	0,000	0,000	0,000	0,002	0,003	0,005	0,007	0,009
n-C4	0,012	0,500	0,130	0,004	0,001	0,000	-	0,000	0,001	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010
i-C5	0,018	0,500	0,125	0,007	0,003	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,001	0,003	0,004	0,006
n-C5	0,018	0,480	0,125	0,008	0,003	0,000	0,001	0,000	-	0,000	0,001	0,003	0,004	0,006
n-C6	0,023	0,500	0,125	0,011	0,005	0,002	0,002	0,000	0,000	-	0,000	0,001	0,002	0,003
n-C7	0,029	0,500	0,120	0,015	0,008	0,003	0,004	0,001	0,001	0,000	-	0,000	0,001	0,002
n-C8	0,034	0,500	0,115	0,019	0,011	0,005	0,006	0,003	0,003	0,001	0,000	-	0,000	0,001
n-C9	0,039	0,500	0,101	0,023	0,014	0,007	0,008	0,004	0,004	0,002	0,001	0,000	-	0,000
n-C10	0,044	0,500	0,118	0,027	0,017	0,009	0,010	0,006	0,006	0,003	0,002	0,001	0,000	-
C11	0,048	0,500	0,101	0,030	0,019	0,012	0,012	0,008	0,008	0,005	0,003	0,001	0,001	0,000
C12	0,052	0,500	0,101	0,033	0,022	0,014	0,015	0,010	0,009	0,006	0,004	0,002	0,001	0,000
C13	0,056	0,500	0,101	0,037	0,025	0,016	0,017	0,012	0,012	0,008	0,005	0,003	0,002	0,001
C14	0,060	0,500	0,101	0,040	0,027	0,018	0,019	0,013	0,013	0,009	0,006	0,004	0,002	0,001
C15	0,063	0,500	0,101	0,043	0,030	0,020	0,021	0,015	0,015	0,010	0,007	0,005	0,003	0,002
C16	0,066	0,500	0,079	0,046	0,032	0,022	0,023	0,017	0,017	0,012	0,009	0,006	0,004	0,003
C17	0,070	0,500	0,101	0,049	0,035	0,024	0,026	0,019	0,019	0,014	0,010	0,007	0,005	0,004
C18	0,074	0,500	0,101	0,052	0,038	0,027	0,028	0,021	0,021	0,016	0,012	0,009	0,006	0,005
C19	0,077	0,500	0,101	0,055	0,040	0,029	0,030	0,023	0,023	0,017	0,013	0,010	0,007	0,005
C20	0,080	0,500	0,101	0,057	0,043	0,031	0,032	0,025	0,025	0,019	0,014	0,011	0,008	0,006
H2S	0,085	0,082	0,100	0,084	0,075	0,050	0,060	0,060	0,065	0,060	0,060	0,055	0,050	0,045

Quadro A1.10 -Parâmetros binários do pacote Peng-Robinson-Twu. Fonte: ASPENTECH, 2013

	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	H2S
C1	0,048	0,052	0,056	0,060	0,063	0,066	0,070	0,074	0,077	0,080	0,085
H2O	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,082
CO2	0,101	0,101	0,101	0,101	0,101	0,079	0,101	0,101	0,101	0,101	0,100
C2	0,030	0,033	0,037	0,040	0,043	0,046	0,049	0,052	0,055	0,057	0,084
C3	0,019	0,022	0,025	0,027	0,030	0,032	0,035	0,038	0,040	0,043	0,075
i-C4	0,012	0,014	0,016	0,018	0,020	0,022	0,024	0,027	0,029	0,031	0,050
n-C4	0,012	0,015	0,017	0,019	0,021	0,023	0,026	0,028	0,030	0,032	0,060
i-C5	0,008	0,010	0,012	0,013	0,015	0,017	0,019	0,021	0,023	0,025	0,060
n-C5	0,008	0,009	0,012	0,013	0,015	0,017	0,019	0,021	0,023	0,025	0,065
n-C6	0,005	0,006	0,008	0,009	0,010	0,012	0,014	0,016	0,017	0,019	0,060
n-C7	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,009	0,010	0,012	0,013	0,014	0,060
n-C8	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,009	0,010	0,011	0,055

Continuação do Quadro A1.10 -Parâmetros binários do pacote Peng-Robinson-Twu. Fonte: ASPENTECH, 2013

	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	H2S
nC9	0,001	0,001	0,002	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,050
nC10	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,005	0,006	0,045
C11	-	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,002	0,003	0,004	0,005	0,045
C12	0,000	-	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,002	0,003	0,004	0,045
C13	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,002	0,045
C14	0,001	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,045
C15	0,001	0,001	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,045
C16	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,000	0,001	0,045
C17	0,002	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,000	0,045
C18	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,045
C19	0,004	0,003	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,045
C20	0,005	0,004	0,002	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	-	0,045
H2S	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	-

Quadro A1.11 - Parâmetros da Equação Peng-Robinson-Twu. Fonte: ASPENTECH, 2013

	L	M	N	Tc	Pc
				°C	kPa
C1	0,110	0,907	2,130	-82,6	4599,0
H2O	0,383	0,870	1,973	374,0	22055,0
CO2	1,035	0,887	0,650	31,1	7383,0
C2	0,178	0,881	1,985	32,2	4872,0
C3	0,586	0,878	0,926	96,7	4248,0
i-C4	0,142	0,851	2,399	134,6	3640,0
n-C4	0,391	0,846	1,372	152,0	3796,0
i-C5	0,482	0,845	1,243	187,3	3380,0
n-C5	0,337	0,830	1,641	196,6	3370,0
n-C6	0,136	0,862	3,309	234,4	3025,0
n-C7	0,514	0,824	1,445	267,0	2740,0
n-C8	0,411	0,817	1,823	295,5	2490,0
n-C9	0,417	0,807	1,885	321,5	2290,0
n-C10	0,395	0,810	2,115	344,5	2110,0
C11	0,340	0,803	2,399	365,9	1950,0
C12	0,339	0,806	2,563	384,9	1820,0
C13	0,479	0,793	2,094	401,9	1680,0
C14	0,611	0,788	1,793	419,9	1570,0
C15	0,770	0,810	1,593	434,9	1480,0
C16	0,593	0,783	1,969	449,9	1400,0
C17	0,581	0,792	2,129	462,9	1340,0
C18	0,610	0,794	2,140	473,9	1270,0
C19	0,472	0,789	2,654	484,9	1210,0
C20	0,384	0,805	3,309	494,9	1160,0
H2S	0,321	0,817	1,120	100,4	8962,9

APÊNDICE A2 – RESULTADOS DA ANÁLISE TERMODINÂMICA

Esse apêndice contém as tabelas, elaboradas pelo autor, com os resultados das análises de equilíbrio de fases, para diversos sistemas, apresentados no capítulo IV.

Tabela A2.1 - Dados experimentais do ELV da mistura etano e metano de Wei et al. (1995) e os desvios absolutos calculados para os pacotes PR, PR-TWU e PRSV.

Dados Experimentais Wei et al. (1995)				PR		PR-TWU			PRSV		
T=-63,15 ºC											
P kPa	**xCH_4**	**yCH_4**	**ΔyCH_4**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**	**ΔyCH_4**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**	**ΔyCH_4**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**
334	0,0000	0,0000	0,000	0,4	0,1	0,000	4,2	1,3	0,000	0,2	0,1
966	0,1100	0,6411	0,002	2,8	0,3	0,007	4,1	0,4	0,001	2,6	0,3
1091	0,1304	0,6807	0,000	3,0	0,3	0,005	1	0,1	0,001	9	0,8
1610	0,2263	0,7782	0,007	42,0	2,6	0,010	48	3,0	0,006	33	2,0
2055	0,2947	0,8244	0,000	4,0	0,2	0,003	12	0,6	0,000	5	0,2
2651	0,3938	0,8574	0,004	5,0	0,2	0,005	16	0,6	0,004	3	0,1
3826	0,5885	0,899	0,000	32	0,8	0,001	44	1,2	0,001	31	0,8
4382	0,6700	0,9101	0,001	5	0,1	0,001	5	0,1	0,001	1	0,0
4656	0,7137	0,9134	0,000	4	0,1	0,001	13	0,3	0,000	11	0,2
4841	0,7477	0,9162	0,001	43	0,9	0,001	50	1,0	0,000	52	1,1
5182	0,7944	0,917	0,001	13	0,3	0,000	17	0,3	0,001	24	0,5
5330	0,8149	0,9177	0,001	2	0,0	0,000	4	0,1	0,001	14	0,3
5378	0,8218	0,9179	0,001	0	0,0	0,001	1	0,0	0,001	12	0,2
5582	0,8552	0,9151	0,002	14	0,3	0,000	12	0,2	0,002	28	0,5
T=-43,15 °C											
701	0	0	0,000	0,2	0,0	0,000	8,4	1,2	0,000	1,3	0,2
845	0,0186	0,1957	0,035	0,1	0,0	0,031	6	0,7	0,036	0,3	0,0
938	0,0315	0,242	0,002	7	0,7	0,007	2,9	0,3	0,001	7	0,7
1027	0,0417	0,2968	0,002	3	0,3	0,008	5	0,5	0,001	3	0,3
1158	0,0585	0,3737	0,001	3	0,3	0,006	3	0,3	0,002	4	0,3
1320	0,0787	0,4445	0,002	6	0,5	0,005	4	0,3	0,003	8	0,6
1580	0,111	0,5276	0,002	12	0,8	0,005	5	0,3	0,003	14	0,9
2118	0,1785	0,6319	0,003	13	0,6	0,008	3	0,1	0,003	16	0,8
2756	0,2573	0,71	0,001	15	0,5	0,002	10	0,4	0,002	17	0,6
3339	0,3294	0,7538	0,003	8	0,2	0,001	25	0,7	0,003	8	0,2
3916	0,4002	0,7806	0,002	1	0,0	0,000	39	1,0	0,002	3	0,1
4309	0,448	0,7948	0,002	5	0,1	0,001	47	1,1	0,002	10	0,2
5093	0,5392	0,8133	0,003	20	0,4	0,003	26	0,5	0,003	10	0,2
5558	0,5962	0,8163	0,000	16	0,3	0,001	29	0,5	0,000	3	0,1
6033	0,6543	0,8146	0,003	29	0,5	0,001	13	0,2	0,002	12	0,2
6222	0,6813	0,8113	0,004	16	0,3	0,001	23	0,4	0,004	3	0,0
6361	0,7017	0,8056	0,007	11	0,2	0,004	25	0,4	0,007	8	0,1
6487	0,7341	0,7915	0,013	63	1,0	0,008	90	1,4	0,012	83	1,3

Continuação da Tabela A2.1 - Dados experimentai do ELV da mistura etano e metano de Wei et al.(1995) e os desvios absolutos calculados para os pacotes PR, PR-TWU e PRSV.

Dados Experimentais Wei et al. (1995)			PR			PR-TWU			PRSV		
P kPa	x_{CH_4}	y_{CH_4}	Δy_{CH_4}	ΔP kPa	(|ΔP|/P) %	Δy_{CH_4}	ΔP kPa	(|ΔP|/P) %	Δy_{CH_4}	ΔP kPa	(|ΔP|/P) %
T=-3,15°C											
2210	0	0	0,000	13	0,6	0,000	4	0,2	0,000	17	0,8
2307	0,008	0,0347	0,002	7	0,3	0,001	6	0,3	0,002	12	0,5
2486	0,0235	0,0926	0,004	6	0,2	0,001	2	0,1	0,004	11	0,4
2606	0,033	0,1247	0,006	5	0,2	0,002	9	0,3	0,006	0	0,0
2819	0,0498	0,1728	0,005	26	0,9	0,001	22	0,8	0,005	20	0,7
3030	0,0682	0,2211	0,007	25	0,8	0,003	15	0,5	0,008	19	0,6
3440	0,1031	0,2852	0,001	35	1,0	0,005	12	0,3	0,001	28	0,8
3916	0,1443	0,3591	0,011	40	1,0	0,006	3	0,1	0,011	31	0,8
4882	0,2256	0,443	0,011	92	1,9	0,008	31	0,6	0,012	80	1,6
5463	0,2763	0,4722	0,009	123	2,3	0,008	51	0,9	0,009	109	2,0
5809	0,3088	0,4831	0,006	131	2,3	0,006	56	1,0	0,007	117	2,0
6139	0,3516	0,4874	0,001	46	0,7	0,001	32	0,5	0,001	31	0,5
6282	0,3684	0,4869	0,003	39	0,6	0,000	38	0,6	0,001	24	0,4
6340	0,3751	0,4855	0,004	39	0,6	0,001	37	0,6	0,003	24	0,4
6474	0,3922	0,4811	0,008	35	0,5	0,004	38	0,6	0,006	21	0,3

Tabela A2.2 - Dados experimentais do equilíbrio de fases da mistura etano e n-octano de Rodrigues, McCaffrey e Kohn (1968) e os desvios absolutos calculados para os pacotes PR, PR-TWU e PRSV.

Dados Experimentais Rodrigues et al. (1968)			PR			PR-TWU			PRSV		
T=40 ºC											
P kPa	$x_{C_2H_6}$	$y_{C_2H_6}$	$\Delta y_{C_2H_6}$	ΔP kPa	(|ΔP|/P) %	$\Delta y_{C_2H_6}$	ΔP kPa	(|ΔP|/P) %	$\Delta y_{C_2H_6}$	ΔP kPa	(|ΔP|/P) %
405,3	0,093	0,9704	0,018	1,9	0,5	0,018	1	0,2	0,019	3,2	0,8
810,6	0,188	0,9798	0,014	20,4	2,5	0,014	22,6	2,8	0,014	18,4	2,3
1215,9	0,277	0,9868	0,008	35,1	2,9	0,009	38,1	3,1	0,009	33,1	2,7
1621,2	0,363	0,9916	0,004	48,8	3,0	0,005	58,8	3,6	0,005	51,8	3,2
2026,5	0,439	0,9947	0,002	40,5	2,0	0,002	45,5	2,2	0,002	37,5	1,9
2431,8	0,514	0,9967	0,000	35,2	1,4	0,000	42,2	1,7	0,000	33,2	1,4
2837,1	0,583	0,9977	0,001	9,9	0,3	0,001	17,9	0,6	0,001	8,9	0,3
3242,4	0,652	0,9979	0,001	4,4	0,1	0,001	4,6	0,1	0,001	4,4	0,1
3647,7	0,721	0,9979	0,001	9,7	0,3	0,001	0,3	0,0	0,001	7,7	0,2
4053,0	0,792	0,9981	0,002	3	0,1	0,001	15	0,4	0,001	8	0,2
4458,3	0,859	0,9984	0,002	0,3	0,0	0,002	10,7	0,2	0,002	5,7	0,1
4863,6	0,921	0,9989	0,003	20,6	0,4	0,002	9,6	0,2	0,003	15,6	0,3
5268,9	0,973	0,9994	0,004	51,9	1,0	0,004	44,9	0,9	0,004	50,9	1,0
T=50 ºC											
405,3	0,084	0,9464	0,035	10,9	2,7	0,046	12,7	3,1	0,036	9,2	2,3
810,6	0,162	0,9657	0,024	3,1	0,4	0,024	6,8	0,8	0,025	0,2	0,0
1215,9	0,248	0,9761	0,017	57,1	4,7	0,017	63,1	5,2	0,017	53,1	4,4
1621,2	0,322	0,9827	0,011	64,8	4,0	0,011	72,8	4,5	0,011	60,8	3,8
2026,5	0,392	0,987	0,007	67,5	3,3	0,008	77,5	3,8	0,008	62,5	3,1
2431,8	0,458	0,99	0,005	62,2	2,6	0,005	74,2	3,1	0,005	57,2	2,4

Continuação da Tabela A2.2 - Dados experimentais do equilíbrio de fases da mistura etano e n-octano de Rodrigues, McCaffrey e Kohn (1968) e os desvios absolutos calculados para os pacotes PR, PR-TWU e PRSV.

Dados Experimentais Rodrigues et al. (1968)				PR			PR-TWU			PRSV	
T=100ºC											
P	$x_{C_2H_6}$	$y_{C_2H_6}$	$\Delta y_{C_2H_6}$	**ΔP**	**(|ΔP|/P)**	$\Delta y_{C_2H_6}$	**ΔP**	**(|ΔP|/P)**	$\Delta y_{C_2H_6}$	**ΔP**	**(|ΔP|/P)**
kPa				**kPa**	**%**		**kPa**	**%**		**kPa**	**%**
2837,1	0,517	0,9918	0,003	26,9	0,9	0,003	41,9	1,5	0,003	21,9	0,8
3242,4	0,577	0,9929	0,002	10,6	0,3	0,002	27,6	0,9	0,002	6,6	0,2
3647,7	0,636	0,9933	0,002	0,7	0,0	0,002	19,3	0,5	0,002	3,7	0,1
4053	0,693	0,9934	0,001	14	0,3	0,001	7	0,2	0,002	16	0,4
4458,3	0,749	0,9931	0,001	26,3	0,6	0,001	3,3	0,1	0,001	26,3	0,6
4863,6	0,807	0,9924	0,001	16,6	0,3	0,001	8,4	0,2	0,002	15,6	0,3
5268,9	0,863			16,9	0,3		10,1	0,2		12,9	0,2
T=75ºC											
405,3	0,057	0,9361	0,008	23	5,7	0,009	19,5	4,8	0,010	25,5	6,3
810,6	0,126	0,9518	0,020	28,8	3,6	0,021	37	4,6	0,021	23,9	2,9
1215,9	0,173	0,9636	0,015	52,9	4,4	0,015	41,9	3,4	0,015	59,9	4,9
1621,2	0,231	0,9721	0,010	45,2	2,8	0,011	29,2	1,8	0,011	54,2	3,3
2026,5	0,288	0,9787	0,006	29,5	1,5	0,006	8,5	0,4	0,006	39,5	1,9
2431,8	0,346	0,9823	0,004	12,2	0,5	0,004	38,2	1,6	0,004	0,2	0,0
2837,1	0,399	0,9855	0,001	30,9	1,1	0,001	61,9	2,2	0,001	17,9	0,6
3242,4	0,449	0,9875	0,001	41,6	1,3	0,001	76,6	2,4	0,000	26,6	0,8
3647,7	0,493	0,9882	0,001	13,3	0,4	0,001	53,3	1,5	0,001	1,7	0,0
4053	0,537	0,9881	0,001	2	0,0	0,001	43	1,1	0,001	18	0,4
4458,3	0,578	0,9876	0,001	33,3	0,7	0,001	15,7	0,4	0,001	49,3	1,1
4863,6	0,622	0,9863	0,000	26,6	0,5	0,000	28,4	0,6	0,000	41,6	0,9
5268,9	0,663			36,9	0,7		22,1	0,4		51,9	1,0
405,3	0,047	0,8987	0,021	12,3	3,0	0,019	17,9	4,4	0,020	9,1	2,2
810,6	0,093	0,9146	0,016	18,6	2,3	0,017	7,0	0,9	0,017	24,6	3,0
1215,9	0,139	0,9278	0,022	37,9	3,1	0,023	19,9	1,6	0,022	45,9	3,8
1621,2	0,186	0,9400	0,019	35,2	2,2	0,020	11,2	0,7	0,020	46,2	2,8
2026,5	0,232	0,9507	0,014	28,5	1,4	0,015	3,5	0,2	0,015	42,5	2,1
2431,8	0,278	0,9596	0,009	6,8	0,3	0,009	31,2	1,3	0,009	23,8	1,0
2837,1	0,324	0,966	0,005	27,9	1,0	0,005	74,9	2,6	0,005	8,9	0,3
3242,4	0,367	0,9702	0,002	48,6	1,5	0,002	102,6	3,2	0,002	27,6	0,9
3647,7	0,405	0,9726	0,000	31,3	0,9	0,000	91,3	2,5	0,000	8,3	0,2

Tabela A2.3 - Dados experimentais do ELV da mistura e metano e dióxido de carbono de Wei et al. (1995) e os desvios absolutos calculados para os pacotes PR, PR-TWU e PRSV.

Dados Experimentais Wei at al (1995)				PR			PR-TWU			PRSV	
T=-43,15 °C											
P	xCH_4	yCH_4	ΔyCH_4	**ΔP**	**(|ΔP|/P)**	ΔyCH_4	**ΔP**	**(|ΔP|/P)**	ΔyCH_4	**ΔP**	**(|ΔP|/P)**
kPa				**kPa**	**%**		**kPa**	**%**		**kPa**	**%**
892	0	0	0,000	28,5	3,2	0,000	0,2	0,0	0,000	10,6	1,2
1078	0,007	0,1553	0,008	48	4,5	0,010	17	1,6	0,011	30	2,8
1453	0,0221	0,3484	0,005	73	5,0	0,011	37	2,5	0,011	56	3,9
1786	0,0365	0,455	0,003	84	4,7	0,009	45	2,5	0,009	68	3,8
2092	0,0503	0,5218	0,001	93	4,4	0,007	50	2,4	0,007	77	3,7
2551	0,073	0,5929	0,003	86	3,4	0,004	38	1,5	0,003	71	2,8
2916	0,092	0,632	0,004	83	2,8	0,002	31	1,1	0,004	83	2,8
3503	0,1269	0,677	0,007	44	1,3	0,001	14	0,4	0,002	30	0,9
3968	0,1577	0,7005	0,010	9	0,2	0,003	54	1,4	0,005	5	0,1
4565	0,2042	0,7237	0,010	63	1,4	0,004	129	2,8	0,006	77	1,7

Continuação da Tabela A2.3 - Dados experimentais do ELV da mistura e metano e dióxido de carbono de Wei et al. (1995) e os desvios absolutos calculados para os pacotes PR, PR-TWU e PRSV.

Dados Experimentais Wei at al (1995)				PR		PR-TWU			PRSV		
T=-43,15°C											
P	**x_{CH_4}**	**y_{CH_4}**	**Δy_{CH_4}**	**ΔP**	**(|ΔP|/P)**	**Δy_{CH_4}**	**ΔP**	**(|ΔP|/P)**	**Δy_{CH_4}**	**ΔP**	**(|ΔP|/P)**
kPa				**kPa**	**%**		**kPa**	**%**		**kPa**	**%**
5116	0,256	0,7368	0,011	141	2,8	0,004	210	4,1	0,007	156	3,0
5640	0,3177	0,7449	0,009	220	3,9	0,002	290	5,1	0,005	238	4,2
5885	0,3416	0,7466	0,008	178	3,0	0,001	247	4,2	0,005	197	3,3
6086	0,3805	0,7461	0,009	262	4,3	0,000	330	5,4	0,005	283	4,7
6353	0,4187	0,7448	0,008	234	3,7	0,001	300	4,7	0,004	257	4,0
6586	0,4523	0,7411	0,008	182	2,8	0,001	246	3,7	0,004	207	3,1
6663	0,4762	0,7369	0,010	220	3,3	0,000	282	4,2	0,006	246	3,7
6736	0,4952	0,7338	0,010	230	3,4	0,000	291	4,3	0,006	257	3,8
6901	0,5407	0,7247	0,011	242	3,5	0,001	297	4,3	0,006	271	3,9
6991	0,5814	0,7004	0,025	285	4,1	0,012	333	4,8	0,020	313	4,5
T=-23,15°C											
1783	0,0000	0,0000	0,000	41	2,3	0,000	7	0,4	0,000	7	0,4
1967	0,0065	0,0782	0,005	60	3,1	0,005	9	0,5	0,007	13	0,7
2071	0,0106	0,1174	0,004	61	2,9	0,005	7	0,3	0,007	15	0,7
2315	0,0201	0,1952	0,004	71	3,1	0,006	11	0,5	0,009	25	1,1
2488	0,0269	0,2408	0,004	79	3,2	0,006	16	0,6	0,010	33	1,3
2759	0,0379	0,3001	0,003	88	3,2	0,005	19	0,7	0,010	43	1,6
2964	0,0465	0,3381	0,002	93	3,1	0,005	19	0,6	0,010	49	1,7
3131	0,0536	0,3655	0,002	97	3,1	0,005	20	0,6	0,010	54	1,7
3446	0,0676	0,409	0,000	100	2,9	0,004	16	0,5	0,008	58	1,7
4200	0,1041	0,4855	0,004	86	2,0	0,001	12	0,3	0,004	46	1,1
4792	0,1368	0,5262	0,008	47	1,0	0,002	63	1,3	0,001	9	0,2
5378	0,1715	0,5559	0,009	19	0,4	0,002	100	1,9	0,000	18	0,3
6150	0,2246	0,5812	0,014	42	0,7	0,002	171	2,8	0,002	76	1,2
6715	0,2711	0,5914	0,011	104	1,5	0,002	238	3,5	0,003	138	2,1
7399	0,3366	0,5856	0,019	154	2,1	0,007	286	3,9	0,011	186	2,5
7684	0,3718	0,5761	0,024	193	2,5	0,011	320	4,2	0,015	223	2,9
7983	0,4163	0,5523	0,037	234	2,9	0,021	349	4,4	0,027	260	3,3
8053	0,4252	0,5408	0,045	222	2,8	0,029	334	4,1	0,036	247	3,1
T=-3,15ºC											
3209	0,000	0,000	0,000	46	1,4%	0,000	13	0,4	0,000	29	0,9
3558	0,0151	0,0766	0,007	6	0,2%	0,008	67	1,9	0,005	69	1,9
3673	0,0198	0,1047	0,001	2	0,1%	0,001	74	2,0	0,002	72	2,0
3883	0,0305	0,1461	0,004	54	1,4	0,004	139	3,6	0,000	128	3,3
4146	0,0377	0,1778	0,001	34	0,8	0,001	56	1,4	0,014	40	1,0
4506	0,0504	0,2203	0,004	91	2,0	0,005	8	0,2	0,010	18	0,4
4915	0,0724	0,2661	0,005	5	0,1	0,004	118	2,4	0,002	75	1,5
7983	0,4163	0,5523	0,037	234	2,9	0,021	349	4,4	0,027	260	3,3
8053	0,4252	0,5408	0,045	222	2,8	0,029	334	4,1	0,036	247	3,1

TabelaA2.4- Dados experimentais do ELV da mistura propano e dióxido de carbono de Kim e Kim (2005) e os desvios absolutos calculados para os pacotes PR, PR-TWU e PRSV.

Dados experimentais Kim e Kim, 2005			PR			PR-TWU			PRSV		
T=30ºC											
P kPa	**x_{CO2}**	**y_{CO2}**	**Δy_{CO2}**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**	**Δy_{CO2}**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**	**Δy_{CO2}**	**ΔP**	**(|ΔP|/P) %**
1080	0,000	0,000	0,000	0,4	0,0	0,000	5,4	0,5	0	7,4	0,7
1261	0,025	0,134	0,006	15,5	1,2	0,006	19,5	1,5	0,005	22,5	1,8
1411	0,046	0,224	0,005	27	1,9	0,004	32	2,3	0,004	34	2,4
1702	0,084	0,339	0,010	25,8	1,5	0,008	28,8	1,7	0,008	32,8	1,9
2311	0,169	0,493	0,017	40,4	1,7	0,015	43,4	1,9	0,015	47,4	2,1
2588	0,213	0,554	0,009	73	2,8	0,008	75	2,9	0,007	79	3,1
3214	0,308	0,637	0,006	80,7	2,5	0,005	82,7	2,6	0,005	86,7	2,7
3583	0,356	0,67	0,003	15,5	0,4	0,001	17,5	0,5	0,001	21,5	0,6
4142	0,45	0,717	0,001	17,7	0,4	0,000	20,7	0,5	6E-04	24,7	0,6
4452	0,518	0,747	0,003	93,4	2,1	0,004	96,4	2,2	0,004	100,4	2,3
4899	0,599	0,776	0,003	88,3	1,8	0,004	92,3	1,9	0,005	95,3	1,9
5399	0,69	0,812	0,008	80,1	1,5	0,009	85,1	1,6	0,009	88,1	1,6
5523	0,708	0,816	0,006	55	1,0	0,006	59	1,1	0,007	63	1,1
6111	0,807	0,866	0,014	29,5	0,5	0,015	34,5	0,6	0,015	37,5	0,6
6412	0,859	0,890	0,010	39,3	0,6	0,010	44,3	0,7	0,01	47,3	0,7
7206	1,000	1,000	0,000	8,8	0,1	0,000	8,8	0,0	0,00	14,8	0,2
T=50ºC											
1715	0,000	0,000	0,000	5,5	0,3	0,000	12,5	0,7	0	16,5	1,0
1911	0,021	0,088	0,000	9,2	0,5	0,001	13,2	0,7	0,001	17,2	0,9
2124	0,044	0,164	0,003	12,1	0,6	0,001	15,1	0,7	7E-04	18,1	0,9
2458	0,079	0,257	0,004	3,7	0,2	0,001	3,7	0,2	8E-04	6,7	0,3
3230	0,165	0,407	0,005	12,6	0,4	0,003	4,6	0,1	0,002	5,6	0,2
3563	0,204	0,455	0,003	22,9	0,6	0,001	11,9	0,3	4E-04	11,9	0,3
4127	0,269	0,513	0,004	14,1	0,3	0,002	0,9	0,0	0,002	1,9	0,0
4842	0,357	0,575	0,002	15,7	0,3	0,004	5,3	0,1	0,004	8,3	0,2
5291	0,416	0,602	0,003	22,3	0,4	0,004	1,7	0,0	0,004	6,7	0,1
5738	0,478	0,621	0,002	27,5	0,5	0,002	0,5	0,0	0,002	4,5	0,1
6075	0,525	0,632	0,003	8,5	0,1	0,003	19,5	0,3	0,003	25,5	0,4
6281	0,559	0,636	0,005	11,7	0,2	0,004	19,3	0,3	0,004	25,3	0,4

Tabela A2.5 - Dados experimentais do ELV da mistura i-butano e dióxido de carbono de Nagata, Mizutani, Miyamoto (2011) e os desvios absolutos calculados para os pacotes PR, PR-TWU e PRSV.

Dados experimentais Nagata et al., 2011			PR			PR-TWU			PRSV		
T=26,85ºC											
Pexp kPa	**xCO_2**	**yCO_2**	**ΔyCO_2**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**	**ΔyCO_2**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**	**ΔyCO_2**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**
750	0,056	0,478	0,029	30,6	4,1	0,026	34,1	4,5	0,028	33,7	4,5
1199	0,115	0,615	0,057	10	0,8	0,054	14	1,2	0,056	14	1,2
1933	0,226	0,756	0,035	57	2,9	0,033	60	3,1	0,034	63	3,3
3263	0,456	0,861	0,010	192	5,9	0,009	197	6,0	0,009	202	6,2
3956	0,582	0,889	0,002	196	5,0	0,001	203	5,1	0,001	209	5,3
4911	0,729	0,92	0,009	1	0,0	0,010	9	0,2	0,010	14	0,3
T=36,85ºC											
652	0,019	0,201	0,027	9,46	1,5	0,024	5,3	0,8	0,025	6,5	1,0
998	0,058	0,425	0,043	34	3,4	0,039	31,3	3,1	0,040	29,2	2,9

Continuação da Tabela A2.5 - Dados experimentais do ELV da mistura i-butano e dióxido de carbono de Nagata, Mizutani, Miyamoto (2011) e os desvios absolutos calculados para os pacotes PR, PR-TWU e PRSV.

Dados experimentais Nagata et al. (2011)				PR		PR-TWU			PRSV		
T=26,85ºC											
Pexp kPa	**x_{CO_2}**	**y_{CO_2}**	**Δ y_{CO_2}**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**	**Δ y_{CO_2}**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**	**Δ y_{CO_2}**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**
2204	0,219	0,721	0,029	57	2,6	0,027	54	2,5	0,028	54	2,5
3029	0,342	0,794	0,019	173	5,7	0,017	166	5,5	0,017	166	5,5
3987	0,466	0,846	0,001	101	2,5	0,002	91	2,3	0,002	91	2,3
4926	0,606	0,874	0,006	85	1,7	0,007	73	1,5	0,007	70	1,4
6007	0,762	0,901	0,014	0	0,0	0,014	13	0,2	0,014	18	0,3
T=46,85ºC											
838	0,013	0,164	0,020	89,5	10,7	0,023	84,6	10,1	0,022	85,6	10,2
1028	0,039	0,323	0,008	42,5	4,1	0,004	39,5	3,8	0,005	40,6	3,9
1973	0,151	0,614	0,026	26	1,3	0,023	20	1,0	0,023	18	0,9
2880	0,254	0,714	0,022	30,1	1,0	0,019	17	0,6	0,019	14	0,5
3929	0,372	0,795	0,007	13	0,3	0,023	361	9,2	0,023	364	9,3
4999	0,515	0,817	0,004	64	1,3	0,002	34	0,7	0,003	27	0,5
5944	0,649	0,851	0,015	119	2,0	0,015	82	1,4	0,015	71	1,2
6967	0,776	0,866	0,030	13	0,2	0,028	61	0,9	0,027	72	1,0
993	0,019	0,315	0,147	0,2	0,0	0,150	4,9	0,5	0,150	4,4	0,4
1903	0,101	0,481	0,023	96	5,0	0,018	101	5,3	0,018	102	5,4
2920	0,219	0,641	0,027	46	1,6	0,023	27	0,9	0,023	23	0,8
3939	0,309	0,728	0,004	109	2,8	0,007	138	3,5	0,007	144	3,7
4912	0,434	0,76	0,005	72	1,5	0,003	30	0,6	0,004	21	0,4
5696	0,569	0,794	0,010	449	7,9	0,010	394	6,9	0,010	382	6,7
6747	0,653	0,806	0,022	48	0,7	0,021	9	0,1	0,020	23	0,3

Tabela A2.6- Dados experimentais do ELV da mistura: octano e dióxido de carbono de Gallegos, Luna e Solis (2006) e os desvios absolutos calculados para os pacotes PR, PR-TWU e PRSV.

Dados experimentais Gallegos et al. (2006)				PR		PR-TWU			PRSV		
P exp kPa	**x_{CO_2} T=49,75ºC**	**y_{CO_2}**	**Δy_{CO_2}**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**	**Δy_{CO_2}**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**	**Δy_{CO_2}**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**
2013	0,1784	0,9945	0,000	195	9,7	0,000	210	10,4	0,000	206	10,2
3912	0,3546	0,9952	0,000	142	3,6	0,000	175	4,5	0,000	168	4,3
5730	0,5616	0,9945	0,001	445	7,8	0,001	385	6,7	0,000	395	6,9
6609	0,6574	0,9936	0,002	618	9,4	0,001	544	8,2	0,001	553	8,4
7446	0,742	0,9921	0,003	575	7,7	0,002	487	6,5	0,002	494	6,6
8167	0,8377	0,9885	0,004	468	5,7	0,003	372	4,6	0,003	370	4,5
8529	0,8892	0,986	0,005	309	3,6	0,003	214	2,5	0,003	206	2,4
T=75,1ºC											
2075	0,1422	0,9846	0,000	253	12,2	0,000	288	13,9	0,000	287	13,8
4073	0,2852	0,9874	0,001	265	6,5	0,001	341	8,4	0,001	340	8,3
5308	0,3672	0,9878	0,001	280	5,3	0,001	383	7,2	0,001	382	7,2
6993	0,4736	0,9862	0,001	517	7,4	0,001	440	6,3	0,001	439	6,3
9099	0,6136	0,9821	0,000	134	1,5	0,000	343	3,8	0,000	344	3,8
9937	0,6827	0,9782	0,002	123	1,2	0,001	121	1,2	0,001	125	1,3
10704	0,7423	0,9732	0,005	226	2,1	0,003	44	0,4	0,003	54	0,5
10981	0,7789	0,9672	0,007	439	4,0	0,004	149	1,4	0,004	139	1,3
11460	0,8146	0,9577	0,008	370	3,2	0,005	60	0,5	0,004	50	0,4

Continuação da Tabela A2.6- Dados experimentais do ELV da mistura: octano e dióxido de carbono de Gallegos, Luna e Solis (2006) e os desvios absolutos calculados para os pacotes PR, PR-TWU e PRSV.

Dados experimentais Gallegos et al. (2006)			PR			PR-TWU			PRSV		
T=99,38ºC											
P exp kPa	**xCO_2**	**yCO_2**	**ΔyCO_2**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**	**ΔyCO_2**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**	**ΔyCO_2**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**
3146	0,1848	0,9749	0,001	286	9,1	0,002	367	11,7%	0,002	366	11,6
4262	0,2552	0,9768	0,000	239	5,6	0,000	356	8,4%	0,000	354	8,3
5288	0,3123	0,9773	0,000	276	5,2	0,000	424	8,0%	0,000	422	8,0
6063	0,3561	0,9774	0,000	262	4,3	0,000	436	7,2%	0,000	433	7,1
7027	0,4051	0,9772	0,001	320	4,6	0,000	525	7,5%	0,000	522	7,4
8385	0,4745	0,9734	0,001	350	4,2	0,001	601	7,2%	0,001	598	7,1
9421	0,5179	0,97	0,002	533	5,7	0,003	816	8,7%	0,003	813	8,6
10468	0,5669	0,9669	0,002	605	5,8	0,003	925	8,8%	0,003	922	8,8
11595	0,6226	0,962	0,001	615	5,3	0,002	975	8,4%	0,002	975	8,4
12813	0,6868	0,949	0,004	583	4,6	0,006	993	7,7%	0,006	993	7,7
13275	0,7492	0,9394	0,002	75	0,6	0,001	385	2,9%	0,001	385	2,9
13772	0,8287	0,9082	0,009	638	4,6	0,003	158	1,1%	0,003	158	1,1

Tabela A2.7 - Dados experimentais do ELV da mistura decano e dióxido de carbono de Sebastian et al. (2006) e os desvios absolutos calculados para os pacotes PR, PR-TWU e PRSV.

Dados experimentais Sebastian et al., 1980			PR			PR-TWU			PRSV		
T=189,4ºC											
xCO_2	**yCO_2**	**P kPa**	**ΔyCO_2**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**	**ΔyCO_2**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**	**ΔyCO_2**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**
0,0913	0,9075	1962	0,007	49	2,5%	0,009	39	5,2%	0,010	29	3,9%
0,1472	0,9306	3078	0,003	141	4,6%	0,005	4	0,3%	0,006	10	0,8%
0,1883	0,941	4063	0,005	77	1,9%	0,006	112	5,8%	0,007	94	4,9%
0,2358	0,9478	5137	0,006	106	2,1%	0,007	136	4,2%	0,008	115	3,5%
T=203,8ºC											
0,0635	0,834	1444	0,005	61	4,2%	0,009	4	0,1%	0,011	5	0,1%
0,1239	0,8966	2747	0,005	51	1,9%	0,007	78	1,6%	0,009	62	1,3%
0,1872	0,924	4134	0,010	82	2,0%	0,011	117	17,9%	0,012	94	14,4%
0,2282	0,9303	5076	0,009	95	1,9%	0,010	153	15,3%	0,011	125	12,5%
T=269,8ºC											
0,0656	0,57	1964	0,034	8	0,4%	0,043	61	2,8%	0,046	40	1,8%
0,1147	0,6818	3002	0,033	63	2,1%	0,041	183	6,0%	0,044	154	5,1%
0,1628	0,7357	4002	0,031	96	2,4%	0,038	267	6,7%	0,041	230	5,8%
0,2145	0,7655	5168	0,027	203	3,9%	0,033	431	8,7%	0,036	386	7,8%
T=310,5ºC											
0,0427	0,2489	2002	0,034	2	0,1%	0,040	36	0,6%	0,041	20	0,3%
0,0947	0,4115	3040	0,056	225	7,4%	0,064	297	35,4%	0,066	274	32,7%
0,1558	0,5015	4104	0,056	336	8,2%	0,064	455	44,3%	0,066	425	41,3%
0,2125	0,5419	5512	0,050	877	15,9%	0,059	1040	52,7%	0,061	1003	50,8%

Tabela A2.8 - Dados experimentais do ELV da mistura: n-hexadecano e dióxido de carbono de Brunner, Teich e Dohrn (1994) e os desvios absolutos calculados para os pacotes PR, PR-TWU e PRSV.

Dados experimentais Brunner et al., 1994				PR		PR-TWU			PRSV		
T=200ºC											
P kPa	**xCO_2**	**yCO_2**	**ΔyCO_2**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**	**ΔyCO_2**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**	**ΔyCO_2**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**
10100	0,44	0,995	0,003	620	6,1	0,003	193	1,9	0,003	70	0,7
15100	0,566	0,993	0,005	80	0,5	0,005	1250	8,3	0,005	880	5,8
20100	0,693	0,988	0,009	60	0,3	0,008	1570	7,8	0,009	1060	5,3
22600	0,726	0,983	0,008	980	4,3	0,007	2740	12,1	0,008	2200	9,7
25700	0,796	0,971	0,009	910	3,5	0,008	2970	11,6	0,009	2360	9,2
T=300ºC											
10100	0,428	0,962	0,013	260	2,6	0,014	599	5,9	0,014	218	2,2
15100	0,566	0,961	0,022	470	3,1	0,022	1740	11,5	0,022	1200	7,9
20100	0,7	0,938	0,022	1040	5,2	0,023	2760	13,7	0,023	2050	10,2
21300	0,742	0,922	0,019	940	4,4	0,020	2800	13,1	0,021	2040	9,6

Tabela A2.9 - Dados experimentais do ELV da mistura: sulfeto de hidrogênio e n-heptano de Thévenau Coquelet e Richon (2005) e os desvios absolutos calculados para os pacotes PR, PR-TWU e PRSV.

Dados experimentais Thévenau et al, 2005				PR		PR-TWU			PRSV		
T=19,9ºC											
P kPa	**xH_2S**	**yH_2S**	**ΔyH_2S**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**	**ΔyH_2S**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**	**ΔyH_2S**	**ΔP kPa**	**(|ΔP|/P) %**
397,9	0,163	0,989	0,001	11,3	2,8	0,001	10,8	2,7	0,000	1,8	0,5
624,1	0,266	0,992	0,001	2,1	0,3	0,001	1,3	0,2	0,001	19,9	3,2
789,6	0,352	0,993	0,001	22,2	2,8	0,001	23,2	2,9	0,002	51,7	6,5
1006	0,467	0,995	0,001	45,3	4,5	0,001	46,3	4,6	0,001	85,3	8,5
1218	0,59	0,996	0,001	59,7	4,9	0,001	61,7	5,1	0,001	110,7	9,1
1404	0,716	0,996	0,002	66,4	4,7	0,002	68,4	4,9	0,002	128,4	9,1
1612	0,876	0,998	0,000	26,1	1,6	0,000	30,1	1,9	0,000	103,1	6,4
T=40,1ºC											
2527	0,877	0,998	0,001	84,7	3,4	0,001	56,7	2,2	0,001	163,7	6,5
2253	0,757	0,997	0,002	100,3	4,5	0,002	75,3	3,3	0,001	165,3	7,3
1943	0,639	0,996	0,002	110,7	5,7	0,002	89,7	4,6	0,002	163,7	8,4
1513	0,483	0,995	0,003	84,2	5,6	0,003	69,2	4,6	0,003	123,2	8,1
1104	0,352	0,991	0,002	76,5	6,9	0,002	65,5	5,9	0,002	103,5	9,4
750,9	0,237	0,988	0,005	50,2	6,7	0,004	43	5,7	0,004	67,6	9,0
474,7	0,145	0,976	0,002	19,9	4,2	0,002	15,5	3,3	0,001	30	6,3
T=60,1ºC											
500,6	0,113	0,948	0,005	21	4,2	0,005	19,9	4,0	0,003	31,5	6,3
855,8	0,207	0,970	0,003	84,1	9,8	0,003	78,7	9,2	0,002	100,9	11,8
1521	0,357	0,981	0,001	95,4	6,3	0,001	86,4	5,7	0,000	126,4	8,3
2204	0,517	0,987	0,001	129	5,9	0,001	114,6	5,2	0,001	178,6	8,1
2716	0,626	0,991	0,003	92,3	3,4	0,003	74,3	2,7	0,003	154,3	5,7
3242	0,754	0,994	0,003	95,4	2,9	0,003	73,4	2,3	0,003	173,4	5,3
3701	0,866	0,996	0,003	80,4	2,2	0,003	54,4	1,5	0,003	177,4	4,8
T=80ºC											
506,6	0,08	0,876	0,001	13,4	2,6	0,001	15,6	3,1	0,003	9,2	1,8
975,9	0,168	0,934	0,001	9,8	1,0	0,001	6	0,6	0,002	20,4	2,1
1472	0,254	0,954	0,001	6,9	0,5	0,001	0,9	0,1	0,002	22,9	1,6
2008	0,348	0,963	0,002	22,9	1,1	0,002	13,9	0,7	0,003	45,9	2,3
3042	0,53	0,980	0,004	82,9	2,7	0,004	68,9	2,3	0,004	120,9	4,0
3915	0,677	0,983	0,003	106,1	2,7	0,003	87,1	2,2	0,003	158,1	4,0
4788	0,807	0,987	0,003	40,9	0,9	0,003	17,9	0,4	0,006	484,1	10,1

Continuação Tabela A2.9 - Dados experimentais do ELV da mistura: sulfeto de hidrogênio e n-heptano de Thévenau et al. (2005) e os desvios absolutos calculados para os pacotes PR, PR-TWU e PRSV.

Dados experimentais Thévenau et al, 2005			PR			PR-TWU			PRSV		
T=101ºC											
P kPa	x_{H_2S}	y_{H_2S}	Δy_{H_2S}	ΔP kPa	(|ΔP|/P) %	Δy_{H_2S}	ΔP kPa	(|ΔP|/P) %	Δy_{H_2S}	ΔP kPa	(|ΔP|/P) %
449,5	0,052	0,758	0,011	1,6	0,4	0,012	0,5	0,1	0,011	1,5	0,3
975,9	0,125	0,880	0,008	30,9	3,2	0,008	33,5	3,4	0,008	31	3,2
1695	0,23	0,927	0,005	14,4	0,8	0,005	19,4	1,1	0,005	14,4	0,8
2984	0,408	0,960	0,010	15,5	0,5	0,010	6,5	0,2	0,010	15,5	0,5
4551	0,611	0,976	0,014	56,2	1,2	0,014	39,2	0,9	0,014	55,2	1,2
5847	0,755	0,977	0,009	9,8	0,2	0,009	38,8	0,7	0,009	17,8	0,3
6828	0,844	0,983	0,012	154,3	2,3	0,012	180,3	2,6	0,012	156,3	2,3

Tabela A2.10 - Dados experimentais do ELV da mistura: sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono de Chapoy et al. (2013) e os desvios absolutos calculados para os pacotes PR, PR-TWU e PRSV.

Dados experimentais Chapoy et al. (2013)			PR			PR-TWU			PRSV		
T=20,32ºC											
P exp kPa	xCO_2	yCO_2	ΔyCO_2	ΔP kPa	Desvio %	ΔyCO_2	ΔP kPa	Desvio %	ΔyCO_2	ΔP kPa	Desvio %
1781	0	0	0,000	47	2,6%	0,000	17	1,0%	0,000	102	5,7%
2049	0,0315	0,129	0,001	46,3	2,3%	0,003	17	0,8%	0,003	101	4,9%
2350	0,0703	0,2414	0,002	46	2,0%	0,006	19	0,8%	0,003	100	4,3%
2815	0,1397	0,3728	0,005	49,8	1,8%	0,010	26	0,9%	0,001	104	3,7%
3280	0,2226	0,4727	0,010	67	2,0%	0,012	31	0,9%	0,000	105	3,2%
4000	0,3823	0,5841	0,018	26	0,7%	0,022	14	0,4%	0,012	84	2,1%
4205	0,4415	0,6322	0,005	36	0,9%	0,008	27	0,6%	0,001	95	2,3%
4969	0,6434	0,7541	0,007	82	1,7%	0,004	80	1,6%	0,010	18	0,4%
5264	0,7555	0,8241	0,010	54	1,0%	0,008	45	0,9%	0,012	9	0,2%
T=39,87ºC											
2920	0	0	0,000	31	1,1%	0,000	60	2,1%	0,000	70	2,4%
3434	0,0489	0,1482	0,005	13	0,4%	0,005	46	1,3%	0,002	77	2,2%
3914	0,0983	0,2483	0,010	9	0,2%	0,010	46	1,2%	0,001	71	1,8%
4472	0,1655	0,356	0,003	17	0,4%	0,004	23	0,5%	0,007	86	1,9%
5475	0,3028	0,5008	0,011	1	0,0%	0,009	43	0,8%	0,020	53	1,0%

Tabela A2.11- Dados experimentais do ELV da mistura: água e dióxido de carbono de Bamberger, Sieder e Maurer (2000) e os desvios absolutos calculados para os pacotes PR, PR-TWU e PR-SOUR.

Dados experimentais Bamberger et al. (2000)			PR			PR-TWU			PR-SOUR		
T=50ºC											
P kPa	xH_2O	yH_2O	ΔyH_2O	ΔP kPa	(|ΔP|/P) %	ΔyH_2O	ΔP kPa	(|ΔP|/P) %	ΔyH_2O	ΔP kPa	(|ΔP|/P %
4050	**0,9891**	**0,0046**	0,001	177	4,4	0,000	181	4,5	0,001	738	18,2
5060	**0,9863**	**0,0036**	0,001	546	10,8	0,001	20	0,4	0,001	717	14,2
6060	**0,9839**	**0,0037**	0,002	956	15,8	0,002	208	3,4	0,0011	737	12,2
7080	**0,9824**	**0,0034**	0,003	1024	14,5	0,002	47	0,7	0,0014	1084	15,3
8080	**0,981**	**0,0034**	0,006	1387	17,2	0,002	10	0,1	0,0023	1401	17,3
9090	**0,98**	**0,0041**	0,014	2030	22,3	0,003	192	2,1	0,0028	1883	20,7
10090	**0,9795**	**0,0045**	0,018	2300	22,8	0,004	682	6,8	0,0034	2602	25,8
11100	**0,979**	**0,005**	0,019	1560	14,1	0,005	1050	9,5	0,005	3319	29,9

Tabela A2.11- Dados experimentais do ELV da mistura: água e dióxido de carbono de Bamberger, Sieder e Maurer. (2000) e os desvios absolutos calculados para os pacotes PR, PR-TWU e PR-SOUR.

Dados experimentais Bamberger et al (2000)				PR		PR-TWU			PR-SOUR		
T=60ºC											
P	**xH_2O**	**yH_2O**	**ΔyH_2O**	**ΔP**	**(|ΔP|/P)**	**ΔyH_2O**	**ΔP**	**(|ΔP|/P)**	**ΔyH_2O**	**ΔP**	**(|ΔP|/P**
kPa				**kPa**	**%**		**kPa**	**%**		**kPa**	**%**
T=60ºC											
4050	**0,9904**	**0,0066**	0,0029	274	6,8	0,002	137	3,4	0,0004	717	17,7
5060	**0,9879**	**0,0055**	0,0008	666	13,2	0,002	74	1,5	0,001	701	13,9
6060	**0,9862**	**0,0055**	0,002	753	12,4	0,002	7	0,1	0,0013	947	15,6
7080	**0,9843**	**0,0051**	0,0028	1161	16,4	0,003	128	1,8	0,0017	1056	14,9
8080	**0,9834**	**0,005**	0,004	966	12,0	0,003	257	3,2	0,0017	1594	19,7
9090	**0,9821**	**0,0047**	0,0066	1390	15,3	0,004	260	2,9	0,0022	1895	20,8
10090	**0,9814**	**0,0049**	0,0099	1420	14,1	0,005	1641	16,3	0,0027	3499	34,7
11100	**0,9805**	**0,0053**	0,0164	2210	19,9	0,006	1690	15,2	0,0034	3949	35,6
12100	**0,9799**	**0,0058**	0,0214	2810	23,2	0,007	2910	24,0	0,0055	5570	46,0
14110	**0,9792**	**0,0078**	0,0218	1150	8,2	0,005	8320	59,0	0,0121	4967	35,2
T=80ºC											
4050	**0,992**	**0,0143**	0,0089	504	12,4	0,007	2025	50,0	0,0026	2585	63,8
6060	**0,9886**	**0,0109**	0,0004	911	15,0	0,005	999	16,5	0,0014	1891	31,2
7080	**0,9872**	**0,0104**	0,0038	1052	14,9	0,005	1050	14,8	0,0018	2123	30,0
8080	**0,986**	**0,0097**	0,0048	1163	14,4	0,006	1178	14,6	0,0022	2441	30,2
9090	**0,9849**	**0,0092**	0,0065	1310	14,4	0,006	1297	14,3	0,0029	2774	30,5
10090	**0,984**	**0,0093**	0,0084	1380	13,7	0,006	1520	15,1	0,0031	3214	31,9
11100	**0,9828**	**0,009**	0,0114	2070	18,6	0,007	1340	12,1	0,0042	3413	30,7
12100	**0,9824**	**0,0096**	0,0132	1740	14,4	0,007	1910	15,8	0,0048	4135	34,2
13100	**0,9816**	**0,01**	0,0164	2260	17,3	0,019	12140	92,7	0,0049	9536	72,8

Tabela A2.12 - Dados experimentais do ELV do sistema água e propano de Loos, Wijen e Diepen (1980), dados absolutos calculados para os pacotes PR, PR-TWU, PRSV e PR-SOUR.

Dados experimentais de Loos et al. (1998) Entrada: xH_2O=0,969; xC_3H_6=0,031		PR		PR-TWU		PR-SOUR		PRSV	
P	**T**	**P**	**(|ΔP|/P)**	**P**	**(|ΔP|/P)**	**P**	**(|ΔP|/P)**	**P**	**(|ΔP|/P)**
MPa	**°C**	**kPa**	**%**	**kPa**	**%**	**kPa**	**%**	**kPa**	**%**
17,37	**348,85**	17,72	1,98	17,74	2,09	17,72	1,98	17,63	1,47
18,35	**352,45**	18,59	1,29	18,67	1,69	18,59	1,29	18,50	0,81
19,81	**358,15**	20,08	1,34	20,36	2,70	20,08	1,34	20,01	1,00
21,27	**363,45**	21,63	1,66			21,63	1,66	21,63	1,66
22,24	**366,05**	22,49	1,11			22,48	1,07	22,42	0,80
23,22	**368,05**	23,18	0,17			23,18	0,17	23,13	0,39
23,71	**368,45**	23,33	1,63			20,32	16,68	23,27	1,89
24,20	**367,65**	23,05	4,99			23,04	5,03	22,98	5,31
24,69	**366,45**	22,63	9,10			22,61	9,20	22,56	9,44

Continuação 1 da Tabela A2.12 - Dados experimentais do ELV do sistema água e propano de Loos, Wijen e Diepen (1980), dados absolutos calculados para os pacotes PR, PR-TWU, PRSV e PR-SOUR.

Dados experimentais de Loos et al. (1998)		PR		PR-TWU		PR-SOUR		PRSV	
P	**T**	**P**	**(|ΔP|/P)**	**P**	**(|ΔP|/P)**	**P**	**(|ΔP|/P)**	**P**	**(|ΔP|/P)**
MPa	**°C**	**kPa**	**%**	**kPa**	**%**	**kPa**	**%**	**kPa**	**%**
25,67	**363,25**	21,57	19,01			21,57	19,01	21,51	19,34
26,17	**361,05**	20,90	25,22			20,90	25,22	20,84	25,58
26,67	**358,65**	20,22	31,90	20,54	29,84	20,22	31,90	20,14	32,42
27,16	**356,25**	19,57	38,78	19,75	37,52	19,56	38,85	19,48	39,43
27,65	**354,05**	18,99	45,60	19,10	44,76	18,99	45,60	18,91	46,22
28,15	**352,05**	18,49	52,24	18,55	51,75	18,49	52,24	18,40	52,99
28,65	**350,05**	18,00	59,17	18,04	58,81	18,00	59,17	17,91	59,97
29,63	**346,85**	17,25	71,77	17,25	71,77	17,25	71,77	17,16	72,67
30,62	**345,25**	16,89	81,29	16,87	81,51	16,89	81,29	16,80	82,26
31,60	**343,65**	16,54	91,05	16,50	91,52	16,54	91,05	16,44	92,21
32,58	**341,85**	16,15	101,73	16,10	102,36	16,15	101,73	16,05	102,99
Dados de entrada	**x_{H_2O}=0,952**								
	$x_{C_3H_6}$=0,048								
17,38	**346,65**	17,90	2,91	17,90	2,91	17,90	2,91	17,79	2,30
18,35	**349,65**	18,66	1,66	18,83	2,55	18,66	1,66	18,55	1,08
19,82	**354,35**	19,54	1,43	20,33	2,51	19,93	0,55	19,84	0,10
21,28	**359,05**	21,34	0,28	22,54	5,59	21,34	0,28	21,24	0,19
22,25	**361,65**	22,18	0,32			22,19	0,27	22,08	0,77
23,23	**363,65**	22,89	1,49			22,88	1,53	22,78	1,98
24,20	**364,45**	23,18	4,40			23,17	4,45	23,07	4,90
24,69	**364,75**	23,30	5,97			23,30	5,97	23,19	6,47
26,16	**363,85**	22,96	13,94			22,95	13,99	22,85	14,49
26,66	**363,05**	22,67	17,60			22,67	17,60	22,57	18,12
27,64	**361,05**	21,98	25,75			21,98	25,75	21,88	26,33
28,63	**359,35**	21,44	33,54	22,84	25,35	21,43	33,60	21,34	34,16
29,61	**357,65**	20,90	41,67	21,68	36,58	20,90	41,67	20,81	42,29
31,57	**354,45**	24,15	30,72	20,36	55,06	19,96	58,17	19,86	58,96
34,52	**350,85**	18,97	81,97	19,18	79,98	18,97	81,97	18,87	82,94
36,97	**348,75**	18,43	100,60	18,57	99,08	18,43	100,60	18,32	101,80
36,43	**347,25**	18,05	101,83	18,15	100,72	18,05	101,83	17,94	103,07
42,67	**345,85**	17,70	141,07	17,78	139,99	17,70	141,07	17,60	142,44
45,12	**345,05**	17,51	157,68	17,58	156,66	17,51	157,68	17,40	159,31
47,57	**344,45**	17,37	173,86	17,42	173,08	17,37	173,86	17,26	175,61
50,02	**343,95**	17,25	189,97	17,30	189,13	17,25	189,97	17,14	191,83
52,48	**343,75**	17,20	205,12	17,25	204,23	17,20	205,12	17,09	207,08
59,83	**343,85**	17,22	247,44	17,27	246,44	17,22	247,44	17,11	249,68
62,28	**344,05**	17,27	260,63	17,32	259,58	17,27	260,63	17,16	262,94
64,73	**344,45**	17,37	272,65	17,42	271,58	17,37	272,65	17,26	275,03
69,64	**344,85**	17,46	298,85	17,52	297,49	17,46	298,85	17,35	301,38
79,43	**346,85**	17,95	342,51	18,04	340,30	17,95	342,51	17,84	345,24
89,24	**348,25**	18,30	387,65	18,43	384,21	18,30	387,65	18,19	390,60
99,04	**350,25**	18,81	426,53	19,00	421,26	18,81	426,53	18,71	429,34
108,82	**352,35**	19,38	461,51	19,65	453,79	19,38	461,51	19,27	464,71
128,41	**357,05**	20,73	519,44	21,40	500,05	20,72	519,74	20,50	526,39
148,01	**361,45**	22,12	569,12			22,12	569,12	22,02	572,16
167,60	**365,85**	23,71	606,87			23,70	607,17	23,61	609,87
187,17	**370,05**	25,47	634,86			25,47	634,86	25,35	638,34

Continuação 2 da Tabela A2.12 - Dados experimentais do ELV do sistema água e propano de Loos, Wijen e Diepen (1980), dados absolutos calculados para os pacotes PR, PR-TWU, PRSV e PR-SOUR.

Dados experimentais de Loos et al. (1998)		PR		PR-TWU		PR-SOUR		PRSV	
P	**T**	**P**	**(|ΔP|/P)**	**P**	**(|ΔP|/P)**	**P**	**(|ΔP|/P)**	**P**	**(|ΔP|/P)**
MPa	**°C**	**kPa**	**%**	**kPa**	**%**	**kPa**	**%**	**kPa**	**%**
Dados de entrada	**x_{H_2O}=0,916**								
	$x_{C_3H_6}$=0,084								
17,39	**338,99**	17,40	0,06	17,59	1,14	17,40	0,06	17,26	0,75
18,37	**343,55**	18,60	1,24	18,95	3,06	18,60	1,24	18,45	0,43
19,82	**348,25**	19,94	0,60	20,60	3,79	19,94	0,60	19,79	0,15
21,29	**352,35**	21,22	0,33	22,45	5,17	21,22	0,33	21,06	1,09
22,75	**356,05**	22,47	1,25			22,48	1,20	22,31	1,97
24,21	**358,35**	23,31	3,86			23,32	3,82	23,14	4,62
25,67	**359,65**	23,81	7,81			23,81	7,81	23,64	8,59
26,16	**359,75**	23,85	9,69			23,85	9,69	23,67	10,52
27,14	**359,45**	23,73	14,37			23,73	14,37	23,57	15,15
28,13	**358,85**	23,50	19,70			23,51	19,65	23,33	20,57
29,61	**357,35**	22,94	29,08			22,95	29,02	22,77	30,04
31,08	**355,65**	22,33	39,18	40,34	22,95	22,33	39,18	22,17	40,19
32,06	**354,65**	21,98	45,86	23,95	33,86	21,99	45,79	21,83	46,86
33,04	**353,65**	21,65	52,61	23,22	42,29	21,65	52,61	21,49	53,75
34,03	**353,15**	21,49	58,35	22,91	48,54	21,48	58,43	21,32	59,62
35,01	**352,45**	21,26	64,68	22,51	55,53	21,25	64,75	21,09	66,00
35,99	**351,95**	21,09	70,65	22,04	63,29	21,09	70,65	20,93	71,95
36,97	**351,35**	20,90	76,89	21,94	68,51	20,90	76,89	20,74	78,25
37,95	**350,95**	20,78	82,63	21,75	74,48	20,77	82,72	20,61	84,13
39,42	**350,45**	20,61	91,27	21,52	83,18	20,61	91,27	20,46	92,67
41,19	**349,95**	20,46	101,32	21,30	93,38	20,46	101,32	20,30	102,91
42,66	**349,75**	20,39	109,22	21,22	101,04	20,40	109,12	20,24	110,77
43,64	**349,45**	20,30	114,98	21,09	106,92	20,30	114,98	20,15	116,58
45,11	**349,35**	20,27	122,55	21,05	114,30	20,27	122,55	20,12	124,20
52,47	**349,55**	20,33	158,09	21,13	148,32	20,33	158,09	20,18	160,01
54,95	**349,85**	20,43	168,97	21,26	158,47	20,43	168,97	20,27	171,09
57,37	**350,25**	20,55	179,17	21,43	167,71	20,55	179,17	20,40	181,23
59,82	**350,55**	20,64	189,83	21,57	177,33	20,64	189,83	20,49	191,95
64,72	**351,55**	20,96	208,78	22,04	193,65	20,96	208,78	20,80	211,15
69,62	**352,65**	21,32	226,55	22,62	207,78	21,32	226,55	21,16	229,02
89,11	**357,45**	22,98	287,77			22,99	287,60	22,81	290,66
99,00	**359,95**	23,93	313,71			23,93	313,71	23,75	316,84
108,80	**362,35**	24,90	336,95			24,90	336,95	24,71	340,31
128,40	**368,25**	27,64	364,54			27,62	364,88	27,41	368,44
147,98	**372,05**	29,66	398,92			29,67	398,75	29,38	403,68
167,57	**377,15**	32,85	410,11			32,87	409,80	32,52	415,28
187,14	**381,65**	36,15	417,68			36,40	414,12	35,66	424,79
Dados de entrada	**x_{H_2O}=0,873**								
	$x_{C_3H_6}$=0,127								
17,39	**334,15**	17,74	1,97	18,17	4,29	17,74	1,97	17,56	0,97
18,37	**337,35**	18,63	1,40	19,23	4,47	18,63	1,40	18,44	0,38
19,84	**341,95**	20,00	0,80	20,99	5,48	20,00	0,80	19,80	0,20
21,30	**346,05**	21,33	0,14	22,92	7,07	21,34	0,19	21,11	0,90
22,76	**349,15**	22,41	1,56	24,82	8,30	22,42	1,52	22,18	2,61
24,23	**351,75**	23,37	3,68	27,06	10,46	23,38	3,64	23,13	4,76

Continuação 3 da Tabela A2.12 - Dados experimentais do ELV do sistema água e propano de Loos, Wijen e Diepen (1980), dados absolutos calculados para os pacotes PR, PR-TWU, PRSV e PR-SOUR.

Dados experimentais de Loos et al. (1998)		PR		PR-TWU		PR-SOUR		PRSV	
P	T	P	(|ΔP|/P)	P	(|ΔP|/P)	P	(|ΔP|/P)	P	(|ΔP|/P)
MPa	°C	kPa	%	kPa	%	kPa	%	kPa	%
Dados de entrada	x_{H_2O}=0,873								
	$x_{C_3H_6}$=0,127								
25,70	**353,35**	23,99	7,13	29,28	12,23	23,99	7,13	23,74	8,26
27,16	**354,35**	24,09	12,74	32,02	15,18	24,40	11,31	24,13	12,56
27,65	**354,45**	24,43	13,18	32,54	15,03	24,45	13,09	24,17	14,40
28,15	**354,55**	24,48	14,99	33,26	15,36	24,49	14,94	24,21	16,27
28,63	**354,45**	24,43	17,19	32,54	12,02	24,45	17,10	24,17	18,45
29,12	**354,35**	24,39	19,39	32,02	9,06	24,40	19,34	24,13	20,68
29,61	**354,15**	24,31	21,80	31,22	5,16	24,32	21,75	24,05	23,12
31,08	**353,75**	24,15	28,70	30,10	3,26	24,16	28,64	23,90	30,04
32,55	**353,15**	23,92	36,08	28,92	12,55	23,92	36,08	23,66	37,57
34,02	**352,75**	23,76	43,18	28,30	20,21	23,77	43,12	23,51	44,70
34,52	**352,15**	23,53	46,71	27,52	25,44	23,54	46,64	23,28	48,28
36,97	**350,95**	23,07	60,25	26,27	40,73	23,08	60,18	22,83	61,94
39,42	**350,25**	22,81	72,82	25,66	53,62	22,62	74,27	22,58	74,58
42,66	**349,75**	22,63	88,51	25,26	68,88	22,64	88,43	22,40	90,45
44,13	**349,65**	22,59	95,35	25,18	75,26	22,60	95,27	22,36	97,36
45,11	**349,55**	22,56	99,96	25,11	79,65	22,56	99,96	22,33	102,02
47,56	**349,65**	22,59	110,54	25,18	88,88	22,60	110,44	22,36	112,70
50,01	**349,85**	22,66	120,70	25,34	97,36	22,67	120,60	22,43	122,96
52,47	**350,15**	22,77	130,43	25,57	105,20	22,78	130,33	22,54	132,79
54,92	**350,45**	22,89	139,93	25,82	112,70	22,89	139,93	22,65	142,47
59,82	**351,45**	23,26	157,18	26,75	123,63	23,27	157,07	23,02	159,86
69,51	**353,85**	24,19	187,35	30,35	129,03	24,20	187,23	23,94	190,35
79,31	**356,85**	25,44	211,75			25,45	211,63	25,17	215,10
89,19	**359,75**	26,73	233,67			26,72	233,79	26,43	237,46
98,99	**363,05**	28,29	249,91			28,30	249,79	27,96	254,04
108,79	**365,95**	29,78	265,31			29,80	265,07	29,42	269,78
128,38	**372,05**	33,27	285,87			33,29	285,64	32,85	290,81
147,96	**377,85**	37,09	298,92			37,05	299,35	36,53	305,04
167,54	**384,25**	41,75	301,29			41,78	301,01	41,06	308,04
187,11	**390,05**	46,44	302,91			46,44	302,91	45,62	310,15

Tabela A2.13 - Dados experimentais do equilíbrio de fases, na temperatura de 230K, da mistura: etano, metano e dióxido de carbono de Wei et al. (1995) e os valores calculados para os pacotes PR, PR-TWU, PR-SOUR e PRSV.

Dados experimentais de Wei et al. (1995)			PR		PR-TWU		PRSV	
P=1,15 MPa								
x_{CH_4}	x_{CO_2}	$x_{C_2H_6}$	P	(|ΔP|/P)	P	(|ΔP|/P)	P	(|ΔP|/P)
			kPa	%	kPa	%	kPa	%
0,06		**0,94**	1144	0,522	1144	0,522	1144	0,522
0,04	**0,06**	**0,9**	1130	1,739	1130	1,739	1131	1,652
0,03	**0,10**	**0,86**	1128	1,913	1130	1,739	1131	1,652
0,02	**0,16**	**0,81**	1126	2,087	1129	1,826	1131	1,652
0,02	**0,24**	**0,74**	1126	2,087	1131	1,652	1133	1,478

Continuação 1 da Tabela A2.13 - Dados experimentais do equilíbrio de fases, na temperatura de 230K, da mistura: etano, metano e dióxido de carbono de Wei et al. (1995) e os valores calculados para os pacotes PR, PR-TWU, PR-SOUR e PRSV.

Dados experimentais de Wei et al. (1995)			PR		PR-TWU		PRSV	
P=1,15 MPa								
x_{CH_4}	x_{CO_2}	$x_{C_2H_6}$	P kPa	(|ΔP|/P) %	P kPa	(|ΔP|/P) %	P kPa	(|ΔP|/P) %
0,01	**0,32**	**0,67**	1129	1,826	1137	1,130	1139	0,957
0,00	**0,42**	**0,57**	1133	1,478	1144	0,522	1144	0,522
0,00	**0,51**	**0,49**	1135	1,304	1148	0,174	1148	0,174
0,00	**0,69**	**0,31**	1131	1,652	1147	0,261	1145	0,435
0,00	**0,75**	**0,25**	1132	1,565	1150	0,000	1147	0,261
0,00	**0,81**	**0,19**	1132	1,565	1152	0,174	1147	0,261
0,00	**0,86**	**0,14**	1131	1,652	1152	0,174	1146	0,348
0,01	**0,94**	**0,05**	1111	3,391	1137	1,130	1127	2,000
P=1,52MPa								
0,1		**0,90**	1517	0,1974	1523	0,197	1515	0,329
0,09	**0,06**	**0,85**	1472	3,1579	1479	2,697	1473	3,092
0,08	**0,1**	**0,82**	1498	1,4474	1506	0,921	1500	1,316
0,08	**0,13**	**0,79**	1495	1,6447	1504	1,053	1499	1,382
0,07	**0,17**	**0,76**	1493	1,7763	1503	1,118	1498	1,447
0,06	**0,24**	**0,7**	1456	4,2105	1467	3,487	1462	3,816
0,05	**0,3**	**0,64**	1490	1,9737	1504	1,053	1498	1,447
0,05	**0,31**	**0,63**	1592	4,7368	1506	0,921	1501	1,250
0,05	**0,35**	**0,6**	1494	1,7105	1509	0,724	1503	1,118
0,05	**0,38**	**0,57**	1488	2,1053	1503	1,118	1498	1,447
0,04	**0,44**	**0,52**	1490	1,9737	1507	0,855	1501	1,250
0,04	**0,51**	**0,45**	1487	2,1711	1505	0,987	1499	1,382
0,04	**0,6**	**0,36**	1485	2,3026	1505	0,987	1498	1,447
0,03	**0,65**	**0,32**	1480	2,6316	1502	1,184	1494	1,711
0,03	**0,77**	**0,2**	1472	3,1579	1496	1,579	1486	2,237
0,02	**0,87**	**0,11**	1460	3,9474	1486	2,237	1475	2,961
0,02	**0,92**	**0,06**	1427	6,1184	1457	4,145	1443	5,066
0,03	**0,97**		1518	0,1316	1555	2,303	1535	0,987
P=3,55MPa								
0,36		**0,64**	3562	0,338	3597	1,324	3562	0,338
0,35	**0,05**	**0,61**	3560	0,282	3596	1,296	3562	0,338
0,34	**0,07**	**0,6**	3538	0,338	3574	0,676	3541	0,254
0,32	**0,13**	**0,55**	3522	0,789	3560	0,282	3528	0,620
0,32	**0,17**	**0,52**	3521	0,817	3560	0,282	3528	0,620
0,31	**0,2**	**0,49**	3518	0,901	3558	0,225	3527	0,648
0,30	**0,24**	**0,46**	3507	1,211	3548	0,056	3517	0,930
0,29	**0,29**	**0,42**	3501	1,380	3543	0,197	3512	1,070
0,28	**0,35**	**0,37**	3517	0,930	3560	0,282	3529	0,592
0,27	**0,39**	**0,34**	3587	1,042	3531	0,535	3501	1,380
0,25	**0,44**	**0,3**	3479	2,000	3524	0,732	3494	1,577
0,24	**0,52**	**0,24**	3503	1,324	3549	0,028	3518	0,901
0,22	**0,58**	**0,2**	3512	1,070	3559	0,254	3527	0,648
0,2	**0,66**	**0,15**	3510	1,127	3557	0,197	3525	0,704
0,16	**0,76**	**0,07**	3541	0,254	3592	1,183	3555	0,141
0,15	**0,81**	**0,04**	3536	0,394	3589	1,099	3550	0,000
0,13	**0,87**		3515	0,986	3573	0,648	3529	0,592

Continuação 2 da Tabela A2.13 - Dados experimentais do equilíbrio de fases, na temperatura de 230K, da mistura: etano, metano e dióxido de carbono de Wei et al. (1995) e os valores calculados para os pacotes PR, PR-TWU, PR-SOUR e PRSV.

Dados experimentais de Wei et al. (1995)			PR		PR-TWU		PRSV	
P=4,56MPa								
xCH_4	xCO_2	xC_2H_6	P	(|ΔP|/P)	P	(|ΔP|/P)	P	(|ΔP|/P)
0,48		**0,52**	4573	0,285	4616	1,228	4579	0,417
0,47	**0,05**	**0,49**	4660	2,193	4605	0,987	4569	0,197
0,45	**0,11**	**0,44**	4548	0,263	4594	0,746	4559	0,022
0,43	**0,19**	**0,38**	4524	0,789	4572	0,263	4538	0,482
0,4	**0,29**	**0,31**	4508	1,140	4558	0,044	4524	0,789
0,38	**0,37**	**0,25**	4531	0,636	4582	0,482	4549	0,241
0,35	**0,44**	**0,21**	4502	1,272	4555	0,110	4521	0,855
0,33	**0,5**	**0,17**	4511	1,075	4564	0,088	4530	0,658
0,31	**0,55**	**0,14**	4530	0,658	4583	0,504	4548	0,263
0,24	**0,71**	**0,05**	4599	0,855	4658	2,149	4615	1,206
0,22	**0,76**	**0,02**	4613	1,162	4576	0,351	4628	1,491
0,2	**0,8**		4635	1,645	4687	2,785	4635	1,645
P=6,49MPa								
0,72		**0,28**	6487	0,046	6518	0,431	6507	0,262
0,72	**0,03**	**0,25**	6499	0,139	6527	0,570	6519	0,447
0,7	**0,07**	**0,23**	6466	0,370	6494	0,062	6486	0,062
0,68	**0,12**	**0,2**	6445	0,693	6474	0,247	6466	0,370
0,67	**0,15**	**0,18**	6428	0,955	6458	0,493	6450	0,616
0,65	**0,2**	**0,15**	6437	0,817	6469	0,324	6459	0,478
0,64	**0,22**	**0,14**	6430	0,924	6465	0,385	6453	0,570
0,62	**0,27**	**0,12**	6446	0,678	6484	0,092	6470	0,308
0,58	**0,33**	**0,09**	6442	0,740	6486	0,062	6468	0,339
0,53	**0,41**	**0,06**	6449	0,632	6531	0,632	6506	0,247
0,48	**0,5**	**0,02**	6614	1,911	6673	2,820	6640	2,311
0,44	**0,56**		6684	2,989	6749	3,991	6709	3,374

Tabela A2.14 - Desvios absolutos, para os pacotes PR, PR-TWU, PR-SOUR e PRSV, das composições de equilíbrio em relação aos dados experimentais do equilíbrio de fases da mistura: etano, metano e dióxido de carbono de Wei et al. (1995).

Dados experimentais de Wei et al (1995)			PR			PR-TWU			PRSV		
P=1,15 MPa											
yCH_4	yCO_2	yC_2H_6	ΔyCH_4	ΔyCO_2	ΔyC_2H_6	ΔyCH_4	ΔyCO_2	ΔyC_2H_6	ΔyCH_4	ΔyCO_2	ΔyC_2H_6
0,3679		**0,6321**	0,0006	0,0000	0,0006	0,0057	0,0000	0,0057	0,0018	0,0000	0,0018
0,2744	**0,1221**	**0,6035**	0,0024	0,0099	0,0074	0,0069	0,0077	0,0008	0,0010	0,0085	0,0075
0,2189	**0,1975**	**0,5836**	0,0048	0,0117	0,0069	0,0082	0,0082	0,0000	0,0033	0,0097	0,0063
0,1608	**0,2847**	**0,5544**	0,0012	0,0095	0,0084	0,0033	0,0044	0,0012	0,0001	0,0068	0,0070
0,1004	**0,3770**	**0,5226**	0,0014	0,0064	0,0050	0,0025	0,0002	0,0027	0,0004	0,0032	0,0029
0,0633	**0,4457**	**0,4909**	0,0013	0,0011	0,0025	0,0008	0,0065	0,0056	0,0020	0,0023	0,0002
0,0275	**0,5194**	**0,4531**	0,0003	0,0026	0,0029	0,0005	0,0110	0,0114	0,0000	0,0061	0,0061
0,0127	**0,5678**	**0,4195**	0,0002	0,0033	0,0031	0,0001	0,0121	0,0120	0,0003	0,0070	0,0067
0,0055	**0,6473**	**0,3475**	0,0010	0,0031	0,0038	0,0010	0,0063	0,0056	0,0011	0,0010	0,0003
0,0151	**0,6743**	**0,3105**	0,0010	0,0077	0,0088	0,0011	0,0017	0,0005	0,0012	0,0034	0,0047
0,0323	**0,6956**	**0,2721**	0,0040	0,0078	0,0119	0,0042	0,0014	0,0029	0,0045	0,0034	0,0079
0,0510	**0,7232**	**0,2258**	0,0011	0,0135	0,0147	0,0016	0,0048	0,0064	0,0020	0,0090	0,0110
0,0957	**0,7867**	**0,1177**	0,0125	0,0242	0,0117	0,0111	0,0176	0,0064	0,0105	0,0199	0,0093
P=1,52MPa											
0,5113		**0,4886**	0,0001	0,0000	0,0001	0,0064	0,0000	0,0064	0,0010	0,0000	0,0010
0,4373	**0,0932**	**0,4779**	0,0058	0,0026	0,0114	0,0008	0,0012	0,0050	0,0074	0,0014	0,0118
0,3997	**0,1474**	**0,4557**	0,0061	0,0090	0,0029	0,0104	0,0068	0,0034	0,0043	0,0072	0,0031

Continuação da Tabela A2.14 - Desvios absolutos, para os pacotes PR, PR-TWU, PR-SOUR e PRSV, das composições de equilíbrio em relação aos dados experimentais do equilíbrio de fases da mistura: etano, metano e dióxido de carbono de Wei et al. (1995).

Dados experimentais de Wei et al (1995)			PR			PR-TWU			PRSV		
P=1,52 MPa											
yCH_4	**yCO_2**	**yC_2H_6**	**ΔyCH_4**	**ΔyCO_2**	**ΔyC_2H_6**	**ΔyCH_4**	**ΔyCO_2**	**ΔyC_2H_6**	**ΔyCH_4**	**ΔyCO_2**	**ΔyC_2H_6**
0,3688	**0,1922**	**0,4423**	0,0058	0,0091	0,0034	0,0094	0,0070	0,0030	0,0038	0,0070	0,0033
0,3375	**0,2381**	**0,4270**	0,0058	0,0084	0,0025	0,0088	0,0049	0,0040	0,0037	0,0058	0,0020
0,3001	**0,2974**	**0,4182**	0,0029	0,0128	0,0157	0,0006	0,0085	0,0091	0,0050	0,0098	0,0149
0,2707	**0,3455**	**0,3818**	0,0051	0,0031	0,0019	0,0066	0,0020	0,0085	0,0029	0,0003	0,0031
0,2715	**0,3479**	**0,3786**	0,0026	0,0006	0,0020	0,0040	0,0046	0,0085	0,0003	0,0029	0,0032
0,2581	**0,3742**	**0,3642**	0,0025	0,0010	0,0035	0,0036	0,0065	0,0101	0,0002	0,0046	0,0048
0,2479	**0,3934**	**0,3565**	0,0024	0,0002	0,0022	0,0032	0,0056	0,0088	0,0001	0,0036	0,0036
0,2380	**0,4212**	**0,3392**	0,0020	0,0004	0,0016	0,0025	0,0057	0,0082	0,0003	0,0035	0,0032
0,2270	**0,4558**	**0,3162**	0,0013	0,0003	0,0009	0,0013	0,0065	0,0076	0,0012	0,0040	0,0027
0,2199	**0,4912**	**0,2899**	0,0033	0,0043	0,0010	0,0029	0,0030	0,0058	0,0008	0,0003	0,0011
0,2204	**0,5078**	**0,2754**	0,0014	0,0002	0,0036	0,0007	0,0025	0,0133	0,0012	0,0002	0,0014
0,2225	**0,5546**	**0,2296**	0,0081	0,0148	0,0067	0,0068	0,0068	0,0000	0,0052	0,0096	0,0043
0,2499	**0,5963**	**0,1665**	0,0082	0,0209	0,0127	0,0060	0,0132	0,0072	0,0048	0,0153	0,0106
0,2999	**0,6026**	**0,1053**	0,0148	0,0071	0,0078	0,0179	0,0141	0,0039	0,0189	0,0127	0,0062
0,3766	**0,6234**	**0,0000**	0,0187	0,0187	0,0000	0,0132	0,0132	0,0000	0,0130	0,0130	0,0000
P=3,55MPa											
0,7637		**0,2363**	0,0006	0,0000	0,0006	0,0016	0,0000	0,0016	0,0008	0,0000	0,0008
0,7343	**0,0410**	**0,2247**	0,0031	0,0038	0,0007	0,0047	0,0034	0,0013	0,0025	0,0034	0,0009
0,7221	**0,0567**	**0,2211**	0,0039	0,0042	0,0003	0,0053	0,0036	0,0016	0,0031	0,0036	0,0005
0,6923	**0,1010**	**0,2068**	0,0050	0,0047	0,0004	0,0057	0,0035	0,0023	0,0037	0,0035	0,0003
0,6773	**0,1257**	**0,1970**	0,0051	0,0045	0,0006	0,0053	0,0030	0,0023	0,0036	0,0031	0,0005
0,6660	**0,1456**	**0,1884**	0,0048	0,0041	0,0008	0,0047	0,0022	0,0025	0,0031	0,0024	0,0007
0,6553	**0,1650**	**0,1797**	0,0045	0,0035	0,0010	0,0039	0,0013	0,0026	0,0025	0,0016	0,0009
0,6457	**0,1838**	**0,1705**	0,0046	0,0032	0,0014	0,0036	0,0006	0,0030	0,0024	0,0011	0,0014
0,6374	**0,2082**	**0,1545**	0,0035	0,0021	0,0015	0,0018	0,0011	0,0030	0,0010	0,0004	0,0015
0,6310	**0,2207**	**0,1484**	0,0039	0,0022	0,0018	0,0018	0,0014	0,0033	0,0012	0,0006	0,0018
0,6155	**0,2445**	**0,1400**	0,0145	0,0088	0,0057	0,0119	0,0047	0,0072	0,0116	0,0058	0,0058
0,6254	**0,2562**	**0,1184**	0,0047	0,3960	0,0007	0,0014	0,4007	0,0021	0,0014	0,0006	0,0008
0,6243	**0,2708**	**0,1048**	0,0075	0,0068	0,0007	0,0038	0,0016	0,0021	0,0041	0,0031	0,0009
0,6306	**0,2845**	**0,0849**	0,0056	0,0073	0,0017	0,0014	0,0017	0,0003	0,0019	0,0033	0,0014
0,6475	**0,3020**	**0,0505**	0,0060	0,0096	0,0036	0,0010	0,0035	0,0025	0,0018	0,0051	0,0147
0,6553	**0,3108**	**0,0339**	0,0082	0,0111	0,0031	0,0028	0,0050	0,0022	0,0038	0,0066	0,0028
0,6792	**0,3208**		0,0084	0,0084	0,0000	0,0022	0,0022	0,0000	0,0035	0,0035	0,0000
P=4,56MPa											
0,8003		**0,1997**	0,0005	0,0000	0,0005	0,0001	0,0000	0,0001	0,0005	0,0000	0,0005
0,7743	**0,0373**	**0,1884**	0,0019	0,0019	0,0000	0,0019	0,0015	0,0005	0,0015	0,0015	0,0001
0,7462	**0,0806**	**0,1732**	0,0040	0,0033	0,0007	0,0033	0,0023	0,0010	0,0031	0,0025	0,0005
0,7199	**0,1273**	**0,1528**	0,0042	0,0035	0,0007	0,0025	0,0017	0,0009	0,0027	0,0022	0,0005
0,6992	**0,1715**	**0,1292**	0,0947	0,0034	0,0012	0,0019	0,0005	0,0014	0,0026	0,0015	0,0010
0,6889	**0,1985**	**0,1126**	0,0075	0,0035	0,0040	0,0038	0,0004	0,0042	0,0049	0,0011	0,0039
0,6865	**0,2184**	**0,0950**	0,0055	0,0042	0,0012	0,0013	0,0003	0,0015	0,0026	0,0014	0,0011
0,6865	**0,2307**	**0,0828**	0,0058	0,0047	0,0010	0,0011	0,0003	0,0014	0,0026	0,0016	0,0010
0,6767	**0,2425**	**0,0708**	0,0179	0,0075	0,0005	0,0129	0,0020	0,0010	0,0146	0,0041	0,0005
0,6949	**0,2745**	**0,0306**	0,0176	0,0191	0,0014	0,0118	0,0128	0,0010	0,0138	0,0151	0,0013
0,7110	**0,2743**	**0,0147**	0,0115	0,0130	0,0015	0,0054	0,0066	0,0013	0,0075	0,0089	0,0014
0,7200	**0,2800**		0,0094	0,0094	0,0000	0,0072	0,0072	0,0000	0,0094	0,0094	0,0000
P=6,49MPa											
0,8037		**0,1963**	0,0042	0,0000	0,0042	0,0001	0,0000	0,0001	0,0037	0,0000	0,0037
0,7854	**0,0262**	**0,1885**	0,0062	0,0008	0,0055	0,0007	0,0004	0,0010	0,0054	0,0006	0,0048
0,7688	**0,0597**	**0,1715**	0,0063	0,0019	0,0045	0,0007	0,0009	0,0002	0,0050	0,0015	0,0034
0,7441	**0,0988**	**0,1571**	0,0125	0,0003	0,0122	0,0058	0,0018	0,0076	0,0105	0,0005	0,0109
0,7302	**0,1277**	**0,1421**	0,0177	0,0053	0,0123	0,0105	0,0024	0,0081	0,0152	0,0042	0,0110
0,7107	**0,1722**	**0,1171**	0,0266	0,0159	0,0106	0,0184	0,0115	0,0070	0,0236	0,0142	0,0094
0,7013	**0,1911**	**0,1076**	0,0335	0,0227	0,0107	0,0252	0,0177	0,0075	0,0303	0,0207	0,0096
0,6882	**0,2251**	**0,0867**	0,0430	0,0333	0,0097	0,0342	0,0270	0,0073	0,0394	0,0306	0,0088
0,6918	**0,2443**	**0,0639**	0,0394	0,0327	0,0067	0,0307	0,0255	0,0052	0,0357	0,0296	0,0062
0,7117	**0,2556**	**0,0327**	0,0240	0,0247	0,0008	0,0151	0,0165	0,0014	0,0201	0,0211	0,0010
0,7253	**0,2607**	**0,0141**	0,0181	0,0170	0,0012	0,0090	0,0081	0,0010	0,0141	0,0131	0,0011
0,7381	**0,2619**		0,0130	0,0248	0,0000	0,0039	0,0039	0,0000	0,0089	0,0089	0,0000