UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

HUGO CANDIÁ SAAD

MODELAGEM DE EQUILÍBRIO DE FASES PARA MISTURAS CONTENDO HIDROCARBONETOS, DIÓXIDO DE CARBONO E ÁGUA EM ALTA PRESSÃO UTILIZANDO EQUAÇÕES DE ESTADO PC-SAFT E PENG-ROBINSON

RIO DE JANEIRO
MARÇO DE 2019

HUGO CANDIÁ SAAD

MODELAGEM DE EQUILÍBRIO DE FASES PARA MISTURAS CONTENDO HIDROCARBONETOS, DIÓXIDO DE CARBONO E ÁGUA EM ALTA PRESSÃO UTILIZANDO EQUAÇÕES DE ESTADO PC-SAFT E PENG-ROBINSON

Dissertação de Mestrado submetida ao corpo docente da Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Orientadores:

Prof. Papa Matar Ndiaye, D.Sc.

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D. Sc.

RIO DE JANEIRO
MARÇO DE 2019

Saad, Hugo Candiá.

Modelagem de equilíbrio de fases para misturas contendo hidrocarbonetos, dióxido de carbono e água em alta pressão utilizando equações de estado PC-SAFT e Peng-Robinson / Hugo Candiá Saad, Rio de Janeiro, UFRJ/EQ, 2019.

xvi, 63 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2019.

Orientadores: Papa Matar Ndiaye e Frederico Wanderley Tavares.

1. Equações de Estado, 2. Equilíbrio de Fases. 3. Mistura de Hidrocarbonetos – Dissertação. I. Ndiaye, Papa Matar e Tavares, Frederico Wanderley (Orientadores). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos/EPQB Escola de Química. III. Título.

HUGO CANDIÁ SAAD

MODELAGEM DE EQUILÍBRIO DE FASES PARA MISTURAS CONTENDO HIDROCARBONETOS, DIÓXIDO DE CARBONO E ÁGUA EM ALTA PRESSÃO UTILIZANDO EQUAÇÕES DE ESTADO PC-SAFT E PENG-ROBINSON

Dissertação de Mestrado submetida ao corpo docente da Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Aprovada por:

Prof. Papa Matar Ndiaye, D. Sc
Orientador (EQ/UFRJ)

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

Prof. Amaro Gomes Barreto Júnior, D.Sc.
EQ/UFRJ

Prof. Marcelo Kaminski Lenzi, D. Sc.
DEQ/UFPR

RIO DE JANEIRO

MARÇO DE 2019

“Torne-se um exemplo em que outros se inspirem”

Oldrich Romero

AGRADECIMENTOS

A Deus, mostrando através de suas ações que as dificuldades nos fortalecem e mostram o caminho a ser seguido

Aos meus orientadores Papa Matar Ndiaye e Frederico Wanderley Tavares, pela confiança e oportunidade dada para um recomeço, disponibilidade, esclarecimentos e acompanhamento exercido durante a execução deste trabalho, e amizade, deixando-me confortavelmente para conversar de assuntos profissionais e pessoais.

Ao Laboratório ATOMS (Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Simulação Molecular) pelo espaço e aparato cedido para realização deste trabalho, assim como todos os amigos e funcionários que sempre foram cordiais e dispostos a ajudar em diversos momentos.

Por fim, a ANP pela oportunidade de conciliar trabalho e pesquisa acadêmica, de forma a aprimorar os conhecimentos técnicos exercidos e contribuir com o desenvolvimento intelectual no Brasil.

RESUMO

SAAD, Hugo Candiá. Modelagem de Equilíbrio de Fases para Misturas Contendo Hidrocarbonetos, Dióxido de Carbono e Água em Alta Pressão Utilizando Equações de Estado PC-SAFT e Peng-Robinson. Dissertação (Mestrado) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

A modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases de fluidos é fundamental para as decisões práticas de exploração e produção de petróleo. A utilização de equações de estado é uma excelente metodologia, pois fornecem propriedades termodinâmicas rápidas e concisas que se mostraram úteis para a maioria das aplicações de engenharia química. Nesta dissertação, o desempenho de PC-SAFT e Peng-Robinson para correlacionar dados de comportamento de fases da mistura de hidrocarbonetos são comparados. Misturas investigadas incluem hidrocarbonetos leves na presença de água e dióxido de carbono a diferentes temperaturas e pressões. Uma estratégia de estimativa de parâmetros é discutida, e os resultados podem ser utilizados para avaliar a separação do processo em misturas contendo até 78% de dióxido de carbono e baixa concentração de água. A metodologia baseada em equações de estado, demostrou resultados condizentes com o descrito na literatura, podendo ser considerada uma alternativa viável na operação de sistemas *offshore*.

Palavras-chave: equações de estado, equilíbrio de fase, mistura de hidrocarbonetos.

ABSTRACT

SAAD, Hugo Candiá. Modeling Phase Equilibria of Mixtures Containing Hydrocarbons, Carbon Dioxide and Water at High Pressure Using the PC-SAFT and PR Equations of State. Dissertation (Master of Science) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

The thermodynamic modeling of the fluid phase equilibrium is fundamental to the practical oil exploration and production decisions. The use of state equations is an excellent methodology as they provide fast and accurate thermodynamic properties that have proved useful for most chemical engineering applications. In this dissertation, the performance of PC-SAFT and Peng-Robinson to correlate phase behavior data of the hydrocarbon mixture are compared. Investigated mixtures include light hydrocarbons in the presence of water and carbon dioxide at different temperatures and pressures. A parameter estimation strategy is discussed, and the results can be used to evaluate the process separation in mixtures containing up to 78% carbon dioxide and low water concentration. The methodology based on state equations, showed results consistent with the one described in the literature, and can be considered a viable alternative in offshore systems operation.

Keywords: equations of state, phase equilibria, hydrocarbon mixture

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Histórico de produção de gás natural no Brasil. Fonte: (Boletim Mensal de Produção, ANP, setembro/2018)..... 1
Figura 2: Os maiores campos produtores de gás natural no Brasil. Fonte: (Boletim Mensal de Produção, ANP, setembro/2018). 2
Figura 3: Polígono do pré-sal delimitando os blocos e campos em fase exploratória ou de produção. Fonte: (ANP, setembro/2018)..... 4
Figura 4: Processos de remoção de CO_2. Adaptado de SANTOS (2014)..... 10
Figura 5: Representação do módulo de permeação por membranas utilizado para o processamento do gás natural. (Adaptado de MIXA & STAUDT, 2008) 10
Figura 6: Módulos de Contactores com Membranas de remoção de CO_2 (Fonte: cedido Petrobras). 12
Figura 7: Fluxograma de processo de água, óleo e gás de uma unidade típica de produção do pré-sal brasileiro..... 13
Figura 8: Fluxograma de processamento do gás de uma unidade típica de produção do pré-sal brasileiro(Fonte: Cedido Petrobras)..... 14
Figura 9: Fluxograma de avaliação de dados 31
Figura 10: Diagrama P-x,y para o sistema CO2(1)e CH4(2), nas temperaturas de 230k, 250k e 270k, utilizando modelos de PR, PC-SAFT e valores experimentais. 37
Figura 11: Diagrama P-x,y para o sistema CO2(1)e CH4(2), nas temperaturas de 288.5k, 293.4k e 301k, utilizando modelos de PR, PC-SAFT e valores experimentais. 37
Figura 12: Diagrama ternário para o sistema CH_4 + C_2H_6 + CO_2, na temperatura de 230k e pressões de 25Bar e 35Bar, utilizando modelos de PR, PC-SAFT e valores experimentais (WEI *et al.*, 1995)..... 39
Figura 13: Diagrama ternário para o sistema CH_4 + C_2H_6 + CO_2, na temperatura de 230k e pressões de 45Bar e 55Bar, utilizando modelos de PR, PC-SAFT e valores experimentais (WEI *et al.*, 1995)..... 40
Figura 14: Diagrama ternário para o sistema CH_4 + C_3H_8 + CO_2, na temperatura de 230k e pressões de 8Bar e 70Bar, utilizando modelos de PR, PC-SAFT e valores experimentais (WEBSTER & KIDNAY, 2001)..... 42

Figura 15: Diagrama ternário para o sistema CH_4 + C_3H_8 + CO_2, na temperatura de 270k e pressões de 54Bar e 79Bar, utilizando modelos de PR, PC-SAFT e valores experimentais (WEBSTER & KIDNAY, 2001)..... 43
Figura 16: Diagrama ternário para o sistema CH_4 + CO_2 + H_2O, na temperatura de 313k e pressões de 4Bar e 72Bar, utilizando modelos de PR e PC-SAFT..... 45
Figura 17: Diagramas binário para o sistema CO_2 + H_2O, e CH_4 + CO_2, (expandidos da Figura 16), na temperatura de 313k e pressões de 4Bar e 72Bar, utilizando modelos de PR, PC-SAFT..... 46
Figura 18: Diagrama ternário para o sistema CH_4 + CO_2 + H_2O, na temperatura de 323k e pressões de 4Bar e 72Bar, utilizando modelos de PR, PC-SAFT..... 47
Figura 19: Diagramas binário para o sistema CO2 + H2O, e CH4 + CO2, (expandidos da Figura 18), na temperatura de 323k e pressões de 4Bar e 72Bar, utilizando modelos de PR, PC-SAFT..... 48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Constantes do modelo universal para as equações 42 e 43 (GROSS & SADOWSKI, 2000). 28

Tabela 2: Parâmetros de componentes puros para substâncias não associadas 32

Tabela 3: Matriz de correlação binária de equilíbrio Líquido-Vapor para equações cúbicas PC-SAFT e PR para 230k, (MEDEIROS *et al*., 2016), (FATEEN *et al*., 2013). 33

Tabela 4: Resumo do banco de dados obtidos na literatura para sistemas CH_4(1)+CO_2(2) 34

Tabela 5: Resumo do banco de dados obtidos na literatura para o sistema CH_4(1)+C_2H_6(2)+CO_2(3) 34

Tabela 6: Resumo do banco de dados obtidos na literatura para o sistema CH_4(1)+C_2H_6(2)+CO_2(3) 34

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Parâmetro de atração
a_i	Parâmetro de atração de componente puro
a^{disp}	Termo de atração dispersiva
a^{ref}	Termo de referência
a^{res}	Contribuições na energia livre de Helmoltz residual
a^{ed}	Contribuição de esfera dura
a^{cadeia}	Contribuição de cadeia
a^{ass}	Contribuição para associar interações
$\boldsymbol{a_0^{ed}}$	Energia livre de Helmholtz por mol
a_{01}, a_{02}, a_{03}	Constantes ajustadas a dados experimentais de componente puro
A	Parâmetro de ajuste
$A1$	Termo de perturbação de primeira ordem para energia livre de Helmholtz
$A2$	Termo de perturbação de segunda ordem para energia livre de Helmholtz
AARD	*Average absolute relative deviation*
ALFA	Unidade de produção de petróleo hipotética
B	Parâmetro de ajuste
b	Parâmetro de co-volume
b_i	Parâmetro de co-volume de componente puro
b_{01}, b_{02}, b_{03}	Constantes ajustadas a dados experimentais de componente puro
BIP	*Binary Interaction Parameters*
c	Parâmetro de deslocamento de volume
CO_2	Dióxido de carbono
CH_4	Metano
C_2H_6	Etano
C_3H_8	Propano
C15+	Hidrocarbonetos de alta massa molecular
d	Comprimento do segmento
D	Diâmetro efetivo do segmento
EOS	*Equation of state*
f	Fugacidade

g_{ii}	Função de correlação de pares
GN	Gás natural
GNL	Gás natural liquefeito
H_2O	Água
H_2S	Ácido sulfídrico
I_1, I_2	Abreviação das funções definidas pelas equações 41 e 42
K_{ij}	Parâmetros de interação binária
k^{AB}	Volume de associação
m	Número de segmentos
M	Número de sítios
M_i	Número de sítios de associação da molécula *i*
N	Número de moléculas
N_2	Gás nitrogênio
NaOH	Hidróxido de sódio
N_{av}	Número de Avogadro
P	Pressão
P_c	Pressão crítica
P_{st}	Pressão na condição padrão
PC-SAFT	*Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory*
PVT	Pressão-Volume-Temperatura
PR	Peng-Robinson
r	Distância radial
R	Constante universal dos gases
RGO	Razão gás óleo
S_i	Parâmetros de deslocamento
SAFT	*Statistical Associating Fluid Theory*
T	Temperatura
T_c	Temperatura crítica
T_r	Temperatura reduzida
T_{st}	Temperatura na condição padrão
u	Potencial intermolecular
u^0	Energia de interação entre os segmentos

UPGN	Unidade de processamento de gás natural
v_{ci}	Volume molar crítico
v^0	Volume molar de segmentos
$v^{(2)}$	Volume previsto pela equação dos dois parâmetros
$v^{(3)}$	Terceiro volume corrigido
x_i	Fração molar do componente i
X^A	Fração molar de moléculas não ligadas ao sítio *A*
X^{Ai}	Fração molar de moléculas *i* não ligadas ao sitio *A*
w	Fator acêntrico
Z	Fator de compressibilidade
Z_c	Fator crítico de compressibilidade

Variáveis Gregas

Δ^{AB}	Força de associação estimada
ε	Profundidade do potencial de pares
ε^{AB}	Energia de associação para o par AB
η	Fator de empacotamento
K	Constante de Boltzmann
ρ	Densidade molar
v	Volume molar
ξ	Função proporcional a densidade molar
σ	Diâmetro do segmento no termo associativo
τ	Diâmetro do segmento
φ	Potencial

SUMÁRIO

1 Introdução 1

1.1. Objetivos 6

1.1.1 Objetivos específicos 6

1.2. Motivação 7

2 Revisão Bibliográfica 9

2.1 Introdução 9

2.1.1 Equações de estado 15

2.1.2 Teoria da Perturbação 16

2.2 Modelagem Termodinâmica 18

2.2.1 Equações de Peng–Robinson 19

2.2.2 Equação de estado PC-SAFT 21

3 Metodologia 30

3.1 Discriminação dos dados da literatura. 30

3.2 Parâmetros utilizados 31

3.3 Sistemas estudados 33

3.4 Avaliação de erros 34

4 Resultados e Discussões 36

4.1 Sistema Metano (CH_4) + Dióxido de Carbono (CO_2) 36

4.2 Sistema Metano (CH_4) + Etano (C_2H_6) + Dióxido de Carbono (CO_2) 38

4.3 Sistema Metano (CH_4) + Propano (C_3H_8) + Dióxido de Carbono (CO_2) 41

4.4 Sistema Metano (CH_4) + Dióxido de Carbono (CO_2) + Água (H_2O) 43

4.4.1 Abordagem específica 44

5 Conclusões e Sugestões 49

6 Referências Bibliográficas 51

Anexo A: Dados experimentais 60

Anexo A1. Sistema Metano + Dióxido de Carbono 60

Anexo A2. Sistema Metano + Etano + Dióxido de Carbono 62

1 Introdução

Em virtude do grande crescimento da utilização do gás natural (GN) na matriz energética mundial e brasileira, em uma época em que as atenções estão cada vez mais direcionadas para o meio ambiente, o desenvolvimento sustentável e o uso de energias limpas, o GN se apresenta como uma alternativa energética, por ser um combustível versátil, econômico e com alto potencial de crescimento de produção (AMARAL, 2009).

Analisando o período compreendido entre o início da produção de GN em grande escala no Brasil, e o ano de 2018, as reservas provadas de GN no país aumentaram de maneira acelerada. Este crescimento está relacionado principalmente às descobertas decorrentes do esforço contínuo do país para diminuir o grau de dependência do petróleo. Com a descoberta e início de produção do Campo de Lula, na Bacia de Santos, localizada no polígono do pré-Sal brasileiro, com produção diária superior a 35 milhões de metros cúbicos de GN por dia, ocorre o aumento significativo da taxa de crescimento da produção de GN no Brasil, chegando a mais de 110 MMm^3/d. A Figura 1 representa o volume mensal de GN produzido no período de 12 meses. Já a Figura 2, ilustra os maiores campos produtores de gás natural no país, possuindo estes, grande destaque na separação de CO_2 produzido, oriundo principalmente de reservatórios carbonáticos.

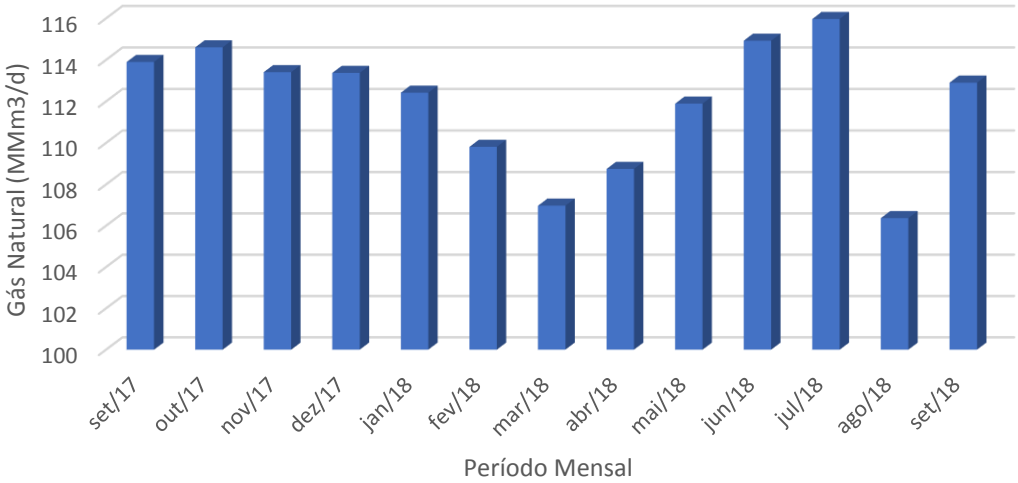

Figura 1: Histórico de produção de gás natural no Brasil. Fonte: (Boletim Mensal de Produção, ANP, setembro/2018).

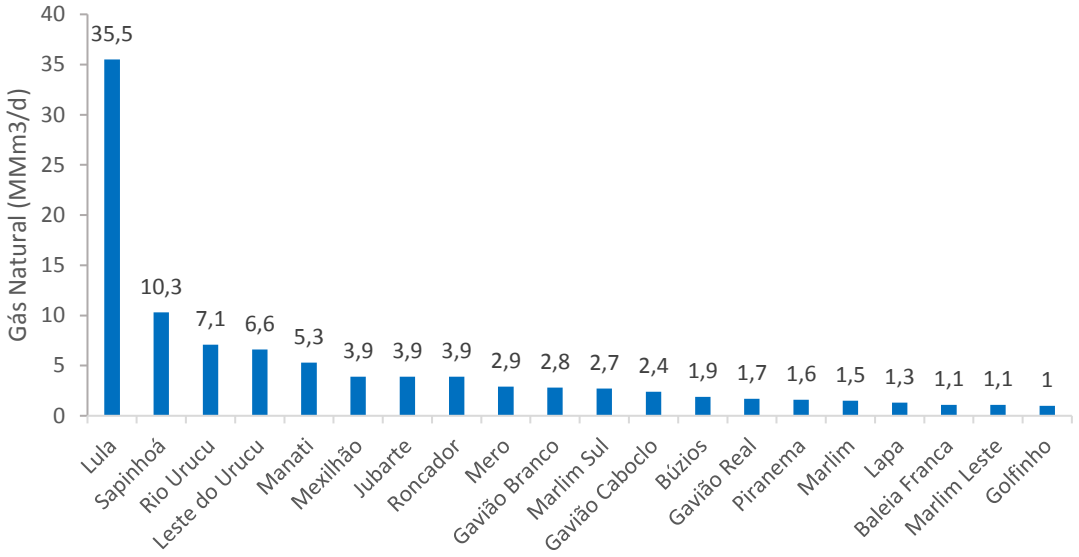

Figura 2: Os maiores campos produtores de gás natural no Brasil. Fonte: (Boletim Mensal de Produção, ANP, setembro/2018).

Conceitualmente, o gás natural possui origem da decomposição de matérias orgânicas soterradas em bacias sedimentares, por intermédio de eventos geológicos associados ao processo de acomodação da crosta terrestre. Em sua composição, é apresentada uma combinação de gases inorgânicos como N_2, H_2S e CO_2, além de hidrocarbonetos saturados, como o metano, etano, propano e butano, dentre outros. (SANT'ANNA, 2005).

O GN encontrado na natureza é uma mistura variada de hidrocarbonetos gasosos cujo componente preponderante é sempre o metano (CH_4). Comumente no pré-sal brasileiro, além dos hidrocarbonetos, fazem parte da composição do GN bruto, em grande quantidade, outros componentes, tais como o dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), além poder conter outros compostos de enxofre e impurezas mecânicas. Apesar da variabilidade da composição, esse é um parâmetro fundamental na determinação da especificação comercial do GN (GASNET, 2018). Concomitante, a especificação do gás natural pela resolução ANP Nº16 de 17/06/2008 exige que o mesmo contenha no máximo 3% molar de CO_2 para que esteja em condições de exportação (ANP, 2018).

Um dos principais problemas do GN é a presença de gases ácidos indesejáveis, tais como dióxido de carbono, pois além de provocarem corrosão e vazamento de tubulações, reduzem o poder de combustão do GN, diminuindo a qualidade do combustível. Outro fator importante é a injeção do CO_2 em reservatórios de petróleo, o

que propicia o aumento do fator de recuperação de reservas. Portanto, a separação de dióxido de carbono tende a ser cada vez mais necessária na indústria do petróleo (AMARAL, 2009).

A utilização mais frequente do gás natural é no despacho de usinas termelétricas, como combustível em fornos e caldeiras. Além disto, também é empregado na indústria química, de papel e celulose, alimentícia, automotiva, siderúrgica, têxtil, cimento e cerâmica, atividades de mineração, para consumo domiciliar e como matéria prima direta para produção de fertilizantes e de metanol, devendo a produção brasileira aumentar nos próximos anos, de forma a suprir a demanda crescente e evitar grandes importações de hidrocarbonetos (FORMIGLI, 2007).

Atualmente, o Brasil vem sofrendo uma gradual mudança em sua matriz energética. O gás natural foi o componente da matriz não renovável que mais cresceu no país, em função do aumento da produção local advinda dos campos do pré-sal e de importações da Bolívia, pelo "*gasbol",* ou por GNL, em navios, principalmente de países árabes (EPE, 2018).

Segundo THOMAS (2001), o gás natural pode ser destinado a: gás combustível, para geração de energia; *gas-lift*, para auxiliar a elevação dos fluidos do reservatório; injeção, principalmente para aumento da recuperação de petróleo; e exportação, para Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGN).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, o pré-sal é uma sequência de rochas sedimentares formadas há mais de 1 milhões de anos com a separação do antigo continente Gondwana nos atuais continentes sul-americano e africano. Os poços são aqueles cuja produção é realizada no horizonte geológico, em campos localizados na área definida no inciso IV do caput do artigo 2º da Lei nº 12.351/2010, como o polígono do pré-sal, e está localizado em uma área de aproximadamente 149 mil quilômetros quadrados no mar territorial entre os estados de Santa Catarina e Espírito Santo. A distância entre a superfície do mar e os reservatórios de petróleo abaixo da camada de sal pode chegar a 7 mil metros. As reservas são compostas por grandes acumulações de óleo leve, de excelente qualidade e com alto valor comercial. A Figura 3 evidencia o polígono do pré-sal, assim como blocos e campos em fase exploratória ou de produção.

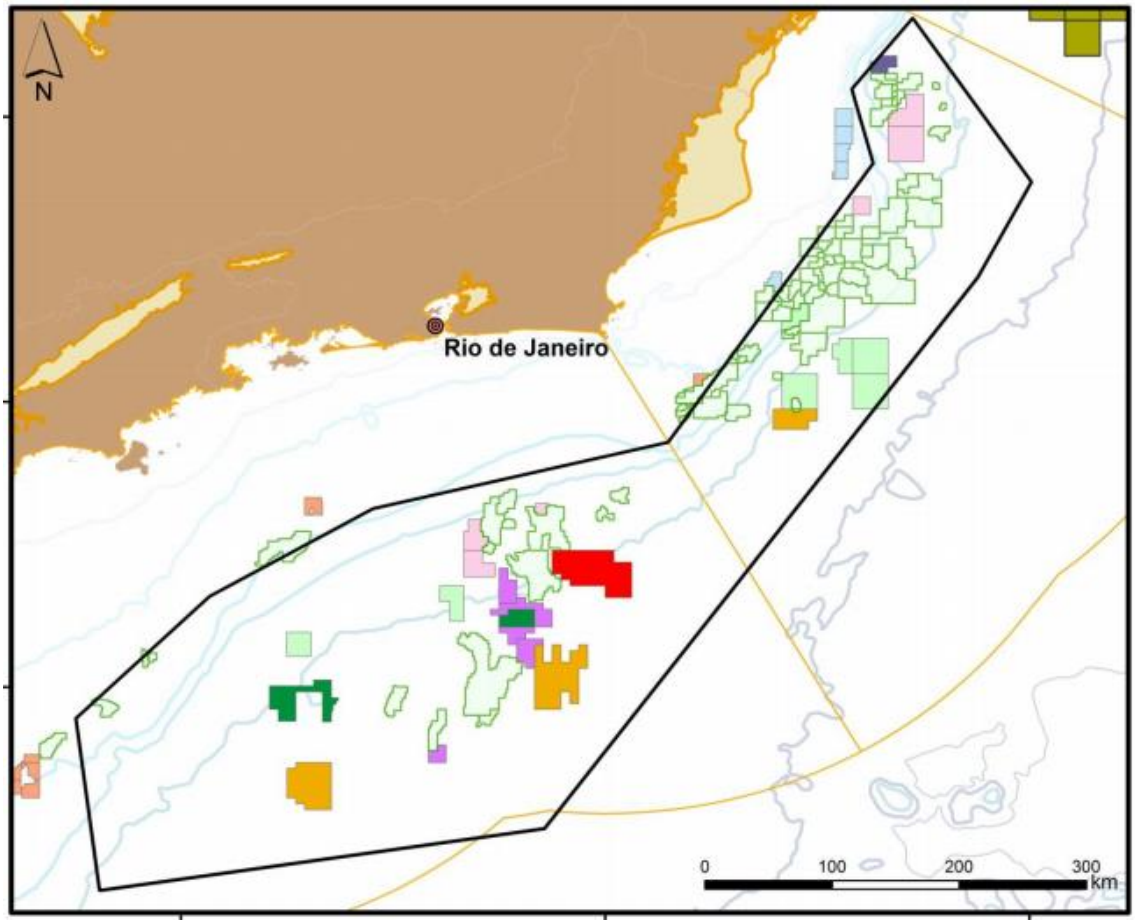

Figura 3: Polígono do pré-sal delimitando os blocos e campos em fase exploratória ou de produção. Fonte: (ANP, setembro/2018)

Os reservatórios de petróleo na bacia de Santos geralmente são carbonáticos, sobrepostos por cerca de 2 km de espessura de sal. Estes campos estão localizados a cerca de 290 km da costa do Rio de Janeiro, estão entre 5 e 7 quilômetros abaixo do nível do mar, em águas ultra-profundas, dentre eles destaca-se o Campo de Lula com altíssima produção de hidrocarbonetos e CO_2 (FORMIGLI *et al*., 2009).

De acordo com FORMIGLI (2007), os campos do pré-sal possuem elevada razão gás-óleo (RGO). Estudos de GAFFNEY *et. al*., (2010), mencionam teores de até 78% de gás carbônico. Portanto, a produção de petróleo no pré-sal tem na remoção de CO_2 uma etapa de grande impacto econômico. Principalmente devido ao fato de que a emissão do CO_2 não é uma alternativa sustentável, pois agrava o efeito estufa, tendo como opção a sua injeção em reservatórios.

O controle da concentração de água no gás natural é realizado principalmente pela desidratação, com objetivo de evitar a formação de hidratos e a presença de água livre

que, em contato com os gases ácidos, podem ocasionar corrosão de equipamentos, redução da área de escoamento em dutos e aumento da perda de carga, com redução da vazão de gás transportado. Portanto, a especificação de ponto de orvalho de água é importante para o processo de secagem e separação do CO_2 da corrente de gás produzida (MACHADO, 2012).

Pretende-se assim, por meio de estudos de equilíbrio de fases de sistemas, estender o conhecimento a sistemas ternários, como é o caso de frações leves de petróleo produzido concomitante com CO_2 e traços de umidade.

Neste trabalho, o comportamento de fases do metano na presença de CO_2 e H_2O é investigado. O metano é altamente permeável em diferentes membranas enquanto o dióxido de carbono é frequentemente impermeável. Na maioria dos processos envolvendo umidade residual, como é o caso do processo de separação de gases ácidos, presente em unidades de produção de petróleo no pré-sal brasileiro, ocorre perda de eficácia do processo. Nas aplicações industriais, a umidade e a concentração de CO_2 possuem uma grande influência na separação de gás natural, principalmente, na etapa de produção de hidrocarbonetos.

O estudo do comportamento do equilíbrio de fases de fluidos submetidos a altas pressões encontra várias aplicações em diversos segmentos industriais, com destaque para ambientes *offshore*. O estudo e a compreensão dos vários tipos de equilíbrios presentes são etapas fundamentais para projetos de equipamentos e processos de escoamento de fluidos. Um dos grandes desafios do estudo do comportamento de fases a alta pressão é obter dados de transições de fases, tais como: ponto de bolha, ponto de orvalho, além de transições do tipo líquido-vapor e sólido-líquido. Existem várias técnicas para obtenção de dados PVT a alta pressão. Para transições do tipo líquido-vapor, o controle da temperatura, estando a amostra sob pressão constante, é um dos maiores desafios, uma vez que o controle não só da temperatura, mas também da pressão é fator chave na transição de fases (BRAGA, 2016).

Dessa forma, para o projeto e operação de unidades industriais em alta pressão é essencial descrever com precisão o equilíbrio de fases de sistemas envolvendo misturas contendo CO_2, água e frações leves de hidrocarboneto (OLIVEIRA *et al*., 2011).

Muitos são os processos que ocorrem a altas pressões, cujo o conhecimento do comportamento de fases é fundamental. O estudo de sistemas-modelo compostos por

um número limitado de componentes pode fornecer informações úteis visando melhorar o entendimento do comportamento de fases de fluidos. Pressão, temperatura e composições são variáveis que determinam a condição de equilíbrio termodinâmico e as variações de pressão e temperatura podem levar às transições de fases (BRAGA, 2016).

O conhecimento de dados PVT são essenciais para remoção confiável de componentes ácidos, como o dióxido de carbono do gás natural, sendo um importante desafio técnico. Concomitante, as correntes de petróleo bruto e de hidrocarbonetos podem conter altos níveis de CO_2. Por exemplo, as correntes do Campo de Mero chegam a apresentar valores superiores a 60% de CO_2 do total de gás produzido. Portanto, tem-se a necessidade de analisar as propriedades termodinâmicas subjacentes dos envolvidos nas misturas, assim como, os métodos moleculares que podem ser aplicados, e identificar necessidades científicas sobrepostas operacionalmente (TANG, 2011).

As teorias da Termodinâmica Molecular desenvolveram-se vividamente ao longo dos últimos anos e os modelos derivados da aplicação de teorias moleculares provaram ser altamente úteis na compreensão, correlação e previsão de misturas (TANG, 2011).

Deste modo, a descrição termodinâmica de sistemas que contêm gases ácidos com hidrocarbonetos leves e água, utilizando modelos de equações de estado descritas por PC-SAFT e Peng-Robinson se torna um procedimento importante. A relevância técnica da modelagem termodinâmica abrange uma ampla gama de temperatura e pressão e, em particular, inclui a região em torno do ponto crítico dos fluidos, sendo fundamental para descrever o comportamento de fases das misturas estudadas.

1.1. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho, é avaliar as condições de equilíbrio de sistemas ternários compostos por água, dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves, de forma a comparar o desempenho de PC-SAFT e Peng-Robinson para correlacionar dados de comportamento de fases misturas a pressões e temperaturas variadas.

1.1.1 Objetivos específicos

São avaliados os resultados da separação por membrana da mistura de gás de metano e dióxido de carbono com baixa concentração de água. Por questões de segredo empresarial os nomes das unidades foram alterados e tratados como hipotéticos.

A unidade de produção de petróleo e gás natural ALFA, locada atualmente no Campo de Lula, recebe a produção de diversos poços do pré-sal brasileiro e possui uma capacidade de processamento de cerca de 120 mil barris de óleo equivalente por dia. Contudo, o fluido oriundo de reservatórios carbonáticos demostrou desafios novos em diversos âmbitos da produção e processamento dos hidrocarbonetos.

Especificamente, o volume de CO_2 produzido junto a corrente de hidrocarbonetos ocorre de maneira nunca antes registrada em nenhum campo produtor no mundo, chegando a valores superiores a 60%. Portanto, há a necessidade intrínseca de estudar a operação das plantas de processo e separação, assim como a sua eficiência.

Enfim, o objetivo específico deste trabalho, pode ser resumido como a avaliação do equilíbrio de fases em misturas contendo hidrocarbonetos leves, dióxido de carbono e água, em diferentes faixas de temperatura, pressão, e composição, descritas pelas equações de estado PC-SAFT e Peng-Robinson, tendo como base dados experimentais da literatura. De maneira a garantir, a eficiência da separação do dióxido de carbono presente no gás natural.

1.2. Motivação

A motivação geral deste trabalho é determinar as melhores condições de operação de sistemas contendo gás natural, água e dióxido de carbono, garantindo o maior volume de produção da *commodity*, concomitante ao enquadramento a legislação vigente.

As motivações especificas são:

- Enquadramento a resolução ANP Nº16 de 17/06/2008, que determina que o gás natural exportado contenha no máximo 3% molar de CO_2, de forma a não ocorrer sansões de caráter punitivo pedagógico por órgãos reguladores;
- Fornecer, modelos termodinâmicos que podem ser utilizados para operação de sistemas na indústria de petróleo;

- Evitar o fechamento de poços com alto teor de dióxido de carbono, devido a limitação de processamento e separação de equipamentos instalados em unidades de produção;
- Avaliar a condição padrão de operação de equipamentos, destinados a remoção de gases ácidos, em sistemas *offshore*;
- Estudar, as condições adequadas de operação das plantas de processo e separação, assim como a sua eficiência;
- Aprimoramento do conhecimento técnico, a respeito de novas condições de produção de correntes de hidrocarbonetos com altos níveis de CO_2, nunca antes desenvolvidos em larga escala no mundo.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentado uma revisão bibliográficas dos diferentes modelos de equações de estado descritas por PC-SAFT e Peng-Robinson utilizados para descrever sistemas que contêm gases ácidos, hidrocarbonetos e água, assim como, um levantamento na literatura dos sistemas investigados neste trabalho e a cadeia de processamento do GN em unidades de produção *Offshore*.

2.1 Introdução

O gás natural pode conter compostos ácidos não-hidrocarbonetos leves, como o gás dióxido de carbono. Estes gases ácidos devem ser removidos para adoçar a fase gasosa e o conhecimento do comportamento da fase subjacente do CO_2 com os hidrocarbonetos é importante para processos industriais. A presença de moléculas com carbono e hidrogênio aumenta a complexidade de misturas, pois esses compostos apresentam especificidades nas interações intermoleculares (TANG, 2011).

São utilizados diferentes tipos de substâncias nos processos de absorção e adsorção aplicados na indústria para a separação do gás ácido das correntes de gás natural. Solventes químicos tais como soluções aquosas de alcanolaminas ou soluções aquosas de NaOH são comumente usados para a absorção de CO_2 a condições de baixa pressão. Embora estes solventes tenham uma alta capacidade para absorver gases ácidos também em altas pressões, os processos de regeneração são, na prática, proibitivamente caros (TANG, 2011).

A remoção de CO_2 oriunda do pré-sal é operacionalmente crítica, devido à alta fração de CO_2/CH_4 (MEDEIROS *et al.*, 2013). A Figura 4 resume os processos mais importantes, destacando-se com fundo hachurado colorido aqueles com aplicação *offshore*, com ênfase para a separação por membranas, foco principal do trabalho proposto e alternativa mais amplamente utilizada em plataformas do pré-sal brasileiro.

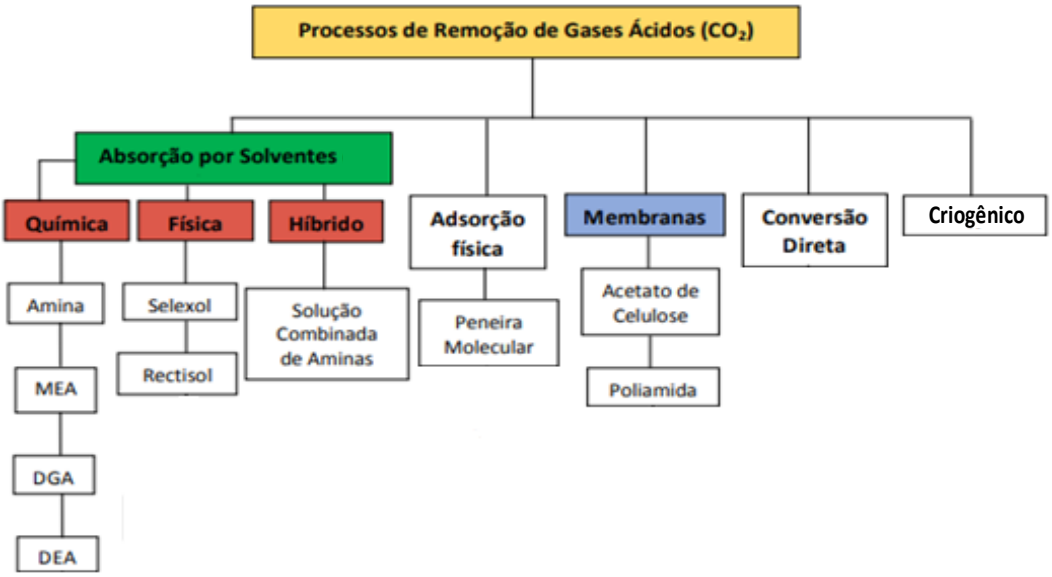

Figura 4: Processos de remoção de CO_2. Adaptado de SANTOS (2014).

O conceito de módulo de separação por membranas define o componente que apresentar maior afinidade como aquele que terá a maior taxa de permeabilidade. Conforme ilustra a Figura 5, a corrente de saída, correspondente ao material que permeia a membrana, é dita permeado, e a fração da alimentação que é retida, é dita retentado (MIXA & STAUDT, 2008).

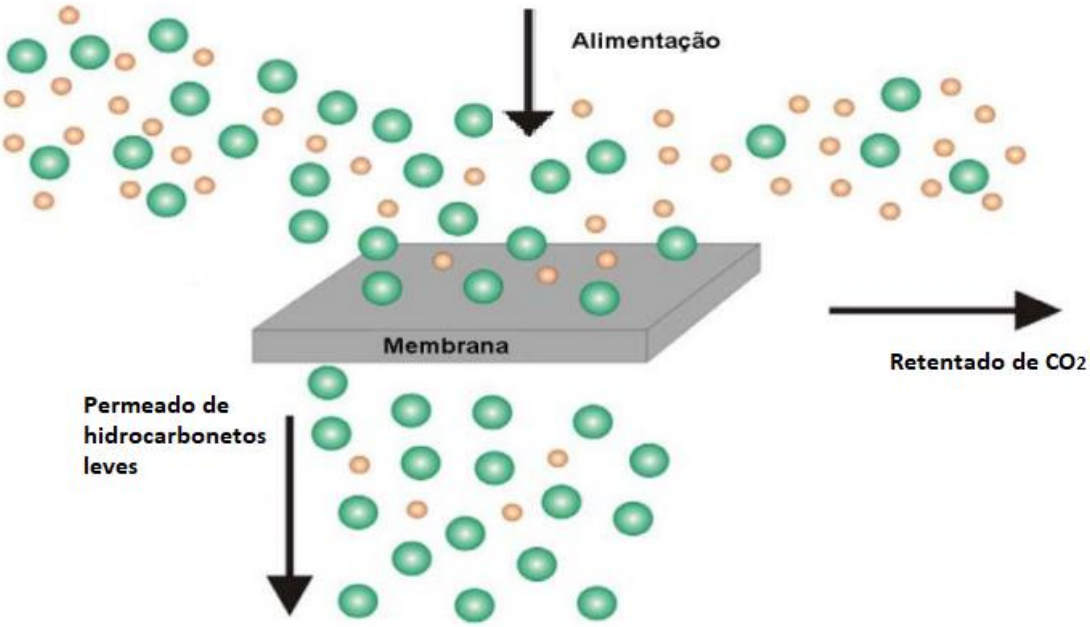

Figura 5: Representação do módulo de permeação por membranas utilizado para o processamento do gás natural. (Adaptado de MIXA & STAUDT, 2008)

Atualmente, Contactores com Membranas, visam o aumento na eficiência, redução de espaço em plataformas e menores custos de operação e manutenção. Para isto, a aplicação dos Contactores com Membranas na remoção de dióxido de carbono do gás natural em plataformas *offshore* é amplamente estudada. Como em uma das linhas de pesquisas existente no Laboratório de Processos de Separação com Membranas, do Programa de Engenharia Química, que lida com a separação de gases e vapores. (AMARAL, 2009). Trabalhos anteriores incluem, por exemplo, a separação e o estudo do fracionamento da mistura CH_4/CO_2 (BORGES, 1985), purificação do GN (SÁ, 2007), e recuperação de vapores de hidrocarbonetos (BRAGA JR, 2007).

Além disso, inúmeros trabalhos têm sido realizados para maximizar a eficiência de membranas, como é o caso de estudos que visam aumentar a eficiência de absorção de gases ácidos e diminuir o efeito de molhamento das membranas (FERON & JANSEN, 2002; KUMAR *et al.* ,2002; SINGH *et al*., 2007), estudo e desenvolvimento de fibras poliméricas (XU *et al*., 2008) e projeto e uso de módulos mais eficientes (MAVROUDI *et al*., 2006).

Quanto maior a pressão empregada no processo de separação, maior o volume CO_2 capturado. Porém, a resistência mecânica da membrana limita a pressão máxima do gás alimentado, assim como a presença de água em excesso pode propiciar a redução da área permeável, sendo necessário então, a desidratação do gás. Dentre os possíveis danos ocasionados às membranas por impurezas listadas por MONTEIRO (2009), pode-se citar: presença de líquidos; hidrocarbonetos de alta massa molar (C15+); particulados; inibidores de corrosão; e aditivos. A Figura 6 ilustra um conjunto de Contactores com Membranas para remoção de CO_2, agrupados horizontalmente em módulos para posterior instalação em unidades de produção *offshore* de petróleo no Brasil.

Figura 6: Módulos de Contactores com Membranas de remoção de CO_2 (Fonte: cedido Petrobras).

No processo de separação, uma membrana não é necessariamente seletiva. Os poros são meso ou macroporos e o propósito da membrana é estabelecer uma interface definida entre o gás e a fase líquida. A distribuição de um soluto entre as duas fases não é determinada pela membrana, mas é devido ao equilíbrio vapor-líquido subjacente (AL-MARZOUQI *et al.*, 2008).

Para que um contactor de membrana seja uma unidade de separação efetiva, é preciso garantir poros preenchidos por gás e não molhados. As condições de operação de alta pressão são mais severas a este respeito, uma vez que o aumento da densidade da fase gasosa diminui a tensão superficial para o líquido a temperaturas específicas.

Analisando o processo de escoamento de sistemas *offshore*, o fluido produzido sai dos *manifolds* de produção dos poços e chega ao *top side* da plataforma por *hisers.* Posteriormente, o fluido é escoado para a planta de separação e tratamento, onde o gás é separado da corrente de óleo. Dutos escoam a corrente composta em grande maioria de gás natural, dióxido de carbono e resquícios de umidade, para unidades de secagem do gás, denominadas peneiras coalecedoras, ou seja, retiram quase a totalidade da água, garantindo um teor residual máximo de 1 ppm, quando em funcionamento ótimo. A Figura 7 ilustra o fluxograma de processo da unidade de produção, evidenciando os principais sistemas abordados.

Após a remoção de CO_2, uma linha contendo dióxido de carbono é destinada a compressão e injeção nos reservatórios, de modo a propiciar a recuperação secundária

das reservas. Já a corrente de gás natural pode seguir três caminhos distintos, são eles: gás combustível, destinado a geração de energia elétrica para abastecimento da própria plataforma produtora; *gas lift*, utilizado como método de elevação artificial nas colunas de produção; e exportação, em que o gás natural é injetado no gasoduto de exportação e segue para suprir outras unidades próximas ou ser processado em Unidades de Tratamento de Gás Natural *onshore*.

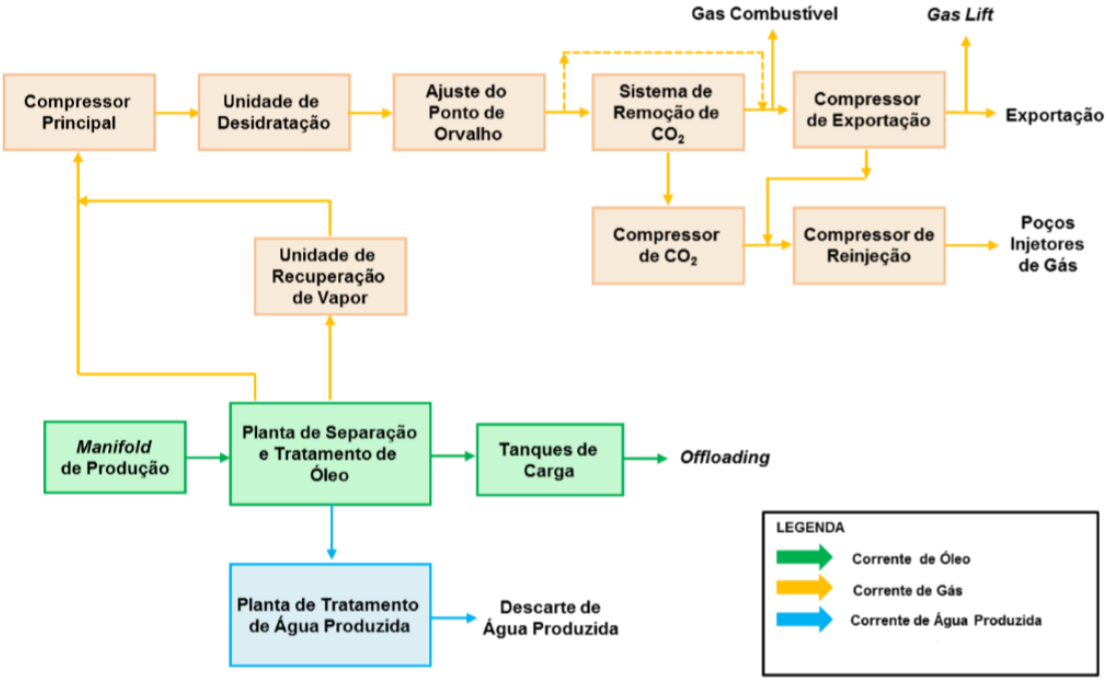

Figura 7: Fluxograma de processo de água, óleo e gás de uma unidade típica de produção do pré-sal brasileiro.

De maneira complementar, a Figura 8 ilustra o fluxograma de processamento do gás da unidade de produção ALFA, indicando valores típicos de pressão de operação, assim como, o volume processado de CO_2 e de hidrocarbonetos leves, além do número de *trends* de processamento de cada fase, como por exemplo, a presença de dois compressores de injeção, em que no caso de falha de um equipamento a plataforma possui outro de *stand by* para operar e garantir o funcionamento do processo de injeção de CO_2 nos reservatórios, ou ainda, a presença de três linhas de exportação para garantir o escoamento do auto volume de gás produzido.

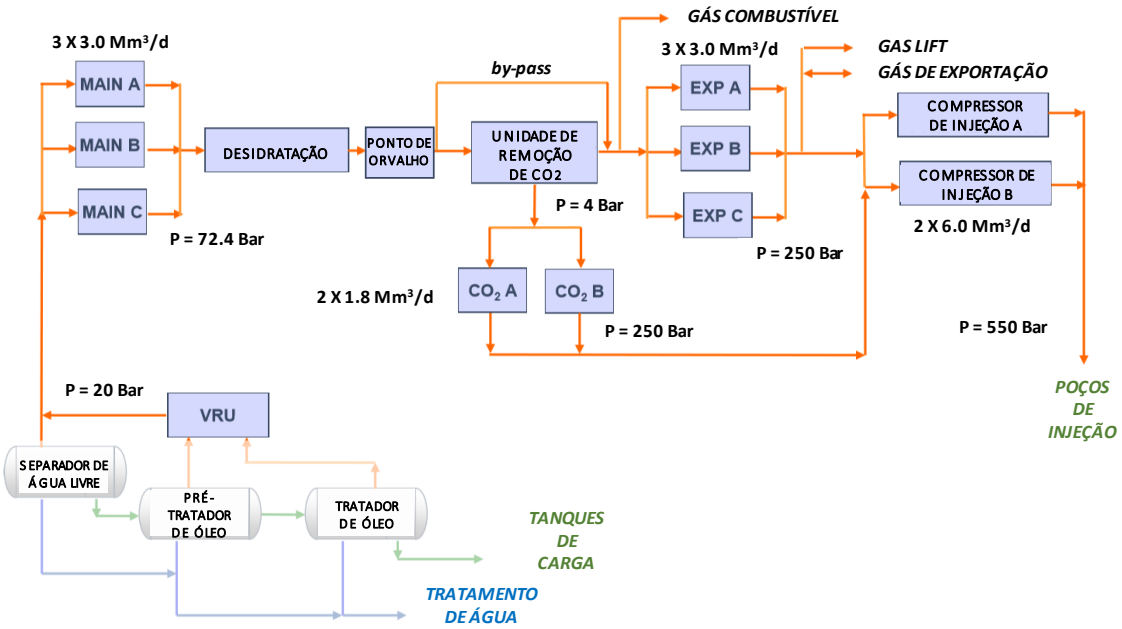

Figura 8: Fluxograma de processamento do gás de uma unidade típica de produção do pré-sal brasileiro(Fonte: Cedido Petrobras)

A tensão superficial entre líquido-vapor influencia e controla muitos processos em aplicações químicas e de engenharia de reservatórios *sub-sea* ou separadores em *top-side*. Os Contactores com Membranas de absorção que são considerados para a separação do CO_2 do gás natural, por exemplo, dependem de poros não molhados para garantir uma alta eficiência de difusão através da camada de membrana. O controle e a modificação de propriedades interfaciais demandam modelos preditivos baseados em teorias moleculares como foi descrito por TANG (2011).

A temperatura e a pressão dos pontos críticos geralmente são descritas em valores muito altos e o comportamento em torno do ponto crítico não é capturado por equações clássicas de estado.

Uma descrição confiável do comportamento de fases de misturas com boa robustez para extrapolações em condições de estado é importante para a purificação de gases ácidos. Um modelo termodinâmico é necessário para uma ampla gama de pressão e temperatura, incluindo a região crítica. O comportamento do fluido na vizinhança do ponto crítico é influenciado pelas flutuações de densidade dos componentes. Isso leva a um comportamento universal de todos fluidos que podem ser estimados. Portanto, torna-se fundamental o amplo conhecimento das equações de estado, assim como a aplicabilidade dos modelos utilizados.

2.1.1 Equações de estado

Uma equação de estado relaciona temperatura, pressão, volume molar e composições *(T, p, v, x_i)*. Se for aplicado apenas com entalpias de componentes puros no estado de gás ideal, uma equação de estado pode fornecer todas as outras propriedades termodinâmicas, como, por exemplo, potencial químico, equilíbrio de fase e entropia. Modelos moleculares baseados em equações de estado também permitem o cálculo de propriedades interfaciais (TANG, 2011).

As equações cúbicas de estado são aplicadas parametrizadas regularmente na engenharia para impor a temperatura crítica e a pressão crítica, sacrificando em certa medida, as propriedades volumétricas. Vários modelos baseados na Teoria de Associação Estatística dos Fluidos (SAFT), foram descritos por (WERTHEIM, 1986); (RADOSZ *et al.*, 1989); (GALINDO *et al.*, 1998); (GROSS & SADOWSKI, 2001), assim como (P´AMIES & VEJA, 2002), de modo a melhor descrever o comportamento da pressão, temperatura e composição na proximidade dos pontos críticos.

A teoria do grupo de renormalização estudada por WILSON (1971), foi aplicada a flutuações críticas, tratando a dificuldade de se utilizar diferentes escalas de comprimento, especificamente para a escala molecular e a flutuação de densidade, considerando os pacotes de ondas de aumento recursivo do comprimento de onda.

As equações de cruzamento foram desenvolvidas para descrever a transição das teorias clássicas do fluido ao comportamento da lei de escala (CHEN *et al.*, 1990). A aplicação prática foi limitada à proximidade do ponto crítico e o problema foi abordado por KISELEV (1998), apresentando as equações que podem ser aplicadas como equações clássicas de estado para todo o estado fluido. Posteriormente, a abordagem se mostrou útil para fins de engenharia, e foi aplicada com sucesso com várias equações de estado conforme publicado por KISELEV (1999).

Contudo, GROSS & SADOWSKI (2001) desenvolveram uma teoria do grupo de renormalização baseada em propriedades intermoleculares. Uma equação de estado de SAFT modificada foi desenvolvida aplicando a teoria de perturbação de BARKER & HENDERSON (1967) a um fluido de referência de cadeia dura. Esta equação de estado

pode ser aplicada a misturas de pequenas moléculas esféricas, como gases e polímeros encadeados.

As teorias baseadas em modelos moleculares produzem melhorias significativas em comparação às equações de cúbicas para descrever o comportamento da fase de misturas assimétricas em termos de tamanho e de polaridade. Estas teorias de fluidos usam potenciais intermoleculares como ponto de partida, tendo a termodinâmica estatística amplamente utilizada para desenvolver modelos moleculares, com objetivo de calcular propriedades termodinâmicas e de transporte de misturas. As equações de estado modernas resultantes são dadas em termos de energia de Helmholtz por molécula, com base na teoria de perturbação.

O presente trabalho, baseia-se na abordagem inédita para utilização de equações de estado, em condições previamente estudadas de maneira experimental, e posteriormente aplica-se a extrapolação em condições de operação de sistemas *offshore*, prevendo possíveis comportamentos operacionais de misturas contendo hidrocarbonetos leves, água e dióxido de carbono.

2.1.2Teoria da Perturbação

Na teoria de perturbação, o fluido de esfera dura é geralmente tomado como referência e as forças de atração não direcionais (dispersivas) são consideradas como perturbação.

Uma das formas para chegar à descrição da cadeia atrativa de fluidos é primeiro conectar as esferas duras a uma cadeia de esfera dura, enquanto subsequentemente aplica-se uma teoria de perturbação para atrair correntes. Essa abordagem foi tomada por GROSS & SADOWSKI (2001), que considerou uma referência de cadeia dura de fluidos e reformulou a teoria da perturbação para a cadeia de fluidos.

Diversas equações de estado do tipo SAFT podem ser descritas, em que, geralmente podem ser consideradas diversas variações, como: uma contribuição da energia de Helmholtz de cadeias de esfera dura, considerando uma dispersão térmica das moléculas de cadeia e a associação entre as esferas duras (WERTHEIM, 1986); descrita como interações de ligação hidrogênio (CHAPMAN *et al.*, 1986); considerando um termo polar que descreve interações devido ao momento dipolar e quadrupolar

(GROSS, 2005); e considerando o efeito de polarizabilidade eletrostática (KLEINER & GROSS, 2006).

Na termodinâmica, devido a condição de equilíbrio de fase, em que a entropia é máxima para um sistema fechado de energia interna constante, volume e composição definidos, é necessário utilizar modelos para determinar os potenciais químicos. A condição dos mesmos potenciais em todas as fases coexistentes é usada para cálculo do equilíbrio de fase desses modelos (TANG, 2011).

Avaliar os potenciais químicos de duas fases com diferentes modelos é comumente utilizado. Isso é feito, por exemplo, para equilíbrio líquido-vapor usando modelos de excesso de energia de Gibbs. Embora este seja limitado a uma gama de temperaturas e pressões, além de exigir que as misturas estejam longe de seus pontos críticos. Contudo, aplica-se a mesma equação de estado para todas as fases do equilíbrio em uma ampla gama de temperaturas e pressão, incluindo perto da região crítica (SMITH *et al.*, 2005).

As equações de estado resultantes da teoria de perturbação são dadas em termo de contribuições na energia livre de Helmoltz residual, a^{res}.

$$\frac{a^{res}}{RT} = \frac{a^{ref}}{RT} + \frac{a^{disp}}{RT} \qquad (1)$$

A contribuição para a atração dispersiva pode ser descrita pelo termo a^{disp}. Já o termo de referência a^{ref}, inclui contribuições de esferas duras, de cadeia de esferas duras e de associação.

O fluido de esfera dura é um modelo com um potencial *φ(r)* ao longo da distância radial *r* de uma a outra partícula esférica. O potencial é zero para todas as distâncias $r > \varphi$, de modo que as partículas não interagem de forma atrativa. Em $r = \varphi$ o potencial mostra um comportamento repelente infinitamente forte.

Embora a esfera dura não mostre uma transição líquido-vapor e tenha propriedades termodinâmicas apenas próximas das de qualquer substância real, é de grande interesse prático. A importância é devido ao fato de que ela pode servir como referência do fluido que já possui características similares a de substâncias reais. Em particular, o arranjo de moléculas esféricas, um ao redor do outro de uma esfera dura fluida é uma boa aproximação de uma atração fluida com mesma densidade. Esta observação é usada em teorias de perturbação, em que as propriedades de atração dos

fluidos são desenvolvidas expandindo a função de distribuição do par em torno de um fluido de esfera dura. As vantagens que o fluido de esfera dura oferece, em primeiro lugar, são que todas as propriedades são apenas em função da densidade, independente da temperatura. Em segundo lugar, o modelo da esfera dura não mostra uma transição de fases líquido-vapor, com as regiões instáveis envolvidas em todo o regime do fluido. (HANSEN, 2006).

O potencial *φ(r)*, é utilizado para simetria esférica de fluidos. O tratamento de substancias não-esféricas pode ser baseado nesse mesmo potencial (RADOSZ *et al.*, 2008).

Os fluidos podem ser considerados segmentos esféricos. No entanto, é possível representar moléculas maiores, isto é, como cadeias de segmentos esféricos ligados tangencialmente. Este modelo molecular ainda preserva grande parte da essência de uma molécula, seu tamanho e a representação da sua forma (RADOSZ *et al.*, 2008).

Para descrever cadeias de esferas ligadas com base em fluidos esféricos é necessário conectar esferas para formar uma cadeia, ocorrendo uma mudança de energia Helmholtz para conectar as esferas (WERTHEIM, 1984). Sua primeira ordem de perturbação, a teoria (TPT1) foi desenvolvida para sítios específicos do centro de um núcleo esférico, que pode interagir com outros sítios e o centro de outras partículas.

A teoria resultante fornece uma estrutura poderosa para modelar interações específicas e direcionadas, como ligações de hidrogênio de fluidos. Se duas dessas interações forem consideradas no limite infinito da atração, a teoria liga irreversivelmente os núcleos esféricos às correntes. A teoria para conectar um número *m* de núcleos esféricos a uma cadeia de esferas conectadas, levou às equações de estado da *Statistical Associating Fluid Theory* (SAFT) (CHAPMAN *et al.*, 1989), assim como a inclusão do termo de associação entre as cadeias levou a *Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory* (PC-SAFT), como descrito por GROSS & SADOWSKI (2001).

2.2 Modelagem Termodinâmica

Nesta sessão serão apresentados modelos de equações de estado descritas por PC-SAFT e Peng-Robinson utilizados para descrever sistemas abordados na separação de gás natural, dióxido de carbono e água.

Os modelos termodinâmicos utilizados na literatura para o estudo do comportamento de fases de sistemas envolvendo petróleo são formados na maioria por equações de estado do tipo van der Waals mais comumente chamadas de equações de estado cúbicas representadas através da seguinte equação geral (REID *et al.*, 1987):

$$P - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2+ubv+qb^2} = 0 \qquad (2)$$

Com as escolhas apropriadas de *u* e *q*, modelos comuns, tais como o de Peng Robinson (1976) (*u*=2, *q* = -1) podem ser obtidos.

2.2.1 Equações de Peng–Robinson

A equação de estado de Peng-Robinson pode ser dada por:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{[v(v+b)+b(v-b)]} \qquad (3)$$

onde, *a* e *b* são parâmetros de atração e o co-volume, respectivamente.

$$b = 0.07780\frac{RT_c}{P_c} \qquad (4)$$

$$a = \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c}[1 + f(w, T_r)]^2 \qquad (5)$$

$$f(w, T_r) = (0.3764 + 1.5422w - 0.2699w^2)(1 - T_r^{0.5}) \qquad (6)$$

Para $w < 0{,}49$

$$f(w, T_r) = (0.379642 + 1.48503w - 0.164423w^2 - 0{,}016666w^3)(1 - T_r^{0.5}) \qquad (7)$$

Para $w > 0{,}49$

onde, *Tc, Pc* e *w* são a temperatura crítica, a pressão crítica e o fator acêntrico, respectivamente, e *Tr* é a temperatura reduzida$\left(T_r = \frac{T}{T_c}\right)$.

Para as correlações de dados P–V–T, a equação de estado de Peng–Robinson (PR) representa uma melhora significativa quando o fator crítico de compressibilidade *Zc* é 0,307. Considerando *Zc* para hidrocarbonetos 0,29 ou menor. Portanto, um terceiro parâmetro - geralmente chamado de *c* ou parâmetro de deslocamento de volume - pode ser introduzido pela seguinte relação:

$$v^{(3)} = v^{(2)} - \sum_{i=1}^{nc} x_i c_i \qquad (8)$$

onde, $v^{(3)}$ é o terceiro volume corrigido enquanto $v^{(2)}$ é o volume previsto pela equação dos dois parâmetros. A mudança no volume leva a uma redução conveniente do fator *Z*. Os valores de c_i são comumente calculados comparando o volume molar líquido observado na condição padrão de temperatura (T_{st}) e pressão (P_{st}) com aquele obtido pelos dois parâmetros EOS (*Equation of State*) nas mesmas condições. A diferença determina o c_i para o componente *i*.

$$c_i = v^{EOS}(P_{st}, T_{st}) - v^{OBS}(P_{st}, T_{st}) \qquad (9)$$

Os parâmetros de deslocamento são geralmente definidos pela relação abaixo:

$$S_i = \frac{c_i}{b_i} \qquad (10)$$

onde, b_i é o co-volume de componente puro como definido acima.

A correção do deslocamento de volume não tem efeito sobre a condição de isofugacidade e, portanto, não afeta outras propriedades de equilíbrio previstas, como a pressão de saturação e os valores de *K*. A aplicação do EOS em mistura de fluidos requer uma regra de mistura para descrever as propriedades de seus constituintes puros. Para sistemas de hidrocarbonetos, a regra de mistura de van der Waals é comumente usada.

$$a = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} x_i x_j a_{ij} \qquad (11)$$

$$a_{ij} = \left[\left(a_i a_j\right)^{0.5}\right]\left(1 - k_{ij}\right) \tag{12}$$

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i \tag{13}$$

onde, b_i e a_i são os parâmetros puros do componente dados por Eqs. (13) e (15), respectivamente x_i representa a fração molar do componente *i*.

Os k_{ij} são geralmente referidos como *Binary Interaction Parameters* (BIP) e são comumente calculados e parametrizados com valores experimentais de *K* (KATZ & FIROOZABADI, 1978). Para sistemas de hidrocarbonetos, os BIPs são normalmente definidos como zero, exceto para descrever as interações entre hidrocarboneto e não hidrocarboneto, e entre hidrocarbonetos leves e pesados. Um método alternativo para avaliar os BIPs foi proposto por CHUEH & PRAUZNITZ (1968).

$$k_{ij} = A\left[1 - \left(\frac{2\left(v_{ci}v_{cj}\right)^{\frac{1}{6}}}{v_{ci}^{\frac{1}{3}}v_{cj}^{\frac{1}{3}}}\right)^{B}\right] \tag{14}$$

onde, v_{ci} é o volume molar crítico do componente *i.* O valor de *B* é comumente fixado em 6 e o coeficiente *A* é ajustado para corresponder às pressões de saturação da mistura.

2.2.2 Equação de estado PC-SAFT

No modelo PC-SAFT (*Pertubed Chain- Statistical Associating Fluid Theory*), as moléculas são formadas por segmentos esféricos que interagem entre si (HUANG & RADOSZ, 1990, CHAPMAN *et al.*, 1990). Além disso, dois tipos de ligações entre as esferas podem ocorrer: covalentes, que contribuem para a formação de cadeias, e pontes de hidrogênio, que promovem interações específicas (Chapman, 1990). A equação é dada em termos da energia residual livre de Helmholtz como soma de contribuições de cadeias duras, de dispersão, de formação da cadeia e de associação.

A modelagem contempla as especificações para componentes puros e posteriormente suas interações em misturas.

$$a^{res(PC-SAFT)} = a^{ed} + a^{cadeia} + a^{disp} + a^{ass} \quad (15)$$

Os quatro termos do lado direito da equação acima foram descritos detalhadamente por GROSS & SADOWSKI (2001).

Os termos de esferas de duras, de formação da cadeia e de associação são iguais às da equação SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*) proposta por HUANG & RADOSZ (1990)

2.2.2.1 Termo de esferas duras

O termo a^{ed}, representa a mudança de energia livre de Helmholtz devido as interações entre as esferas duras, para densidade e temperatura especificas, podendo ser descrita por:

$$a^{ed} = ma_0^{ed} \quad (16)$$

onde, $\mathrm{a}_0^{\mathrm{ed}}$ é a energia de Helmholtz por mol de segmentos e *m* é o número de segmentos.

Componente puro

O termo de esferas duras para um fluido puro pode ser descrito por:

$$\frac{a_0^{ed}}{RT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad (17)$$

onde, η, é o fator de empacotamento, dado por:

$$\eta = \frac{\pi N_{av}}{6} \rho m d^3 \quad (18)$$

ou

$$\eta = 0.74048 \rho m v^0$$

onde, ρ é a densidade molar das moléculas polissegmentadas, N_{av} é o número de Avogadro e v^0 o volume molar de segmentos, sendo:

$$v^0 = \frac{\pi N_{av}}{6\tau} d^3 \qquad (19)$$

onde, *d* é o diâmetro efetivo do segmento em função da temperatura e τ = 0,74048. Segundo BARKER & HENDERSON (1967) o parâmetro *d*, pode ser obtido por:

$$d = \int_0^\infty \left[1 - e^{\frac{-u(r)}{KT}}\right] dr \qquad (20)$$

onde, *u(r)* é o potencial intersegmentar.

Uma solução aproximada da equação acima é dada por:

$$d = \sigma \left[1 - Ce^{\frac{-3u^0}{KT}}\right] \qquad (21)$$

onde, u^0 é a energia de interação entre os segmentos, especificamente para cada componente, C=0,12 e τ o diâmetro do segmento, independente da temperatura. Sendo o volume molar v, usado como parâmetro ajustável no lugar do segmento τ.

$$v = \frac{\pi N_{av}}{6\tau} \sigma^3 \qquad (22)$$

Mistura

Segundo BOUBLIK *et al.* (1970), a energia livre residual de Helmhotz para uma mistura de segmentos de esferas duras é dada por:

$$\frac{a^{ed}}{RT} = \frac{6}{\pi \rho N_{av}} \left[\frac{(\xi_2)^3 + 3\xi_1\xi_2\xi_3 - 3\xi_1\xi_2(\xi_3)^2}{\xi_3(1-\xi_3)^2} - \left[\xi_0 - \frac{(\xi_2)^3}{(\xi_3)^2}\right] ln(1-\xi_3)\right] \qquad (23)$$

onde, ξ_k é uma função proporcional a densidade molar, proposta por CHAPMAN *et al.* (1990), conforme descrito abaixo:

$$\xi_k = \frac{\pi N_{av}\rho}{6}\sum_i x_i m_i (d_{ii})^k \;\; para\; k = 0, 1, 2\; e\; 3 \qquad (24)$$

Sendo, x_i a fração molar da componente *i*, e m_i o número de segmentos da molécula *i*.

2.2.2.2 Termo de formação de cadeia

O termo (a^{cadeia}) representa a mudança na energia de Helmhotz devido às ligações covalentes entre os segmentos, proporcionando a formação de cadeias. Considerando a teoria de associação de Wertheim e a energia de associação como infinita, pode-se obter o termo de formação de cadeia, ou seja, os sítios de associação das moléculas se ligam de maneira covalente, e a medida que várias destas ligações se formam, ocorre a formação de uma cadeia de moléculas (NDIAYE, 2004).

Componente puro

$$\frac{a^{cadeia}}{RT} = (1 - m)\, ln(g_{ii}) \qquad (25)$$

onde, g_{ii} é a função de correlação de pares, calculada no diâmetro de contato pela equação:

$$g_{ii} = \frac{1 - \frac{1}{2}\eta}{(1-\eta)^3} \qquad (26)$$

Mistura

Para um conjunto de esferas duras, a função de correlação de pares g_{ii}, pode ser calculada pela equação de BOUBLIK *et al*. (1971).

$$g_{ii} = \frac{1}{1-\xi_2} + \frac{3 d_{ii} d_{jj}}{d_{ii} + d_{jj}} - \frac{\xi_2}{(1-\xi_3)^2} + 2\left[\frac{d_{ii} d_{jj}}{d_{ii} + d_{jj}}\right]^2 \frac{{\xi_2}^2}{(1-\xi_3)^3} \qquad (27)$$

para segmentos de comprimentos iguais considera-se $d_{ii} = d_{jj}$, logo:

$$g_{ii} = \frac{1}{1-\xi_2} + \frac{3d_{ii}}{2} - \frac{\xi_2}{(1-\xi_3)^2} + 2\left[\frac{d_{ii}}{2}\right]^2 \frac{{\xi_2}^2}{(1-\xi_3)^3} \quad (28)$$

Portanto, a alteração na energia livre de Helmholtz devido a formação da cadeia molecular em uma mistura de esferas duras do mesmo tamanho pode ser expressa por:

$$\frac{a^{cadeia}}{RT} = \sum_i x_i(1-m)\, ln(g_{ii}) \quad (29)$$

2.2.2.3 Termo de associação

O termo (a^{assoc}) contabiliza a mudança devido as interações entre sítios específicos, localizados na superfície dos segmentos (NDIAYE, 2004).

Componente puro

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_A \left(ln\, X^A - \frac{X^A}{2}\right) + \frac{1}{2}M \quad (30)$$

onde, *M* é o número de sítios e X^A é a fração molar de moléculas não ligadas ao sítio *A*, e pode ser dada por:

$$X^A = \frac{1}{1+N_{av}\sum_B \rho X^B \Delta^{AB}} \quad (31)$$

em que, Δ^{AB} é a força de associação estimada por CHAPMAN *et al.* (1988), e pode ser descrita por:

$$\Delta^{AB} = \sigma^3 g_{ii} k^{AB}\left(exp\left(\frac{\varepsilon^{AB}}{kT}\right) - 1\right) \quad (32)$$

onde, k^{AB} representa o volume de associação e ε^{AB} a energia de associação para o par *AB*. A força de associação depende do diâmetro σ dos segmentos, e da função de correlação de pares avaliada no ponto de contato g_{ii}.

Mistura

Segundo CHAPMAN *et al*. (1990), para misturas, a energia livre de Helmholtz de associação pode ser considerada uma média linear em relação as frações molares das energias associadas dos componentes puros, logo:

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left(ln\, X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2}\right) + \frac{1}{2} M_i\right] \quad (33)$$

onde, M_i é o número de sítios de associação da molécula *i*, e X^{A_i} é a fração molar de moléculas *i* não ligadas ao sitio *A*. Portanto, o somatório sobre A_i fornece a soma de todos os sítios de associação da molécula *i*, conforme descrito pela equação abaixo:

$$X^{A_i} = \left[1 + N_{av} \sum_j \sum_{B_j} \rho_j\, X^{AB_j} \Delta^{A_i B_j}\right]^{-1} \quad (34)$$

sendo, X^{A_i} dependente da densidade molar ρ, conforme a equação abaixo:

$$\rho = x_j \rho \quad (35)$$

Já a força de associação $\Delta^{A_i B_j}$ é dada por:

$$\Delta^{A_i B_j} = g_{ii} \left[exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{kT}\right) - 1\right] (\sigma_{ij})^3 k^{A_i B_j} \quad (36)$$

sendo, $\sigma_{ij} = \left(\frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}\right)$

2.2.2.4 Termo de dispersão

O termo a^{disp}, representa a contribuição na energia livre de Helmholtz devido as interações dispersivas, ou de van der Waals entre os segmentos moleculares.

Componente puro

A teoria da perturbação de BARKER & HENDERSON (1967) pode ser usada para calcular a parte das interações dispersivas da cadeia, sendo dada por:

$$\frac{a^{disp}}{KTN} = \frac{A_1}{KTN} + \frac{A_2}{KTN} \tag{37}$$

As equações apropriadas podem ser escritas em função do potencial, conforme as equações abaixo:

$$\frac{A_1}{KTN} = -2\pi\rho m^2 \left(\frac{\varepsilon}{KT}\right) \sigma^3 I_1 \tag{38}$$

e

$$\frac{A_2}{KTN} = -\pi\rho m^2 \left(1 + z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} m^2 \left(\frac{\varepsilon}{KT}\right) \sigma^3 I_2 \tag{39}$$

sendo, I_1 e I_2 funções da temperatura, no entanto, essa dependência é negligenciada. Com este pressuposto, é possível substituir I_1 e I_2 por séries de potência com fator de empacotamento η, onde os coeficientes da série são funções do comprimento da cadeia, como descrito pelas Eqs. 41 e 42.

$$I_1(\eta, m) = \sum_{i=0}^{6} a_i(m)\eta^i \tag{40}$$

e

$$I_2(\eta, m) = \sum_{i=0}^{6} b_i(m)\eta^i \tag{41}$$

A expressão proposta por LIU & HU (1996) expressa a dependência dos coeficientes $a_i(m)$ e $b_i(m)$ sobre o número do segmento com precisão e pode ser dada por:

$$a_i(m) = a_{0i} + \frac{m-1}{m} a_{1i} + \frac{m-1}{m}\frac{m-2}{m} a_{2i} \tag{42}$$

e

$$b_i(m) = b_{0i} + \frac{m-1}{m} b_{1i} + \frac{m-1}{m}\frac{m-2}{m} b_{2i} \tag{43}$$

As equações acima explicam a ligação de um segmento a um segmento vizinho mais próximo e a possível ligação deste segmento vizinho a um outro segmento vizinho mais

próximo. As constantes do modelo a_{0i}, a_{1i}, a_{2i}, b_{0i}, b_{1i} e b_{2i}, são obtidas a partir do ajuste de dados experimentais de componente puro, de forma a aprimorar o modelo molecular. Esses valores são tratados como constantes de modelo universal e são dados na Tabela 1.

Tabela 1: Constantes do modelo universal para as equações 42 e 43 (GROSS & SADOWSKI, 2000).

i	a_{0i}	a_{1i}	a_{2i}
0	0.9105631445	-0.3084016918	-0.0906148351
1	0.6361281449	0.1860531159	0.4527842806
2	2.6861347891	-2.5030047259	0.5962700728
3	-26.547362491	21.419793629	-1.7241829131
4	97.759208784	-65.255885330	-4.1302112531
5	-159.59154087	83.318680481	13.776631870
6	91.297774084	-33.746922930	-8.6728470368
i	b_{0i}	b_{1i}	b_{2i}
0	0.7240946941	-0.5755498075	0.0976883116
1	2.2382791861	0.6995095521	-0.2557574982
2	-4.0025849485	3.8925673390	-9.1558561530
3	-21.003576815	-17.215471648	20.642075974
4	26.855641363	192.67226447	-38.804430052
5	206.55133841	-161.82646165	93.626774077
6	-355.60235612	-165.20769346	-29.666905585

Mistura

Comparações com dados de simulação de misturas de cadeia curta mostraram que a estrutura não introduz nenhum erro significativo à regra de mistura de um fluido (GROSS & SADOWSKI, 2000). Aplicando estas regras a um fluido de van der Waals, os termos de perturbação são:

$$\frac{A_1}{KTN} = -2\pi\rho I_1(\eta, \overline{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{KT}\right) \sigma_{ij}^3 \qquad (44)$$

e

$$\frac{A_2}{KTN} = -\pi\rho m^2 \left(1 + z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} I_2(\eta, \overline{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{KT}\right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (45)$$

onde, I_1 e I_2 podem agora ser avaliados para o número médio do segmento m_j da mistura.

Os parâmetros para um par de segmentos diferentes são obtidos pela combinação convencional de Berthelot-Lorentz, conforme as equações abaixo:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}\left(\sigma_i + \sigma_j\right) \quad (46)$$

e

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i + \varepsilon_j}\left(1 - k_{ij}\right) \quad (47)$$

onde, um parâmetro de interação binária, k_{ij}, é introduzido para corrigir as interações entre os segmentos de cadeias diferentes.

É importante salientar que na equação PC-SAFT, o único termo que necessita de uma regra de mistura é o termo de dispersão.

Na equação PC-SAFT existem três parâmetros independentes da temperatura para cada componente puro não associativo, o parâmetro de energia, $\frac{\varepsilon^0}{K}$, o diâmetro do semento, σ e o número de segmentos, *m*. Para compostos associativos, existem dois parâmetros adicionais: a energia de associação $\frac{\varepsilon^{AB}}{K}$ e o volume de associação v^{AB}.

O uso da equação necessita de uma boa estratégia de estimação dos parâmetros. Para componentes puros não associativos, os parâmetros são, normalmente, obtidos a partir de dados de pressão de vapor e de densidade do líquido saturado. GROSS *et al* (1990) apresentaram os valores tabelados, assim como correlações generalizadas para diferentes parâmetros de uma série de compostos incluindo alcanos, alcenos, aromáticos, aminas, ácidos, álcoois, éteres, ésteres e alguns polímeros comuns de baixo peso molecular, especificamente neste trabalho, os parâmetros foram obtidos na literatura publicada por MEDEIROS *et al*. (2016) e FATEEN *et al.* (2013).

3 Metodologia

Neste capítulo, é descrito a metodologia utilizada para correlacionar os dados de equilíbrios de fases dos sistemas investigados. O Capítulo começa com uma discriminação dos dados experimentais tirados da literatura através de uma análise de erros. O trabalho foi desenvolvido com auxílio de métodos computacionais para cálculo de equilíbrios de fases desenvolvidos no laboratório ATOMS.

3.1 Discriminação dos dados da literatura.

Inicialmente, foi criado um banco de dados experimentais dos sistemas a serem estudados, através de pesquisa na literatura sobre equilíbrio liquido-vapor de misturas binárias e ternárias entre hidrocarbonetos leves e CO_2.

Previamente, trabalhos como de XU *et al.* (1992), modelaram sistemas com base em dados experimentais de misturas contendo CO_2 e CH_4, e utilizaram faixas de temperatura, pressão e composição, respectivamente de 288k a 293k, 50Bar a 80Bar, e 0 a 0.132 CH_4. MRAW *et al.* (1978), realizou estudos similares, porém para faixas de 163k a 218k e 6Bar a 66Bar, assim como ARAI *et al*. (1971), que utilizou temperaturas variando de 253k a 288k. Contudo, ambos os trabalhos utilizaram modelos de PR, modificados de forma a correlacionar os dados experimentais e os valores obtidos em simulação. Outros sistemas análogos foram investigados por ROOF & BARON (1967), NEUMANN & WALCH (1968) e AL-SAHHAF *et al.* (1983), porém considerando distintas faixas de P, T e fração molar de diferentes misturas.

Para sistemas ternários contendo CO_2, CH_4, e C_2H_6, os trabalhos de DAVALOS *et al.* (1976) e WEBSTER & KIDNAY (2001), apresentaram grande relevância para comparação de modelos matemáticos, gerados a partir de equações de estado, servindo como base em comparações com PR e PC-SAFT. Para sistemas contendo H_2O, foram consideradas apropriadas extrapolações baseadas na validação de equações de estado que já haviam tido sua eficiência comprovada para diferentes faixas de P, T e fração molar de diferentes componentes das misturas.

Posteriormente, o banco de dados foi avaliado quanto à consistência, de forma a garantir a representatividade das informações geradas. O fluxograma da Figura 9 ilustra o procedimento adotado.

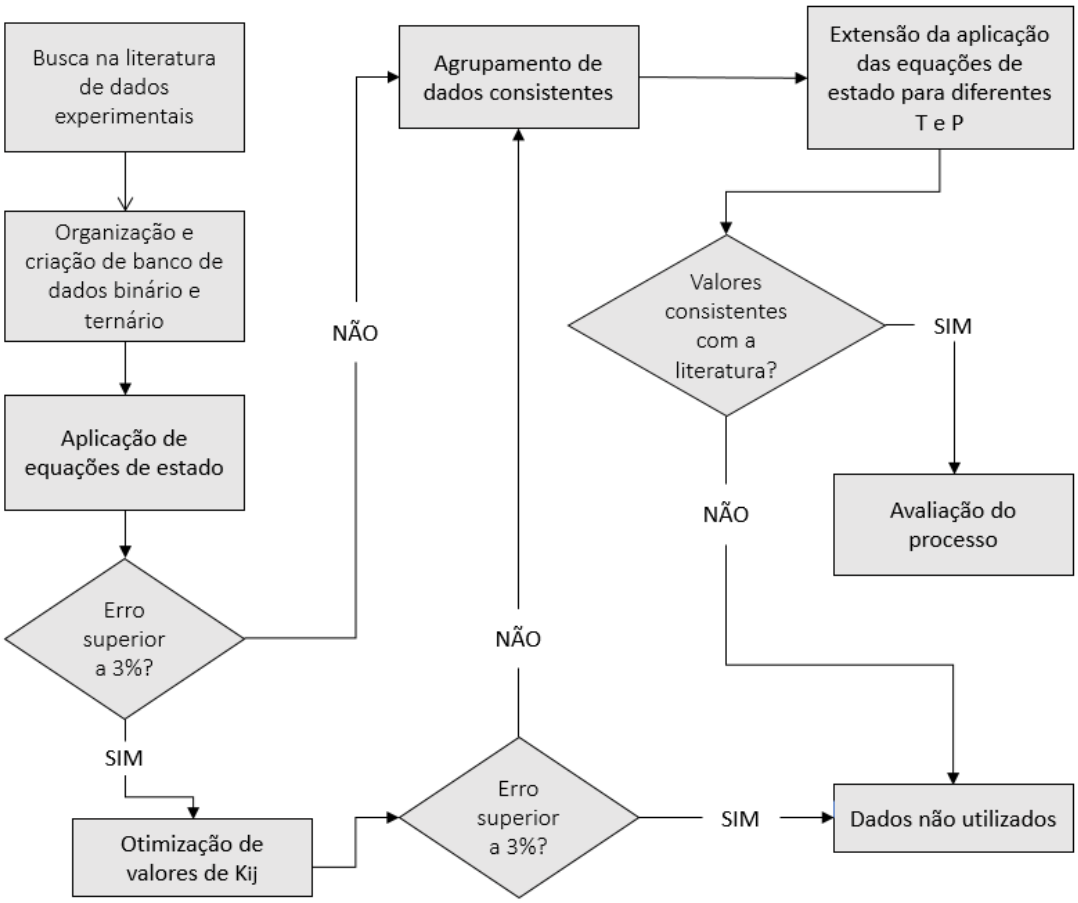

Figura 9: Fluxograma de avaliação de dados

3.2 Parâmetros utilizados

As descrições das principais propriedades dos componentes puros para substâncias não associadas são listadas pela Tabela 2, sendo a massa molar M, o número de segmentos m, o diâmetro do segmento σ, o parâmetro de energia do segmento ε/k, além da temperatura crítica T_c, o fator acêntrico ω e a pressão critica P_c.

Tabela 2: Parâmetros de componentes puros para substâncias não associadas

Substância	M [g/mol]	ω [-]	m [-]	σ [Å]	ε/k *[K]*	P_c *[Bar]*	T_c *[K]*
Metano	16.043	0.011	1	3.703	150.03	46.	190.40
Etano	30.070	0.099	1.606	3.520	191.42	48.80	305.40
Propano	44.096	0.153	2.2	3.618	208.11	42.50	369.80
Dióxido de Carbono	44.010	0.223	2.072	2.785	169.21	73.83	304.21
Água	18.015	0.344	1.417		40.	221.20	647.30

Conforme descrito por JIA *et al*. (2012), o desvio relativo absoluto médio (AARD) é calculado pela média aritmética dos valores absolutos dos desvios relativos. Sendo estes desvios relativos calculados pela diferença entre os valores experimentais e os preditos, divididos pelos valores experimentais como referência, dando um valor percentual em relação ao valor experimental. Esse tipo de medida é adequado para variáveis expressas em unidades absolutas, de modo que o resultado não é afetado pelo uso de sistemas de unidades diferentes, sendo frequentemente usada na literatura em equilíbrio de fases para avaliar o bom ajuste de modelos termodinâmicos (SANTOS *et al*, 2014).

Os parâmetros de interação binária utilizados tiveram como base a literatura descrita por MEDEIROS *et al*. (2016) e FATEEN *et al*. (2013). Os valores foram regredidos a partir de dados experimentais do ponto de bolha para vários compostos e misturas. Em seguida, o modelo foi extrapolado para mistura contendo água. Para esse parâmetro de regressão, foi empregado um método de otimização estocástica chamado *Particle Swarm Optimization*. Uma descrição completa deste método está disponível em (SCHWAB *et al*., 2008). A função objetivo utilizada foi a soma dos quadrados dos desvios de pressão do ponto de bolha. Nos casos em que as moléculas são bastante semelhantes, de mesma natureza, o valor pode chegar a ser considerado zero (MEDEIROS *et al*., 2016). De maneira complementar, foram utilizados parâmetros descritos por FATEEN *et al*. (2013), que desenvolveu uma correlação semi-empírica para k_{ij}, baseada na regra de mistura de Huron-Vidal. O algoritmo para os cálculos do ponto de bolha em cada ponto consiste em *loops* de forma a alterar a fração molar de vapor para satisfazer a relação de equilíbrio entre a composição de vapor e a composição líquida. Um valor mínimo do desvio entre os pontos experimentais e a predição do modelo foi buscado ajustando-se os parâmetros

para minimizar a função objetivo que é baseada nos conjuntos de dados experimentais, na seleção e equacionamento dos erros na previsão da pressão e da fração molar de vapor, de modo que as previsões correspondessem tanto à pressão experimental quanto à composição experimental do vapor (FATEEN *et al.*, 2013).

Os parâmetros k_{ij} de sistemas binários em correlações de equilíbrio Líquido-Vapor para equações cúbicas PC-SAFT e PR são apresentados na Tabela 3. Segundo SANTOS *et al.* (2014), a adequada parametrização visa grantir um erro máximo. Portanto, de forma conservadora foi adotado o valor de 5%, quando correlacionado com os dados experimentais descritos no Anexo 1.

Tabela 3: Matriz de correlação binária de equilíbrio Líquido-Vapor para equações cúbicas PC-SAFT e PR para 230k, (MEDEIROS *et al*., 2016), (FATEEN *et al*., 2013).

	PC-SAFT	Peng–Robinson
Sistema	K_{ij}	K_{ij}
Metano-Etano	0	-0.0026
Metano-Propano	0	0.014
Metano-água	0.514138	0.514138
CO_2-metano	0.065	0.1039
CO_2-etano	0.119	0.1344
CO_2-propano	0.109	0.1552
CO_2-água	0	0.045492

3.3 Sistemas estudados

Os sistemas binários e ternários estudados são apresentados nas tabelas 4, 5 e 6. Nestas tabelas, *NPts* representa o número de pontos experimentais utilizados nas correlações, assim como as condições de pressão (*P*) e temperatura (*T*) que foram submetidas as misturas em diferentes concentrações dos componentes (*x1, x2*, e/ou *x3*), Os valores utilizados tiveram como base a literatura descrita por (DAVALOS *et al.*, 1976; XU *et al.*, 1992; BIEN *et al.*, 1993; WEI *et al.*, 1995; WEBSTER & KIDNAY, 2001). Os Anexos A1 e A2, detalham todos os dados utilizados como referência experimental.

Tabela 4: Resumo do banco de dados obtidos na literatura para sistemas $CH_4(1)+CO_2(2)$

Sistema	Artigo	NPts.	T [K]	P (bar)	X1
$CH_4 + CO_2$	DAVALOS *et al.*, 1976	15	230	8.84-74.09	0.–0.58
		11	250	17.68-86.17	0.–0.44
		10	270	31.89-88.84	0.–0.32
	XU *et al.*, 1992	10	288.5	51.18-81.48	0.–0.17
		13	293.4	57.28-78.88	0.–0.13
	BIAN *et al.*, 1993	6	301	68.60-75.60	0.–0.25

Tabela 5: Resumo do banco de dados obtidos na literatura para o sistema $CH_4(1)+C_2H_6(2)+CO_2(3)$

Sistema	Artigo	NPts.	T [K]	P (bar)	X1	X2
$CH_4 + C_2H_6 + CO_2$	WEI *et al.*, 1995	14	230	11.50	0.1-0.057	0-0.943
		18	230	15.20	0.023-0.105	0-0.896
		13	230	25.30	0.072-0.232	0-0.768
		17	230	35.50	0.130-0.357	0-0.643
		12	230	45.60	0.204-0.479	0-0.521
		9	230	60.50	0.302-0.599	0-0.401

Tabela 6: Resumo do banco de dados obtidos na literatura para o sistema $CH_4(1)+C_2H_6(2)+CO_2(3)$

Sistema	Artigo	NPts.	T [K]	P (bar)	X1	X2
$CH_4 + C_3H_8 + CO_2$	WEBSTER & KIDNAY, 2001	9	230	8.0	0-0.076	0.347-0.924
		16	230	40.0	0.162-0.418	0-0.582
		8	230	70.0	0.549-0.730	0-0.942
		20	270	28.0	0-0.172	0.228-0.828
		10	270	55.0	0.095-0.360	0-0.640
		8	270	80.0	0.249-0.535	0-0.466

3.4 Avaliação de erros

Nos sistemas investigados, foram avaliados os erros de correlação e os erros de extrapolação. Considerou-se que os erros de correlação dizem respeito aos desvios

observados em relação aos dados experimentais quando as equações de estado (Peng–Robinson ou PC-SAFT) são utilizados com o parâmetro de interação binário estimado. Neste caso, foi considerado um erro 5% para desvios médios relativos, como um índice aceitável para a abordagem proposta. Os erros de predição visam observar de que forma se comporta a equação de estado, em condições diferentes das anteriormente estudadas, e descrevem a capacidade de extrapolação dos modelos para representar condições nas quais não se tem dados experimentais.

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo são mostrados os resultados das simulações utilizando as equações de estado em variadas condições termodinâmicas para diferentes composições de hidrocarbonetos, dióxido de carbono e água. Uma discussão dos resultados também é realizada para demonstrar as condições de operação no processo de remoção de gases ácidos, assim como a validação das equações utilizadas para posteriormente serem empregadas na ausência de dados experimentais.

4.1 Sistema Metano (CH_4) + Dióxido de Carbono (CO_2)

Para o sistema metano e dióxido de carbono, foram analisados 65 pontos experimentais abrangendo pressões entre 8.104 bar e 81.480 bar, temperaturas entre 230k e 301k, além de concentrações variando entre 0 e 100% de cada componente. Foram observados os desvios médios relativos, entre os dados simulados e os experimentais, de forma a avaliar a representatividade das equações de estado quanto aos dados obtidos empiricamente.

Pode-se observar nas Figuras 10 e 11 os diagramas de fase estudados. As isotermas mostram os dados experimentais e os modelos abordados. Especificamente, conforme evidenciado na Figura 8, as equações de PR e PC-SAFT preveem o sistema de forma satisfatória para as temperaturas de 230k, 250k e 270k.

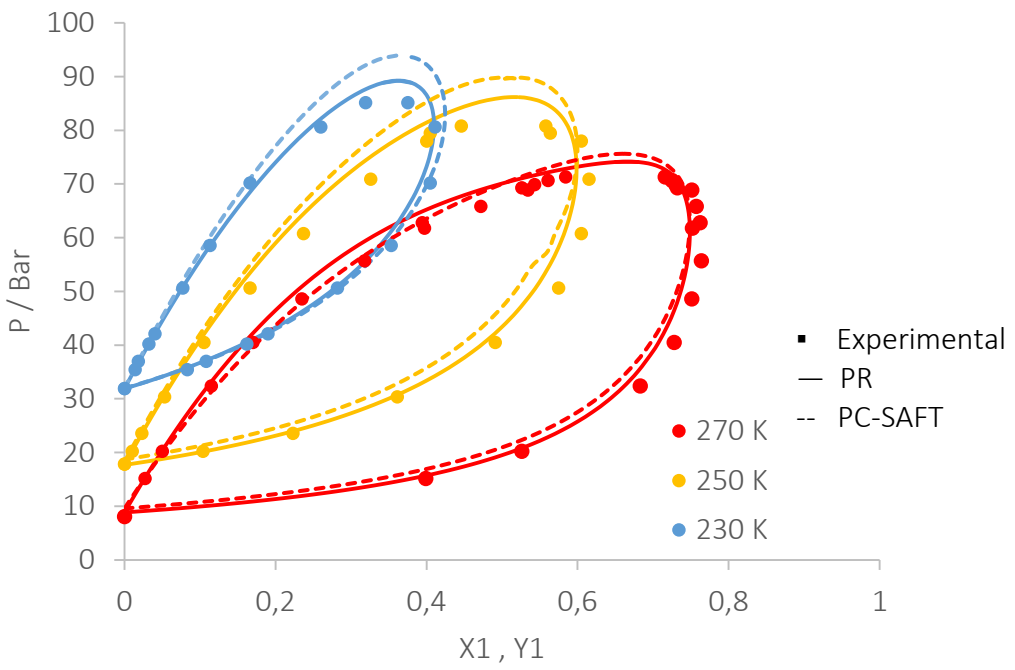

Figura 10: Diagrama P-x,y para o sistema CO2(1)e CH4(2), nas temperaturas de 230k, 250k e 270k, utilizando modelos de PR, PC-SAFT e valores experimentais.

Porém, para as isotermas de 288.5k, 293.4k e 301k apenas o modelo de Peng–Robinson descreve de forma satisfatória o comportamento da mistura entre CO_2 e CH_4, conforme evidenciado na Figura 11.

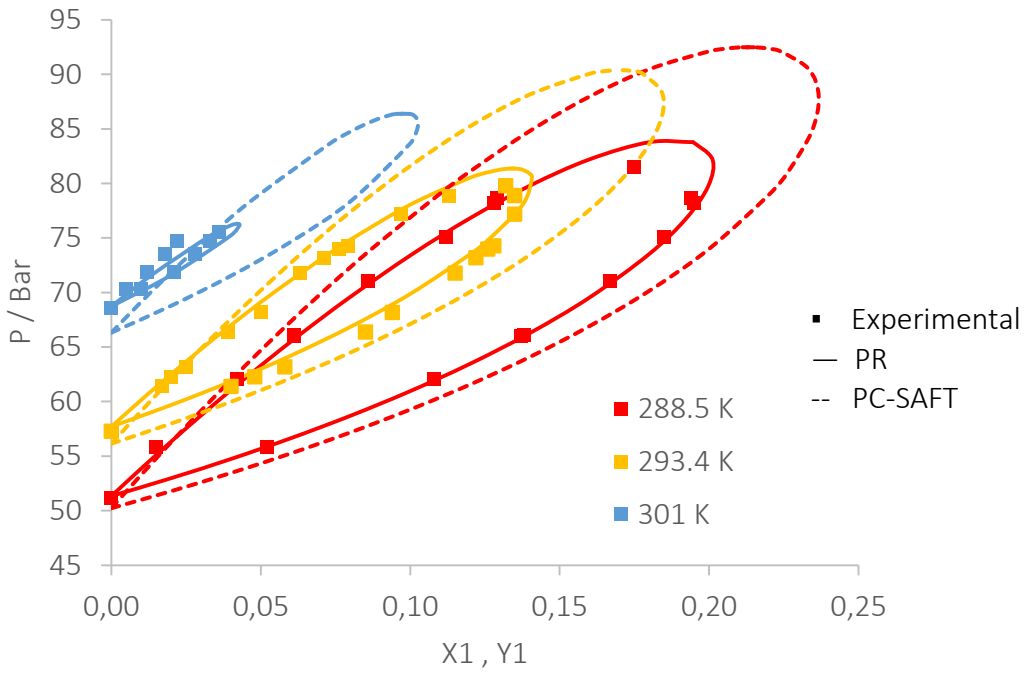

Figura 11: Diagrama P-x,y para o sistema CO2(1)e CH4(2), nas temperaturas de 288.5k, 293.4k e 301k, utilizando modelos de PR, PC-SAFT e valores experimentais.

As temperaturas estudadas apresentam características do sistema supercrítico para o metano, visto que as isotermas foram superiores a temperatura crítica considerada do CH_4 puro (T_C = 190.40k). Contudo, a pior representatividade do modelo PC-SAFT para os sistemas com as maiores temperaturas, deve-se a utilização de isotermas próximas ao ponto crítico do dióxido de carbono (T_C = 304.21k), podendo ser considerado comum a existência de erros infinitos pontos próximos a horizontal no ponto crítico.

4.2 Sistema Metano (CH_4) + Etano (C_2H_6) + Dióxido de Carbono (CO_2)

A validação das simulações em sistemas ternários, utilizando as equações de estado foi definida a partir da comparação de dados experimentais e as curvas geradas pelos modelos. Para o sistema composto por metano, etano e dióxido de carbono, foram realizadas diferentes simulações baseadas nos limites de temperatura e pressão, assim como diferentes concentrações dos componentes.

As Figuras 12 e 13, representam o comportamento de misturas nas pressões de 25Bar e 35Bar, 45Bar e 55Bar respectivamente, ambas considerando a temperatura de 230k.

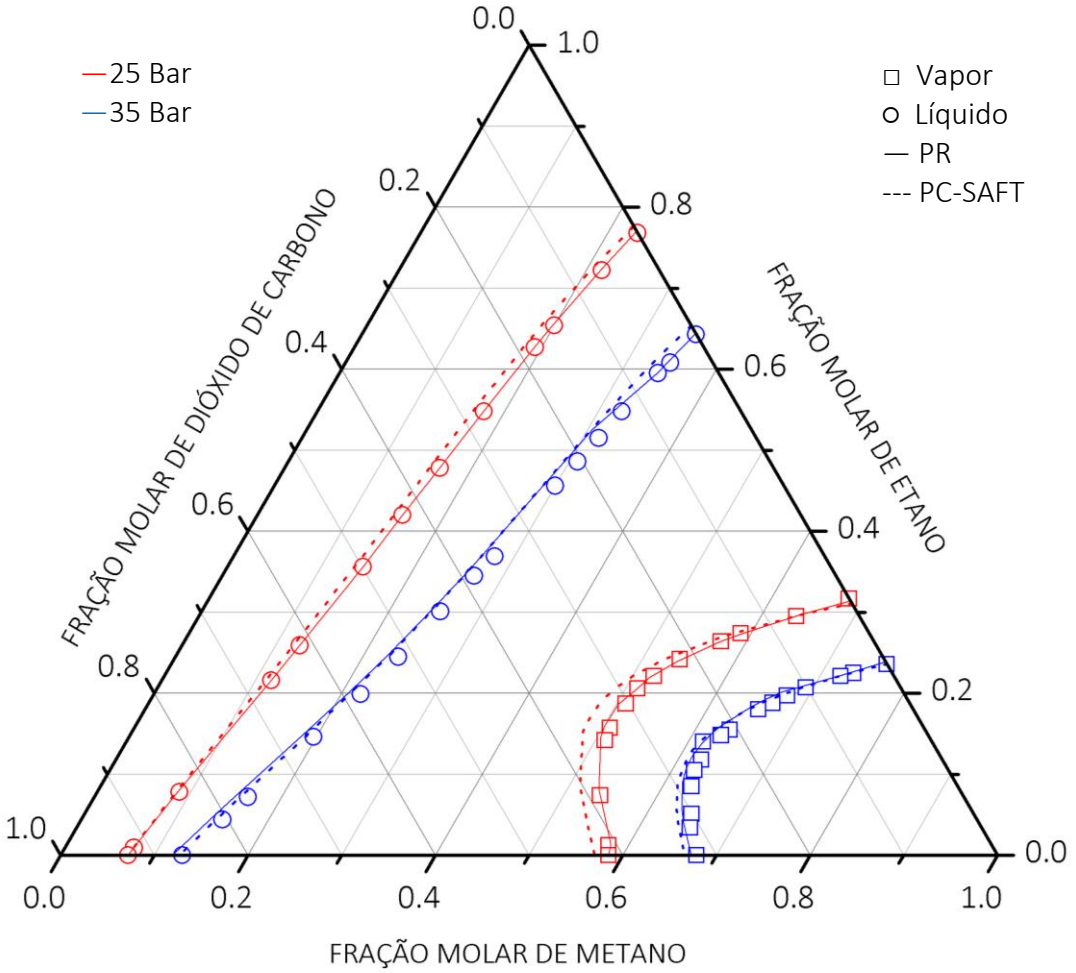

Figura 12: Diagrama ternário para o sistema CH_4 + C_2H_6 + CO_2, na temperatura de 230k e pressões de 25Bar e 35Bar, utilizando modelos de PR, PC-SAFT e valores experimentais (WEI *et al.*, 1995).

Especificamente, a Figura 12 ilustra que os modelos utilizados de Peng Robinson e PC-SAFT apresentaram boa similaridade entre si, descrevendo o comportamento das fases vapor e líquida, porém com o aumento gradual da pressão a PC-SAFT exibe maior erro quando comparada a dados experimentais ou a resultados obtidos por PR, sendo os parâmetros de interação extremamente relevantes no ajuste da curva PC-SAFT. Tal fato ocorre, possivelmente devido a PC-SAFT não apresentar boa representatividade próxima a região crítica da mistura estudada.

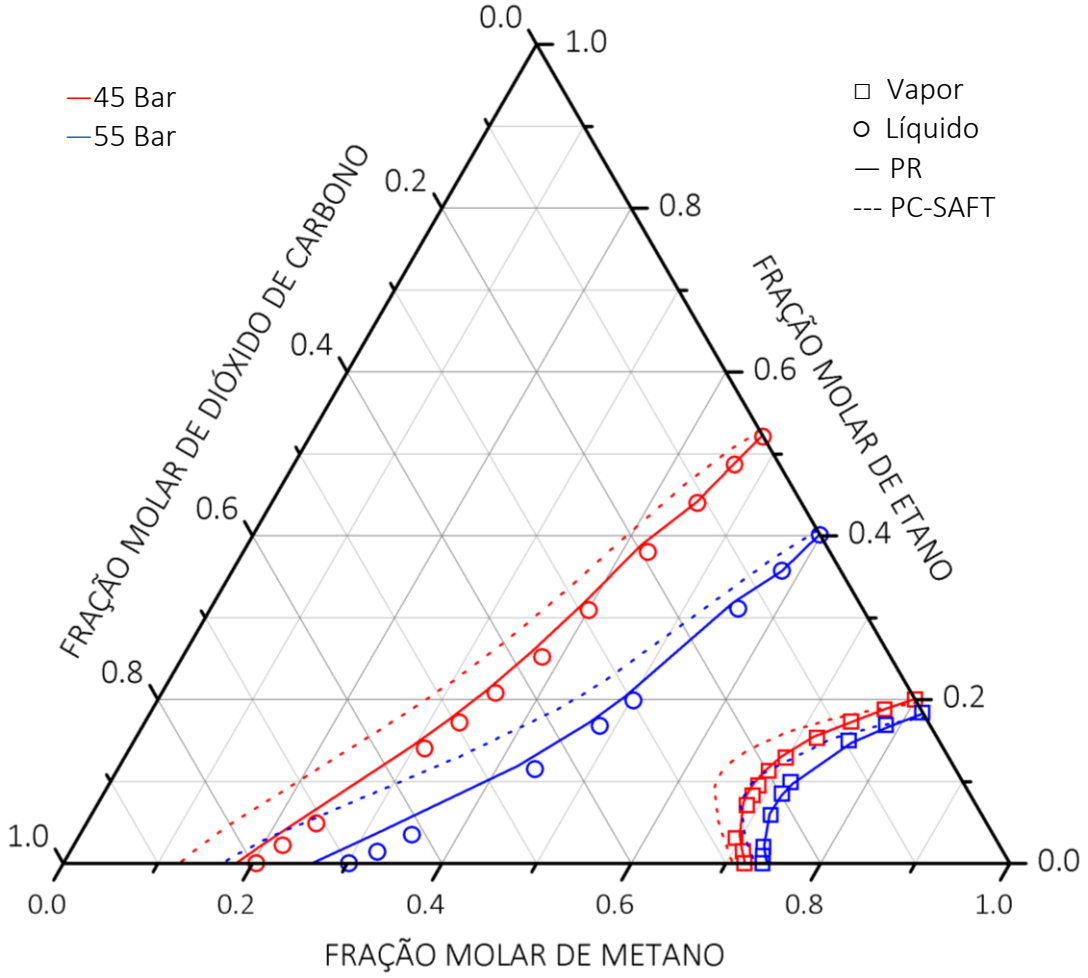

Figura 13: Diagrama ternário para o sistema CH_4 + C_2H_6 + CO_2, na temperatura de 230k e pressões de 45Bar e 55Bar, utilizando modelos de PR, PC-SAFT e valores experimentais (WEI *et al.*, 1995).

A distância entre as curvas fica mais evidente na Figura 13, onde o aumento mais acentuado da pressão proporciona uma maior presença de metano na fração vapor, ou seja, os componentes mais pesados como o etano, tendem a permanecer no estado líquido. Esse aumento de pressão garante uma maior proximidade ao ponto crítico da mistura, elevando o erro descrito pela PC-SAFT. Porém, um bom nível de aceitação pode ser considerado, devido a tendência de a curva gerada ser similar aos dados experimentais. Portanto, pode ser considerada representativa a extrapolação dos dados gerados para diferentes faixas de pressões.

4.3 Sistema Metano (CH_4) + Propano (C_3H_8) + Dióxido de Carbono (CO_2)

Assim como o etano, o propano é um importante componente do gás derivado de petróleo, porém com maior peso molecular e propriedades cinéticas distintas do metano, fatores relevantes para uma melhor comparação dos modelos baseados em equações de estado. Uma análise de simulações ternárias foi realizada e expressa nas Figuras 14 e 15, considerando respectivamente as isotermas de 230k e 270k. Os parâmetros de interação binária utilizados para os cálculos em 230k foram os mesmos para as isotermas de 270k, não acarretando erro significativo nos resultados.

A grande influência da pressão no sistema pode ser visualizada na Figura 14, assim como a relevância do maior peso molecular do propano, entretanto, o aumento da pressão do sistema, propicia uma elevação significativa da fração molar deste componente na fase líquida.

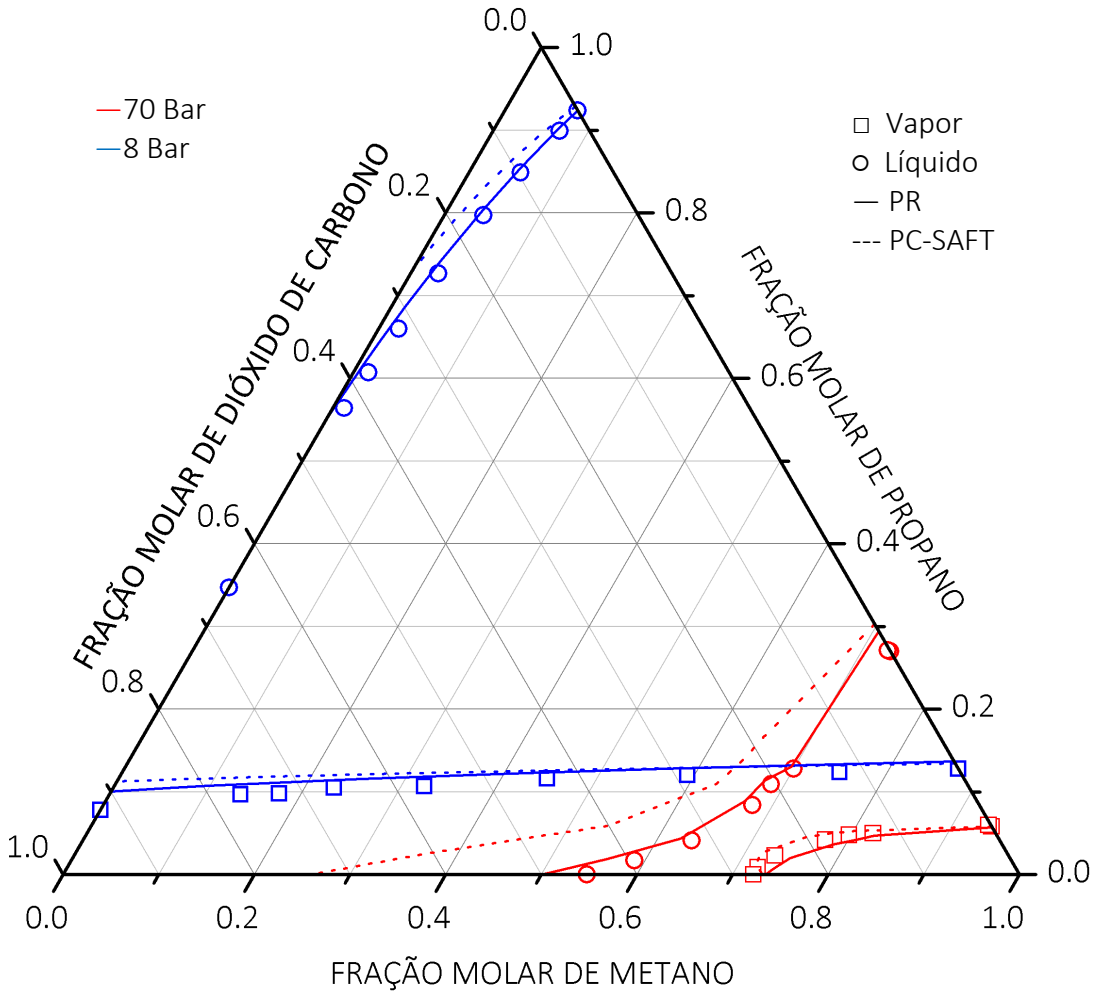

Figura 14: Diagrama ternário para o sistema $CH_4 + C_3H_8 + CO_2$, na temperatura de 230k e pressões de 8Bar e 70Bar, utilizando modelos de PR, PC-SAFT e valores experimentais (WEBSTER & KIDNAY, 2001).

Considerando as faixas de pressões abordadas, a análise da representatividade dos modelos também apresentou significativa relevância, conforme pode ser verificado pela similaridade entre as curvas geradas por modelos e por dados experimentais, principalmente na fase vapor dos sistemas.

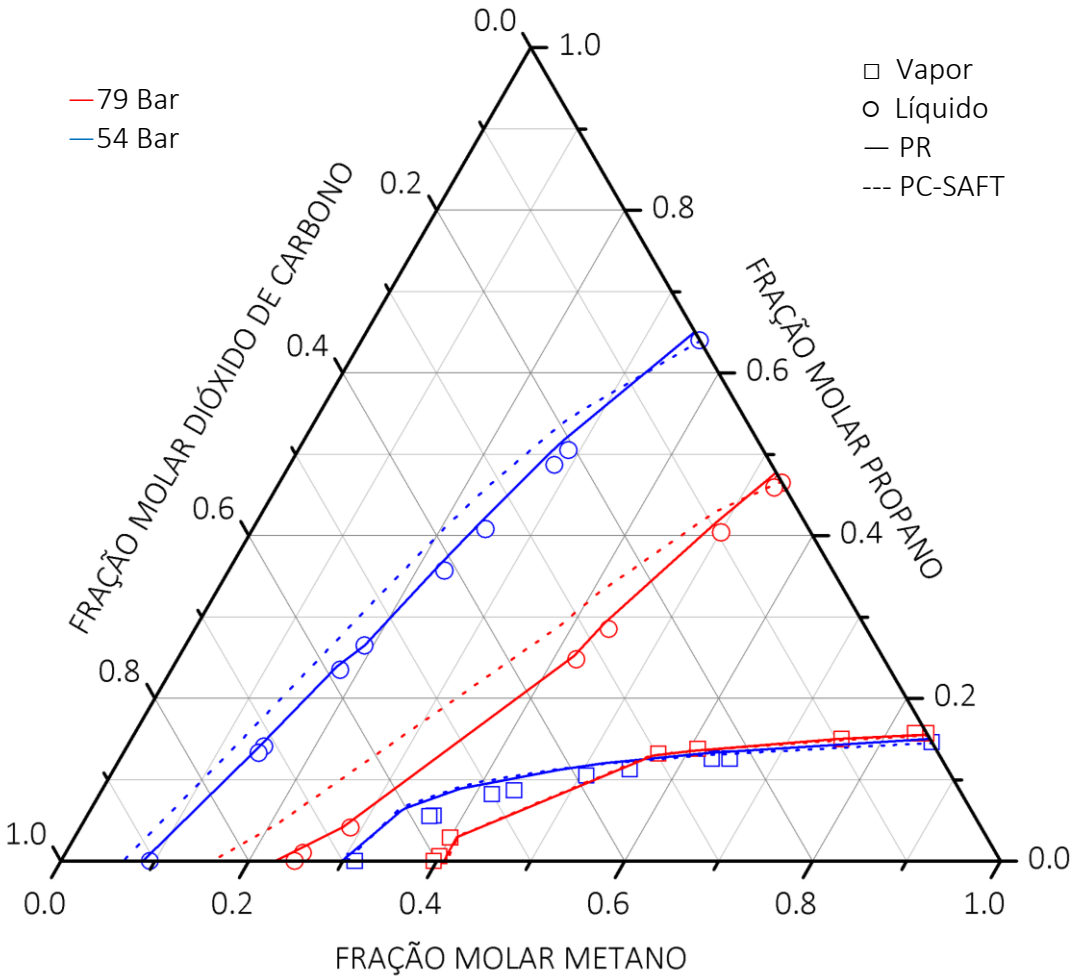

Figura 15: Diagrama ternário para o sistema CH_4 + C_3H_8 + CO_2, na temperatura de 270k e pressões de 54Bar e 79Bar, utilizando modelos de PR, PC-SAFT e valores experimentais (WEBSTER & KIDNAY, 2001)

Com o aumento da temperatura do sistema de 230k para 270k, o comportamento da mistura se altera. Como pode ser observado na Figura 15, as frações mais pesadas na fase líquida passam a estar em menor proporção quando comparadas com temperaturas mais baixas, ou seja, as frações de metano e gás carbônico na fração vapor aumentam e o comportamento dos modelos estudados apresenta menor erro quando comparado com dados experimentais.

4.4 Sistema Metano (CH_4) + Dióxido de Carbono (CO_2) + Água (H_2O)

Foram realizadas simulações de sistemas ternários considerando misturas de diferentes frações molares de CO_2, CH_4 e H_2O, com isotermas de 313k e 323k, além de pressões de 4Bar e 72Bar, sendo estas, as condições típicas de operação em sistemas *offshore* instalados na unidade de produção ALFA.

4.4.1Abordagem específica

O módulo de membranas para separação de gás carbônico e hidrocarbonetos leves instalado na unidade de produção de petróleo e gás natural denominada ALFA, opera de forma especificada pelo manual de operações do fabricante. Desta forma, considerou-se a faixa de operação do sistema entre 313k e 323k, assim como, a pressão mínima de operação de 4Bar e máxima de 72Bar. De forma a garantir a eficiência do processo, o cenário ideal norteia o mínimo de água presente no sistema, ou seja, o funcionamento da unidade de secagem da plataforma deve estar em funcionamento atrelado a especificação, garantindo a concentração máxima de água em 1ppm. Contudo, principalmente devido ao grande volume de gás produzido a frequência de operações em que o teor de água se torna muito superior ao limite desejável se torna rotineira.

Foram realizadas diferentes simulações baseadas nos limites de temperatura e pressão estipulados, assim como diferentes concentrações dos componentes, considerando teores mínimos de água até frações que chegam a 60%. Os resultados são apresentados nas Figuras 16 e 18, respectivamente para as isotermas de 313k e 323k.

Especificamente, na Figura 16 os modelos utilizados de PR e PC-SAFT apresentaram boa similaridade entre si, descrevendo o comportamento da fase vapor, composta basicamente por metano e dióxido de carbono, além da fase líquida, tendo a água como principal componente junto com o CO_2 presente em pequenas concentrações. Com o aumento da pressão aplicada no sistema, as frações de metano e gás carbônico na fase vapor torna-se ainda mais expressiva, assim como a proporção de água na fase líquida.

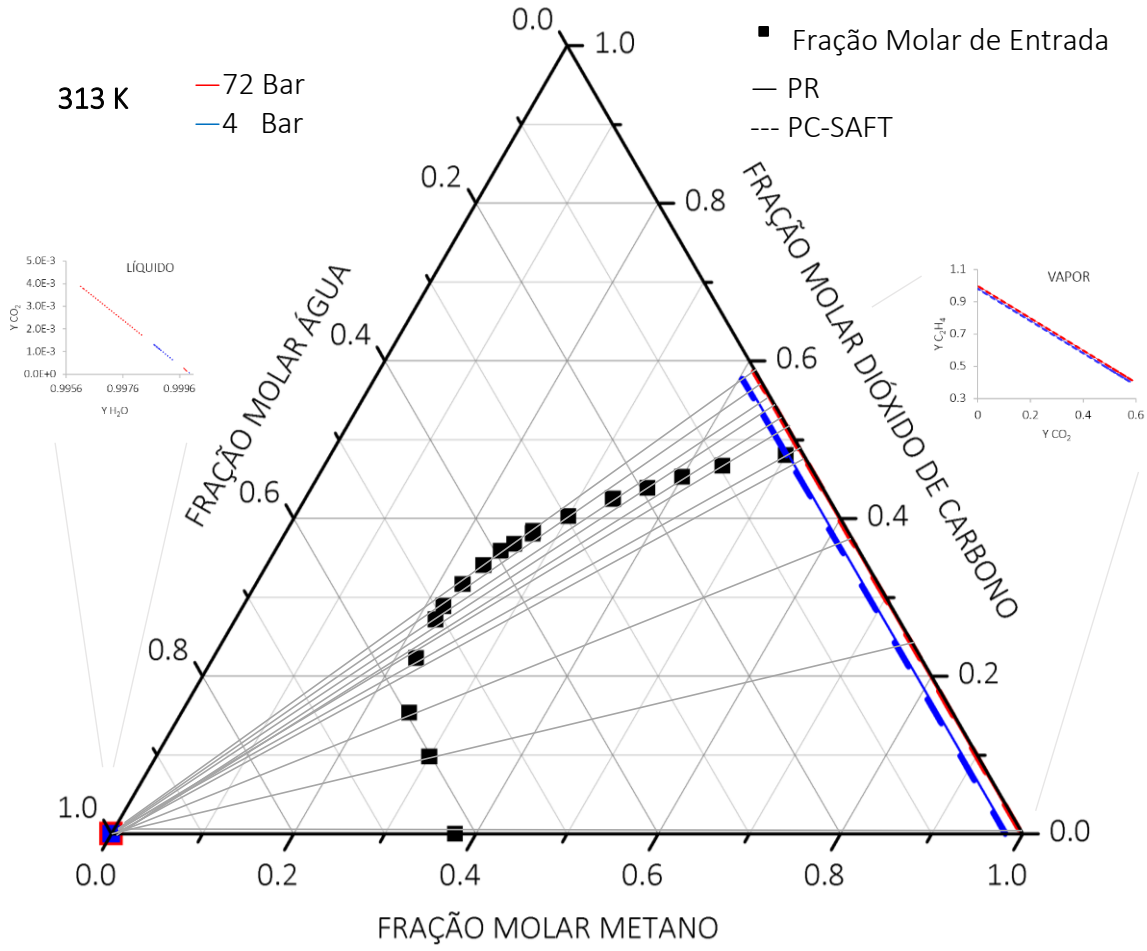

Figura 16: Diagrama ternário para o sistema CH_4 + CO_2 + H_2O, na temperatura de 313k e pressões de 4Bar e 72Bar, utilizando modelos de PR e PC-SAFT.

A forma ampliada das concentrações dos componentes na fase líquida e vapor é expressa na Figura 17. Sendo que, na fase vapor, ambos os modelos PR e PC-SAFT geram resultados similares e evidenciam a presença altamente predominante de metano e dióxido de carbono proporcional as frações molares de entrada do processo. Já na fase líquida, o modelo PR apresenta uma variação cerca de três vezes maior do que o PC-SAFT, porém em valores absolutos esta variação se torna pouco representativa, na ordem de 0.001%, indicando que em ambas as equações a proporção de água e dióxido de carbono é extremamente pequena.

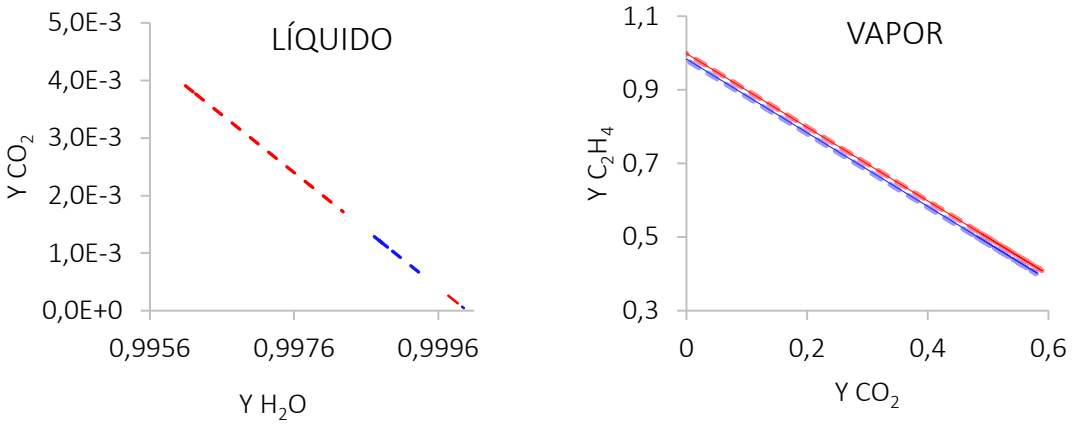

Figura 17: Diagramas binário para o sistema $CO_2 + H_2O$, e $CH_4 + CO_2$, (expandidos da Figura 16), na temperatura de 313k e pressões de 4Bar e 72Bar, utilizando modelos de PR, PC-SAFT.

Considerando a isoterma de 323k, a Figura 18 ilustra que os modelos utilizados de Peng Robinson e PC-SAFT também apresentaram boa similaridade, descrevendo de forma coerente o comportamento das fases vapor e líquida das misturas. Com o aumento da pressão aplicada no sistema, as frações de metano e gás carbônico na fase vapor torna-se ainda mais expressivas, assim como a proporção de água na fase líquida. Porém, fica evidenciada uma maior diferença entre as concentrações de metano e dióxido de carbono na fase vapor, ou seja, a pressão de 4 Bar e a isoterma de 323k, a curva PC-SAFT apresentou maior concentração de hidrocarbonetos leves e gás carbônico na fase vapor, quando comparado com a isoterma de 313k.

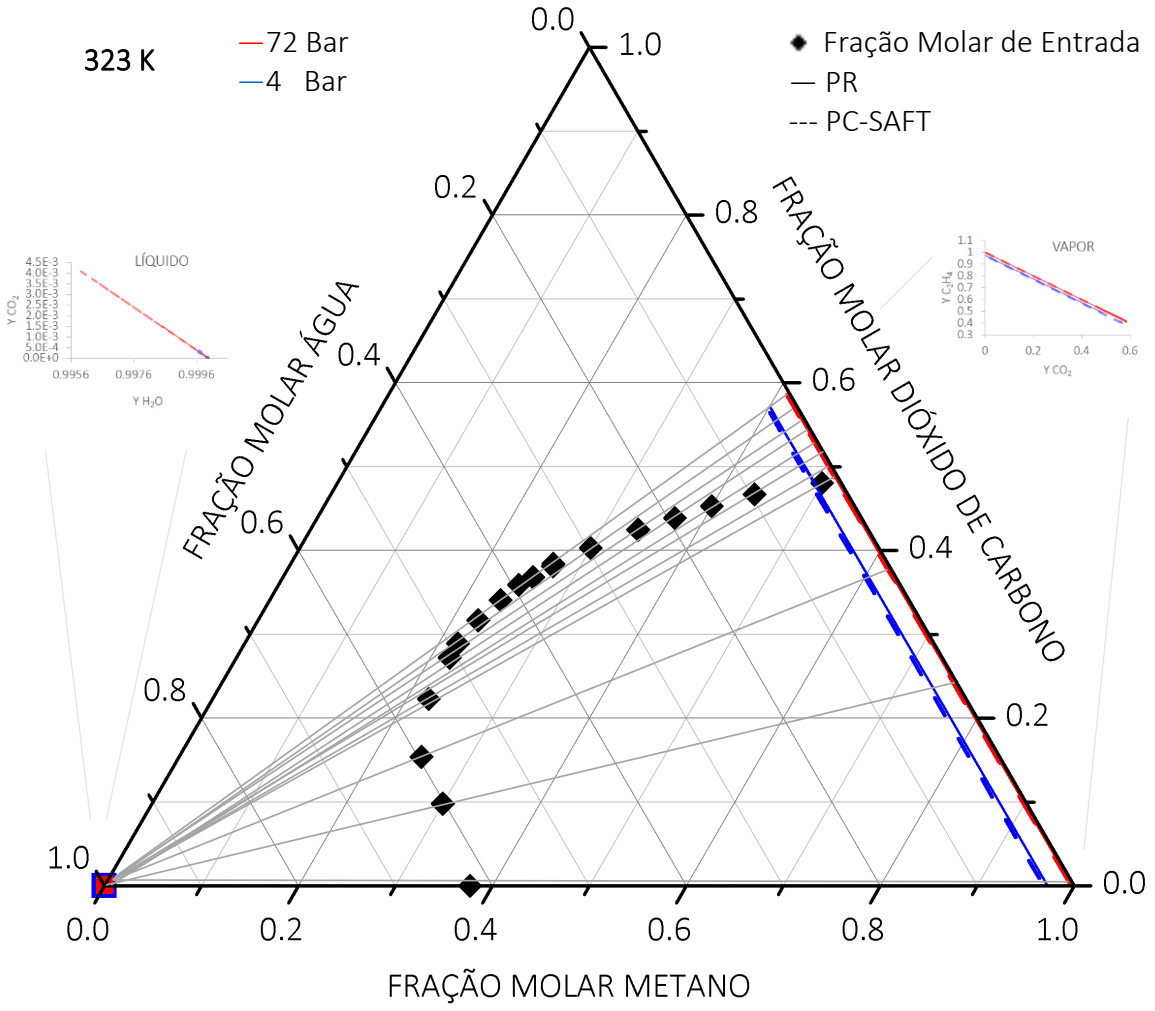

Figura 18: Diagrama ternário para o sistema CH_4 + CO_2 + H_2O, na temperatura de 323k e pressões de 4Bar e 72Bar, utilizando modelos de PR, PC-SAFT.

As concentrações dos componentes nas fases líquida e vapor são ilustradas de forma ampliada na Figura 19. Na fase vapor, ambos os modelos PR e PC-SAFT continuam gerando resultados similares. Porém, na fase líquida, o modelo PR apresenta uma variação menor do que o evidenciado na isoterma de 313k, contudo os valores absolutos desta variação ainda são pouco representativos.

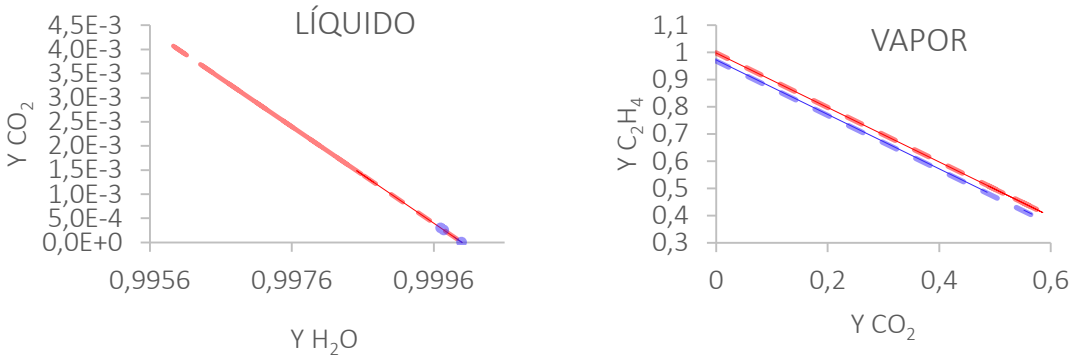

Figura 19: Diagramas binário para o sistema CO2 + H2O, e CH4 + CO2, (expandidos da Figura 18), na temperatura de 323k e pressões de 4Bar e 72Bar, utilizando modelos de PR, PC-SAFT.

Nas condições entre 4-72Bar e 213-223k, o metano, possivelmente em estado supercrítico, não atinge o ponto de bolha, ou seja, apenas há formação significante de liquido quando há presença de água ou CO_2, independente da fração molar de CH_4. A água destaca-se como o componente principal na fase liquida quando comparado com o CO_2. Acredita-se que tal fato ocorra devido a grande diferença entre as temperaturas críticas dos componentes puros estudados (CH_4 = 190.40k; CO_2 = 304.21k; e H_2O = 607.30k).

Com a diminuição da pressão ocorre o aumento relativo da presença de CO_2 na fase líquida, porém essa concentração de dióxido de carbono ainda permanece extremamente pequena quando comparada com a água, ou seja, não apresenta representatividade expressiva no sistema, independente da concentração de CO_2 na linha de fluido.

Trabalhos descritos por CHAPOY *et al.,* (2016) e FOUAD *et al.,* (2015) descrevem resultados experimentais que corroboram com a extrapolação abordada. Portanto, os dados gerados são considerados satisfatórios.

5 Conclusões e Sugestões

Neste capítulo constam as conclusões chegadas neste trabalho, bem como as sugestões para trabalhos futuros utilizando esta dissertação.

As capacidades de duas diferentes EOS, nomeadamente PR e PC-SAFT, foram avaliadas neste trabalho, assim como, as propriedades de componentes puros, misturas binárias e ternárias, envolvendo os importantes componentes industriais dióxido de carbono, hidrocarbonetos leves e água, foram descritas e estudadas.

As EOS cúbicas repetiram razoavelmente bem as propriedades críticas, embora não pudessem garantir precisão satisfatória em toda a faixa de temperatura, especialmente na região da fase líquida. O modelo PR obteve um ajuste melhor em toda a faixa de temperatura, enquanto o PC-SAFT frequentemente superestimava as propriedades críticas. Além disso, diferentes EOS cúbicas mostram diferentes adaptabilidades, sendo a PR mais adequado para misturas binárias CH_4 e CO_2.

Os modelos foram representativos, de modo que PR mostrou melhores previsões do que PC-SAFT. No entanto, quando a temperatura estava abaixo de 270 k, os cálculos do PC-SAFT mostram precisões consideráveis. A comparação abrangente sugere que o PR teve uma melhor adaptabilidade para vários sistemas. Talvez a regra de mistura adotada fosse simples demais para refletir exatamente o comportamento dos sistemas abordados. Contudo, a correção através da introdução de parâmetros especiais de interação binária ou regras de combinação seja significativa para simulações, obtendo previsões precisas das misturas.

Neste trabalho, boas concordâncias foram obtidas tanto para os sistemas binários quanto ternários. Para mistura CH_4-CO_2, as frações molares representaram satisfatoriamente os dados experimentais. Os desvios relativamente grandes perto do ponto crítico e de ebulição, foram principalmente causados pela troca de partículas entre duas fases.

Para misturas, as predições das frações de vapor foram levemente superestimadas em toda a faixa de pressão, enquanto as frações simuladas foram menores que os dados experimentais. Com o aumento da pressão, a fração molar de gás começou a se aproximar dos dados experimentais, enquanto as frações molares líquidas se afastaram.

O PC-SAFT e o PR, mostraram boas adaptabilidades tanto para misturas binárias quanto ternárias. Além disso, seus parâmetros moleculares podem trazer uma compreensão direta e profunda sobre as características moleculares. Portanto, as modelagens utilizando PR e PC-SAFT, em condições típicas de operação na unidade de produção ALFA, apresentaram boa representatividade. Teoricamente, curvas geradas por ambos os modelos podem ser aplicadas a sistemas de diferentes correntes de hidrocarbonetos leves, dióxido de carbono e água. Podendo abranger diversas condições de processo e de produção, auxiliando na tomada de decisão da operação de sistemas *offshore*.

Sugere-se para trabalhos futuros, obtenção de dados experimentais em laboratórios sobre o equilíbrio de fases, considerando misturas ternárias contendo gás natural, dióxido de carbono e água. Concomitante, ao desenvolvimento de modelos matemáticos baseados em equações de estado, ou utilização de modelos como CPA, que possivelmente consigam descrever os dados obtidos laboratorialmente, concomitante com a utilização de regras de mistura mais precisas e adequadas a diferentes temperaturas e modelos abordados. Descrevendo então, diferentes condições de operação de equipamentos e sistemas na indústria do petróleo.

6 Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. 2018. Disponível em: <http:// http://www.anp.gov.br>. Acesso em 22/11/2018.

ALDER, B.J., YOUNG, D.A., MARK, M.A. *Studies in molecular dynamics, 10 corrections to augmented Van der Waals theory for square-well fluid.* J. Chem. Phys. 56, 3013, 1972.

AL-MARZOUQI, M.H., EL-NAAS, M.H., MARZOUK, S.A.M., AL-ZAROONI, M.A., ABDULLATIF, N., FAIZ, R. *Modeling of CO_2 absorption in membrane contactors.* Sep Purif Technol 59(3), 286–293, 2008.

AL-SAHHAF, T.A., KIDNAY, A.J., SLOAN, D.E. *Liquid + Vapor Equilibrium in the N_2 + CO_2 + CH_4 System.* Ind. Eng. Chem. Fundam 22, 372-375, 1983.

AMARAL, R.A. *Remoção de CO_2 e H_2S do Gás Natural por Contactores com Membranas*. 29. Dissertação (COPPE), - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

ANISIMOV, M.A. & SENGERS, J.V. *Equations of state for fluids and fluid mixtures*. Elsevier Chapter 11, 1 edition, 2000.

ARAÚJO, C.B.K., CAPITELLI, F.O., RAJAGOPAL, K., CORAZZA, M.L., NDIAYE P. M. *Phase behavior of Brazilian stock tank oil and carbon dioxide at reservoir conditions: experiments and thermodynamic modeling*. J Petrol Explor Prod Technol, 10.17/s13202-015-0165-y, 2015.

ARAUJO, C.B. *Estudo do Equilíbrio de Fases do Sistema CO_2 /Óleo Marlim*. 2013. Dissertação (Escola de Química, Lacta) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2013.

ARAI, Y., KAMINISHI, G., SAITO, S. *The Experimental Determination of the P-V-T-X Relations for the Carbon Dioxide-Nitrogen and the Carbon Dioxide-Methane System.* J. Chem. Eng. Jpn. 4, 113-22, 1971.

BARKER, J.A. & HENDERSON, D. *Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II. A Successful Theory of Liquids.* J. Chem. Phys 47, 4714, 1967.

BIAN, B., WANG, Y., SHI, J., ZHAO, E., LU, B.C.Y. *Simultaneous determination of vapor-liquid equilibrium and molar volumes for coexisting phases up to the critical temperature with a static method.* Journal Fluid Phase Equilibria 90, 177-187, 1993.

BIKIN, B., GIGLIA, S, HAO, J. *Novel Composite Membranes and Process for Natural Gas Upgrading*. Annual Report to Department of Energy, DE- FC26- 99FT40497, 2005.

BORGES, C.P. *Membranas de Poliuretano para Separação de CO_2/CH_4.* 1985. Dissertação (COPPE) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 1985.

BOUBLIK, T. *Hard-sphere equation of state*. Chem. Phys. 53, 471-472, 1970.

BRAGA JR, W.B. *Recuperação de Hidrocarbonetos Voláteis de Correntes Gasosas por Permeação de Vapor*. 27. Dissertação (COPPE) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

BRAGA, A.J. *Equilíbrio de Fases a Alta Pressão de Sistemas Constituídos por CO_2, Fenantreno, Tolueno e Metanol: Estudo Experimental*. 29. Dissertação (Escola de Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

CHAPMAN, W.G., GUBBINS, K.E., JOSLIN, C.G., GRAY, C.G. *Theory and simulation of associating liquid-mixtures.* Fluid Phase Equilibria 29, 337–346, 1986.

CHAPMAN, W.G., JACKSON, G., GUBBINS, K.E. *Phase equilibria of associating fluids - chain molecules with multiple bonding sites*. Mol. Phys. 65(5), 1057–1079, 1988.

CHAPMAN, W.G., JACKSON, G., GUBBINS, K.E., RADOSZ, M. *SAFT equation-of-state solution model for associating fluids*. Fluid Phase Equilibria 52, 31–38, 1989.

CHAPMAN, W.G., GUBBINS, K.E., JACKSON, G., RADOSZ, M. *New reference equation of state for associating liquids.* Ind. Chen. Eng. Res. 29, 1709-1721, 1990.

CHEN, Z.Y., ABBACI, A., TANG, S., SENGERS, J.V. *Global thermodynamic behavior of fluids in the critical region*. Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys. 42(8), 4470–4484, 1990.

CHUEH, P.L., PRAUSNITZ, J.M. *Calculation of high-pressure vapor-liquid equilibria.* Ind Eng Chem. 60(3), 34–52, 1968.

DAVALOS, J., ANDERSON, W.R., PHELPS, R.E., KIDNAY, A.J. *Liquid-vapor equilibria at 250.deg.K for systems containing methane, ethane, and carbon dioxide.* Journal of Chemical e Engineering Data 21, 81-84, 1976.

SANTOS, D.S. *Análise Comparativa de Tecnologias de Separação de CO_2 no Processamento de Gás Natural*. 2014. Dissertação (Escola de Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2014.

FATEEN, S.K., KHALIL, M.M., ELNABAWY, A.O. *Semi-emprirical correlation for binary interaction parameters of the Peng-Robinson equation of state with the van der Waals mixing rules for the prediction of high-pressure vapor-liquid equilibrium.* Journal of Advanced Research 4, 137-145, 2013.

FERON, P.H.M. & JANSEN, A.E. *CO_2 Separation with Polyolefin Membrane Contactors and Dedicated Absorption Liquids: Performances and Prospects.* Separation and Purification Technology 27, 231–242, 2002.

FORMIGLI, J. *Pre-Salt Reservoirs Offshore Brazil: Perspectives and Challenges.* Energy Conference. Miami, 2007.

FORMINGLI, J.M., PINTO, A.C.C., ALMEIDA, A.S. *Santos Basin's Pre-Salt Reservoirs Development: The Way Ahead*. Offshore Technology Conference. Houston, 2009.

GAFFNEY, CLINE & ASSOCIATES. Exame e Avaliação de Dez Descobertas e Prospectos Selecionadas no Play do pré-sal em Águas Profundas na Bacia de Santos, Brasil. CG/JW/RLG/C1820./GCABA.1914. ANP. 2010.

GALINDO, A., DAVIES, L.A., GIL-VILLEGAS, A., JACKSON, G. *The thermodynamics of mixtures and the corresponding mixing rules in the SAFT-VR approach for potentials of variable range.* Mol. Phys. 93(2), 241–252, 1998.

GASNET. 2018. Disponível em: <http:// www.gasnet.com.br>. Acesso em 23/11/2018.

GROSS, J. & SADOWSKI, G. *Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: An equation of state for squarewell chains.* Fluid Phase Equilib. 168-183, 2000.

GROSS, J. & SADOWSKI, G. *Perturbed-chain SAFT: an equation of state based on a perturbed theory for chain molecules.* Ind. Eng. Chem. Res. 40(4), 1244–1260, 2001.

GROSS, J. *An equation of state contribution for polar components: quadrupolar molecules.* AIChE 51(9), 2556–2568, 2005.

HANSEN, J.P. & MACDONALD, I. *Theory of Simple Liquids.* Academic Press, 3 ed., 2006.

HUANG, S.H., RADOSZ, M. *Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules: extension to fluid mixtures.* Ind. Chem. Eng. Res. 30, 2284, 1990.

KATZ, D.L., FIROOZABADI, A. *Predicting phase behavior of condensate/crude oil system, using methane interaction coefficients.* JPT, 1649–1655, 1978.

KISELEV, S.B. *Cubic crossover equation of state*. Fluid Phase Equilibria 147(12), 7–23, 1998.

KISELEV, S.B. & ELY, J.F. *Crossover SAFT equation of state: application for normal alkanes. Ind.* Eng. Chem. Res. 38(12), 4993–54, 1999.

KLEINER, M. & GROSS J. *An equation of state contribution for polar components: polarizable dipoles.* AIChE, 52(5), 1951–1961, 2006.

KUMAR, P.S., HOGENDOORN, J.A., FERON, P.H.M., *et al*. *New Absorption Liquids for the Removal of CO_2 from Dilute Gas Streams Using Membrane Contactors.* Chemical Engineering Science 57, 1639–1651, 2002.

JIA, Q., WANG, Q., MA P., XIA S., YAN, F., TANG, H. *Prediction of the Flash Point Temperature of Organic Compounds with the Positional Distributive Contribution Method.* Journal of Chemical and Engineering Data 57, 3357–3367, 2012.

LIU, H., HU, Y. *Molecuar thermodynamic theory for polymer systems. II. Equation of state for chain fluids.* Fluid Phase Equilib. 75-122, 1996.

MACHADO, P. B. *Análise Comparativa de Tecnologia de Separação Supersônica para o condicionamento de Gás Natural.* 2012. Dissertação, (Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) -Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2012.

MAVROUDI, M., KALDIS, S.P., SAKELLAROPOULOS, G.P. *A Study of Mass Transfer Resistance in Membrane Gas-liquid Contacting Processes.* Journal of Membrane Science 272, 103-115, 2006.

MEDEIROS, F.A., SHIGUEMATSU, F.M., CAMPOS, F.B., SEGTOVICH, I.S.V., OURIQUE, J.E.S., BARRETO, A.G., TAVARES, F.W. *Alternative EOS-based model for predicting water content,*

metastable phases and hydrate formation in natural gas systems. Journal of Natural Gas Science and Engineering 36, 550-562, 2016.

MEDEIROS, J.L. de, NAKAO, A., GRAVA, W.M., NASCIMENTO, J.F., ARAÚJO, O.Q.F. *Simulation of an Offshore Natural Gas Purification Process for CO_2 Removal with Gas Liquid Contactors Employing Aqueous Solutions of Ethanolamines*. Industrial & Engineering Chemistry Research 52, 7074-7089, 2013.

MRAW, S. C., HWANG, S. C., KOBAYASHI, R. *Vapor-Liquid Equilibrium of the Methane-Carbon Dioxide System at Low Temperatures.* J. Chem. Eng. Data 23, 135-139, 1978.

MONTEIRO, J.G.M.S. *Um Estudo sobre Alternativas de Sequestro de Carbono: Modelos, Métricas e Otimalidade.* 2009. Dissertação-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

NEUMANN, A., WALCH, W. *Vapor Liquid Equilibrium Carbon Dioxide/Methane at Low Temperatures and in the Region of Low Carbon Dioxide Mole Fractions.* Chem. Ing. Technol 40, 241-244, 1968.

NDIAYE, P.M. *Equilíbrio de fases de óleos vegetais e de biodiesel em CO_2, propano e n-butano.* 2004. Tese (Escola de Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2004.

OLIVEIRA M.B., QUEIMADA A.J., KONTOGEORGISC G.M., COUTINHO J.A.P. *Evaluation of the CO_2 behavior in binary mixtures with alkanes, alcohols, acids and esters using the Cubic-Plus Association Equation of State.* Journal of Supercritical Fluids 55, 876-892, 2011.

P´AMIES, J.C. & VEGA, L.F. *Critical properties of homopolymer fluids studied by a Lennard-Jones statistical associating fluid theory.* Mole. Phys 1(15), 2519–2529, 2002.

PENG, S.Y. & ROBINSON, D.B. *A new two constant equation of state.* Ind Eng. Chem. Fund. 8, 59-64, 1976.

PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTALER, R.N. AZEVEDO, E.G. *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria.* Third edition, Prentice Hall, Madrid, 2000.

RADOSZ, M., COTTERMAN, R.L., PRAUSNITZ, J.M. *Phase Equilibria in Supercritical Propane Systems for Separation of Continuous Oil Mixtures.* Ind. Eng. Chem. Res. 26, 731-737, 1987.

REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., POLING, B.E. *The properties of gases and liquids*. Fourth Edition, McGraw-Hill Book Company, 1987.

ROOF, J. G., BARON, J. D. *Critical Loci of Binary Mixtures of Propane with Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen.* J. Chem. Eng. Data 12, 292-293, 1967.

SÁ, A.C.T. *Purificação de Gás Natural a Baixas Pressões Através de Permeação Gasosa em Fibras Ocas Poliméricas.* 27. Dissertação. (COPPE) -Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

SANT'ANNA, A.A. *Simulação de Processamento de Gás Natural em Plataforma Offshore.* 25. Dissertação. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

SANTOS, D., SEGTOVICH, I., TEIXEIRA, F., ALVAREZ, V.H., MATTEDI, S. *Vapor-Liquid Equilibrium Calculations for Alcohol and Hydrocarbon Mixtures Using Cosmo-Sac, Nrtl, and Uniquac Models*. Brazilian Journal of Petroleum and Gas 8(4), 127-137, 2014.

SCHWAAB, M., BISCAIA, E.C., MONTEIRO, J.L., PINTO, J.C. *Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization*. Chem. Eng. Sci. 63(6), 1542e1552, 2008.

SINGH, P., JOHN, P.M., NIEDERER, J.P.M., VERSTEEG, G.F. *Structure and Activity Relationships for Amine Based CO_2 Absorbents.* International Journal of Greenhouse Gas Control 1, 5-10, 2007.

SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., ABBOTT, M.M. *Hansen Solubility Parameters: a user's handbook.* Seven edition, McGraw-Hill Education, 2005.

TAN, S.P., ADIDHARMA, H., RADOSZ, M. *Recent advances and applications of statistical associating fluid theory.* Ind. Eng. Chem. Res. 47(21), 8063– 8082, 2008.

TANG, X. *Thermodynamic Properties of acid gases in mixture with natural gas and water.* 2011. Master of Science in Chemistry Thesis, Universiteit Leiden Geboren te Nanjing, China, 2011.

THOMAS, J. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo.* Segunda edição, Editora Interciência, 2001.

WEBSTER, L.A., KIDNAY, A.J. *Vapor-liquid equilibria for the methanepropane-carbon dioxide systems at 230k and 270k.* Journal of Chemical & Engineering Data 46, 759-764, 2001.

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 40, 726-731, 1995.

WERTHEIM, M.S. *Fluids with highly directional attractive forces. I. statistical thermodynamics.* J. Stat. Phys. 35, 19–34, 1984.

WERTHEIM, M.S. *Fluids with highly directional attractive forces. 4. equilibrium polymerization.* J. Stat. Phys. 42(3-4), 477–492, 1986.

WILSON, K. G. *Renormalization group and critical phenomena. 2. phase-space cell analysis of critical behavior.* Phys. Rev. B. 4(9), 3184–3205, 1971.

XU, A., YANG, A., YOUNG, S. *Effect of Internal Coagulant on Effectiveness of Polyvinylidene Fluoride Membrane for Carbon Dioxide Separation and Absorption*. Journal of Membrane Science 311, 153-158, 2008.

XU, N., DONG, J., WANG, Y., SHI, J. *High pressure vapor liquid equilibria at 293 K for systems containing nitrogen, methane and carbon dioxide.* Journal Fluid Phase Equilibria 81, 175-186, 1992.

YANG, Z., GONG, M., ZHOU, Y., DONG, X., LI X., LI, H., WU, J. *Vapor-liquid equilibria of CH_4, CO_2 and their binary system CH_4 + CO_2: A comparison between the molecular simulation and equation of state.* Science China Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg 58-4, 650–658, 2015.

Anexo A: Dados experimentais

Anexo A1. Sistema Metano + Dióxido de Carbono

Com base em calibrações, as precisões associadas as medições experimentais encontradas em Davalos *et al.* (1976), são: temperatura 0.01k, pressão 0,03Bar (para 34Bar ou menos) e 0,05Bar (para 34-100Bar), composição 1,5%; Xu *et al*.(1992), são: temperatura 0.01k, pressão 0.2Bar, composição 0,001; Bien *et al*. (1993), são: temperatura 0,05K, pressão 1%, composição 0,003.

Tabela A1.1: Dados experimentais utilizados para análise do sistema Metano(1) + Dióxido de Carbono(2) [Fonte: Davalos *et al.*, 1976; Xu *et al*., 1992; Bien *et al*., 1993].

Davalos *et al.*, 1976			
x1	y1	P(Bar)	T(K)
0	0	8.104	230
0.027	0.399	15.195	230
0.050	0.526	20.260	230
0.115	0.683	32.416	230
0.170	0.728	40.520	230
0.235	0.751	48.624	230
0.318	0.764	55.715	230
0.397	0.752	61.793	230
0.394	0.762	62.806	230
0.472	0.757	65.845	230
0.534	0.751	68.884	230
0.526	0.732	69.289	230
0.543	0.730	69.897	230
0.561	0.725	70.707	230
0.584	0.716	71.315	230
0	0	17.849	250
0.01	0.104	20.260	250
0.023	0.223	23.603	250
0.053	0.361	30.390	250
0.105	0.491	40.520	250
0.166	0.575	50.650	250
0.237	0.605	60.780	250
0.326	0.615	70.910	250
0.400	0.605	78.100	250
0.405	0.564	79.521	250
0.446	0.558	80.837	250
0	0	31.910	270
0.014	0.083	35.455	270
0.018	0.108	36.975	270
0.032	0.162	40.216	270
0.040	0.190	42.141	270
0.077	0.282	50.650	270
0.113	0.353	58.551	270
0.166	0.405	70.191	270
0.260	0.411	80.615	270
0.319	0.375	85.173	270

(Xu *et al.*, 1992)			
x1	y1	P(Bar)	T(K)
0	0	51.187	288.5
0.015	0.052	55.886	288.5
0.042	0.108	62.077	288.5
0.061	0.137	65.977	288.5
0.061	0.138	66.078	288.5
0.086	0.167	71.082	288.5
0.112	0.185	75.082	288.5
0.128	0.195	78.180	288.5
0.129	0.194	78.681	288.5
0.175	0.175	81.48	288.5
0	0	57.286	293.4
0.017	0.040	61.385	293.4
0.020	0.048	62.284	293.4
0.025	0.058	63.185	293.4
0.039	0.085	66.384	293.4
0.050	0.094	68.183	293.4
0.063	0.115	71.782	293.4
0.071	0.122	73.182	293.4
0.076	0.126	73.981	293.4
0.079	0.128	74.279	293.4
0.097	0.135	77.180	293.4
0.113	0.135	78.880	293.4
0.132	0.132	79.780	293.4

(Bian *et al.*, 1993)			
x1	y1	P(Bar)	T(K)
0	0	68.580	301
0.500	0.01	70.302	301
0.012	0.021	71.923	301
0.018	0.028	73.582	301

0.022	0.033	74.684	301
0.025	0.036	75.581	301

Anexo A2. Sistema Metano + Etano + Dióxido de Carbono

Com base em calibrações, as precisões associadas as medições experimentais encontradas em Wei *et al.* (1995), são: temperatura 0.02k, pressão 0,1%, composição 0,002; Webster & Kidnay (2001), são: temperatura 0,001K, pressão 0,1%, composição 0,002.

Tabela A2.1: Dados experimentais utilizados para análise do sistema Metano(1) + Etano(2) + Dióxido de Carbono(3) [Fonte: Wei *et al.*, 1995; Webster & Kidnay, 2001]

(Wei *et al.*, 1995)					
x1	x2	y1	y2	P(Bar)	T(K)
0.057	0.943	0.368	0.632	11	230
0.043	0.899	0.274	0.604	11	230
0.035	0.864	0.219	0.584	11	230
0.025	0.813	0.161	0.554	11	230
0.016	0.745	0.100	0.523	11	230
0.009	0.674	0.063	0.491	11	230
0.004	0.574	0.028	0.453	11	230
0.002	0.487	0.013	0.420	11	230
0.001	0.314	0.005	0.348	11	230
0.001	0.247	0.015	0.311	11	230
0.003	0.188	0.032	0.272	11	230
0.004	0.136	0.051	0.226	11	230
0.007	0.053	0.096	0.118	11	230
0.021	0	0.194	0	11	230
0.105	0.896	0.511	0.489	15	230
0.090	0.852	0.437	0.467	15	230
0.082	0.822	0.400	0.453	15	230
0.076	0.792	0.369	0.439	15	230
0.069	0.756	0.338	0.425	15	230
0.061	0.701	0.300	0.403	15	230
0.054	0.642	0.271	0.384	15	230
0.054	0.635	0.272	0.381	15	230
0.050	0.595	0.258	0.368	15	230
0.048	0.570	0.248	0.359	15	230
0.044	0.520	0.238	0.341	15	230
0.040	0.447	0.227	0.317	15	230
0.036	0.364	0.220	0.289	15	230
0.033	0.319	0.220	0.272	15	230
0.028	0.204	0.223	0.223	15	230
0.025	0.110	0.250	0.154	15	230
0.023	0.056	0.300	0.098	15	230
0.028	0	0.377	0	15	230
0.232	0.768	0.683	0.317	25	230
0.217	0.722	0.638	0.295	25	230
0.200	0.654	0.589	0.274	25	230
0.193	0.627	0.573	0.264	25	230
0.178	0.548	0.540	0.242	25	230
0.166	0.478	0.523	0.221	25	230
0.155	0.420	0.513	0.206	25	230
0.145	0.356	0.510	0.187	25	230
0.126	0.259	0.508	0.157	25	230
0.117	0.216	0.510	0.142	25	230
0.088	0.078	0.539	0.074	25	230
0.074	0.009	0.579	0.012	25	230
0.072	0	0.585	0	25	230
0.357	0.643	0.764	0.236	35	230
0.347	0.608	0.734	0.225	35	230
0.340	0.595	0.722	0.221	35	230
0.325	0.548	0.692	0.207	35	230
0.317	0.515	0.677	0.197	35	230
0.309	0.486	0.666	0.188	35	230
0.300	0.456	0.655	0.180	35	230
0.391	0.423	0.646	0.171	35	230
0.279	0.369	0.637	0.155	35	230
0.269	0.345	0.631	0.148	35	230
0.255	0.301	0.616	0.140	35	230
0.238	0.245	0.625	0.118	35	230
0.221	0.199	0.624	0.105	35	230
0.197	0.146	0.631	0.085	35	230
0.164	0.072	0.648	0.051	35	230
0.151	0.044	0.655	0.034	35	230
0.130	0	0.679	0	35	230
0.479	0.521	0.800	0.200	45	230
0.466	0.487	0.774	0.188	45	230
0.450	0.440	0.746	0.173	45	230
0.428	0.380	0.720	0.153	45	230
0.401	0.309	0.699	0.129	45	230
0.380	0.252	0.689	0.113	45	230
0.353	0.208	0.687	0.095	45	230
0.333	0.172	0.687	0.083	45	230
0.312	0.140	0.687	0.071	45	230
0.243	0.049	0.695	0.031	45	230
0.221	0.022	0.711	0.015	45	230
0.204	0	0.720	0	45	230
0.599	0.401	0.816	0.184	55	230
0.581	0.357	0.785	0.169	55	230
0.558	0.311	0.755	0.150	55	230
0.503	0.199	0.719	0.099	55	230
0.483	0.168	0.717	0.085	55	230
0.441	0.115	0.718	0.059	55	230
0.351	0.035	0.730	0.020	55	230
0.325	0.014	0.735	0.009	55	230

0.302	0	0.739	0	55	230

(Webster & Kidnay, 2001)

x1	x2	y1	y2	P(Bar)	T(K)
0.076	0.924	0.872	0.128	8	230
0.070	0.899	0.750	0.124	8	230
0.054	0.849	0.593	0.120	8	230
0.041	0.797	0.448	0.116	8	230
0.029	0.727	0.324	0.107	8	230
0.021	0.660	0.231	0.105	8	230
0.016	0.607	0.177	0.098	8	230
0.012	0.564	0.137	0.097	8	230
0	0.347	0	0.078	8	230
0.418	0.582	0.956	0.044	40	230
0.414	0.549	0.926	0.042	40	230
0.404	0.541	0.913	0.042	40	230
0.397	0.521	0.894	0.041	40	230
0.369	0.415	0.822	0.036	40	230
0.362	0.379	0.805	0.035	40	230
0.347	0.333	0.785	0.032	40	230
0.345	0.329	0.783	0.032	40	230
0.341	0.313	0.777	0.031	40	230
0.325	0.262	0.760	0.028	40	230
0.304	0.227	0.748	0.026	40	230
0.287	0.160	0.734	0.021	40	230
0.275	0.143	0.728	0.020	40	230
0.244	0.107	0.719	0.017	40	230
0.217	0.071	0.712	0.013	40	230
0.162	0	0.701	0	40	230
0.730	0.270	0.942	0.059	70	230
0.727	0.271	0.938	0.060	70	230
0.700	0.128	0.822	0.050	70	230
0.686	0.109	0.798	0.048	70	230
0.679	0.084	0.776	0.042	70	230
0.637	0.041	0.733	0.023	70	230
0.589	0.017	0.722	0.009	70	230
0.548	0	0.722	0	70	230
0.172	0.828	0.797	0.203	28	270
0.157	0.813	0.737	0.199	28	270
0.156	0.801	0.714	0.198	28	270
0.147	0.791	0.676	0.195	28	270
0.140	0.784	0.652	0.195	28	270
0.132	0.762	0.603	0.191	28	270
0.124	0.745	0.563	0.187	28	270
0.115	0.722	0.515	0.184	28	270
0.098	0.680	0.436	0.177	28	270
0.083	0.639	0.368	0.170	28	270
0.075	0.606	0.327	0.165	28	270
0.067	0.571	0.286	0.160	28	270
0.056	0.525	0.240	0.154	28	270
0.048	0.503	0.208	0.149	28	270
0.040	0.471	0.176	0.143	28	270
0.032	0.438	0.144	0.137	28	270
0.022	0.379	0.101	0.127	28	270
0.015	0.335	0.069	0.118	28	270
0.010	0.298	0.047	0.111	28	270
0	0.228	0	0.009	28	270
0.360	0.640	0.854	0.146	54	270
0.288	0.505	0.649	0.126	54	270
0.282	0.487	0.630	0.126	54	270
0.248	0.408	0.549	0.113	54	270
0.230	0.357	0.507	0.105	54	270
0.191	0.265	0.439	0.087	54	270
0.180	0.235	0.418	0.082	54	270
0.146	0.141	0.369	0.056	54	270
0.144	0.133	0.365	0.055	54	270
0.095	0	0.313	0	54	270
0.535	0.466	0.843	0.157	79	270
0.530	0.459	0.831	0.157	79	270
0.501	0.404	0.756	0.150	79	270
0.441	0.285	0.609	0.138	79	270
0.425	0.248	0.570	0.132	79	270
0.288	0.041	0.400	0.029	79	270
0.253	0.010	0.400	0.006	79	270
0.249	0	0.397	0	79	270