UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

DANILO PEREIRA DE CARVALHO

***Cálculo do equilíbrio de fases em sistemas contendo
hidrocarbonetos em fase gasosa com altos teores de
CO₂ e traços de água***

São Paulo

2016

DANILO PEREIRA DE CARVALHO

***Cálculo do equilíbrio de fases em sistemas contendo
hidrocarbonetos em fase gasosa com altos teores de
CO₂ e traços de água***

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Alcântara
Pessôa Filho

São Paulo

2016

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Carvalho, Danilo Pereira de

Cálculo do equilíbrio de fases em sistemas contendo hidrocarbonetos em fase gasosa com altos teores de CO₂ e traços de água / D. P. Carvalho -- versão corr. -- São Paulo, 2016.

122 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Pré-sal 2.dióxido de carbono 3.gases ácidos 4.PC-SAFT
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Dedico esse trabalho à minha esposa Ana Elisa

AGRADECIMENTOS

A Deus pela presença constante em minha vida.

À Ana Elisa, mulher da minha vida, pelo apoio incondicional em todos os momentos. Sem você nenhuma conquista valeria a pena.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Pedro Pessoa, o meu reconhecimento pela oportunidade de realizar este trabalho ao lado de alguém que transpira sabedoria, meu respeito e admiração pela sua serenidade, capacidade técnica e pelo exemplo de dedicação no ensino da ciência.

Aos meus pais Jurandi e Maria Jacy que dignamente me apresentaram a importância da família e o caminho da honestidade e persistência.

Aos meus irmãos Daniel e Denilson, minhas cunhadas Andréa e Cristiane e sobrinhos Felipe e Henrique, pelo companheirismo e momentos que marcaram minha caminhada pessoal e profissional. Agradeço a convivência com todos vocês que ajudaram na construção de meu caráter.

A todos os amigos da Petrobras em especial a toda a equipe do FPSO Cidade de Mangaratiba, ao Cassiano Aimoli pelas valiosas contribuições e Juliana Schuhli e Humberto Americano pela confiança na execução desse trabalho.

A Petrobras por acreditar no desenvolvimento do conhecimento tecnológico nacional.

“Tu te tornarás eternamente responsável por aquilo que cativas”

(Antoine de Saint-Exupéry)

RESUMO

Carvalho, D. P. *Cálculo do equilíbrio de fases em sistemas contendo hidrocarbonetos em fase gasosa com altos teores de CO₂ e traços de água* [Dissertação]. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo; 2016.

Os grandes campos de petróleo *offshore* recentemente descobertos na camada pré-sal, localizada no sudeste do Brasil, representam um avanço significativo da participação brasileira nas reservas mundiais de hidrocarbonetos, que ainda são a principal matriz energética mundial. Nesse cenário, torna-se importante o desenvolvimento da produção desses campos. Um dos principais desafios tecnológicos da exploração desses campos é o processamento do gás natural associado, que possui altos teores de dióxido de carbono (CO₂). Esse contaminante deve ser separado para possibilitar a injeção no reservatório e/ou o escoamento desse gás através de dutos submarinos, dadas as restrições na legislação ambiental. Nas plantas de processamento instaladas no convés de grandes embarcações, são previstas instalações para a separação do CO₂ e a remoção de umidade do gás a fim de evitar a formação de hidratos e a corrosão acentuada das linhas de escoamento, pois tanto a injeção quanto a exportação do gás são realizadas em condições de pressão e temperaturas extremas. Nesse contexto, o conhecimento acurado das condições em que se forma uma fase aquosa líquida é importante para garantir a viabilidade técnica e de segurança dessas operações. Considerando a relevância do assunto e as limitações da literatura para os cenários enfrentados no pré-sal brasileiro, esse trabalho tem o objetivo de fazer um estudo abrangente do equilíbrio de fases em sistemas contendo hidrocarbonetos em fase gasosa com altos teores de CO₂ e traços de água, visando à obtenção de modelo para cálculo do ponto de orvalho da água. O uso de modelos rigorosos baseado na teoria dos fluidos associativos (PC-SAFT) mostrou-se adequado para o cálculo das condições de saturação em amplas faixas de pressão e temperatura. Com base em dados experimentais publicados foi possível fazer um ajuste preciso dos parâmetros de interação binária da equação de estado PC-SAFT. Como resultado, obteve-se um modelo capaz de descrever o comportamento de fases em misturas de hidrocarbonetos com composição próxima das encontradas no pré-sal brasileiro.

Palavras-chave: Pré-sal, dióxido de carbono, gases ácidos, PC-SAFT

ABSTRACT

Carvalho, D. P. *Phase equilibrium calculations for systems with hydrocarbons in gas phase with high content of CO₂ and traces of water* [Dissertation]. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo; 2016.

The giant offshore petroleum fields recently discovered in the pre-salt layer on the southeast of Brazil represent a significant increment in the Brazilian share of the global hydrocarbon reserves, which is still the most important energetic matrix. In this scenario, the development of production for these petroleum fields becomes important. One of the main technological challenges posed by these fields is the processing of the associated gas, which contains high amounts of carbon dioxide (CO₂). Due to environmental laws, this contaminant must be separated to allow the injection back into the reservoir and/or the gas flow through subsea pipelines. The gas processing plants installed on large vessels comprise facilities that remove CO₂ and moisture from natural gas, to prevent hydrate formation and severe corrosion throughout the pipelines, as both gas injection and gas exportation are performed in extreme pressure and temperature conditions. Thus, the accurate knowledge of conditions in which aqueous liquid phases are formed is important to ensure the technical viability and operational safety of these operations. Considering the relevance of this subject and the limitations of published works for the Brazilian pre-salt scenario, this work presents a comprehensive study on the phase equilibrium in systems with hydrocarbons in gas phase with high content of CO₂ and traces of water, aiming at developing a model to calculate the dew point of water. The use of a rigorous method based on the associating fluid theory (PC-SAFT) has shown to be appropriate to calculate the saturation condition for a large range of pressure and temperature. Based on the experimental data published, the fitting of the binary interaction parameter from the PC-SAFT equation of state was carried out. The resulting model was able to describe the phase behavior of hydrocarbon mixture with composition similar to those found in the Brazilian pre-salt.

Keywords: Pre-salt, carbon dioxide, sour gas, PC-SAFT

ABREVIATURAS

AARD	Desvio relativo médio absoluto (<i>Absolute Average Relative Deviation</i>)
ANM	Árvore de natal molhada
ANP	Agência Nacional do Petróleo
API	<i>American Petroleum Institute</i>
Boe	Barris de óleo equivalente
BSW	Teor de água e sedimentos
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
EOR	Recuperação secundária de petróleo
EoS	Equação cúbica de estado
FPSO	<i>Floating Production, Storage and Offloading</i>
GA	Gás ácido
GERG	Grupo Europeu de Termodinâmica (<i>Groupe Europeen de Recherches Gazieres</i>)
GN	Gás natural
LDA	Lâmina d'Água
MIT	<i>Massachusetts Institute of Technology</i>
NIST	<i>National Institute of Standards Technology</i>
PC-SAFT	<i>Pertubated Chain – Statistical Associating Fluid Theory</i>
PCSFAU	Energia de associação
PCSFAV	Volume efetivo de associação
PCSFTM	Número de segmentos
PCSFTU	Energia de interação
PCSFTV	Diâmetro de segmento
ppm	Partícula por milhão (volume)
PPSBS	Pólo pré-sal da bacia de Santos
PR	Peng-Robinson
RGO	Razão gás-óleo
SAFT	<i>Statistical Associating Fluid Theory</i>
SRK	Soave-Redlich-Kwong
UEP	Unidade estacionária de produção
UM	Unidade de medida
vdW	van der Walls

SÍMBOLOS

A	Energia livre de Helmholtz (J)
$\tilde{a}$	Energia livre de Helmholtz residual adimensional
A_1, A_2	Termos da série que representam a função de perturbação
d	Diâmetro de colisão efetiva (Å)
g_{grav}	Aceleração da gravidade (m/s ²)
g	Função distribuição do potencial de ligação dos segmentos esféricos
G	Energia livre de Gibbs (J)
h	Lâmina d'água (m)
I_1, I_2	Abreviações definidas pelas Equações 3.15 e 3.16
K_{ij}	Parâmetro de interação binária
k	Constante de Boltzmann (J/K)
l, q	Constantes universais do termo de dispersão – PC-SAFT
M	Número de sítios de associação
m_i	Número de segmentos em uma molécula
$\bar{m}$	Média ponderada de segmentos em uma mistura
n	Número total de elementos
P	Pressão (bar)
R	Constante dos gases (J/(mol·K))
r	Distância entre segmentos (Å)
T	Temperatura (K)
u	Potencial de interação entre segmentos (J)
V	Volume molar (m ³)
v	Variável
X^A	Fração de sítios ativos de molécula
x, y	Fração molar
Z	Fator de compressibilidade

Letras Gregas

σ	Diâmetro de segmento esférico (Å)
Δ^{AB}	Força de associação entre os sítios
ε	Energia de interação entre segmentos (J)
ϵ^{AB}	Energia de associação entre sítios (J)

κ^{AB}	Volume efetivo de associação entre sítios ($\text{\AA}^3$)
ρ	Densidade molar do sistema

Super índices

A, B, ...	Sítios de associação
<i>assoc</i>	Contribuição associativa
<i>disp</i>	Contribuição dispersiva
<i>GI</i>	Indica propriedade de gás ideal
<i>hc</i>	Contribuição de cadeia molecular
<i>hs</i>	Contribuição de esfera rígida
REF	Indica valor de referência
<i>res</i>	Indica propriedade residual
SIM	Indica valor simulado

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Consumo mundial de combustíveis (energia primária) em milhões de toneladas de óleo equivalente do ano de 1987 até o ano de 2012 divididos por combustível (na ordem da parte superior à inferior do gráfico: Carvão, renováveis, hidroeletricidade, energia nuclear, gás natural e petróleo) [1].	22
Figura 2. Mapa dos blocos exploratórios do PPSBS [3].	23
Figura 3. Esquema de um sistema submarino de produção. Adaptado de Diário do pré-sal, 2016 [10].	27
Figura 4. Esquema do processo de tratamento do gás associado. Adaptada de Aimoli, C. [12].	28
Figura 5. Formação de cadeia pela imposição de ligação covalente entre segmentos esféricos. Adaptado de Chapman <i>et al.</i> [28].	40
Figura 6. Representação dos segmentos na formação das cadeias e interação entre elas. Adaptado de Calsep [33].	41
Figura 7. Curvas de saturação da água a 38 °C para o CO ₂ , CH ₄ (C ₁), e mistura de ambos [34].	42
Figura 8. Comparação da simulação do teor de água usando diferentes métodos a 15 °C [38].	43
Figura 9. (A) Representação da estrutura de Lewis para a molécula do CO ₂ adaptada de Murphy <i>et al.</i> [39] (B) Representação da molécula de CO ₂ . Carbono em cinza e oxigênio em vermelho. Adaptada a partir de Lima <i>et al.</i> [40].	44
Figura 10. Dados de pressão de vapor em função da temperatura para o CH ₄ (A), CO ₂ (B) e H ₂ O (C) utilizando a PC-SAFT disponível no HYSYS e dados do NIST. Os pontos quadrados representam dados do NIST e a linha contínua dados simulados no HYSYS.	53
Figura 11. Dados de pressão de vapor em função da temperatura para o CH ₄ (linha contínua), CO ₂ (tracejado ponto quadrado grande) e H ₂ O (tracejado ponto quadrado pequeno) utilizando a PC-SAFT disponível no HYSYS.	54
Figura 12. Comparação do %AARD entre os dados do NIST e as EoS SRK (coluna branca), PR (coluna cinza) e PC-SAFT (coluna preta).	55
Figura 13. Distribuição do %AARD da pressão de saturação para a H ₂ O em toda a região de ELV.	56
Figura 14. Distribuição do %AARD da pressão de saturação para a H ₂ O em toda a região de ELV variando-se o parâmetro PCSFAU. As linhas representam os seguintes valores de PCSFAU: 2498,70 K (tracejado ponto quadrado preto), 2500,70 K (linha contínua preta – valor <i>default</i> do HYSYS), 2502,70 K (tracejado ponto	

redondo cinza), 2507,70 K (tracejado ponto quadrado cinza), 2512,70 K (travessão ponto cinza) e 2518,70 K (linha contínua cinza). 58

Figura 15. Distribuição do %AARD da pressão de saturação para a H₂O em toda a região de ELV variando-se o parâmetro PCSFTU. As linhas representam os seguintes valores de PCSFTU: 366,15 K (tracejado ponto quadrado preto), 366,51 K (linha contínua preta – valor *default* do HYSYS), 367,51 K (tracejado ponto quadrado cinza), 368,51 K (travessão ponto cinza) e 369,81 K (linha contínua cinza). 59

Figura 16. Ajuste polinomial aos valores de PCSFAU que minimizam o %AARD para a faixa de ELV da H₂O. Os pontos representam os dados simulados e a linha contínua é a curva ajustada. 60

Figura 17. Distribuição do %AARD da pressão de saturação para a H₂O em toda a região de ELV. A linha contínua preta representa o uso do valor fixo de PCSFAU (2500,70 K) e a linha contínua cinza representa o uso da equação de ajuste da **Tabela 6**. 61

Figura 18. Fração molar de água na fase vapor a 298 K (A), 304 K (B), 323 K (C) e 348 K (D) comparando os diferentes modelos: PC-SAFT STD (linha contínua preta), PC-SAFT FAU (linha contínua cinza), PR sem Kij (tracejado ponto quadrado cinza) e PR com Kij (tracejado ponto quadrado preto), com os dados experimentais (pontos quadrados). 66

Figura 19. Ajuste dos parâmetros de interação binária para o par CO₂ – H₂O para diferentes temperaturas. Os pontos quadrados representam os valores ajustados obtidos através do ASPEN Plus, conforme dados da **Tabela 11**. As linhas contínuas representam os resultados da regressão linear divididos em duas regiões: Região 1 para temperaturas menores que 332,1 K e Região 2 para temperaturas maiores ou iguais a 332,1 K. 68

Figura 20. Fração molar de água na fase vapor a 298 K (A), 304 K (B), 323 K (C) e 348 K (D) comparando os diferentes modelos: PC-SAFT STD (linha contínua), PC-SAFT ADJ I (tracejado ponto redondo), PC-SAFT ADJ II (travessão ponto) e PR com Kij (tracejado ponto quadrado), com os dados experimentais (pontos quadrados). 71

Figura 21. Desvio dos valores de teor de água na fase vapor experimentais em relação aos obtidos com os modelos: PC-SAFT STD (ponto quadrado), PC-SAFT ADJ I (cruz), PC-SAFT ADJ II (ponto círculo) e PR com Kij (ponto triângulo) para o binário CO₂ - H₂O. 72

Figura 22. Comparação do %AARD entre os dados experimentais e os dados simulados com os diferentes modelos: PC-SAFT STD (coluna - traço diagonal), PC-SAFT ADJ I (coluna - cinza), PC-SAFT ADJ II (coluna - preto), PR com Kij (coluna - branco). A) Comparação entre todos os dados experimentais e B) Dados estratificados em

faixas de pressão.	73
Figura 23. Ajuste dos parâmetros de interação binária para o par $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para diferentes temperaturas. Os pontos quadrados representam os valores ajustados obtidos através do ASPEN Plus, conforme dados da Tabela 14 . A linha contínua representa o resultado da regressão linear.	76
Figura 24. Fração molar de água na fase vapor a 323 K (A) e 348 K (B) comparando os diferentes modelos: PC-SAFT STD (linha contínua), PC-SAFT ADJ I (tracejado ponto redondo), PC-SAFT ADJ II (travessão ponto) e PR com Kij (tracejado ponto quadrado), com os dados experimentais (pontos quadrados).	78
Figura 25. Fração molar de água na fase vapor a 310 K (A) e 344 K (B) e 377 K (C) comparando os diferentes modelos: PC-SAFT STD (linha contínua), PC-SAFT ADJ I (tracejado ponto redondo), PC-SAFT ADJ II (travessão ponto) e PR com Kij (tracejado ponto quadrado), com os dados experimentais (pontos quadrados).	80
Figura 26. Fração molar de água na fase vapor com os dados experimentais publicados por Chapoy <i>et al.</i> [52] nas temperaturas de 318 K (ponto triângulo), 313 K (ponto quadrado) e 308 K (ponto losango) com suas respectivas curvas de ajuste com o modelo PC-SAFT ADJ II (linhas contínuas pretas). Ponto círculo preto representa os dados à temperatura de 310 K publicados por Olds <i>et al.</i> [13] e a linha contínua cinza representa o ajuste com a PC-SAFT ADJ II a esses dados.	81
Figura 27. Fração molar de água na fase vapor com os dados experimentais publicados por Chapoy <i>et al.</i> [53], Kosyakov <i>et al.</i> [57] e Rigby e Prausnitz [54], nas temperaturas de 298,0 K (ponto quadrado branco), 292,7 K (ponto círculo preto) e 283,0 K (ponto círculo branco) e 277,8 K (ponto quadrado preto) com suas respectivas curvas de ajuste usando o modelo PC-SAFT ADJ II (linhas contínuas pretas).	82
Figura 28. Desvio dos valores de teor de água na fase vapor experimentais em relação aos obtidos com os modelos: PC-SAFT STD (ponto quadrado), PC-SAFT ADJ I (cruz), PC-SAFT ADJ II (ponto círculo) e PR com Kij (ponto triângulo) para o binário $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$	83
Figura 29. Comparação do %AARD entre os dados experimentais e os dados simulados com os diferentes modelos: PC-SAFT STD (coluna - traço diagonal), PC-SAFT ADJ I (coluna - cinza), PC-SAFT ADJ II (coluna - preto), PR com Kij (coluna - branco). A) Comparação entre todos os dados experimentais, B) Dados estratificados em faixas de pressão e C) Dados dos modelos PC-SAFT STD e PR com Kij para as diferentes faixas de pressão.	85
Figura 30. Ajuste dos parâmetros de interação binária para o par $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ para diferentes temperaturas. Os pontos quadrados representam os valores ajustados obtidos através do ASPEN Plus, conforme dados da Tabela 18 . A linha contínua representa o resultado da regressão linear.	88

Figura 31. Fração molar de CO ₂ na fase vapor a 230 K (A), 270 K (B) e 288 K (C) comparando os diferentes modelos: PC-SAFT STD (linha contínua), PC-SAFT ADJ I (tracejado ponto redondo), PC-SAFT ADJ II (travessão ponto) e PR com Kij (tracejado ponto quadrado), com os dados experimentais (pontos quadrados).	90
Figura 32. Desvio dos teores de CO ₂ na fase vapor experimentais em relação aos obtidos com os modelos: PC-SAFT STD (ponto quadrado), PC-SAFT ADJ I (cruz), PC-SAFT ADJ II (ponto círculo) e PR com Kij (ponto triângulo) para o binário CH ₄ - CO ₂	91
Figura 33. Comparação do %AARD entre os dados experimentais e os dados simulados com os diferentes modelos: PC-SAFT STD (coluna - traço diagonal), PC-SAFT ADJ I (coluna - cinza), PC-SAFT ADJ II (coluna - preto), PR com Kij (coluna - branco).	92
Figura 34. Fração molar de água na fase vapor a 314 K (A), 365 K (B) e 420 K (C) comparando os diferentes modelos: PC-SAFT STD (linha contínua), PC-SAFT ADJ II (travessão ponto) e PR com Kij (tracejado ponto quadrado), com os dados experimentais (pontos quadrados) para o GA I.	95
Figura 35. Fração molar de água na fase vapor a 366 K comparando os diferentes modelos: PC-SAFT STD (linha contínua), PC-SAFT ADJ II (travessão ponto) e PR com Kij (tracejado ponto quadrado), com os dados experimentais (pontos quadrados) para o GA II.	96
Figura 36. Fração molar de água na fase vapor a 363 K (A) e 422 K (B) comparando os diferentes modelos: PC-SAFT STD (linha contínua), PC-SAFT ADJ II (travessão ponto) e PR com Kij (tracejado ponto quadrado), com os dados experimentais (pontos quadrados) para o GA III.	97
Figura 37. Comparação do %AARD entre os dados experimentais e os dados simulados com os diferentes modelos: PC-SAFT STD (coluna - traço diagonal), PC-SAFT ADJ II (coluna - preto), PR com Kij (coluna - branco) para os dados da Referência I.	98
Figura 38. Fração molar de água na fase vapor a 310 K (A), 327 K (B) e 344 K (C) comparando os diferentes modelos: PC-SAFT STD (linha contínua), PC-SAFT ADJ II (travessão ponto) e PR com Kij (tracejado ponto quadrado), com os dados experimentais (pontos quadrados) para o GA IV.	101
Figura 39. Fração molar de água na fase vapor a 310 K (A), 327 K (B) e 344 K (C) comparando os diferentes modelos: PC-SAFT STD (linha contínua), PC-SAFT ADJ II (travessão ponto) e PR com Kij (tracejado ponto quadrado), com os dados experimentais (pontos quadrados) para o GA V.	103
Figura 40. Comparação do %AARD entre os dados experimentais e os dados simulados com os diferentes modelos: PC-SAFT STD (coluna - traço diagonal), PC-SAFT ADJ II (coluna - preto), PR com Kij (coluna - branco)	

para os dados da Referência II.	104
Figura 41. Fração molar de água na fase vapor a 299 K comparando os diferentes modelos: PC-SAFT STD (linha contínua), PC-SAFT ADJ II (travessão ponto) e PR com Kij (tracejado ponto quadrado), com os dados experimentais (pontos quadrados) para o GA VI.	106
Figura 42. Fração molar de água na fase vapor comparando PC-SAFT ADJ II (travessão ponto) com dados experimentais às temperaturas: 361 K (ponto x), 347 K (ponto triângulo branco), 333 K (ponto triângulo preto), 322 K (ponto quadrado branco) e 303 K (ponto quadrado preto) para o GA VI.	107
Figura 43. Comparação do %AARD entre os dados experimentais e os simulados com os diferentes modelos: PC-SAFT STD (coluna - traço diagonal), PC-SAFT ADJ II (coluna - preto), PR com Kij (coluna - branco) para todas as misturas avaliadas na seção 5.3. A) Comparação entre todos os dados e B) Os mesmos dados estratificados em faixas de pressão.	109
Figura 44. Fração molar de água na fase vapor usando a equação PC-SAFT com parâmetros de interação binária da Tabela 20 para as composições de gás típicas do pré-sal: A) 15 % molar de CO ₂ , composição típica do gás produzido, B) 3 % molar de CO ₂ , composição típica do gás exportado, C) 50 % molar de CO ₂ , composição típica do gás injetado em plataformas que possuem sistemas de separação de CO ₂ por membranas com 1 estágio de separação e D) 90 % molar de CO ₂ , composição típica do gás injetado em plataformas que possuem sistemas de separação de CO ₂ por membranas com 2 estágios de separação.....	112

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Comparativo das características dos campos do pós-sal e pré-sal.....	24
Tabela 2. Estrutura do simulador HYSYS.....	47
Tabela 3. Parâmetros da PC-SAFT disponíveis no HYSYS.....	47
Tabela 4. Métodos numéricos do ASPEN Plus para regressão dos parâmetros de interação binária.....	49
Tabela 5. Valores das variáveis críticas disponíveis no HYSYS e os dados do NIST.....	51
Tabela 6. Equação de ajuste de PCSFAU para a H ₂ O em função de temperatura.....	60
Tabela 7. Parâmetros de interação binária do modelo PC-SAFT STD.....	62
Tabela 8. Valores dos parâmetros de interação binária utilizados no modelo PC-SAFT STD.....	62
Tabela 9. Parâmetros de interação binária do modelo PR com Kij.....	63
Tabela 10. Dados experimentais com as respectivas referências bibliográficas e suas características para o binário CO ₂ – H ₂ O.....	64
Tabela 11. Dados simulados no ASPEN Plus com as respectivas referências bibliográficas e os parâmetros de interação binária obtidos nas simulações para CO ₂ – H ₂ O.....	67
Tabela 12. Equações de ajuste para o parâmetro de interação binária em função da temperatura para o par CO ₂ – H ₂ O.....	68
Tabela 13. Resultado final do ajuste dos parâmetros de interação binária da PC-SAFT para CO ₂ – H ₂ O.....	71
Tabela 14. Dados experimentais com as respectivas referências bibliográficas e suas características para o binário CH ₄ – H ₂ O.....	75
Tabela 15. Dados simulados no ASPEN Plus com as respectivas referências bibliográficas e os parâmetros de interação binária obtidos nas simulações para CH ₄ – H ₂ O.....	76
Tabela 16. Equação de ajuste linear para o parâmetro de interação binária em função da temperatura para o par CH ₄ – H ₂ O.....	77
Tabela 17. Dados experimentais com as respectivas referências bibliográficas e suas características para o binário CH ₄ – CO ₂	86
Tabela 18. Dados simulados no ASPEN Plus com as respectivas referências bibliográficas e os parâmetros de interação binária obtidos nas simulações para CH ₄ – CO ₂	87
Tabela 19. Equação de ajuste linear para o parâmetro de interação binária em função da temperatura para o	

par $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$	88
Tabela 20. Ajuste final de Kij para os binários: $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$ e $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$	93
Tabela 21. Característica dos dados experimentais de Fouad <i>et al.</i> [66].....	93
Tabela 22. Característica dos dados experimentais de Sharma <i>et al.</i> [67].	99
Tabela 23. Característica dos dados experimentais de Maddox <i>et al.</i> [18].	105
Tabela 24. Parâmetros Kij usados no ajuste para os dados do GA VI.	105
Tabela 25. Característica dos dados experimentais de Chapoy <i>et al.</i> [53].....	107
Tabela 26. Dados experimentais obtidos na literatura com suas principais características.	108

SUMÁRIO

1.0	INTRODUÇÃO.....	21
1.1	O pré-sal brasileiro	22
1.1.1	Elevada RGO.....	24
1.1.2	Alta LDA.....	26
1.1.3	Alto teor de contaminantes	27
2.0	OBJETIVO.....	30
2.1	Objetivo.....	31
3.0	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	32
3.1	Evolução dos modelos para cálculo de ponto de orvalho da água em hidrocarbonetos... ..	33
3.2	Abordagem baseada na termodinâmica estatística	34
3.3	Influência do CO ₂ no equilíbrio termodinâmico	41
4.0	METODOLOGIA	45
4.1	Dados termodinâmicos de referência NIST	46
4.2	Uso da equação de estado PC-SAFT no HYSYS.....	46
4.3	Ajuste dos parâmetros de interação binária no ASPEN Plus	48
5.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1	Cálculo de propriedades termodinâmicas no ELV para os componentes puros	51
5.2	Cálculo de propriedades termodinâmicas no ELV para os componentes binários.....	61
5.2.1	Binário CO ₂ – H ₂ O.....	63
5.2.2	Binário CH ₄ – H ₂ O	74
5.2.3	Binário CH ₄ – CO ₂	85
5.3	Cálculo de propriedades termodinâmicas no ELV para os ternários e outras misturas.....	93
5.3.1	Referência I - Fouad <i>et al.</i> , 2015	93
5.3.2	Referência II - Sharma <i>et al.</i> , 1939.....	99

5.3.3	Referência III - Maddox <i>et al.</i> , 1988.....	104
5.3.4	Referência IV - Chapoy <i>et al.</i> , 2005.....	106
5.3.5	Outras referências	108
5.4	Resultados do modelo ajustado.....	110
6.0	CONCLUSÃO.....	114
7.0	REFERÊNCIAS	117

1.0 Introdução

O petróleo e o gás natural representam as principais fontes de combustíveis na matriz energética mundial. Dados de 2012 [1] mostram que esses dois combustíveis correspondem a 57 % de toda energia primária (energia utilizada como insumo para a geração de diferentes formas de energia) consumida no mundo como mostra a **Figura 1**:

Figura 1. Consumo mundial de combustíveis (energia primária) em milhões de toneladas de óleo equivalente do ano de 1987 até o ano de 2012 divididos por combustível (na ordem da parte superior à inferior do gráfico: Carvão, renováveis, hidroeletricidade, energia nuclear, gás natural e petróleo) [1].

A importância do petróleo no mundo ainda é crescente e o Brasil tem aumentado sua participação global da produção deste combustível. Suas reservas provadas em 2012 estavam na ordem de 15,3 bilhões de barris de óleo equivalente (boe) representando 0,9 % das reservas mundiais, com crescimento de 56,1 % de 2002 a 2012 [1]. O potencial de crescimento é ainda maior se consideradas as novas descobertas na chamada camada pré-sal no Polo pré-sal da bacia de Santos (PPSBS).

1.1 O pré-sal brasileiro

O termo pré-sal refere-se ao conjunto de rochas localizadas nas porções marinhas de grande parte do litoral brasileiro, com potencial para a geração e acúmulo de petróleo. Esse termo é utilizado porque, ao longo do tempo, essas rochas foram sendo depositadas antes da camada de sal.

Os primeiros poços no PPSBS foram perfurados em 2006, cujos resultados apontaram para volumes recuperáveis da ordem de 6 a 10 bilhões de boe (óleo com densidade da ordem de 30°API e gás) somente nos blocos de Tupi e Guará [2]. Os blocos exploratórios descobertos na área do PPSBS estão representados na **Figura 2**.

Figura 2. Mapa dos blocos exploratórios do PPSBS [3].

Atualmente o Brasil produz aproximadamente 1,0 milhão de barris de óleo por dia no PPSBS e projeta-se produzir 1,5 milhões de barris de óleo por dia até 2020 [4]. A exploração do petróleo e gás brasileiros é predominantemente feita no mar, como mostram os dados de 2012 publicados pela Agência Nacional do Petróleo - ANP [5] cuja produção de petróleo *offshore* representou 91,2 % do total. Com as novas descobertas no PPSBS a tendência é que a participação da exploração *offshore*

aumente ainda mais.

O petróleo dos novos blocos descobertos no PPSBS possuem características comuns entre si, porém diferentes dos fluidos até então produzidos no Brasil, provenientes, por exemplo, da Bacia de Campos (pós-sal). No quadro comparativo da **Tabela 1**, estão representadas as principais características do petróleo e gás natural produzidos nas duas principais bacias de produção de petróleo *offshore* brasileiro.

Tabela 1. Comparativo das características dos campos do pós-sal e pré-sal.

	<i>Pós-sal</i> ^(a)	<i>Pré-sal</i> [6]
Rocha Reservatório	Arenito Turbidítico	Carbonática
°API	19	28 - 30
Razão Gás-Óleo (RGO)	80 m ³ /m ³	> 200 m ³ /m ³
Teor de CO ₂	Abaixo de 1 %	1 % a 20 % CO ₂
Lâmina d'água (LDA)	900 metros	2.400 metros

^(a) Petróleo do campo de Marlim – Bacia de Campos [7]

Como se pode observar na **Tabela 1**, a nova fronteira exploratória brasileira possui um petróleo mais leve, portanto de maior valor de mercado. No entanto, três características se destacam como desafios tecnológicos para o processamento *offshore* do gás associado: elevada RGO, alta LDA e alto teor de contaminantes.

1.1.1 Elevada RGO

O petróleo é um produto complexo que contém em sua composição elementos de diferentes tamanhos de cadeias carbônicas. Sua extração promove uma modificação no estado termodinâmico com a redução da pressão desde o reservatório até a planta de processamento primário. Nessa nova condição de pressão e temperatura, o fluido produzido apresenta-se em duas fases: fase líquida, formada majoritariamente pelos componentes de maior peso molecular, e fase gasosa, de menor peso molecular. O volume de gás associado depende das características composicionais do petróleo

e a relação entre o volume de gás produzido com o volume de óleo produzido nas condições de referência (Definição utilizada: Temperatura: 20 °C e Pressão: 1,01325 bar [8]) é definida como Razão Gás - Óleo (RGO) e é representada no sistema internacional de unidades pela unidade de medida m^3 de gás/ m^3 de óleo.

Devido ao volume unitário de petróleo possuir um valor energético maior e, conseqüentemente, seu valor de mercado ser muito superior ao do gás natural, há um interesse econômico pela priorização da produção e venda do petróleo, tendo o gás natural associado como um produto secundário, podendo ser utilizado para outras finalidades. Por exemplo, utilizando o valor de referência dos preços médios de 2013 [9] constata-se que ao se produzir 1.000 m^3 de petróleo obtém-se uma receita de US\$ 693 mil somente com o óleo. Considerando uma RGO de 200 m^3/m^3 , nessa mesma unidade de produção, poderia se produzir 200.000 m^3 de gás para cada 1.000 m^3 de petróleo obtendo-se uma receita de US\$ 74 mil com a venda desse volume de gás natural, portanto um valor de mercado quase 10 vezes menor que o valor do petróleo.

Na produção *offshore*, como é o caso do PPSBS, o armazenamento do petróleo produzido é realizado nos tanques do próprio FPSO (*Floating Production, Storage and Offloading*) e sua transferência é feita através de navios aliviadores que conectam mangotes e recebem o óleo através de bombeamento feito pelo FPSO. Já o gás natural produzido, considerando a planta de tratamento do gás instalada nos FPSOs típicos do PPSBS que consome parte desse gás para a geração de energia, pode-se ter três diferentes destinos: exportação através de gasodutos para posterior venda ao mercado, injeção de gás em poços preparados para esse fim e queima de gás nos queimadores do próprio FPSO. Para realizar a exportação do gás necessita-se do lançamento de dutos submarinos vindos de uma unidade de processamento de gás localizados em terra ou de um ramal de gasodutos mais próximos da unidade em questão. O lançamento desses dutos depende de investimentos elevados e, considerando os valores de mercado do gás natural, pode não ser economicamente viável; em outra hipótese, eles são lançados após a unidade iniciar sua operação. A segunda opção de destinação do gás é a injeção em reservatório para a recuperação secundária de petróleo (EOR). A

partir de um poço de injeção de gás é lançado um duto submarino que é conectado ao FPSO permitindo a injeção do gás produzido no reservatório. Em geral, essa é a alternativa utilizada no PPSBS para a destinação do gás até que o gasoduto tenha sido lançado. A terceira destinação é a queima do gás associado nos queimadores da unidade. Por restrições dos órgãos governamentais brasileiros que estabelecem limites de queima na licença de operação das unidades de produção, essa opção não pode ser utilizada no PPSBS. Portanto, para a produção de petróleo, deve-se dar a destinação para o gás associado. A solução mais viável técnica e economicamente encontrada no PPSBS foi a injeção no reservatório em conjunto com a exportação do gás quando o gasoduto está disponível. Assim, as plantas de tratamento de gás dos FPSOs do PPSBS devem ser preparadas para a injeção de gás e sua dimensão e, conseqüentemente, o investimento inicial para adquiri-las é diretamente proporcional à RGO.

1.1.2 Alta LDA

Na produção *offshore*, a LDA afetará diretamente as condições de escoamento tanto da produção do óleo quanto da injeção de gás. A pressão demandada da planta de tratamento de gás do FPSO pode ser calculada da seguinte forma:

$$P_{FPSO} = P_{POÇO} + \rho \times grav \times h \quad (1.1)$$

em que:

P_{FPSO} Pressão no FPSO (Pa)

$P_{POÇO}$ Pressão requerida na Árvore de Natal Molhada – ANM (Pa)

ρ Massa específica do gás (kg/m³)

$grav$ Aceleração da gravidade (m/s²)

h LDA (m)

A **Figura 3** representa de forma gráfica os parâmetros na **Equação 1.1**.

Figura 3. Esquema de um sistema submarino de produção. Adaptado de Diário do pré-sal, 2016 [10].

Observa-se que a pressão de injeção no FPSO (P_{FPSO}) é diretamente proporcional à LDA onde está instalada a Unidade Estacionária de Produção (UEP). Pelas características do PPSBS, as altas LDAs, combinadas com alta pressão requerida pelos poços de injeção (característica intrínseca do reservatório onde o poço está instalado), exigem que a planta de tratamento de gás do FPSO esteja preparada para comprimir o gás a altas pressões. Considerando valores típicos do PPSBS, a pressão de injeção do FPSO pode chegar a 550 bar, a uma temperatura aproximada de 40 °C, e na ANM a pressão pode chegar a 650 bar, a uma temperatura aproximada de 4 °C. Para o caso de exportação de gás a avaliação é semelhante, porém as pressões envolvidas são menores e chegam à ordem de 250 bar no FPSO.

1.1.3 Alto teor de contaminantes

Sobre o convés do FPSO é instalada uma planta para o processamento dos fluidos produzidos pelos poços a ele conectados. Os fluidos chegam à plataforma a uma pressão próxima de 18 bar e passam por vasos trifásicos de produção, onde são separadas as correntes de água, óleo e gás. Após o vaso separador de produção, o gás é comprimido até aproximadamente 70 bar, passa por uma

unidade de desidratação onde o gás entra saturado em umidade e sai com especificação menor que 1 ppm. O gás desidratado passa por um processo de ajuste de ponto de orvalho de hidrocarbonetos e, em seguida, uma unidade de remoção de CO₂. Nessa unidade, o gás entra com até 40 % molar de CO₂ e é especificado em torno de 5 % CO₂ para o gás tratado. O gás residual pode ter até 90% CO₂ e é comprimido para a injeção no reservatório. O gás tratado é levado até a pressão de 250 bar para exportação por gasodutos a fim de ser consumido *onshore*. Tanto o gás tratado como o gás residual com altos teores de CO₂ podem ser comprimidos a até 550 bar para injeção no reservatório [11]. Um esquema do processo típico é mostrado na **Figura 4**.

Figura 4. Esquema do processo de tratamento do gás associado. Adaptada de Aimoli, C. [12].

É importante destacar que a combinação de correntes de gás com alta concentração de CO₂ em alta pressão na presença de água gera um potencial corrosivo elevado através da formação de componentes ácidos, conforme reação a seguir:

Para se reduzir o potencial corrosivo dessas correntes, bem como prevenir a formação de hidratos (potencializado pelas altas pressões), é projetada uma planta de desidratação do gás com

especificação bastante restritiva podendo chegar a teores de água na ordem de 1 ppm no gás produzido. Para chegar a esse nível de umidade, a tecnologia utilizada no sistema de desidratação inclui leitos com recheios de peneiras moleculares geralmente constituídas de alumino-silicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalino-terrosos com estrutura cristalina e poros na ordem de 3 Å a 5 Å. Busca-se com a desidratação do gás evitar a presença de moléculas de água em fase líquida nas correntes de exportação e/ou injeção de gás, o que permite projetar a planta de tratamento de gás, bem como os equipamentos submarinos, com metais menos nobres. Entretanto, flutuações operacionais podem levar a injeção e/ou exportação de gás com teores de água acima do especificado.

Portanto, torna-se fundamental a quantificação acurada dos teores máximos da água que podem estar presentes na fase gás (ponto de orvalho da água), considerando as condições de processo severas de pressão e temperatura que o gás é submetido. Entretanto, as altas concentrações de CO₂ presentes no gás podem modificar drasticamente o comportamento das curvas de saturação da água na fase gás e o domínio desse comportamento é importante para o projeto e operação dessas plantas de processo.

2.0 Objetivo

2.1 Objetivo

Estudar o equilíbrio de fases em sistemas contendo hidrocarbonetos em fase gasosa com altos teores de CO_2 e traços de água, visando obtenção de modelo para cálculo do ponto de orvalho.

3.0 Revisão Bibliográfica

3.1 Evolução dos modelos para cálculo de ponto de orvalho da água em hidrocarbonetos

Os primeiros trabalhos a respeito da avaliação de ponto de orvalho da água presente em correntes de hidrocarbonetos foram publicados por Olds *et al.* [13] em 1942. Os autores fizeram um levantamento extenso de dados experimentais usados por diversos trabalhos posteriores, porém sua avaliação foi restrita a gases contendo hidrocarbonetos. Posteriormente, Mcketta e Wehe [14] publicaram uma carta com base em dados semi-empíricos, que se tornou a principal referência da área de petróleo para o cálculo do ponto de orvalho da água em gás natural, inclusive sendo adotado pela *GPSA Engineering Data Book* [15].

Somente em 1969 foram publicados trabalhos considerando a presença de componentes ácidos no gás natural. Sharma e Campbell [16] desenvolveram um método com base em modificação da carta de Mcketta e Wehe [14], no qual se calcula o teor de água para gases contendo até 20 % molar de H_2S e/ou CO_2 para pressões de até 138 bar. Outros trabalhos como Robinson *et al.* [17], Maddox *et al.* [18] e Wichert e Wichert [19] fizeram aperfeiçoamentos usando como base os dados da carta Mcketta e Wehe [14], considerando a presença de gases ácidos.

A partir da primeira década do século XXI, com o uso de recursos computacionais mais robustos, os trabalhos passaram a utilizar técnicas diferentes para os cálculos. Em 2002, Carroll [20] publicou um trabalho com base em equações termodinâmicas de estado que apresentaram bons resultados quando comparados a dados experimentais. O Grupo Europeu de Termodinâmica (GERG) [21], usando adaptações na equação de estado (EoS) cúbica de Peng-Robinson (PR) [22], publicou a Norma ISO 18453:2005 [23], para o cálculo do ponto de orvalho da água para gases com até 30 % molar de CO_2 . Folas *et al.* [24] apresentaram resultados utilizando equações cúbicas que adicionam termos para modelar a interação de forças moleculares, chamadas de *Cubic Plus Association* (CPA). Outras abordagens com o uso de diferentes EoS [25, 26] ou de redes neurais [27] foram publicados mais recentemente.

Em 1990, Chapman *et al.* [28] propuseram uma equação volumétrica de estado baseada na teoria dos fluidos associativos, a equação de estado chamada SAFT (*Statistical Associating Fluid*

Theory), que utiliza modelos rigorosos e é baseada no conhecimento de forças de interação intermolecular definidas em termos de parâmetros moleculares que possuem significado físico. Extrapolações mais seguras para condições não investigadas experimentalmente são possíveis devido ao mais preciso fundamento teórico desta EoS. Além disso, ela é capaz de prever a fração de monômeros e espécies associadas presentes em misturas sob condições severas sem a introdução de regras de mistura [29].

3.2 Abordagem baseada na termodinâmica estatística

A teoria estatística dos fluidos associativos (SAFT) foi desenvolvida por Chapman *et al.* [28] a partir dos modelos de perturbação termodinâmica de Wertheim. A essência da SAFT está no fato de incorporar tanto características de comprimento de cadeia (considerando tamanho e formato molecular) quanto de associação molecular, ao contrário da maioria das EoS derivadas da equação de van der Waals (vdW), que utilizam um modelo de esfera rígida muito mais simplificado [30]. Outras interações, tais como dispersão e forças dipolares de longo alcance, podem ser incluídas na SAFT através de um termo de perturbação ou de campo médio aproximado [29].

A SAFT e suas modificações levam em consideração a não esfericidade das moléculas e os diferentes tipos de interação, sendo assim considerada uma das mais confiáveis ferramentas para o cálculo do equilíbrio de fases dos fluidos. Essa equação considera que as propriedades das substâncias são resultado das propriedades individuais e das interações entre elas. A partir do conhecimento das distribuições individuais das moléculas e da energia das interações entre elas podem-se somar as energias entre as moléculas ao longo das distâncias intermoleculares dadas pela distribuição, sendo este o princípio básico da SAFT [29].

Uma das várias modificações da SAFT contempla a inclusão de parâmetros que levam efetivamente em conta a contribuição de interações dipolares em moléculas não esféricas, sendo a chamada SAFT com cadeias perturbadas ou PC-SAFT (*Perturbed Chain SAFT*) desenvolvida por Gross e Sadowski em 2001 [31]. Utilizando a teoria de perturbação desenvolvida por Barker e

Henderson em 1967, Gross e Sadowski [31] introduziram um termo na EoS SAFT visando a modelagem de substâncias que não apresentam sítios de associação, mas que apresentam um corpo molecular de estrutura relevante no que diz respeito às interações atrativas. Isto significa que, para a PC-SAFT, a responsável pelas forças de interação é a estrutura do corpo da molécula formada e não somente as cadeias formadas pela ligação covalente entre esferas.

A PC-SAFT manteve inalterados os termos da esfera e da cadeia rígida da SAFT, omitindo o termo de associação e utilizando os novos termos para representar as interações dispersivas [32]. Uma grande vantagem dessa equação é a não necessidade de ajustar um parâmetro de substância pura relacionado especificamente com o momento dipolo. Os valores de momento dipolo coletados da literatura ou medidos experimentalmente podem ser usados diretamente na equação [29].

A equação de estado PC-SAFT é escrita como uma combinação de contribuições para a energia de Helmholtz residual que é útil como ponto de partida para a dedução de equações de estado com base molecular, pois as expressões requeridas para os cálculos de equilíbrio de fases (pressão, potenciais químicos e coeficiente de fugacidade) podem ser diretamente obtidas por meio de diferenciação desta função de estado [29]. A propriedade residual é a diferença entre a propriedade real de uma substância e a propriedade de referência que é o gás ideal nas mesmas condições. Assim, para a energia livre de Helmholtz, tem-se:

$$A^{res} = A - A^{GI} \quad (3.1)$$

em que A representa a energia livre de Helmholtz do sistema, A^{GI} representa a energia livre de Helmholtz de um gás ideal e A^{res} é a energia livre de Helmholtz residual.

A forma geral da equação de estado PC-SAFT proposta por Gross e Sadowski [31] pode ser representada conforme segue:

$$A^{res} = A^{hc} + A^{disp} + A^{assoc} \quad (3.2)$$

O primeiro termo, A^{hc} , representa a contribuição da cadeia de esferas rígidas. O segundo, A^{disp} , leva em conta a contribuição da dispersão da cadeia (forças de atração). A terceira e última contribuição, A^{assoc} , está relacionada com a existência de interações específicas entre segmentos

(por exemplo, pontes de hidrogênio) e é tida como a característica mais relevante da equação de estado PC-SAFT. Apenas para facilitar a apresentação da equação, será representada a energia livre de Helmholtz da forma adimensional $\tilde{a}^{res}$, definida como:

$$\tilde{a}^{res} = \frac{A^{res}}{RT} \quad (3.3)$$

O termo que representa a contribuição da cadeia de esferas rígidas, $\tilde{a}^{res}$, é dado por:

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m} - \tilde{a}^{hs} - \sum_{i=1}^{ncomp} x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs} \quad (3.4)$$

em que $\tilde{a}^{hs}$ representa a contribuição da esfera rígida à energia livre de Helmholtz residual adimensional, x_i representa a fração molar do componente i , m_i é o parâmetro que representa o número de segmentos formadores da cadeia, g_{ii}^{hs} representa a função média de distribuição do potencial de ligação dos segmentos esféricos do componente i (**Equação 3.6**), $\bar{m}$ representa a média ponderada dos segmentos de cada tipo de molécula:

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^{ncomp} x_i m_i \quad (3.5)$$

O termo g_{ii}^{hs} apresenta a seguinte forma:

$$g_{ii}^{hs} = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left(\frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} \right) \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \left(\frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \right) \quad (3.6)$$

O termo referente à esfera rígida é dado por:

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) \right] \quad (3.7)$$

no qual:

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{i=1}^{ncomp} x_i m_i d_i^n \quad n \in \{0,1,2,3\} \quad (3.8)$$

em que ρ representa a densidade molar do sistema e d é o diâmetro efetivo de colisão entre segmentos esféricos cuja PC-SAFT faz uso de uma modificação em relação à SAFT e é dado por:

$$d(T) = \int_0^\sigma \left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right] dr \quad (3.9)$$

em que $u(r)$ representa o potencial de interação entre segmentos, σ é o diâmetro do segmento e r é a distância entre segmentos. Para determinar o diâmetro efetivo de colisão (d) para uma substância em particular efetua-se a integração da **Equação 3.9**. O modelo PC-SAFT apresenta para o

potencial $u(r)$ as seguintes relações:

$$u(r) = \begin{cases} \infty, r < (\sigma - s_1) \\ 3\varepsilon, (\sigma - s_1) \leq r < \sigma \\ -\varepsilon, \sigma \leq r < \lambda\sigma \\ 0, r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (3.10)$$

em que s_1 e λ são valores fixos.

Em resumo, as relações apresentadas na **Equação 3.10** significam que quando dois segmentos encontram-se a uma distância menor que $\sigma - s_1$, a força de repulsão entre eles é infinita, de forma a não ocorrer sobreposição de esferas no sistema. Porém, quando a distância fica entre um intervalo $(\sigma - s_1) \leq r < \sigma$, a interação repulsiva ainda é mantida, mas sua intensidade é limitada. Esta repulsão mais suave é introduzida porque as moléculas têm um diâmetro de colisão σ somente quando elas colidem com velocidade infinitamente lenta (temperatura igual a zero). O aumento de temperatura irá resultar em um menor diâmetro de colisão. Ultrapassando este limite, ocorre uma força atrativa entre os segmentos que se extingue quando a distância r atinge o limite $\lambda\sigma$ [32].

Portanto, o diâmetro efetivo de colisão para uma substância em particular, a partir da integração da **Equação 3.9** resulta em:

$$d(T) = \sigma_i \left[1 - 0,12 \exp \left(-\frac{3\varepsilon_i}{kT} \right) \right] \quad (3.11)$$

com σ_i representando o diâmetro do segmento independente da temperatura e $\frac{\varepsilon_i}{k}$ é uma característica da ligação dependente da temperatura, representa a energia de dispersão da interação entre segmentos da mesma molécula, sendo k a constante de Boltzman ($1,381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$).

O termo relacionado com a dispersão desenvolvido por Gross e Sadowski [31], está apresentado a seguir:

$$\frac{A^{disp}}{NkT} = \frac{A_1}{NkT} + \frac{A_2}{NkT} \quad (3.12)$$

em que A^{disp} é a energia de Helmholtz dispersiva, A_1 e A_2 são o primeiro e segundo termos da série que representam a função de perturbação. Como a série converge rapidamente, o uso de dois termos é suficiente para representá-los. Os termos A_1 e A_2 estão apresentados a seguir:

$$\frac{A_1}{NkT} = -2\pi\rho m^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \sigma^3 \int_1^{-\infty} \left[\tilde{u}(r)^2 g^{hc} \left(m; r \frac{\sigma}{d}\right) r^2 \right] dr \quad (3.13)$$

$$\frac{A_2}{NkT} = -\pi\rho m \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial p}\right) m^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \sigma^3 \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \int_1^{-\infty} \left[\tilde{u}(r)^2 g^{hc} \left(m; r \frac{\sigma}{d}\right) r^2 \right] dr \right\} \quad (3.14)$$

nas quais Z representa o fator de compressibilidade $\frac{pV}{RT}$, V é o volume molar da substância e g^{hc} representa a função de distribuição radial do potencial de ligação de um determinado segmento de uma outra cadeia qualquer. As integrais que aparecem nas **Equações 3.13** e **3.14** apresentam solução analítica, mas por praticidade estas foram resolvidas na forma de séries e estão representadas pelas variáveis I_1 e I_2 , respectivamente [31]:

$$I_1(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i \quad (3.15)$$

$$I_2(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i \quad (3.16)$$

em que $\eta = \zeta_3$ e $a_i(m)$ e $b_i(m)$ são coeficientes da série que representam a forma:

$$a_i(\bar{m}) = l_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} l_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} l_{2i} \quad (3.17)$$

$$b_i(\bar{m}) = q_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} q_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} q_{2i} \quad (3.18)$$

em que l e q são constantes universais tabeladas.

O termo completo de dispersão apresenta a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \tilde{a}^{disp} = 2\pi\rho I_1(\eta, m) \sum_{i=1}^{ncomp} \sum_{j=1}^{ncomp} x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right) \sigma_{ij}^3 - \pi\rho\bar{m} + \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} \\ I_2(\eta, m) \sum_{i=1}^{ncomp} \sum_{j=1}^{ncomp} x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right)^2 \sigma_{ij}^3 \end{aligned} \quad (3.19)$$

A relação envolvendo Z que aparece na **Equação 3.19** apresenta solução em η e será tratada por C_1 , apresentando a seguinte forma:

$$C_1 = \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} = \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1 - \bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2}\right) \quad (3.20)$$

com:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (3.21)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (3.22)$$

com k_{ij} representando o parâmetro de interação binária. Seu valor é obtido por ajuste com base em dados experimentais.

O termo de associação $\tilde{a}^{assoc}$ é dado por:

$$\tilde{a}^{assoc} = \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left[\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right] + \frac{1}{2} M_i \right] \quad (3.23)$$

$\tilde{a}^{assoc}$ é a energia de Helmholtz devida à associação, M_i representa o número de sítios do componente i e X^{A_i} é a fração de sítios ativos A da molécula i que não formam ligações associativas com outros sítios ativos, definida a seguir:

$$X^{A_i} = \left[1 + N_{Av} \sum_i \sum_{B_j} \rho_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (3.24)$$

em que $\sum_{B_j}$ representa o somatório sobre todos os sítios na molécula j e $\sum_i$ representa o somatório sobre todos os componentes presentes na mistura. O termo $\Delta^{A_i B_j}$ é a medida da força de associação entre o sítio ativo B na molécula j . Esse parâmetro é, por sua vez, uma função do volume da associação, $\kappa^{A_i B_j}$, da energia de associação $\epsilon^{A_i B_j}$ e da função de distribuição radial do segmento g_{ii}^{hs} , conforme **Equação 3.25**:

$$\Delta^{A_i B_j} = g_{ii}^{hs} \sigma_{ij}^3 \left[\exp\left(\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{kT}\right) - 1 \right] \kappa^{A_i B_j} \quad (3.25)$$

com:

$$\epsilon^{A_i B_j} = \frac{(\epsilon^{A_i B_i} + \epsilon^{A_j B_j})}{2} \quad (3.26)$$

$$\kappa_{A_i B_j} = (\kappa^{A_i B_i} \kappa^{A_j B_j})^{0,5} \left(\frac{\sqrt{\sigma_{ii} \sigma_{jj}}}{\frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})} \right)^3 \quad (3.27)$$

Portanto, o significado de cada um dos parâmetros ajustáveis de componente puro da PC-SAFT pode ser assim resumido:

- m_i representa o tamanho da cadeia que está relacionado ao número de esferas rígidas que formam uma molécula;
- σ_i representa o diâmetro do segmento independente da temperatura;
- $\frac{\epsilon_i}{k}$ representa a energia de dispersão da interação entre segmentos da mesma molécula

dividida pela constante de Boltzman;

Por fim, os dois últimos parâmetros são requeridos somente para compostos com associação:

- $\kappa^{A_i B_j}$ representa o volume da associação entre dois sítios associativos de moléculas diferentes;
- $\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{k}$ representa a energia de associação entre os sítios associativos de moléculas diferentes, dividido pela constante de Boltzman;

O grande diferencial da equação SAFT em relação aos modelos baseados em mecânica estatística anteriormente propostos é que o termo da cadeia impõe a formação de uma cadeia molecular pela união de segmentos esféricos enquanto os demais modelos consideravam as moléculas como esferas. A formação dessas cadeias está ilustrada na **Figura 5**:

Figura 5. Formação de cadeia pela imposição de ligação covalente entre segmentos esféricos. Adaptado de Chapman *et al.* [28].

O monômero da **Figura 5** (segmento de diâmetro σ com dois sítios de interação) forma cadeias através de ligações covalentes com os demais segmentos e sua interação atrativa é representada totalmente pelo termo de dispersão $\tilde{a}^{disp}$. Já a interação entre sítios de diferentes segmentos é representada pelo termo de associação, $\tilde{a}^{assoc}$ [32]. A **Figura 6** representa essa relação entre os diferentes termos da PC-SAFT:

Figura 6. Representação dos segmentos na formação das cadeias e interação entre elas. Adaptado de Calsep [33].

3.3 Influência do CO₂ no equilíbrio termodinâmico

As propriedades macroscópicas observadas pelos componentes estão diretamente relacionadas com a estrutura molecular que determina a grandeza e predominância dos tipos de força molecular. A predição do equilíbrio de fases exige modelos termodinâmicos adequados que possam representar corretamente os dados experimentais de compostos puros e também misturas. O comportamento das fases de misturas de fluidos complexos é fortemente afetado por interações específicas como associações (ligações de hidrogênio) e interações eletrostáticas de dipolos permanentes e induzidos [29].

A modelagem rigorosa desses sistemas requer um modelo físico que possa levar em conta explicitamente as interações específicas. Diversos métodos podem ser usados para prever o ponto de orvalho da água presente em gases ácidos. Em geral, eles são baseados em EoS e modelos termodinâmicos rigorosos. O trabalho publicado por Maddox e Lilly [34] mostra que um cuidado adicional deve ser tomado na previsão do comportamento termodinâmico na presença de CO₂, pois ele modifica drasticamente o comportamento das curvas de saturação da água na fase gás, conforme mostrado na **Figura 7**.

Figura 7. Curvas de saturação da água a 38 °C para o CO₂, CH₄ (C₁), e mistura de ambos [34].

Segundo Zirrahi *et al.* [26], a maior solubilidade de moléculas como H₂S e CO₂ em um solvente polar como H₂O acarreta um maior teor de água na saturação, comparando a um gás CH₄ ou outros hidrocarbonetos apolares. Isso pode ser confirmado pela **Figura 7**, onde, para o CH₄ puro, o teor de H₂O na fase vapor diminui com o aumento da pressão. Seria razoável concluir que isso ocorresse para a maioria dos componentes, porém para o CO₂, não existe essa tendência linear. Até a região próxima ao ponto crítico, essa tendência é obedecida, porém após esse ponto há uma inversão na curva passando a elevar o teor de água na fase vapor com o aumento da pressão [11]. Esse desvio no comportamento de equilíbrio provocado pelo CO₂ é um desafio também observado nos *softwares* comerciais que apresentam desvios consideráveis para o cálculo do teor de água em gases ácidos aprofundando as diferenças com o aumento da pressão.

Na **Figura 8** estão apresentados alguns resultados utilizando dois dos principais simuladores comerciais (HYSYS [35] e ProMax [36]) com EoS extensivamente usadas na indústria e no meio

acadêmico (Peng-Robinson – PR [22], Soave-Redlich-Kwong – SRK [37] e suas variações).

Figura 8. Comparação da simulação do teor de água usando diferentes métodos a 15 °C [38].

Observa-se a dificuldade de ajuste dos diferentes *softwares* comerciais para prever o ponto de orvalho da água em gases ácidos. Deve-se destacar que a faixa de pressão apresentada na **Figura 8** está limitada superiormente a 2500 psia (equivalente a 172 bar), abaixo da faixa de interesse do PPSBS.

Falcão [29] destaca que a modelagem de sistemas contendo CO₂ supercrítico enfrenta dois problemas principais: a proximidade dos dados experimentais da região crítica e a ampla assimetria entre os componentes das misturas devido às significativas diferenças entre as moléculas do solvente (CO₂) e soluto no que diz respeito ao tamanho e às forças intermoleculares. Os sistemas binários sob investigação neste trabalho exibem comportamento altamente não ideal, não apenas com relação à natureza das espécies envolvidas, mas também devido às condições supercríticas. Os efeitos das associações moleculares nas propriedades das misturas são importantes para soluções formadas por água, e eles afetam fortemente o comportamento das fases assim como as propriedades de transportes dos fluidos, pois as misturas de compostos associativos contêm, além de moléculas individuais, aglomerados de moléculas iguais e diferentes originados de pontes de hidrogênio e ligações do tipo doador-receptor. Como as propriedades moleculares efetivas dos aglomerados tais

como tamanho, forma e energia são diferentes das propriedades das moléculas individuais, as propriedades da solução são também muito diferentes.

A molécula de CO₂, mostrada esquematicamente na **Figura 9**, tem momento dipolo nulo, já que os dipolos das ligações carbono-oxigênio se cancelam e geram um momento resultante zero. Porém, ela possui um significativo momento quadrupolar, de modo que o CO₂ não pode ser tratado como um componente inerte em mistura com água, já que seu alto momento quadrupolar causa fortes interações com tal molécula [29].

Figura 9. (A) Representação da estrutura de Lewis para a molécula do CO₂ adaptada de Murphy *et al.* [39] (B) Representação da molécula de CO₂. Carbono em cinza e oxigênio em vermelho. Adaptada a partir de Lima *et al.* [40].

O momento quadrupolar é uma propriedade importante para moléculas apolares, pois, para estas espécies, ele representa o primeiro momento elétrico não nulo. Para estes tipos de moléculas o momento quadrupolar determina as interações eletrostáticas entre uma molécula e as demais com campos elétricos externos não uniformes. As formas não esféricas das moléculas e o momento quadrupolar causam anisotropias nas interações moleculares e são responsáveis pelas fortes não idealidades em muitas misturas. Para prever os fenômenos em misturas consistindo de CO₂ e compostos associativos e, em geral, suas propriedades termodinâmicas, as formas não esféricas das moléculas e as interações eletrostáticas devido ao momento quadrupolar do CO₂ devem ser levadas em consideração num modelo teórico [29].

4.0 Metodologia

4.1 Dados termodinâmicos de referência NIST

O desenvolvimento e ajuste de equações para a previsão de comportamentos termodinâmicos exige que os parâmetros que se deseja obter sejam comparados com referências reconhecidamente aceitas e utilizadas amplamente. Nesse trabalho os valores de referência utilizados para substâncias puras foram obtidos através do banco de dados do Instituto Nacional de Padronização e Tecnologia dos Estados Unidos (*National Institute of Standards and Technology* – NIST). O NIST é uma agência federal ligada ao Departamento de Comércio dos Estados Unidos e tem como uma de suas missões a disponibilização de dados diversos a serem usados como referência pela indústria e pelo meio acadêmico. Dentre os dados disponibilizados estão valores de variáveis termodinâmicas de equilíbrio de substâncias puras, disponíveis em ferramenta chamada *Webbook* [41]. Essas informações são usadas como referência para diversos estudos acadêmicos. Foram obtidos da biblioteca de propriedades termodinâmicas de sistemas e fluidos do NIST os dados de pressão de saturação dos componentes puros CO₂, CH₄ e H₂O como função da temperatura para toda a faixa de equilíbrio líquido vapor (ELV), ou seja, entre o ponto triplo e o ponto crítico.

4.2 Uso da equação de estado PC-SAFT no HYSYS

O modelo de simulação foi ajustado a partir da equação implementada no simulador de processo Aspen HYSYS versão 8.4 [35]. Trata-se de uma ferramenta de simulação de processos de engenharia que apresenta forte fundamentação termodinâmica. Sua aplicação é bastante ampla nos setores químico e petroquímico em vários países do mundo. Essa ferramenta apresenta diversos recursos que permitem ao usuário realizar simulações de processos químicos através da seleção de parâmetros disponíveis no seu banco de dados. O simulador é estruturado de forma que o usuário forneça um conjunto de informações (exemplo apresentado na **Tabela 2**), estabeleça as operações unitárias de forma sequencial lógica, selecione as equações corretas e obtenha os parâmetros desejados respeitando as regras matemáticas impostas pelo simulador (número de variáveis dependentes e independentes estabelecidas, número de equações etc).

Tabela 2. Estrutura do simulador HYSYS.

<i>Itens</i>	<i>Descrição</i>
Componentes	Definição dos componentes químicos das diversas correntes de fluidos que fazem parte dos processos de uma simulação.
Pacote termodinâmico	Lista de correlações termodinâmicas (equações de estado).
Propriedades dos fluidos	Banco de dados de propriedades físico-químicas dos componentes selecionados.
Mapa de componentes	Permite a definição da composição mássica, molar ou volumétrica das correntes de fluidos utilizados na simulação.
Operações Unitárias	Conjunto de operações físicas e lógicas como válvulas, equipamentos e ciclos etc, que permitem emular os processos reais.

Uma das principais vantagens do uso desse tipo de simulador é a disponibilidade de um banco de dados com os pacotes termodinâmicos, seus parâmetros associados e o uso de poderosas ferramentas matemáticas para o cálculo de estados de equilíbrio.

A EoS de interesse para o trabalho, a PC-SAFT, disponível no HYSYS, possui os parâmetros padrão do simulador demonstrados na **Tabela 3** para os componentes de interesse.

Tabela 3. Parâmetros da PC-SAFT disponíveis no HYSYS.

<i>Símbolo</i>	<i>Descrição</i>	<i>Sigla HYSYS</i>	<i>Unidade de medida</i>	<i>CH₄</i>	<i>CO₂</i>	<i>H₂O</i>
m_i	Número de segmentos	PCSFTM	-	1,000	2,569	1,066
σ_i	Diâmetro de segmento	PCSFTV	-	3,704	2,564	3,001
$\frac{\varepsilon_i}{k}$	Energia de interação	PCSFTU	K	150,030	152,100	366,510
$\kappa^{A_i B_j}$	Volume efetivo de associação	PCSFAV	-	0,000	0,000	0,035
$\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{k}$	Energia de associação	PCSFAU	K	0,000	0,000	2500,700

É importante destacar que o simulador apresenta para a PC-SAFT o modelo de associação 2B como a única opção para todos os componentes e a temperatura de referência utilizada é 298,15 K.

A partir do pacote termodinâmico selecionado e usando estudos de caso foi possível estabelecer uma lista de temperaturas com variação unitária para toda a região de ELV para cada componente de interesse e calcular a pressão de saturação correspondente. Os dados obtidos foram comparados com outras EoS disponíveis no HYSYS (PR e SRK) e com os dados de referência do NIST.

As comparações entre os dados foram realizadas calculando-se o desvio relativo médio absoluto percentual (% AARD) através da expressão:

$$\% AARD = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n \sqrt{\left(\frac{v_t^{REF} - v_t^{SIM}}{v_t^{REF}} \right)^2} \times 100\% \quad (4.1)$$

em que *AARD* representa o desvio relativo médio absoluto, *n* é o número total de elementos, v_t^{REF} é a variável de referência e v_t^{SIM} representa a variável simulada.

Após avaliação dos resultados, foram realizadas adequações em parâmetros específicos a fim de melhorar o ajuste aos dados de referência.

4.3 Ajuste dos parâmetros de interação binária no ASPEN Plus

O *software* ASPEN Plus é uma ferramenta utilizada amplamente na indústria química para a otimização de processos químicos. Ele foi desenvolvido pelo *Massachusetts Institute of Technology* (MIT) [42] e é comercializado pela mesma empresa que oferece o *software* HYSYS. O ASPEN Plus utiliza o método de aproximação sequencial modular para realizar as simulações. Nesse método, cada bloco ou operação unitária é simulado em uma determinada sequência, considerando o processo no estado estacionário. Sua principal vantagem está relacionada à amplitude do seu banco de dados disponíveis que pode ser utilizado para a realização de ajustes de diversos parâmetros, inclusive termodinâmicos. Nesse trabalho foram selecionados os três pares de componentes (CO₂ – H₂O, CO₂ – CH₄ e CH₄ – H₂O) e se buscaram no banco de dados do ASPEN Plus trabalhos publicados contendo pontos experimentais isotérmicos do envelope de fases do ELV. Com base nesses dados, foi realizado o ajuste dos parâmetros de interação binária da equação PC-SAFT a partir dos dados de equilíbrio de maneira a otimizar a função objetivo. Os critérios utilizados para realizar o ajuste estão

apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 4. Métodos numéricos do ASPEN Plus para regressão dos parâmetros de interação binária.

<i>Método</i>	<i>Descrição</i>
Função objetivo	Método da máxima verossimilhança (<i>Maximum-likelihood method</i>)
Algoritmo	Britt-Luecke
Inicialização	Método Deming

Com base nos resultados da regressão linear dos parâmetros de interação binária obtidos através das simulações realizadas com auxílio do ASPEN Plus, foi possível realizar o ajuste desses parâmetros para os pares de componentes e nas condições de interesse desse trabalho.

5.0 Resultados e Discussão

5.1 Cálculo de propriedades termodinâmicas no ELV para os componentes puros

A primeira fase do trabalho teve o objetivo de comparar o desempenho da equação PC-SAFT disponível no HYSYS para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor com os dados de referência do NIST para os componentes puros. Utilizando parâmetros padrão do HYSYS apresentados na **Tabela 3** foram obtidas algumas das principais variáveis críticas para os componentes puros CH₄, CO₂ e H₂O.

Tabela 5. Valores das variáveis críticas disponíveis no HYSYS e os dados do NIST.

<i>Variável</i>	<i>UM</i>	<i>CH₄ HYSYS</i>	<i>CH₄ NIST</i>	<i>CO₂ HYSYS</i>	<i>CO₂ NIST</i>	<i>H₂O HYSYS</i>	<i>H₂O NIST</i>
T _c	K	190,564	190,564	304,210	304,128	647,096	647,096
P _c	bar	45,990	45,992	73,830	73,773	220,640	220,640
V _c	kg/m ³	162,706	162,660	468,189	467,600	322,005	322,000

Da mesma forma foram levantadas as pressões de saturação apresentadas na **Figura 10** para o intervalo de temperaturas do ELV desde o ponto triplo até o ponto crítico para cada um dos componentes de interesse. A fim de facilitar a visualização dos desvios entre os dados, estão apresentados no eixo das abscissas os valores de $1/T$ e no eixo das ordenadas os valores de $\ln P$:

Figura 10. Dados de pressão de vapor em função da temperatura para o CH₄ (A), CO₂ (B) e H₂O (C) utilizando a PC-SAFT disponível no HYSYS e dados do *NIST*. Os pontos quadrados representam dados do *NIST* e a linha contínua dados simulados no HYSYS.

Na **Figura 11**, estão consolidados os dados de cada componente puro em uma mesma escala, com destaque para a região de interesse desse trabalho (pressão e temperatura) e os círculos em preto representam os pontos críticos de cada componente.

Figura 11. Dados de pressão de vapor em função da temperatura para o CH₄ (linha contínua), CO₂ (tracejado ponto quadrado grande) e H₂O (tracejado ponto quadrado pequeno) utilizando a PC-SAFT disponível no HYSYS.

Destaca-se que a curva de ELV para o CO₂ é a única que tem interferência com a região de trabalho, onde inclusive está contido o seu ponto crítico.

Para fins comparativos a partir da **Equação 4.1** foram calculados os desvios médios dos valores obtidos com a PC-SAFT HYSYS e outras duas das EoS mais utilizadas na indústria e no meio acadêmico em comparação com os dados de referência do NIST, e os desvios apresentados por cada uma delas seguem na **Figura 12**.

Figura 12. Comparação do %AARD entre os dados do NIST e as EoS SRK (coluna branca), PR (coluna cinza) e PC-SAFT (coluna preta).

Na comparação com as demais EoS, a PC-SAFT apresentou um desempenho melhor para o CH₄ e o CO₂, porém para a H₂O a EoS PR apresentou um menor %AARD em toda a faixa de ELV. A fim de compreender em quais regiões estão apresentados os desvios mais relevantes, na **Figura 13** mostra-se a distribuição do %AARD para o intervalo de temperatura do ELV para a H₂O.

Figura 13. Distribuição do %AARD da pressão de saturação para a H₂O em toda a região de ELV.

Constata-se que os maiores desvios estão na faixa de temperatura de 273 K a 313 K, justamente o intervalo de maior interesse para o trabalho. No intervalo de temperatura entre 313 K até o ponto crítico (647 K) os desvios estão abaixo de 2,15 %. De fato, na literatura aponta-se uma dificuldade da PC-SAFT em prever o comportamento de equilíbrio da água devido às suas características fortemente polares e associativas. Gross, J. e Sadowski G. [43], em seu artigo de apresentação da EoS PC-SAFT em 2002, fizeram uma avaliação do desempenho da equação para componentes puros cujos resultados apresentaram desvio absoluto médio de 1,88 % na pressão de saturação da água, valores superiores aos desvios da maioria dos demais componentes puros avaliados. Segundo os autores, isso ocorre devido às suas características moleculares, pois os termos de associação da PC-SAFT não levam em consideração a formação de cadeias intermoleculares da água. Além disso, as interações dipolo-dipolo não são levadas em conta separadamente na equação e essa interação direcional é conhecida por ter um impacto significativo no comportamento de fases da água.

No mesmo artigo os autores fizeram uma ressalva à utilização do modelo duplo de associação dos componentes puros avaliados, também chamado modelo 2B, especificamente para a água. Economou e Tsonopoulos [44] indicaram que, no uso da PC-SAFT, a água é mais bem representada por um modelo de 4 sítios associativos, ao passo que Suresh e Elliott [45] recomendaram o uso de um modelo de 3 sítios associativos. Constata-se, portanto, a real dificuldade da PC-SAFT em prever o comportamento da água o que certamente está relacionada às suas características de interação intermolecular fortemente polares. Com base nessa deficiência na definição do melhor modelo de associação e devido ao interesse de se utilizar um *software* comercial amplamente usado, tanto na indústria quanto no meio acadêmico, optou-se por usar o HYSYS que, em sua última versão (8.4), apresenta como única alternativa o modelo duplo de associação. A estratégia adotada, portanto, foi a de se aprofundar na adaptação do modelo 2B do HYSYS buscando a minimização dos desvios apresentados nas simulações para a água. Assim, optou-se por realizar simulações variando-se os dois parâmetros da PC-SAFT que têm relação direta com as características de interação molecular: a energia de associação ($\frac{\epsilon^{AB}}{k}$), que será representada pela sigla PCSFAU e a energia de interação ($\frac{\epsilon}{k}$), que será representada pela sigla PCSFTU. Os resultados da distribuição do %AARD após a variação do parâmetro PCSFAU e PCSFTU estão apresentados nas **Figuras 14 e 15**, respectivamente.

Figura 14. Distribuição do %AARD da pressão de saturação para a H₂O em toda a região de ELV variando-se o parâmetro PCSFAU. As linhas representam os seguintes valores de PCSFAU: 2498,70 K (tracejado ponto quadrado preto), 2500,70 K (linha contínua preta – valor *default* do HYSYS), 2502,70 K (tracejado ponto redondo cinza), 2507,70 K (tracejado ponto quadrado cinza), 2512,70 K (travessão ponto cinza) e 2518,70 K (linha contínua cinza).

Figura 15. Distribuição do %AARD da pressão de saturação para a H_2O em toda a região de ELV variando-se o parâmetro PCSFTU. As linhas representam os seguintes valores de PCSFTU: 366,15 K (tracejado ponto quadrado preto), 366,51 K (linha contínua preta – valor *default* do HYSYS), 367,51 K (tracejado ponto quadrado cinza), 368,51 K (travessão ponto cinza) e 369,81 K (linha contínua cinza).

Observa-se que o parâmetro PCSFAU apresentou um comportamento mais regular na região de interesse (temperatura de 273 K a 313 K) e, com pequenas variações de PCSFAU, houve uma resposta mais suave para o desvio na região de interesse em comparação com o parâmetro PCSFTU. Além disso, justifica-se a utilização da variável PCSFAU como parâmetro a ser ajustado por este possuir uma maior contribuição na PC-SAFT considerando as características altamente polares da água. O PCSFAU representa a energia de associação da interação entre os sítios ativos e está relacionado diretamente às ligações de hidrogênio diferentemente do PCSFTU que tem relação com a energia de interação entre segmentos na mesma molécula sem uma relação direta com as pontes de hidrogênio formadas pela água [29]. Portanto, optou-se por trabalhar com o parâmetro PCSFAU buscando minimizar os desvios médios para o cálculo de pressão de saturação da água.

Com diferentes valores de PCSFAU, realizaram-se simulações buscando obter um valor desse

parâmetro tal que minimizasse o desvio para cada temperatura simulada. Com base nesses dados obtidos, foi realizado um ajuste polinomial apresentado na **Figura 16** com a equação de ajuste apresentada na **Tabela 6**.

Figura 16. Ajuste polinomial aos valores de PCSFAU que minimizam o %AARD para a faixa de ELV da H₂O. Os pontos representam os dados simulados e a linha contínua é a curva ajustada.

Tabela 6. Equação de ajuste de PCSFAU para a H₂O em função de temperatura.

Equação de ajuste	R ²
$PCSFAU = -0.000007 \times T^3 + 0.0097 \times T^2 - 4.3816 \times T + 3143.6$	0.9914

Foi possível então obter a distribuição dos desvios da pressão de saturação da água com a variação de PCSFAU usando a equação da **Tabela 6** e compará-lo com a distribuição do %AARD para valores fixos de PCSFAU.

Figura 17. Distribuição do %AARD da pressão de saturação para a H_2O em toda a região de ELV. A linha contínua preta representa o uso do valor fixo de PCSFAU (2500,70 K) e a linha contínua cinza representa o uso da equação de ajuste da **Tabela 6**.

Na **Figura 17** destaca-se o bom desempenho da equação de ajuste da **Tabela 6** obtendo-se %AARD na ordem de 0,85 % contra 2,79 % usando um valor fixo de PCSFAU para toda faixa de ELV. Para a faixa de temperatura de interesse (273 K a 313 K) os desvios foram ainda menores, concluindo-se como satisfatória a solução encontrada.

5.2 Cálculo de propriedades termodinâmicas no ELV para os componentes binários

Com o objetivo de verificar a aderência do modelo PC-SAFT aos dados experimentais, buscaram-se diversas publicações que contivessem dados experimentais de ELV para os binários de interesse. Os modelos e seus respectivos parâmetros utilizados para a comparação do ajuste aos dados experimentais foram os seguintes:

- **PC-SAFT STD:** PC-SAFT *Standard*, é a equação da forma que está disponível no HYSYS com as

variáveis da equação descritas na **Equação 5.1** e na **Tabela 7** e os parâmetros de interação binária disponíveis no banco de dados, conforme **Tabela 8**.

$$K_{i\alpha,j\beta} = a_{i\alpha,j\beta} + \frac{b_{i\alpha,j\beta}}{T_r} + c_{i\alpha,j\beta} \ln T_r + d_{i\alpha,j\beta} T_r + e_{i\alpha,j\beta} T_r^2, \quad T_r = \frac{T}{T_{ref}} \quad (5.1)$$

T_{ref} : Temperatura de referência cujo valor utilizado nesse trabalho foi de 298,15 K

Tabela 7. Parâmetros de interação binária do modelo PC-SAFT STD

Parâmetro HYSYS	Símbolo	Valor
PCSKIJ/1	$a_{i\alpha,j\beta}$	0,00
PCSKIJ/2	$b_{i\alpha,j\beta}$	0,00
PCSKIJ/3	$c_{i\alpha,j\beta}$	0,00
PCSKIJ/4	$d_{i\alpha,j\beta}$	0,00
PCSKIJ/5	$e_{i\alpha,j\beta}$	0,00
PCSKIJ/6	T_{ref}	298,15

Tabela 8. Valores dos parâmetros de interação binária utilizados no modelo PC-SAFT STD.

Kij	CO ₂	H ₂ O	CH ₄
CO ₂	-	0,000	0,065
H ₂ O	0,000	-	0,000
CH ₄	0,065	0,000	-

- **PC-SAFT FAU**: É similar a PC-SAFT STD tendo como única diferença o ajuste da variável PCSFAU para o componente H₂O para cada temperatura de interesse, conforme equação proposta na **Tabela 6**;
- **PC-SAFT ADJ**: É similar à PC-SAFT STD tendo como diferença os parâmetros de interação binária ajustados conforme cada caso de interesse;
- **PR sem Kij**: É a EoS *Peng-Robinson*, porém com todos os parâmetros de interação binária zerados, ou seja, sem considerar a interação entre componentes;

- **PR com Kij**: É a EoS *Peng-Robinson* disponível no HYSYS com os parâmetros de interação binária padrão do seu banco de dados, conforme **Tabela 9**.

Tabela 9. Parâmetros de interação binária do modelo PR com Kij.

Kij	CO ₂	H ₂ O	CH ₄
CO ₂	-	-0,122	0,100
H ₂ O	-0,122	-	0,500
CH ₄	0,100	0,500	-

Para a definição de PR como modelo de comparação usou-se como critério principal sua larga utilização no meio acadêmico e na indústria principalmente com os parâmetros disponíveis no HYSYS. Os resultados dessa avaliação estão descritos a seguir e organizados na sequência de pares de binários.

5.2.1 Binário CO₂ – H₂O

Um número considerável de referências na literatura estuda esse par de moléculas, principalmente com o objetivo de avaliar a solubilidade do CO₂ em aquíferos salinos subterrâneos ou em reservatórios rochosos que podem ter ou não a presença de água, o chamado armazenamento geológico de CO₂ [46], técnica utilizada em larga escala em países desenvolvidos. Outro interesse comum é o estudo da corrosão em dutos que exportam gases com altos teores de CO₂. O entendimento dos dados de equilíbrio com a umidade presente nesse gás é fundamental para a seleção de materiais dos dutos [47].

Na **Tabela 10** está apresentado um resumo dos dados da literatura utilizados para a análise do binário CO₂ – H₂O.

Tabela 10. Dados experimentais com as respectivas referências bibliográficas e suas características para o binário $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Referência Bibliográfica	Número de pontos	T (K)	Intervalo de Pressão (bar)
Valtz <i>et al.</i> , 2004 [46]	27	278,22 a 318,22	4,64 a 69,30
Meyer <i>et al.</i> , 2015 [47]	58	283,15 a 353,15	4,99 a 50,05
Wiebe <i>et al.</i> , 1941 [48]	39	298,15 a 348,15	1,01 a 709,28
Bamberger <i>et al.</i> , 2000 [49]	29	323,20 a 353,10	40,50 a 141,10
Total	153	278,22 a 353,15	1,01 a 709,28

Na **Figura 18**, está apresentada uma sequência de gráficos com um comparativo das EoS PC-SAFT STD, PC-SAFT FAU, PR sem Kij e PR com Kij com os dados experimentais. As figuras estão organizadas em ordem crescente de temperatura.

Figura 18. Fração molar de água na fase vapor a 298 K (A), 304 K (B), 323 K (C) e 348 K (D) comparando os diferentes modelos: PC-SAFT STD (linha contínua preta), PC-SAFT FAU (linha contínua cinza), PR sem Kij (tracejado ponto quadrado cinza) e PR com Kij (tracejado ponto quadrado preto), com os dados experimentais (pontos quadrados).

É possível observar na **Figura 18** que, principalmente após o ponto crítico do CO_2 (73,8 bar a 304,2 K), a PC-SAFT STD possui um ajuste aos dados experimentais melhor que a PR com Kij e PR sem Kij. Outro diagnóstico importante é que, contrariamente ao esperado, o ajuste do parâmetro PCSFAU com a temperatura seguindo a equação da **Tabela 6**, não resultou em mudança significativa de comportamento em relação a PC-SAFT STD, sendo possível observar sobreposição da curva de PC-SAFT FAU com a PC-SAFT STD. Portanto, apesar da PC-SAFT FAU se demonstrar útil para os componentes puros, ela não será considerada para o ajuste dos binários.

Além disso, é possível verificar que, em alguns cenários, a PC-SAFT STD possui um desvio considerável aos dados experimentais. Assim, foi realizado um ajuste dos parâmetros de interação binária, com o auxílio de um extenso banco de dados disponível no *software* ASPEN Plus, conforme

metodologia descrita no item 4.3. O quadro resumo dos dados experimentais utilizados, bem como os resultados obtidos para o parâmetros de interação binária estão apresentados na **Tabela 11**.

Tabela 11. Dados simulados no ASPEN Plus com as respectivas referências bibliográficas e os parâmetros de interação binária obtidos nas simulações para CO₂ – H₂O.

Referência Bibliográfica	Número de pontos	T (K)	Intervalo de pressão (bar)	Kij
Valtz <i>et al.</i> , 2004 [46]	5	298,28	5 a 35	-0,02353
Bamberger <i>et al.</i> , 2000 [49]	10	323,20	40 a 142	-0,00373
Bamberger <i>et al.</i> , 2000 [49]	10	333,20	40 a 142	-0,00184
Bamberger <i>et al.</i> , 2000 [49]	9	353,10	40 a 132	0,00098
Hou <i>et al.</i> , 2003 [50]	6	348,15	10 a 170	0,00275
Hou <i>et al.</i> , 2003 [50]	6	373,15	10 a 175	0.00611
Hou <i>et al.</i> , 2003 [50]	6	398,15	10 a 175	0.00577
Total	52	298,28 a 398,15	5 a 175	

Com base nesses resultados, foi realizada regressão linear dos parâmetros Kij com as diferentes temperaturas que estão apresentadas na **Figura 19**. Na **Tabela 12** estão as equações de ajustes obtidas.

Figura 19. Ajuste dos parâmetros de interação binária para o par $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para diferentes temperaturas. Os pontos quadrados representam os valores ajustados obtidos através do ASPEN Plus, conforme dados da **Tabela 11**. As linhas contínuas representam os resultados da regressão linear divididos em duas regiões: Região 1 para temperaturas menores que 332,1 K e Região 2 para temperaturas maiores ou iguais a 332,1 K.

Tabela 12. Equações de ajuste para o parâmetro de interação binária em função da temperatura para o par $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Região	Faixa de Temperatura (K)	Equação de ajuste	R^2
1	Menor que 332,1 K	$K_{ij} = 0.000654301 \times T - 0.217916413$	0,9594
2	Maior ou igual a 332,1 K	$K_{ij} = 0.000116521 \times T - 0.039327343$	0,7694

Com os parâmetros de interação binária ajustados, foram realizadas as simulações com a PC-SAFT do HYSYS comparando-se com os mesmos dados experimentais da **Figura 18**. Através da observação desses resultados, concluiu-se que, em muitos casos, o novo parâmetro K_{ij} obtido melhorou o ajuste, mas ainda possui desvios consideráveis. Isso se deve possivelmente ao fato do ajuste realizado no ASPEN Plus considerar ambas as curvas do ELV (bolha e orvalho), diferentemente

do ajuste pretendido, cujo objetivo é encontrar o melhor parâmetro somente para a curva de ponto de orvalho. Assim, tendo como base o parâmetro de interação binária ajustado no ASPEN Plus, foram feitas variações nesse parâmetro tendo-se como referência os dados experimentais disponíveis na literatura. O ajuste final para as diferentes temperaturas estão apresentadas na **Figura 20**, com os novos Kij ajustados. O termo PC-SAFT ADJ I refere-se ao resultado do ajuste de Kij realizado no ASPEN Plus utilizando-se as equações de ajustes da **Tabela 12** e o termo PC-SAFT ADJ II é o resultado do ajuste final após a variação de Kij de maneira a buscar o melhor ajuste aos dados experimentais.

Figura 20. Fração molar de água na fase vapor a 298 K (A), 304 K (B), 323 K (C) e 348 K (D) comparando os diferentes modelos: PC-SAFT STD (linha contínua), PC-SAFT ADJ I (tracejado ponto redondo), PC-SAFT ADJ II (travessão ponto) e PR com Kij (tracejado ponto quadrado), com os dados experimentais (pontos quadrados).

Os parâmetros finais obtidos nos ajustes da equação PC-SAFT ADJ II e utilizados nas simulações da **Figura 20** estão representados na **Tabela 13**.

Tabela 13. Resultado final do ajuste dos parâmetros de interação binária da PC-SAFT para $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

T (K)	Kij
Igual ou abaixo de 300 K	0,000
Acima de 300 K e abaixo de 320 K	0,005
Igual e acima de 320 K	0,010

Para cada temperatura, a **Figura 21** apresenta de forma gráfica o desvio entre o teor de água na fase vapor experimental em relação aos obtidos com os modelos testados.

Figura 21. Desvio dos valores de teor de água na fase vapor experimentais em relação aos obtidos com os modelos: PC-SAFT STD (ponto quadrado), PC-SAFT ADJ I (cruz), PC-SAFT ADJ II (ponto círculo) e PR com Kij (ponto triângulo) para o binário $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Destaca-se o descolamento dos dados do modelo PR com Kij em relação aos dados experimentais, principalmente para maiores teores de água, consequentemente, maiores pressões. O %AARD total de cada um dos modelos está apresentado na **Figura 22** destacando o eixo das ordenadas em escala logarítmica para facilitar comparação.

Figura 22. Comparação do %AARD entre os dados experimentais e os dados simulados com os diferentes modelos: PC-SAFT STD (coluna - traço diagonal), PC-SAFT ADJ I (coluna - cinza), PC-SAFT ADJ II (coluna - preto), PR com Kij (coluna - branco). A) Comparação entre todos os dados experimentais e B) Dados estratificados em faixas de pressão.

Pela análise da **Figura 22** conclui-se que o ajuste final obtido com o modelo PC-SAFT ADJ II para o binário $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ apresentado na **Tabela 13** é satisfatório e apresenta desempenho similar ao modelo PC-SAFT STD para todos os dados experimentais, porém demonstra um desempenho superior aos demais modelos para os cenários de pressão mais elevada, que possuem interesse específico nesse trabalho.

5.2.2 Binário $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Para esse par de componentes, os trabalhos publicados cujos dados estão disponíveis na literatura possuem dois interesses principais: o estudo da solubilidade de hidrocarbonetos em água de formação geológica (água com alta salinidade) e o estudo do ELV entre os componentes até a região de formação de hidratos. Nesse contexto, o trabalho experimental publicado por Olds *et al.* [13] é uma referência até os dias atuais. Ele foi utilizado por McKetta e Katz [51] e, posteriormente, por McKetta e Wehe [14] para a publicação do ábaco que é utilizado largamente no projeto e operação de plantas de processamento de hidrocarbonetos e inclusive é a referência utilizada por *GPSA Engineering Data Book* [15]. Na **Tabela 14** está apresentado o resumo dos dados utilizados para o estudo do binário $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Tabela 14. Dados experimentais com as respectivas referências bibliográficas e suas características para o binário $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Referência Bibliográfica	Número de pontos	T (K)	Intervalo de Pressão (bar)
Olds <i>et al.</i> , 1942 [13]	46	310,93 a 444,26	26,72 a 688,75
Chapoy <i>et al.</i> , 2003 [52]	12	313,12 a 318,12	10,03 a 346,10
Chapoy <i>et al.</i> , 2005 [53]	22	277,80 a 292,70	4,91 a 43,74
Rigby <i>et al.</i> , 1968 [54]	12	298,15 a 373,15	23,54 a 93,47
Gillespie <i>et al.</i> , 1982 [55]	6	323,15 a 348,15	13,79 a 137,90
Yokohama <i>et al.</i> , 1988 [56]	5	298,15 a 323,15	30,00 a 80,00
Kosyakov <i>et al.</i> , 2003 [57]	5	273,16 a 283,16	10,10 a 60,80
Total	108	273,16 a 444,26	4,91 a 688,75

O mesmo diagnóstico que se chegou para a variação de PCSFAU com a temperatura para o binário $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ se aplica ao binário $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$, para o qual se observou que esse ajuste promove uma mudança muito sutil na curva de equilíbrio, permitindo a conclusão de que não há vantagem que justifique essa variação de PCSFAU para o binário $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Assim, da mesma forma que para o binário $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ realizou-se um ajuste dos parâmetros de interação binária usando como referência o banco de dados disponível no ASPEN Plus. O quadro resumo dos dados experimentais utilizados, bem como os resultados obtidos para o parâmetros de interação binária estão apresentados na

Tabela 15.

Tabela 15. Dados simulados no ASPEN Plus com as respectivas referências bibliográficas e os parâmetros de interação binária obtidos nas simulações para $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Referência Bibliográfica	Número de pontos	T (K)	Intervalo de Pressão (bar)	Kij
Gillespie <i>et al.</i> , 1982 [55]	6	323,15	13,79 a 137,89	0,03144
Yarym-Agaev <i>et al.</i> , 1985 [58]	5	338,14	25,00 a 125,00	0,03681
Yarym-Agaev <i>et al.</i> , 1985 [58]	5	313,14	25,00 a 125,00	0,00581
Yarym-Agaev <i>et al.</i> , 1985 [58]	5	298,14	25,00 a 125,00	-0,01484
Total	21	298,14 a 338,14	13,79 a 137,89	

Com base nos resultados apresentados na **Tabela 15** foi feita uma regressão linear dos parâmetros Kij com as diferentes temperaturas. O resultado está apresentado na **Figura 23**. Na **Tabela 16** está a equação de ajuste obtida.

Figura 23. Ajuste dos parâmetros de interação binária para o par $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para diferentes temperaturas. Os pontos quadrados representam os valores ajustados obtidos através do ASPEN Plus, conforme dados da **Tabela 14**. A linha contínua representa o resultado da regressão linear.

Tabela 16. Equação de ajuste linear para o parâmetro de interação binária em função da temperatura para o par $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Equação de ajuste	R^2
$K_{ij} = 0.001366522 \times T - 0.419938124$	0.9218

Da mesma forma que o realizado para o binário $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, foi feita uma otimização dos parâmetros de interação binária buscando a minimização do erro usando como referência os dados experimentais disponíveis na literatura. Esse modelo de ajuste é chamado de PC-SAFT ADJ II. Na primeira sequência da **Figura 24**, estão apresentados dados experimentais de três diferentes referências [54, 55, 56] para pressão de até 137,90 bar.

Figura 24. Fração molar de água na fase vapor a 323 K (A) e 348 K (B) comparando os diferentes modelos: PC-SAFT STD (linha contínua), PC-SAFT ADJ I (tracejado ponto redondo), PC-SAFT ADJ II (travessão ponto) e PR com Kij (tracejado ponto quadrado), com os dados experimentais (pontos quadrados).

Na **Figura 25**, estão apresentados os resultados do ajuste final usando os dados experimentais de Olds *et al.* [13] para a pressão de até 688 bar.

Figura 25. Fração molar de água na fase vapor a 310 K (A) e 344 K (B) e 377 K (C) comparando os diferentes modelos: PC-SAFT STD (linha contínua), PC-SAFT ADJ I (tracejado ponto redondo), PC-SAFT ADJ II (travessão ponto) e PR com Kij (tracejado ponto quadrado), com os dados experimentais (pontos quadrados).

Como esperado pela larga utilização em sistemas com presença de hidrocarbonetos, a equação PR com Kij confirmou o excelente ajuste aos dados experimentais. Após o ajuste dos valores de Kij para a PC-SAFT, a equação PC-SAFT ADJ II apresentou um desempenho similar a PR com Kij tanto para a **Figura 24** quanto para a **Figura 25**. É importante destacar que, nas **Figuras 24 e 25**, foram utilizados como referência os dados experimentais de diferentes autores, o que demonstra a robustez dos modelos ajustados. Cabe observar também que, nesses trabalhos publicados, os dados para temperaturas abaixo de 310 K são escassos. Ao publicar dados a pressões de até 350 bar e em temperaturas chegando ao mínimo de 283,08 K, em 2003 Chapoy *et al.* [52] destacaram dificuldades em relação à confiabilidade nos dados experimentais obtidos para temperaturas abaixo de 298 K. Eles atribuem essa dificuldade ao aparato experimental utilizado e a temperatura e pressão avaliadas estarem próximas à região de formação de hidratos, o que dificultaria a obtenção desses dados de

maneira confiável. Como forma de comparação, na **Figura 26**, estão apresentados dados de dois grupos diferentes [52, 13] e em condições de pressão e temperatura similares com a equação de ajuste obtida PC-SAFT ADJ II.

Figura 26. Fração molar de água na fase vapor com os dados experimentais publicados por Chapoy *et al.* [52] nas temperaturas de 318 K (ponto triângulo), 313 K (ponto quadrado) e 308 K (ponto losango) com suas respectivas curvas de ajuste com o modelo PC-SAFT ADJ II (linhas contínuas pretas). Ponto círculo preto representa os dados à temperatura de 310 K publicados por e Olds *et al.* [13] e a linha contínua cinza representa o ajuste com a PC-SAFT ADJ II a esses dados.

Pela **Figura 26**, observa-se que os pontos experimentais de Olds *et al.* [13] para a temperatura de 310 K ficam contidos entre as temperaturas de 318 K e 313 K (dados de Chapoy *et al.* [52]). Além disso, o modelo PC-SAFT ADJ II obtido com base nos dados experimentais de 4 referências diferentes (vide **Figuras 24 e 25**) não se ajusta bem aos dados de Chapoy *et al.* [52], o que coloca dúvidas em relação à confiabilidade dos dados desse autor. Portanto, decidiu-se por não utilizar os dados de Chapoy *et al.* [52] para ajuste do modelo PC-SAFT ADJ II.

Em 2005, Chapoy *et al.* [53] publicaram novos dados experimentais para regiões de temperaturas com mínimo em 277,8 K e pressões de até 50 bar. Os autores não relataram divergências ou dificuldades experimentais. Assim, foi realizado ajuste do parâmetro K_{ij} para temperaturas abaixo de 310,11 K com base nos dados de Chapoy *et al.* [53], Kosyakov *et al.* [57] e Rigby e Prausnitz [54]. O resultado do ajuste está apresentado na **Figura 27**.

Figura 27. Fração molar de água na fase vapor com os dados experimentais publicados por Chapoy *et al.* [53], Kosyakov *et al.* [57] e Rigby e Prausnitz [54], nas temperaturas de 298,0 K (ponto quadrado branco), 292,7 K (ponto círculo preto) e 283,0 K (ponto círculo branco) e 277,8 K (ponto quadrado preto) com suas respectivas curvas de ajuste usando o modelo PC-SAFT ADJ II (linhas contínuas pretas).

O ajuste final de K_{ij} utilizado no modelo PC-SAFT ADJ II foi o valor fixo de 0,240 e, com base nas figuras apresentadas anteriormente, pode-se concluir que ele se adequa muito bem para toda faixa de temperatura avaliada, incluindo temperaturas abaixo de 310 K, situação em que dados experimentais são mais escassos.

A **Figura 28** apresenta de forma gráfica o desvio entre o teor de água na fase vapor experimental em relação aos obtidos com os modelos avaliados.

Figura 28. Desvio dos valores de teor de água na fase vapor experimentais em relação aos obtidos com os modelos: PC-SAFT STD (ponto quadrado), PC-SAFT ADJ I (cruz), PC-SAFT ADJ II (ponto círculo) e PR com Kij (ponto triângulo) para o binário CH₄ - H₂O.

Observa-se o descolamento dos dados do modelo PC-SAFT STD em relação aos dados experimentais. O %AARD total de cada um dos modelos está apresentado na **Figura 29**.

Figura 29. Comparação do %AARD entre os dados experimentais e os dados simulados com os diferentes modelos: PC-SAFT STD (coluna - traço diagonal), PC-SAFT ADJ I (coluna - cinza), PC-SAFT ADJ II (coluna - preto), PR com Kij (coluna - branco). A) Comparação entre todos os dados experimentais, B) Dados estratificados em faixas de pressão e C) Dados dos modelos PC-SAFT STD e PR com Kij para as diferentes faixas de pressão.

Pelos resultados apresentados na **Figura 29**, observa-se que a EoS PR com Kij apresenta um bom desempenho, o que já era esperado devido às suas características e larga utilização para sistemas com hidrocarbonetos. No entanto, o modelo ajustado de PC-SAFT (PC-SAFT ADJ II) se destaca como a melhor opção dentre as demais EoS apresentando o menor %AARD confirmando o sucesso do ajuste também para o binário $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

5.2.3 Binário $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$

Os dados experimentais disponíveis na literatura têm, em sua maioria, o propósito de estudar o ELV desse par de binários que possui importância principalmente no processamento e escoamento de hidrocarbonetos em campos de petróleo que produzem gases ácidos. Os dados experimentais utilizados são apresentados na **Tabela 17**.

Tabela 17. Dados experimentais com as respectivas referências bibliográficas e suas características para o binário CH₄ – CO₂.

Referência Bibliográfica	Número de pontos	T (K)	Intervalo de Pressão (bar)
Webster <i>et al.</i> , 2001 [59]	38	230,00 a 270,00	8,94 a 84,19
Arai <i>et al.</i> , 1971 [60]	23	253,00 a 288,00	26,34 a 85,21
Total	61	230,00 a 288,00	8,94 a 85,21

Com base nos binários anteriores, observou-se a *performance* ruim do modelo PR sem Kij, portanto não será realizada essa avaliação para esse par de componentes. Assim, da mesma forma como feito para os demais binários (CO₂ – H₂O e CH₄ – H₂O) realizou-se um ajuste dos parâmetros de interação binária usando-se como referência o banco de dados disponível no ASPEN Plus. O quadro resumo dos dados experimentais utilizados, bem como os resultados obtidos para o parâmetros de interação binária estão apresentados na **Tabela 18**.

Tabela 18. Dados simulados no ASPEN Plus com as respectivas referências bibliográficas e os parâmetros de interação binária obtidos nas simulações para CH₄ – CO₂.

Referência Bibliográfica	Número de pontos	Temperatura (K)	Intervalo de Pressão (bar)	Kij
Webster <i>et al.</i> , 2001 [59]	18	270,00	32 a 85	0,05062
Webster <i>et al.</i> , 2001 [59]	25	230,00	8 a 72	0,06036
Wei <i>et al.</i> , 1995 [61]	20	230,00	8 a 70	0,06080
Wei <i>et al.</i> , 1995 [61]	13	270,00	32 a 84	0,04710
Xu <i>et al.</i> , 1992 [62]	10	288,60	51 a 82	0,03652
Vetere <i>et al.</i> , 1983 [63]	14	230,00	11 a 53	-0,01522
Al-Sahhaf <i>et al.</i> , 1983 [64]	11	219,30	6 a 39	0,07220
Al-Sahhaf <i>et al.</i> , 1983 [64]	25	240,00	13 a 78	0,05232
Al-Sahhaf <i>et al.</i> , 1983 [64]	21	270,00	32 a 85	0,05126
Davalos <i>et al.</i> , 1976 [65]	10	270,00	32 a 85	0,05196
Total	167	219,30 a 293,40	6 a 85	

Com base nos resultados apresentados na **Tabela 18**, foi realizada uma regressão linear dos parâmetros Kij em função da temperatura. O resultado está apresentado na **Figura 30** e a equação de ajuste na **Tabela 19**.

Figura 30. Ajuste dos parâmetros de interação binária para o par $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ para diferentes temperaturas. Os pontos quadrados representam os valores ajustados obtidos através do ASPEN Plus, conforme dados da **Tabela 18**. A linha contínua representa o resultado da regressão linear.

Tabela 19. Equação de ajuste linear para o parâmetro de interação binária em função da temperatura para o par $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$.

Equação de ajuste	R^2
$K_{ij} = 0.000425973 \times T - 0.16080635$	0.8688

Da mesma forma que foi feito para os demais binários, realizou-se um ajuste do parâmetro de interação binária buscando-se a minimização do erro e tendo-se como referência os dados experimentais disponíveis na literatura. Os resultados estão apresentados na **Figura 31**.

Figura 31. Fração molar de CO_2 na fase vapor a 230 K (A), 270 K (B) e 288 K (C) comparando os diferentes modelos: PC-SAFT STD (linha contínua), PC-SAFT ADJ I (tracejado ponto redondo), PC-SAFT ADJ II (travessão ponto) e PR com Kij (tracejado ponto quadrado), com os dados experimentais (pontos quadrados).

A comparação dos modelos mostra que todos possuem uma dificuldade inerente para a previsão do comportamento de equilíbrio na região próxima ao ponto crítico. Essa dificuldade é devido às mudanças drásticas nas propriedades dos fluidos com pequenas variações de pressão ou temperatura nessa região. Por exemplo, para o CO_2 puro na temperatura de 304,13 K (P_c : 73,77 bar), a massa específica da fase líquida a 73,70 bar é de 369,32 kg/m^3 , já a 73,90 bar é de 534,96 kg/m^3 (em condições isotérmicas) [41]. Ou seja, um aumento de 0,2 bar isotermicamente próximo ao ponto crítico, aumenta em 45 % a massa específica do CO_2 . Essa sensibilidade da região crítica influencia diretamente a previsão do comportamento de fases, justificando a dificuldade dos modelos para esse cenário.

O parâmetro final obtido no modelo PC-SAFT ADJ II e utilizado nas simulações da **Figura 31** foi o valor fixo de Kij igual a 0,100 para todas as temperaturas. A **Figura 32** apresenta de forma

gráfica o desvio entre o teor de CO_2 na fase vapor obtidos experimentalmente em relação aos obtidos com os modelos avaliados.

Figura 32. Desvio dos teores de CO_2 na fase vapor experimentais em relação aos obtidos com os modelos: PC-SAFT STD (ponto quadrado), PC-SAFT ADJ I (cruz), PC-SAFT ADJ II (ponto círculo) e PR com Kij (ponto triângulo) para o binário $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$.

O %AARD total de cada um dos modelos está apresentado na **Figura 33**.

Figura 33. Comparação do %AARD entre os dados experimentais e os dados simulados com os diferentes modelos: PC-SAFT STD (coluna - traço diagonal), PC-SAFT ADJ I (coluna - cinza), PC-SAFT ADJ II (coluna - preto), PR com Kij (coluna - branco).

Apesar da dificuldade de ajuste da EoS PC-SAFT com o ajuste do Kij (PC-SAFT ADJ II) para a região do ponto crítico, os desvios absolutos (%AARD) ainda apresentam-se ligeiramente menores na comparação com os demais modelos, considerando-se assim, um ajuste aceitável por ser o melhor dentre os modelos comparados nesse trabalho e utilizados na indústria.

Portanto, o ajuste final dos parâmetros de interação binária segue na **Tabela 20**.

Tabela 20. Ajuste final de Kij para os binários: CO₂ – H₂O, CH₄ – H₂O e CO₂ – CH₄.

Binário	T (K)	Kij
CO ₂ – H ₂ O	Igual ou abaixo de 300 K	0,000
	Acima de 300 K e abaixo de 320 K	0,005
	Igual e acima de 320 K	0,010
CH ₄ – H ₂ O	Valor fixo independente da temperatura	0,240
CO ₂ – CH ₄	Valor fixo independente da temperatura	0,100

5.3 Cálculo de propriedades termodinâmicas no ELV para os ternários e outras misturas

Com base nos valores de parâmetro de interação binária ajustados para cada par de componentes de interesse, realizou-se uma avaliação para misturas contendo os componentes de interesse (CO₂, CH₄ e H₂O) com enfoque nos intervalos de pressão de interesse desse trabalho. Os resultados a seguir estão ordenados pelo conjunto de dados de cada referência bibliográfica.

5.3.1 Referência I - Fouad *et al.*, 2015

Esses resultados compreendem os dados experimentais publicados por Fouad *et al.* [66], cujas características principais estão apresentadas na **Tabela 21**.

Tabela 21. Característica dos dados experimentais de Fouad *et al.* [66].

Sigla	Composição (% molar)	Nº de pontos experimentais	Intervalo de temperatura (K)	Intervalo de Pressão (bar)
GA I	90 % CH ₄ e 10 % CO ₂	36	314,82 a 462,98	34,50 a 1034,20
GA II	30 % CH ₄ e 70 % CO ₂	15	304,26 a 473,15	34,50 a 315,40
GA III	5 % CH ₄ e 95 % CO ₂	13	315,98 a 422,59	17,20 a 241,30
Total		64	304,26 a 473,15	17,20 a 1034,20

Os resultados do ajuste de dados para a Referência I com o GA I estão representados na **Figura 34** em ordem crescente de temperatura.

Figura 34. Fração molar de água na fase vapor a 314 K (A), 365 K (B) e 420 K (C) comparando os diferentes modelos: PC-SAFT STD (linha contínua), PC-SAFT ADJ II (travessão ponto) e PR com Kij (tracejado ponto quadrado), com os dados experimentais (pontos quadrados) para o GA I.

Os resultados observados demonstram que o ajuste final (PC-SAFT ADJ II) é bastante aderente aos dados experimentais em toda a faixa de pressão e temperatura avaliadas.

Os resultados dos ajustes de dados para o GA II estão apresentados na **Figura 35**.

Figura 35. Fração molar de água na fase vapor a 366 K comparando os diferentes modelos: PC-SAFT STD (linha contínua), PC-SAFT ADJ II (travessão ponto) e PR com Kij (tracejado ponto quadrado), com os dados experimentais (pontos quadrados) para o GA II.

Observa-se que, com o aumento do teor de CO_2 para o GA II em relação ao GA I, houve uma piora na aderência da EoS PR com Kij aos dados experimentais. Mesmo nesse cenário, o modelo PC-SAFT ADJ II se mantém com um bom ajuste.

Os resultados dos ajustes de dados para o GA III estão representados na **Figura 36**.

Figura 36. Fração molar de água na fase vapor a 363 K (A) e 422 K (B) comparando os diferentes modelos: PC-SAFT STD (linha contínua), PC-SAFT ADJ II (travessão ponto) e PR com Kij (tracejado ponto quadrado), com os dados experimentais (pontos quadrados) para o GA III.

O modelo PR com Kij apresenta um comportamento bastante ruim, principalmente nas pressões superiores à região do ponto crítico do CO_2 . Como a fração molar desse componente é preponderante no GA III, o CO_2 exerce uma influência muito grande no comportamento do ELV para esse caso. Os demais modelos apresentam um bom ajuste aos dados experimentais.

O %AARD para todos os dados da Referência I segue na **Figura 37**.

Figura 37. Comparação do %AARD entre os dados experimentais e os dados simulados com os diferentes modelos: PC-SAFT STD (coluna - traço diagonal), PC-SAFT ADJ II (coluna - preto), PR com Kij (coluna - branco) para os dados da Referência I.

Apesar de possuir apenas 3 componentes (CO_2 , CH_4 e H_2O), diferentemente dos gases reais produzidos em campos de petróleo que apresentam outros componentes (C_2H_6 , C_3H_8 etc) em sua composição, os dados da Referência I são muito importantes porque apresentam teores de CO_2 muito próximo do gás produzido no PPSBS (GA I) e próximo também do gás injetado (GA II e GA III) nos mesmos campos de petróleo. Portanto, o resultado positivo para o ajuste final do parâmetro de

interação binária do PC-SAFT (PC-SAFT ADJ II) para os dados da Referência I reforça a robustez do modelo obtido.

5.3.2 Referência II - Sharma *et al.*, 1939

Essa referência compreende os valores experimentais publicados por Sharma *et al.* [67], cujas características principais estão apresentadas na **Tabela 22**.

Tabela 22. Característica dos dados experimentais de Sharma *et al.* [67].

Sigla	Composição (% molar)	Nº de pontos experimentais	Intervalo de temperatura (K)	Intervalo de Pressão (bar)
GA IV	88,68 % CH ₄ e 11,32 % CO ₂	14	310,93 a 344,26	14,76 a 138,87
GA V	79,78 % CH ₄ e 20,22 % CO ₂	15	310,93 a 344,26	14,76 a 138,87
Total		29	310,93 a 344,26	14,76 a 138,87

Os resultados dos ajustes de dados para a Referência II com o GA IV estão na **Figura 38**.

Figura 38. Fração molar de água na fase vapor a 310 K (A), 327 K (B) e 344 K (C) comparando os diferentes modelos: PC-SAFT STD (linha contínua), PC-SAFT ADJ II (travessão ponto) e PR com Kij (tracejado ponto quadrado), com os dados experimentais (pontos quadrados) para o GA IV.

Os resultados do ajuste de dados para a Referência II com o GA V estão apresentados na **Figura 39.**

Figura 39. Fração molar de água na fase vapor a 310 K (A), 327 K (B) e 344 K (C) comparando os diferentes modelos: PC-SAFT STD (linha contínua), PC-SAFT ADJ II (travessão ponto) e PR com Kij (tracejado ponto quadrado), com os dados experimentais (pontos quadrados) para o GA V.

O %AARD para todos os dados da Referência II segue na **Figura 40**.

Figura 40. Comparação do %AARD entre os dados experimentais e os dados simulados com os diferentes modelos: PC-SAFT STD (coluna - traço diagonal), PC-SAFT ADJ II (coluna - preto), PR com Kij (coluna - branco) para os dados da Referência II.

Os dados de Sharma *et al.* [67] são importantes por apresentarem % molar de CO₂ e CH₄ muito próximos dos gases produzidos no PPSBS, e a **Figura 40** confirma a superioridade do modelo ajustado (PC-SAFT ADJ II) em relação aos demais modelos comparados.

5.3.3 Referência III - Maddox *et al.*, 1988

Os dados da Referência III compreendem os valores experimentais publicados por Maddox *et al.* [18], cujas características principais estão apresentadas na **Tabela 23**.

Tabela 23. Característica dos dados experimentais de Maddox *et al.*[18].

Sigla	Composição (% molar)	Nº de pontos experimentais	Temperatura (K)	Intervalo de Pressão (bar)
GA VI	75,02 % CH ₄ , 7,95 % C ₂ H ₆ , 3,99 % C ₃ H ₈ e 13,04 % CO ₂	5	299,82	27,58 a 137,90

Como o GA VI possui dois componentes adicionais (C₂H₆ e C₃H₈) aos ajustados até então, foi necessária a definição dos parâmetros Kij para esses componentes, apresentado na **Tabela 24**. Esses parâmetros foram obtidos através do ajuste manual para cada par de componentes utilizando dados experimentais. Destaca-se que entre os pares de hidrocarbonetos, o parâmetro Kij foi nulo. Para os pares C₂H₆ - CO₂ e C₃H₈ - CO₂, os parâmetros Kij foram os mesmos do par CH₄ - CO₂. Já para a combinação dos hidrocarbonetos com a água, a lógica utilizada para a definição do Kij é dada pela

Equação 5.2:

$$K_{ij} = n \times 0,24 \quad (5.2)$$

Sendo n , o número de carbonos do hidrocarboneto.

Tabela 24. Parâmetros Kij usados no ajuste para os dados do GA VI.

Kij	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO ₂	H ₂ O
CH ₄	-	0,000	0,000	0,100 ^(b)	0,240 ^(b)
C ₂ H ₆	0,000	-	0,000	0,100	0,480
C ₃ H ₈	0,000	0,000	-	0,100	0,720
CO ₂	0,100 ^(b)	0,100	0,100	-	0,000 ^(b)
H ₂ O	0,240 ^(b)	0,480	0,720	0,000 ^(b)	-

^(b) Conforme **Tabela 20**

Os resultados do ajuste de dados para o GA VI estão apresentados na **Figura 41**.

Figura 41. Fração molar de água na fase vapor a 299 K comparando os diferentes modelos: PC-SAFT STD (linha contínua), PC-SAFT ADJ II (travessão ponto) e PR com Kij (tracejado ponto quadrado), com os dados experimentais (pontos quadrados) para o GA VI.

Os dados de Maddox *et al.*[18] possuem características bastante próximas do gás associado produzido no PPSBS, inclusive já incorporando outros componentes como C_2H_6 e C_3H_8 que não estavam presentes nos gases das Referências I e II. Isso dá maior robustez ao ajuste proposto por apresentar resultados excelentes mostrado na **Figura 41**.

O %AARD para os dados da Referência III, Referência IV e demais referências será apresentado no final do item 5.3.5 em conjunto com todos os resultados analisados nas misturas gasosas.

5.3.4 Referência IV - Chapoy *et al.*, 2005

Na publicação de Chapoy *et al.* [53], são apresentados dados experimentais para as misturas de hidrocarbonetos sem a presença de CO_2 , porém para faixas de temperaturas não presentes nas referências anteriores. As características dos dados podem ser vistas na **Tabela 25**.

Tabela 25. Característica dos dados experimentais de Chapoy *et al.* [53].

Sigla	Composição (% molar)	Nº de pontos experimentais	Temperatura (K)	Intervalo de Pressão (bar)
GA VII	94,00 % CH ₄ , 4,00 % C ₂ H ₆ e 2,00 % nC ₃ H ₈	21	303,00 a 361,40	5,11 a 45,99

Na **Figura 42** está o resultado do ajuste para PC-SAFT ADJ II aos dados de Chapoy *et al.* [53] usando os mesmos parâmetros Kij apresentados na **Tabela 24**.

Figura 42. Fração molar de água na fase vapor comparando PC-SAFT ADJ II (travessão ponto) com dados experimentais às temperaturas: 361 K (ponto x), 347 K (ponto triângulo branco), 333 K (ponto triângulo preto), 322 K (ponto quadrado branco) e 303 K (ponto quadrado preto) para o GA VI.

Novamente o modelo PC-SAFT ADJ II apresenta excelente desempenho para os hidrocarbonetos a temperaturas de até o mínimo de 303 K.

5.3.5 Outras referências

Outros dados experimentais avaliados estão presentes nos trabalhos publicados por Lokken *et al.* [68] (GA VIII) e GPSA [15] (GA IX, GA X e GA XI) cujas características estão apresentadas na

Tabela 26.

Tabela 26. Dados experimentais obtidos na literatura com suas principais características.

Sigla	Composição (% molar)	N° de pontos experimentais	Temperatura (K)	Intervalo de Pressão (bar)
GA VIII	80,14 % CH ₄ , 9,47 % C ₂ H ₆ , 4,62 % C ₃ H ₈ , 0,64 % i-C ₄ H ₁₀ , 1,14 % n- C ₄ H ₁₀ , 0,25 % i- C ₅ H ₁₂ , 0,24 % n-C ₅ H ₁₂ , 0,05 % C ₆ H ₁₄ , 0,11 % C ₇ H ₁₆ , 0,04 % C ₈ H ₁₈ , 0,01 %C ₉ , 0,60 %, N ₂ e 2,61 % CO ₂ ^(c)	10	253,15 a 293,15	100,00 a 150,00
GA IX	89,00 % CH ₄ e 11,00 % CO ₂	2	310,93 a 344,26	68,95 a 137,90
GA X	80,00 % CH ₄ e 20,00 % CO ₂	2	310,93 a 344,26	68,95 a 137,90
GA XI	5,31 % CH ₄ e 94,69 % CO ₂	2	298,15 a 323,15	103,42 a 137,90
Total		16	253,15 a 344,26	68,95 a 150,00

^(c) Estão presentes outros hidrocarbonetos em teores abaixo de 0,01 %

Como os dados das referências acima não são isotérmicos, não serão apresentados graficamente como foi feito para as referências anteriores.

O %AARD para todos os dados das misturas gasosas (GA I até GA XI) de maneira consolidada comparando-se o desempenho dos modelos segue na **Figura 43**.

Figura 43. Comparação do %AARD entre os dados experimentais e os simulados com os diferentes modelos: PC-SAFT STD (coluna - traço diagonal), PC-SAFT ADJ II (coluna - preto), PR com Kij (coluna - branco) para todas as misturas avaliadas na seção 5.3. A) Comparação entre todos os dados e B) Os mesmos dados estratificados em faixas de pressão.

Os dados consolidados das 11 misturas gasosas apresentados na **Figura 43** mostram a consistência do modelo PC-SAFT ADJ II para todas as faixas de pressão com erros na ordem de 10 %, bem inferiores aos apresentados pelos demais modelos.

5.4 Resultados do modelo ajustado

Com base no modelo ajustado utilizando a PC-SAFT com os parâmetros de interação binária da **Tabela 20**, está apresentada na **Figura 45** uma sequência de ábacos para as diferentes características composicionais das correntes de gás que são utilizadas no PPSBS para temperaturas variando desde -10 °C até 20 °C e pressão de até 700 bar.

Figura 44. Fração molar de água na fase vapor usando a equação PC-SAFT com parâmetros de interação binária da Tabela 20 para as composições de gás típicas do pré-sal: A) 15 % molar de CO_2 , composição típica do gás produzido, B) 3 % molar de CO_2 , composição típica do gás exportado, C) 50 % molar de CO_2 , composição típica do gás injetado em plataformas que possuem sistemas de separação de CO_2 por membranas com 1 estágio de separação e D) 90 % molar de CO_2 , composição típica do gás injetado em plataformas que possuem sistemas de separação de CO_2 por membranas com 2 estágios de separação.

Esses ábacos permitem a leitura direta do teor de água em função da temperatura e da fração de CO_2 , permitindo uma estimativa rápida do ponto de orvalho. Pode-se notar que o aumento da presença de CO_2 no gás inverte o comportamento do teor de umidade, de forma que quanto maior o teor de CO_2 presente no gás, maior é o teor de água na fase vapor. Observa-se também que para as isothermas 0 °C e -10 °C o teor de água na fase vapor é mais estável em relação às variações de pressão que nas isothermas de maior temperatura.

O entendimento desse comportamento bem como a disponibilização dessas informações na forma de ábacos é muito importante para a tomada de decisão de projeto e de operação das plataformas de produção de petróleo que operem com altos teores de CO_2 presentes no gás.

Experiências mostram que situações de descontrole do processo de desidratação do gás, ou mesmo de envelhecimento natural das peneiras moleculares, exigem a restrição ou parada total de produção. Portanto, os ábacos da **Figura 44** podem auxiliar na tomada de decisão, abrindo a possibilidade de se trabalhar em faixas de umidade menos restritivas e podendo evitar paradas de produção e levar à extensão da vida útil das peneiras, trazendo consequentes ganhos econômicos.

6.0 Conclusão

Esse trabalho teve como objetivo estudar o equilíbrio de fases em sistemas contendo hidrocarbonetos em fase gasosa com altos teores de CO_2 e traços de água, visando à obtenção de modelo para cálculo do ponto de orvalho.

O trabalho foi estruturado em 3 fases. Na primeira, o objetivo foi o estudo dos componentes puros. Foram selecionadas as moléculas CO_2 , CH_4 e H_2O , por serem esses componentes preponderantes na composição do gás de interesse do trabalho, e a equação de estado PC-SAFT para o cálculo do ponto de orvalho da H_2O , devido às suas características serem convenientes para o uso com os componentes selecionados, tornando extrapolações para condições não investigadas mais seguras. Os resultados dos modelos termodinâmicos foram comparados com dados de referência e mostraram que a PC-SAFT resulta em boa predição para o CO_2 e CH_4 , mas não é eficiente para a H_2O . Após ajuste do parâmetro PCSFAU foi possível melhorar a *performance* da PC-SAFT para a H_2O .

A segunda fase do trabalho teve como principal objetivo ajustar os parâmetros de interação binária para os pares de componentes $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$, $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ e $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$. A estratégia adotada foi realizar o ajuste através da regressão dos parâmetros com dados experimentais publicados. A partir desses primeiros resultados, foi feito novo ajuste manual de maneira a minimizar o erro e obter um resultado considerando diferentes faixas de temperatura para cada par de componentes. Os resultados demonstraram que os desvios absolutos médios não excederam 16 % e foram consideravelmente inferiores quando comparados com a EoS Peng-Robinson.

Com base nos parâmetros de interação binária ajustados, na terceira fase do trabalho foi realizada a comparação dos resultados do modelo ajustado com dados de diferentes composições de CH_4 em presença de CO_2 . Além disso, foram avaliadas misturas contendo outros hidrocarbonetos. Os resultados demonstraram a aderência e superioridade da PC-SAFT ajustada em relação à EoS PR para gases com 11 composições diferentes.

No total foram utilizados 562 pontos experimentais das mais diferentes referências bibliográficas para realizar o ajuste, e foram avaliados 135 pontos experimentais de misturas com composições próximas das utilizadas no pré-sal brasileiro. O modelo ajustado apresentou %AARD

menor que 10 %, bem inferior aos desvios apresentados pela EoS PR e até mesmo para a equação PC-SAFT sem o ajuste. Portanto, é possível concluir que a equação PC-SAFT com os parâmetros de interação binária ajustados nesse trabalho é robusta e adequada para o cálculo do equilíbrio de fases em sistemas contendo hidrocarbonetos em fase gasosa com altos teores de CO₂ e traços de água. O modelo ajustado deve ser utilizado para faixa de pressão de 0 bar a 700 bar com incerteza de ± 16 %.

Como sugestões para trabalhos futuros, seria importante investigar com profundidade como os hidrocarbonetos com maior massa molecular que o CH₄ influenciam no ajuste de seus parâmetros de interação binária para a EoS PC-SAFT. Outro ponto importante seria a avaliação de outros modelos de associação da PC-SAFT para a água além do modelo 2B utilizado nesse trabalho. Por fim, a realização de um trabalho experimental amplo nas condições de pressão, temperatura e composição de gás próximas das encontradas no PPSBS poderia confirmar de maneira mais precisa o ajuste realizado nesse trabalho.

7.0 Referências

-
- [1] *BRITISH PETROLEUM (BP) - BP Statistical Review of World Energy*. Disponível em: <bp.com/statisticalreview>, Acesso em: 03/04/2015.
- [2] PETROBRAS - *Atuação no pré-sal*. Disponível em: <<http://www.petrobras.com/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/pre-sal/>>. Acesso em: 03/04/2015.
- [3] PETROBRAS - *Comunicado e Fato relevante: Incorporação de Reservas e Novos Recordes de Produção no Pré-sal*. Disponível em: <<http://www.investidorpetrobras.com.br/pt/comunicados-e-fatos-relevantes/incorporacao-de-reservas-e-novos-recordes-de-producao-no-pre-sal>>. Acesso em 19/06/2016.
- [4] PETROBRAS - *Plano de Negócio e Gestão 2015 – 2019*, Rio de Janeiro, Junho, 2015.
- [5] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - *Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2013*, Rio de Janeiro, 2013.
- [6] BELTRÃO, R.L.C., SOMBRA, C.L., LAGE, A.C.M.V., FAGUNDES NETTO, J.R. e HENRIQUES, C.C.D. *Challenges and new technologies for the development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil*. Offshore Technology Conference – OTC, Texas, EUA, 2009.
- [7] MILANI, E.J. e ARAÚJO, L.M. *Recursos Minerais Industriais e energéticos*, parte IV página 565. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/media/capX_c.pdf>. Acesso em: 03/04/2015.
- [8] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - *Portaria Conjunta nº 01 de 19 de junho de 2000*.
- [9] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - *Boletim anual de preços: 2014*; Rio de Janeiro, 2014.
- [10] DIÁRIO DO PRÉ-SAL - *O que é o Pré-Sal*. Disponível em: <<https://diariodopresal.wordpress.com/o-que-e-o-pre-sal/>>. Acesso em: 19/06/2016.
- [11] SHIGUEMATSU, F.M. *Cálculo de Saturação de Água em Gás Natural Contendo Gases Ácidos*. Dissertação de mestrado apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- [12] AIMOLI, C.G. *Thermodynamic and transport properties of methane and carbon dioxide: A molecular simulation study*. Tese de doutorado apresentado à Faculdade de Engenharia Química da Universidade de Campinas, Campinas, 2015.
- [13] OLDS, R.H., SAGE B.H. e LACEY, W.N. *Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems: Composition of the Dew-Point Gas of the Methane-Water System*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, n. 10, p. 1223-1227, 1942.
- [14] MCKETTA, J.J. e WEHE, A.H. *Use this Chart for Water content of Natural Gases*. *Petroleum Refining*, v. 37, n. 8, p. 153-154, 1958.
- [15] GPSA - *GPSA Engineering Data Book*, 12^a Ed., Gas Processors Suppliers Association (GPSA), Tulsa, OK, EUA, 2004.
- [16] SHARMA, S. e CAMPBELL, J.M. *Predict Natural-gas Water content with Total Gas usage*. *Oil & Gas Journal*, p. 136-137, 1969.

- [17] ROBINSON, J.N., MOORE, R.G., HEIDEMAN, R.A. e WICHERT, E. *Estimation of the Water Content of Sour Natural Gases*. Society of Petroleum Engineers Journal – SPE 6098, p. 281-286, 1977.
- [18] MADDOX, R.N., LILLY, L.L., MOSHFEGHIAN, M. e ELIZONDO, E. *Estimating Water Content of Sour Natural Gas Mixtures*. Laurance Reid Conditioning Conference, p. 76-104, 1988
- [19] WICHERT, G.C. e WICHERT, E. *Chart Estimates Water Content of Sour Natural Gas*. Oil & Gas Journal, p. 61, 1993.
- [20] CARROLL, J.J. *The water content of acid gas and sour gas from 100 °F to 220 °F and pressure to 10000 psia*. Annual GPA Convention, Texas, EUA, 2002.
- [21] GERG – *The European Gas Research Group*. Disponível em <<http://www.gerg.info/>>. Acesso em 02/05/2015.
- [22] PENG, D.Y. e ROBINSON, D.B. *A new two-constant equation of state*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, v. 15 (1), p. 59-64, 1976.
- [23] ISO 18453: 2004, *Natural gas - Correlation between water content and water dew point*, 2004.
- [24] FOLAS, G.K., FROYNA, E.W., LOVLAND, J., KONTOGEORGIS, G.M. e SOLBRAA, E. *Data and prediction of water content of high pressure nitrogen, methane and natural gas*. Fluid Phase Equilibria, v. 252, p. 162-174, 2007.
- [25] BAHADORI, A. *Prediction of Moisture Content of Natural Gases Using Simple Arrhenius-type Function*. Central European Journal of Engineering, v. 1, p. 81-88, 2011.
- [26] ZIRRAHI, M., AZINB, R., HASSANZADEHC, H. e MOSHFEGHIAND, M. *Prediction of water content of sour and acid gases*. Fluid Phase Equilibria, v. 299, p. 171-179, 2010.
- [27] SHIRVANY, Y., ZAHEDI, G., BASHIRI, M. *Estimation of sour natural gas water content*. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 73, p. 156-160, 2010.
- [28] CHAPMAN, W.G., GUBBINS, K.E., JACKSON, G. e RADOSZ, M. *New reference equation of state for associating liquids*. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 29 (8), p. 1709-1721, 1990.
- [29] FALCÃO, P.W.C. *Produção de biodiesel em meio supercrítico*. Tese de doutorado apresentada à UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, 2011.
- [30] HUANG, S.H. & RADOSZ, M. *Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules*. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 29, p. 2284-2294, 1990.
- [31] GROSS, J. & SADOWSKI, G. *Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules*. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 40, p. 1244-1260, 2001.
- [32] BENDER, N. *PC-SAFT com associação: Implementação e análise do seu desempenho no estudo do equilíbrio de fases em sistemas complexos*. Dissertação de mestrado apresentada à UFRGS/Departamento de Engenharia Química, Porto Alegre, 2011.
- [33] CALSEP - *PC-SAFT Next generation – Equation of State*. Disponível em: <<http://www.calsep.com/uploads/Modules/Footerbrochure/pcsft.pdf>>. Acesso em: 12/04/2015.

- [34] MADDOX, R.N. e LILLY, L.L. *Gas conditioning and Processing, Vol 3: Computer Applications and Production/Processing Facilities*. John M. Campbell & Company, Norman, EUA, 1982.
- [35] ASPEN HYSYS 8.4. - Engineering Suite, HYSYS Version 2006, Aspen Technology, Inc., Cambridge, Massachusetts, EUA, 2006. Disponível em: <<http://www.aspentech.com/hysys/>>. Acesso em 01/05/2015.
- [36] ProMax 2.0, Bryan Research and Engineering, Inc., Bryan, Texas, EUA, 2007.
- [37] SOAVE, G. *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*. Chemical Engineering Science, v. 27, p. 1197 – 1203, 1972.
- [38] MOSHFEGHIAN, M., 2007 – Disponível em: <<http://www.jmcampbell.com/tip-of-the-month/2007/12/acid-gas-water-phase-behavior/>>. Acesso em 02/05/2015.
- [39] MURPHY, L. J., ROBERTSON, K.N., KEMP, R.A., TUONONEN, M.H. e CLYBURN, J.A.C. *Structurally simple complexes of CO₂*, Chem. Commun., v. 51, p. 3942, 2015.
- [40] LIMA, A.E.O., GOMES, V.A.M., LUCENA, S.M.P. *Theoretical study of CO₂:N₂ Adsorption in faujasite impregnated with monoethanolamine*, Braz. J. Chem. Eng., v. 32, n. 3, 2015.
- [41] NIST - *The NIST Chemistry Webbook*. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em 26/04/2015.
- [42] DOHERTY, W., REYNOLDS, A. e KENNEDY, D. *The effect of air preheating in a biomass CFB gasifier using ASPEN Plus simulation*, Biomass and bioenergy, v. 33, p. 1158 - 1167, 2009.
- [43] GROSS, J. e SADOWSKI, G. *Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems*. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 41, p. 5510 – 5515, 2002.
- [44] ECONOMOU, I.G. e TSONOPOULOS, C. *Associating Models and Mixing Rules in Equations of State for Water/Hydrocarbon Mixtures*. Chemical Engineering Science, v. 52 (4), p. 511-525, 1997.
- [45] SURESH, S.J. e ELLIOTT, J.R. *Multiphase Equilibrium Analysis via a Generalized Equation of State for Associating Mixtures*. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 31, p. 2783, 1992.
- [46] VALTZ, A., CHAPOY, A., COQUELET, C., PARICAUD, P. e RICHON, D. *Vapour-liquid equilibria in the carbon dioxide-water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2 K*. Fluid Phase Equilibria, v. 226, p. 333-344, 2004.
- [47] MEYER, C. E HARVEY, A. *Dew point measurements for water in compressed carbon dioxide*. AIChE Journal, v. 61, n. 9, p. 2913 - 2925, 2015.
- [48] WIEBE, R. e GADDY, V.L. *Vapor phase composition of carbon dioxide – water mixture at various temperatures and at pressure to 700 atmospheres*. Fertilizer Research Division, Bureau of Plant Industry, U. S. Department of Agriculture, p. 475, 1941.
- [49] BAMBERGER, A., SIEDER, G. e MAURER, G. *High-pressure (vapor + liquid) equilibrium in binary mixture of (carbon dioxide + water or acetic acid) at temperature from 313 to 353 K*. Supercritical Fluids, v. 17, p. 97-110, 2000.

- [50] HOU, S.X., MAITLAND, G.C. e TRUSLER, J.P.M.J. *Measurement and modeling of the phase behavior of the (carbon dioxide + water) mixture at temperatures from 298.15 K to 448.15 K*. Supercritical Fluids, v. 73, p. 87-96, 2003.
- [51] MCKETTA, J.J. e KATZ, D.L. *Methane-n-Butane-Water system in two- and three-phase regions*. Industrial and Engineering Chemistry, v. 40, n. 5, p. 853, 1948.
- [52] CHAPOY, A., COQUELET, C. e RICHON, D. *Solubility measurement and modeling of water in the gas phase of the methane/water binary system at temperature from 283.08 to 318.12 K and pressure up to 34.5 MPa*. Fluid Phase Equilibria, v. 214, p. 101 – 117, 2003.
- [53] CHAPOY, A., MOHAMMADI, A. H., TOHIDI, B. e RICHON, D. *Estimation of water content for Methane + Water and Methane + Ethane + n-Butane + Water systems using a new sampling device*. J. Chem. Eng. Data, v. 50, p. 1157 - 1161, 2005.
- [54] RIGBY, M. e PRAUSNITZ, J.M. *Solubility of water in compressed Nitrogen, Argon and Methane*. The Journal of Physical Chemistry, v. 72, n. 1, p. 330 - 334, 1968.
- [55] GILLESPIE, P.C. e WILSON, G.M. *Vapor-liquid and liquid-liquid equilibria: water-methane, water-carbon dioxide, water-hydrogen sulfide, water-n-pentane, water-methane-n-pentane*. Research report RR-48, Gas Processors Association RR-48, n. 48, p. 1812, 1982.
- [56] YOKOYAMA C., WAKANA S., KAMINISHI G.I., TAKAHASHI S., *Vapor-Liquid equilibria in the Methane-Diethylene Glycol-Water System at 298.15 and 323.15 K*, J. Chem. Eng. Data, v. 33, p. 274 – 276, 1988.
- [57] KOSYAKOV N.E., IVCHENKO B.I. e KRISHTOPA P.P. *Vopr. Khim. Khim. Tekhnol*, 68, 33, 1982.
- [58] YARYM-AGAEV, N.L., SINYAVSKAYA, R.P., KOLIUSHKO, I.I. e LEVINTON, L.Y., *Phase equilibria in the water-methane and methanol-methane binary systems under high pressures*. Zh. Prikl. Khim. Leningrad, 58, 165, 1985.
- [59] WEBSTER, L.A. e KIDNAY, A.J.J. *Vapor-Liquid Equilibria for the Methane-Propane-Carbon Dioxide Systems at 230 K and 270 K*. Chem. Eng. Data, v. 46, p. 759 - 764, 2001.
- [60] ARAI, Y., KAMINISHI, G. e SAITO, S. *The experimental determination of the P-V-T-X relations for the Carbon dioxide-Nitrogen and the Carbon dioxide-Methane systems*. Journal of Chem. Eng. of Japan, v. 4, n. 2, 1971.
- [61] WEI, M.S.W., BROWN, T.S., KIDNAY, A.J. e SLOAN, E.D.J. *Vapor + liquid equilibria for the ternary system methane + methane + ethane + carbon dioxide at 230 K and its constituent binaries at temperatures from 207 to 230 K*. J. Chem. Eng. Data, v. 40, p. 726-31, 1995.
- [62] XU, N., DONG, J., WANG, Y. e SHI, J. *High pressure vapor liquid equilibria at 293 K for systems containing nitrogen, methane and carbon dioxide*. Fluid Phase Equilibria, v. 81, p. 175-86, 1992.
- [63] VETERE, A. *Vapor-Liquid equilibria calculations by means of an Equation of State*. Chem. Eng. Sci., v. 38, n. 8, p. 1281, 1983.

- [64] AL-SAHHAFF, T. A., KIDNAY, A. J. e SLOAN, E. D. *Liquid + Vapor Equilibria in the N₂ + CH₄ System*. Ind. Eng. Chem. Fundam., v. 22, p. 372, 1983.
- [65] DAVALOS, J., ANDERSON, W.R., PHELPS, R.E. e KIDNAY, A.J.J. *Liquid-Vapor Equilibria at 150.00 K for Systems Containing Methane, Ethane and Carbon Dioxide*. Chem. Eng. Data, v. 21, p. 81, 1976.
- [66] FOUAD, W.A., YARRISON, M., SONG, K.Y., COX, K.R. e CHAPMAN, W.G. *High pressure measurements and molecular modeling of the water content of acid gas containing mixtures*. AIChE Journal, v. 61, n. 9, 2015.
- [67] SHARMA, S.C. *Equilibrium water content of gaseous mixture*. PhD thesis submitted to the University of Oklahoma, Oklahoma, 1939.
- [68] LOKKEN, T.V., BERSÅS A., CHRISTENSEN, K.O., NYGAARD, C.O. e SOLBRAA S. *Water content of high pressure natural gas: Data, prediction and experience from field*. StatoilHydro Research Centre, International Gas Union Research Conference, Paris, 2008.