

ESTUDO COMPARATIVO DO DESEMPENHO DAS
EQUAÇÕES DE ESTADO CPA, SRK E PR NA
MODELAGEM DE SISTEMAS DE INTERESSE PARA
A INDÚSTRIA DO GÁS NATURAL

Vitor Chvidchenko

Mestrado – EQ/UFRJ

Orientadores:

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof. Marcelo Castier, Ph.D.

Rio de Janeiro

2008

ESTUDO COMPARATIVO DO DESEMPENHO DAS EQUAÇÕES DE ESTADO
CPA, SRK E PR NA MODELAGEM DE SISTEMAS DE INTERESSE PARA A
INDÚSTRIA DO GÁS NATURAL

Vitor Chvidchenko

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciência da Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado por:

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

Prof. Marcelo Castier, Ph.D. – EQ/UFRJ (orientador)

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc. – EQ/UFRJ

Prof. Rogério Oliveira Espósito, D.Sc. – CENPES/PETROBRAS

Prof. Fernando Cunha Peixoto, D.Sc. – TEQ/UFF

Rio de Janeiro

2008

C563e Chvidchenko, Vitor.

Estudo comparativo do desempenho das equações de estado CPA, SRK e PR na modelagem de sistemas de interesse para a indústria do gás natural / Vitor Chvidchenko. -- 2008.
171 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2008.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares e Marcelo Castier

1. Equilíbrio de fases. 2. Equações de estado. 3. Gás natural.
4. Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Dissertação.
I. Tavares, Frederico Wanderley (Orient.). II. Castier, Marcelo (Orient.).
III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

A todos aqueles que se dedicam
a fazer da ciência e tecnologia um
conhecimento cada vez mais claro,
compreensível e útil para o ser humano.

AGRADECIMENTOS

A realização de um trabalho de longa extensão como este é uma tarefa absolutamente impossível de ser feita sozinho. Várias pessoas contribuíram, direta ou indiretamente, ao longo dos dois anos e meio empreendidos na elaboração deste trabalho. Infelizmente não é possível citar todos, de modo que peço desculpas antecipadas pelas possíveis omissões. Agradeço ao colega e amigo Victor Ahón por toda a ajuda prestada, pelas sugestões, pelas discussões técnicas sempre relevantes e pelo seu bom humor de sempre. Agradeço à Joyce, cujo suporte constante foi imprescindível para a realização de todo o Mestrado. Agradeço aos colegas e amigos da gerência, por fazerem do local de trabalho um ambiente agradável e acolhedor. Agradeço ao prof. Marcelo Castier pelo seu apoio, pelas sugestões e recomendações que sempre ajudaram a tornar este trabalho melhor. Agradeço também aos professores e aos colegas da Escola de Química, pela convivência e pela formação proporcionada. Aos meus amigos Eduardo, Danielle, Adriana, Filipe, por tudo. À Lícia, pela amizade profunda e sincera, lá atrás onde tudo começou. À minha família, pelo apoio incondicional, amizade e companhia. E, é claro, agradeço ao prof. Fred Tavares, pela ótima orientação, por sua amizade, paciência e dedicação, pelas sempre proveitosas discussões que tivemos ao longo desses dois anos e meio, pelos momentos de descontração, pelo incentivo constante, pelo entusiasmo transmitido, enfim, por todo o apoio – intelectual e emocional – sem o qual este trabalho certamente não teria saído.

RESUMO

CHVIDCHENKO, Vitor. **Estudo comparativo do desempenho das equações de estado CPA, SRK e PR na modelagem de sistemas de interesse para a indústria do gás natural.** Orientadores: Frederico Wanderley Tavares e Marcelo Castier. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência da Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

A modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases envolvido em sistemas constituídos por metano, água, gás carbônico, ácido sulfídrico e trietilenoglicol (TEG) é de grande importância para a simulação e projeto de processos e equipamentos de separação usados no tratamento do gás natural. Neste trabalho, foi feito um estudo comparativo do desempenho das equações de estado (EdEs) Cubic-Plus-Association (CPA), Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR) na descrição dos sistemas $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S}$, $\text{TEG-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ e dos binários $\text{H}_2\text{O-CH}_4$ e $\text{CH}_4\text{-TEG}$. Adicionalmente, foram comparadas duas estratégias distintas para a estimação de parâmetros da EdE CPA de compostos puros, com e sem a inclusão da condição crítica dos compostos, respectivamente.

Os resultados mostraram que as três EdEs apresentam boa capacidade de representar o sistema $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S}$, apresentando resultados praticamente equivalentes, de forma que não se recomenda o uso de modelos de maior complexidade envolvendo efeitos de associação na modelagem deste sistema. No entanto, no caso de sistemas de maior polaridade, tais como TEG-CO_2 , $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ e $\text{CH}_4\text{-TEG}$, a EdE CPA apresentou maior potencial preditivo com relação às cúbicas SRK e PR, ao se usar um único valor do parâmetro de interação binária dentro de uma faixa definida de temperatura.

Com relação à estratégia de estimação de parâmetros de puros para a EdE CPA, os resultados obtidos com o sistema $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S}$ mostraram que o uso de parâmetros estimados sem a imposição da condição crítica pode levar a erros substanciais de predição quando se tem em uma mistura um ou mais componentes em estado supercrítico ou próximo do ponto crítico. Portanto, é fundamental para a modelagem correta destes tipos de mistura a fixação do ponto crítico durante a estimação dos parâmetros dos componentes puros com a EdE CPA.

ABSTRACT

CHVIDCHENKO, Vitor. **Estudo comparativo do desempenho das equações de estado CPA, SRK e Peng-Robinson na modelagem de sistemas de interesse para a indústria do gás natural.** Orientadores: Frederico Wanderley Tavares e Marcelo Castier. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência da Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

The simulation and design of separation equipments and processes for natural gas treatment require the appropriate thermodynamic modelling of the phase equilibrium in systems containing methane, water, carbon dioxide, hydrogen sulfide and triethylene glycol (TEG). This work presents a comparison of the performance of equations of state (EoS) Cubic-Plus-Association (CPA), Soave-Redlich-Kwong (SRK) and Peng-Robinson (PR) in describing the systems $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S}$, $\text{TEG-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O-CH}_4$ and $\text{CH}_4\text{-TEG}$. A second objective of this work was to compare the results of two distinct strategies to fit pure compound parameters for use in the CPA equation, with and without considering the critical condition of the pure compounds, respectively.

The results showed that the three EoS tested performed equally well in describing the system $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S}$, all of them displaying equivalent results. Therefore, there is no apparent need to use more complex models that include association effects to describe this system. On the other hand, more polar systems like TEG-CO_2 , $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{CH}_4\text{-TEG}$ were better represented by the CPA equation, as this EoS showed a better predictive potential when using only one binary interaction parameter for the whole temperature range tested.

Regarding estimation strategies for the CPA parameters of pure compounds, the results for the system $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S}$ showed that using parameters estimated without considering the critical condition can lead to large prediction errors when one deals with a mixture containing one or more compounds in supercritical or near-critical condition. Therefore, fixing the pure component critical point during the parameter estimation with CPA is a fundamental step for the correct modelling of this kind of mixture.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1. Motivação.....	1
1.2. Objetivos.....	3
1.3. Estrutura do trabalho.....	3
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica.....	6
2.1. Introdução.....	6
2.2. Revisão da Literatura.....	6
2.3. Comentários.....	18
Capítulo 3 – Modelos: Equações de Estado.....	21
3.1. Introdução.....	21
3.2. Equação Soave-Redlich-Kwong (SRK).....	21
3.3. Equação Peng-Robinson (PR).....	23
3.4. Equação Cubic-Plus-Association (CPA).....	24
3.4.1. Visão Geral.....	24
3.4.2. Esquemas de Associação.....	29
3.4.3. Relação entre as equações SRK e CPA.....	31
Capítulo 4 – Metodologia.....	34
4.1. Introdução. Ferramental Empregado.....	34
4.2. Sistemas Estudados.....	35
4.3. Estimção de Parâmetros.....	37
4.3.1. Introdução.....	37
4.3.2. Procedimento para a estimção de parâmetros.....	38
4.4. Cálculos de Equilíbrio Líquido-Vapor.....	40
Capítulo 5 – Resultados. Parte I: Compostos Puros.....	42
5.1. Introdução.....	42
5.2. Trietilenoglicol (TEG).....	43
5.3. Água.....	48
5.4. Gás carbônico.....	55
5.5. Metano.....	60
5.6. Ácido Sulfídrico.....	63
5.7. Resumo.....	68

Capítulo 6 – Resultados. Parte II: Sistema CH₄-CO₂-H₂S.....	70
6.1. Introdução.....	70
6.2. Misturas Binárias.....	71
6.2.1. Mistura CH ₄ -H ₂ S.....	71
6.2.2. Mistura CH ₄ -CO ₂	80
6.2.3. Mistura CO ₂ -H ₂ S.....	83
6.2.4. Resumo dos sistemas binários.....	86
6.3. Ternário CH ₄ -CO ₂ -H ₂ S.....	87
6.3.1. Introdução.....	87
6.3.2. Resultados e discussão.....	87
6.4. Conclusões finais para o sistema CH ₄ -CO ₂ -H ₂ S.....	89
Capítulo 7 – Resultados. Parte III: Sistema TEG-CO₂-H₂O.....	92
7.1. Introdução.....	92
7.2. Resultados.....	93
7.2.1. Mistura CO ₂ -H ₂ O.....	93
7.2.2. Mistura TEG-CO ₂	105
7.2.3. Mistura H ₂ O-TEG.....	113
7.2.4. Resumo dos sistemas binários.....	119
7.3. Conclusões finais para o sistema TEG-CO ₂ -H ₂ O.....	121
Capítulo 8 – Resultados. Parte IV: Outros sistemas binários de interesse.....	123
8.1. Introdução.....	123
8.2. Mistura H ₂ O-CH ₄	124
8.3. Mistura CH ₄ -TEG – ponto de bolha.....	130
8.4. Mistura CH ₄ -TEG – ponto de orvalho.....	138
Capítulo 9 – Conclusões Finais.....	143
9.1. Conclusões.....	143
9.2. Sugestões para trabalhos futuros.....	147
Referências Bibliográficas.....	149
<hr/>	
<u>Apêndice 1</u>	
Exemplos ilustrativos da aplicação da EdE CPA.....	156
<u>Apêndice 2</u>	
Referência dos dados experimentais selecionados de equilíbrio líquido-vapor.....	167
<u>Apêndice 3</u>	
Resultados dos cálculos de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário CH ₄ -CO ₂ -H ₂ S.....	170

Nomenclatura

Símbolos

i, j	índices de componentes em uma mistura
k_{ij}	parâmetro de interação binária entre os componentes i e j
N	número total de mols na mistura = $\sum_{i=1}^{nc} N_i$
N_i	número de mols do componente i presentes na mistura
nc	número total de componentes no sistema
ns	número total de sítios de associação presentes em um composto puro
P	pressão do sistema
P^{sat}	pressão de saturação para um composto puro
P_c	pressão crítica
P_r	pressão reduzida = P / P_c
R	constante universal dos gases perfeitos = $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
T	temperatura do sistema
T_c	temperatura crítica
T_r	temperatura reduzida = T / T_c
V	volume total do sistema
v	volume molar do sistema = V / N
ρ	densidade molar da mistura = $N / V = 1 / v$
ρ_i	densidade molar do componente $i = N_i / V$
ω_i	fator acêntrico do componente i
x_i	fração molar do componente i na fase líquida
y_i	fração molar do componente i na fase vapor

Siglas e Abreviações

CPA	equação de estado Cubic-Plus-Association
DEG	dietilenoglicol
EdE	Equação de Estado
ELL	equilíbrio líquido-líquido
ELV	equilíbrio líquido-vapor
MEG	monoetilenoglicol
PVT	pressão-volume-temperatura
SRK	equação de estado Soave-Redlich-Kwong
PR	equação de estado Peng-Robinson
TEG	trietilenoglicol

Capítulo 1 – Introdução

1.1. Motivação

O tratamento do gás natural na indústria de petróleo inclui como etapas fundamentais os processos de desidratação e remoção de contaminantes. A presença de água no gás, além de ocasionar sérios problemas de corrosão em tubulações e equipamentos, pode levar à formação de hidratos em condições de baixa temperatura e alta pressão, trazendo como consequência o progressivo entupimento de dutos e válvulas, podendo no limite levar à sua perda total. Além da água, dentre os principais contaminantes do gás natural, destacam-se o gás carbônico e o ácido sulfídrico. Por serem gases ácidos e corrosivos, representam um perigo em potencial para a integridade de dutos e equipamentos, além de participarem como agentes do efeito estufa (CO_2) e da chuva ácida (H_2S). O desenvolvimento de processos e equipamentos de separação para a remoção destes contaminantes requer a modelagem termodinâmica adequada dos equilíbrios de fases envolvidos neste tipo de sistema.

O processo mais empregado atualmente pela indústria na remoção de água do gás natural é baseado na absorção da água por trietilenoglicol (TEG), sendo normalmente realizado pelo fluxo do gás natural em uma torre absorvedora, na qual o TEG líquido flui em contracorrente. Para o projeto destas unidades de absorção, é de grande auxílio a realização de simulações do processo em condições especificadas de temperatura, pressão e composição do gás, o que por sua vez exige a modelagem de equilíbrio de fases presentes no sistema, envolvendo os componentes do gás natural (incluindo contaminantes) e o TEG. Desta forma, identifica-se a necessidade de uma modelagem termodinâmica apropriada para sistemas característicos deste tipo de processo, constituídos majoritariamente por metano, água e TEG, podendo-se acrescentar ainda contaminantes tais como gás carbônico e ácido sulfídrico, dentre outros.

A modelagem de equilíbrios líquido-vapor de sistemas constituídos por hidrocarbonetos e outras substâncias apolares ou fracamente polares é usualmente feita através de equações de estado (EdEs) do tipo cúbicas, tais como a Soave-Redlich-Kwong (SRK) ou Peng-Robinson (PR), que normalmente estão implementadas na maioria dos simuladores comerciais utilizados pela indústria de petróleo. Embora estas equações apresentem muito bom resultado na descrição de

sistemas predominantemente apolares (tais como misturas de hidrocarbonetos), seu desempenho é limitado na descrição de misturas que apresentam maior polaridade. Além disto, estas equações são baseadas em modelos de natureza puramente empírica, de modo que sua maior ou menor adequação na descrição de sistemas que se afastam da idealidade muitas vezes só pode ser verificada na prática, por meio de tentativa e erro.

Atualmente, vem crescendo a tendência de uso de EdEs baseadas na mecânica estatística para a modelagem de equilíbrios de fases, principalmente aplicadas a sistemas fortemente polares, cuja descrição dos fenômenos moleculares envolvidos é consideravelmente mais complexa (Kontogeorgis *et al.*, 1996; Gross e Sadowski, 2001; Müller e Gubbins, 2001). Dentre esta nova geração de EdEs, aquela que vem recebendo maior destaque nestes últimos anos é a equação CPA (Cubic-Plus-Association), desenvolvida por Kontogeorgis *et al.* (1996), tendo sido observado um crescente número de trabalhos aplicando esta equação a diferentes tipos de sistemas polares. O sucesso que vem sendo obtido na aplicação desta EdE por diversos pesquisadores a esses tipos de sistema sugere o seu uso na modelagem dos processos envolvidos no tratamento do gás natural, dada a presença de compostos fortemente polares tais como água e TEG. No entanto, ainda há muito poucos estudos publicados na literatura focando esta aplicação específica da EdE CPA. Também é notada a falta de trabalhos trazendo comparações do desempenho desta equação com o das cúbicas tradicionais na descrição de misturas tipicamente encontradas no processamento do gás natural. Assim, este trabalho visa a preencher esta lacuna, realizando um estudo sistemático de misturas de interesse envolvidas no tratamento do gás natural, comparando-se o desempenho da EdE CPA com duas equações cúbicas tradicionais (SRK e Peng-Robinson).

Um segundo objetivo apresentado neste trabalho – porém não menos importante – está relacionado ao estudo da estratégia de estimação de parâmetros de EdE não-cúbicas em que as condições de ponto crítico são incluídas ou não na função objetivo. A observação da maior parte do material publicado até o presente momento com a equação CPA revela que, de modo geral, os parâmetros que vêm sendo usados na literatura para a descrição de compostos puros com esta equação não estão sendo estimados considerando-se com rigor o quanto estes obedecem aos pontos críticos destes compostos. Desta forma, há dúvidas sobre o quanto a predição errada do ponto crítico de uma substância por um conjunto de parâmetros pode levar a erros preditivos

quando o mesmo é aplicado em misturas. Portanto, este é outro aspecto que se deseja investigar neste trabalho.

1.2. Objetivos

Tendo por base as considerações feitas acima, podem-se enumerar os objetivos do presente trabalho da seguinte forma:

1) Realização de um estudo comparativo do desempenho da EdE CPA com relação às EdEs Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson na descrição de misturas de interesse para o tratamento de gás natural. Os sistemas escolhidos para este trabalho foram:

- . Sistema ternário $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S}$, incluindo cada binário correspondente;
- . Sistemas binários TEG-CO_2 , $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ e $\text{TEG-H}_2\text{O}$;
- . Sistema binário $\text{H}_2\text{O-CH}_4$;
- . Sistema binário $\text{CH}_4\text{-TEG}$.

2) Avaliação da estratégia de estimação de parâmetros com a inclusão ou não das condições de ponto crítico sobre a função objetivo, verificando a influência da metodologia adotada sobre os cálculos de equilíbrio líquido-vapor de puros e de misturas com a equação CPA. Para a realização deste estudo, foi escolhido o sistema $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S}$.

1.3. Estrutura do Trabalho

O trabalho está apresentado em nove capítulos, cujo conteúdo pode ser resumido da seguinte forma:

Capítulo 1 – Introdução. Apresenta as motivações para o estudo e os objetivos estabelecidos para este trabalho.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica. Traz uma revisão do histórico de artigos publicados aplicando a equação CPA a misturas de hidrocarbonetos ou outros compostos de interesse com compostos polares, tecendo comentários sobre tendências

observadas, aspectos mais freqüentemente presentes nos artigos e principais lacunas encontradas na literatura.

Capítulo 3 – Modelos: Equações de Estado. Apresenta e discute sucintamente as três equações de estado escolhidas para este trabalho, detalhando-se a sua forma analítica e aspectos pertinentes à sua utilização.

Capítulo 4 – Metodologia. Apresenta as tarefas propostas para este trabalho, discutindo-se os procedimentos gerais adotados em cada etapa. A relação completa de sistemas estudados é apresentada, juntamente com o resumo de todas as atividades empreendidas em seu estudo. Detalha os procedimentos adotados nos processos de estimação de parâmetros da equação CPA e na realização de cálculos de equilíbrio de fases, além de descrever o ferramental empregado na elaboração da parte computacional.

Capítulo 5 – Resultados I: Compostos Puros. Apresenta todos os resultados obtidos no estudo das substâncias puras, comparando-se o desempenho das três equações. Traz ao final um resumo de todos os parâmetros estimados para os compostos puros com a equação CPA, juntamente com dados físicos destas substâncias.

Capítulo 6 – Resultados II: Sistema CH₄-CO₂-H₂S. Neste capítulo discutem-se os resultados obtidos nos cálculos de equilíbrio líquido-vapor envolvendo os binários CH₄-H₂S, CH₄-CO₂ e CO₂-H₂S, bem como o resultado da predição realizada para o ternário. O desempenho das três equações é comparado em cada caso. Além disto, é analisado o efeito da consideração dos pontos críticos no processo de estimação de parâmetros dos puros sobre os resultados obtidos nos cálculos de equilíbrio de fases para as misturas binárias.

Capítulo 7 – Resultados III: Sistema TEG-CO₂-H₂O. Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos cálculos de equilíbrio líquido-vapor envolvendo os binários CO₂-H₂O, TEG-CO₂ e TEG-H₂O. Comparam-se os resultados obtidos com as três equações de estado usando-se valores de parâmetros de interação

binária ajustados para cada caso. É feita também uma comparação do desempenho das três equações aplicadas em modo preditivo, usando-se para isto um único valor médio do parâmetro de interação binária para cada par de componentes aplicado a toda a faixa de temperatura testada.

Capítulo 8 – Resultados IV: Misturas H₂O-CH₄ e CH₄-TEG. Os resultados calculados para estes dois sistemas com as três EdEs são apresentados e discutidos, comparando-se o desempenho das equações usando tanto valores ajustados como valores médios dos parâmetros de interação binária para cada par de compostos.

Capítulo 9 – Conclusões Finais. É apresentado um resumo dos principais pontos de destaque observados nos resultados deste trabalho, juntamente com as principais conclusões. São sugeridos temas e aspectos a ser explorados em trabalhos futuros.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1. Introdução

Diversos trabalhos vêm sendo publicados na literatura desenvolvendo aplicações da equação CPA desde que esta foi apresentada em 1996. O objetivo desta revisão é discutir brevemente os principais trabalhos já publicados envolvendo aplicações da CPA, com foco em sistemas contendo compostos polares tais como glicóis, álcoois e água, em mistura ou não com hidrocarbonetos ou outros compostos orgânicos.

2.2. Revisão da Literatura

A equação CPA foi apresentada pela primeira vez por Kontogeorgis *et al.* (1996). Neste artigo, os autores descrevem a equação de estado, apresentando sua forma analítica e discutindo a origem do termo de associação, proveniente da equação SAFT (Statistical Associating Fluid Theory, Chapman *et al.*, 1989). São apresentadas aplicações desta equação na previsão de propriedades de álcoois de cadeia normal, desde metanol até 1-tridecanol, juntamente com fenol, álcool terc-butilico, além do trietilenoglicol (TEG) e da água. É mostrado que a equação apresenta uma boa correlação para a pressão de vapor e o volume de líquido saturado destes compostos em estado puro.

A primeira aplicação da CPA a misturas aparece no trabalho de Yakoumis *et al.* (1997). Neste artigo, é estudado o ELV de misturas binárias de um hidrocarboneto (de propano a n-decano) com um álcool (de metanol a 1-dodecanol). Os resultados obtidos são superiores àqueles calculados com a equação SRK e similares aos obtidos com a equação SAFT.

Voutsas *et al.* (1997) aplicaram a equação CPA ao estudo de equilíbrios líquido-líquido de misturas binárias de metanol, etanol e fenol com hidrocarbonetos alifáticos (n-hexano, ciclohexano, etc.). O desempenho obtido com a EdE CPA foi comparado com o da equação SRK, com o modelo UNIFAC e com a equação ESD (Suresh e Elliott, 1992) que também apresenta um termo de associação. A equação CPA foi a que forneceu a melhor representação dos sistemas dentre os modelos estudados. No entanto, foi verificado que conjuntos diferentes de parâmetros que fornecem desempenho similar na descrição de ELV, quando aplicados a equilíbrios líquido-

líquido, apresentam resultados sensivelmente distintos. Os parâmetros adotados nos cálculos do artigo refletem uma escolha guiada pelo exame dos resultados de ELL, o que parece sugerir a necessidade de um exame criterioso dos resultados do modelo antes de aplicá-los em projetos de engenharia que demandem a predição simultânea de ELV e ELL ou ainda ELLV (equilíbrio líquido-líquido-vapor).

Yakoumis *et al.* (1998) apresentaram um estudo do desempenho da equação CPA aplicada a misturas binárias aquosas contendo alcanos, cicloalcanos e alcenos, calculando solubilidades mútuas e equilíbrios trifásicos. São comparados os resultados obtidos com diferentes modelos de associação da água, admitindo números diferentes de sítios capazes de se associar na molécula desta substância. Dentre as alternativas testadas, a que forneceu melhores resultados foi a de quatro sítios (esquema de associação 4C), o que é consistente com a presença de dois sítios doadores e dois sítios receptores de elétrons na molécula da água, capazes de formar quatro ligações de hidrogênio com moléculas vizinhas. O modelo apresentou desempenho comparável ao da EdE SAFT para a solubilidade da água em hidrocarbonetos, mas obteve resultado muito superior para a solubilidade de hidrocarbonetos em água, fato atribuído pelos autores à escolha adequada de parâmetros para caracterizar a água com a CPA.

Pfohl *et al.* (1999) realizaram um extenso trabalho experimental e teórico-computacional no qual obtiveram dados experimentais de equilíbrio de fases para sistemas binários e ternários contendo o-cresol, p-cresol, etanol e dióxido de carbono. Uma das sete EdEs usadas no trabalho é uma variante da equação CPA, usando a equação Peng-Robinson para a contribuição física (não associativa) do modelo, ao invés da SRK. Além disso, é utilizada uma estratégia para reduzir o número de parâmetros ajustáveis desta equação, além de ser empregada outra expressão para a função de distribuição radial. O desempenho desta CPA modificada nos sistemas estudados ficou aquém daquele obtido com equações mais simples, como Peng-Robinson e outras duas cúbicas que foram testadas, as quais não levam em conta o efeito de associação de forma explícita.

Voutsas *et al.* (1999) estenderam a utilização da EdE CPA a sistemas que apresentam associação cruzada, incluindo misturas binárias e ternárias de água ou álcoois com alcanos. Os parâmetros de interação utilizados foram ajustados a partir de dados de ELV e ELL de sistemas binários. Foram testadas quatro regras de combinação

para os parâmetros de energia e volume de associação cruzada, tendo sido verificado que o parâmetro de volume para associação cruzada desempenha um papel importante. Observou-se que a regra que utiliza a média geométrica apresenta melhor desempenho do que aquela que usa a média aritmética para o cálculo do parâmetro de volume de associação. No caso da energia de associação cruzada, a média aritmética apresentou melhores resultados. Os autores consideram que, de modo geral, os resultados de predição de ELV e ELL obtidos foram bastante satisfatórios. Kontogeorgis *et al.* (1999) apresentaram um estudo para sistemas de natureza química similar, porém exclusivamente voltado para misturas de água-metanol-alceno. Os parâmetros do modelo foram estimados a partir de dados de equilíbrio de sistemas binários e, então, aplicados à predição do comportamento de sistemas com mais de dois componentes, obtendo-se bons resultados.

Voutsas *et al.* (2000) apresentaram um estudo de ELV e ELL em sistemas aquosos binários com hidrocarbonetos (alcanos e 1-alcenos), no qual se verifica que as equações CPA e SAFT apresentam desempenhos similares, com os autores concluindo que a maior complexidade algébrica da SAFT não se traduz em uma melhor representação dos sistemas testados. Os autores atribuem esse bom desempenho da CPA ao cancelamento de erros entre diferentes termos do modelo durante o processo de estimação de parâmetros.

Kontogeorgis *et al.* (2000) aplicaram a EdE CPA ao cálculo de ELV à baixa pressão em sistemas contendo um polímero e um solvente, com diferentes graus de polaridade. Em comparação com a equação SRK, os resultados obtidos com a CPA apresentaram melhor concordância com os dados experimentais.

Um estudo do ELV de sistemas binários água-metanol e água-glicol foi apresentado por Derawi *et al.* (2003a). Neste artigo são apresentados parâmetros e resultados para o mono, di e trietilenoglicol (MEG, DEG e TEG). Os autores ressaltam que o desempenho da EdE depende das regras de combinação usadas para os parâmetros de energia e volume de associação cruzada. Dentre as regras testadas, as de melhor resultado foram a média aritmética para o parâmetro de energia e a média geométrica para o parâmetro de volume, concordando com o resultado apresentado por Voutsas *et al.* (1999). No caso específico da mistura TEG-água, o artigo reporta bons resultados com esta regra de combinação, embora verifique que a equação MC-SRK

(EdE SRK usando as regras de mistura propostas por Mathias e Copeman, 1983) demonstra um melhor ajuste com relação aos dados experimentais deste sistema. O artigo também apresenta uma aplicação da equação CPA na predição do comportamento da mistura quaternária MEG-água-metilciclohexano-metano, que apresenta equilíbrio líquido-líquido-vapor na condição dos dados disponíveis na literatura, a 323,15 K e 70 bar. O cálculo foi feito somente com parâmetros ajustados a partir de dados de misturas binárias. A comparação do coeficiente de partição de MEG entre as fases líquida, orgânica e aquosa apresentou boa concordância entre os valores preditos e os observados experimentalmente.

Derawi *et al.* (2003b) estudaram o equilíbrio líquido-líquido de sistemas que contêm hidrocarbonetos e glicóis. Neste artigo, foram estudados os glicóis MEG, DEG, TEG, 1,2-propilenoglicol e tetraetilenoglicol (tetra-EG), em mistura com n-hexano, n-heptano e outros alcanos de tamanho similar. A principal discussão do artigo está relacionada ao tipo de esquema de associação que deve ser adotado para os glicóis e ao tipo de dados que deve ser utilizado para estimar os parâmetros do modelo. O esquema de associação 4C foi considerado apropriado para a descrição dos glicóis. Os autores observaram ainda que a utilização apenas de dados de ELV é insuficiente para se prever o comportamento de ELL nos sistemas testados. Este comportamento é semelhante ao apresentado por outras equações de estado, nas quais parâmetros ajustados somente para o equilíbrio líquido-vapor fornecem más predições de equilíbrio líquido-líquido (e vice-versa). Desta forma, nota-se que o uso destes modelos no projeto de equipamentos ou processos nos quais ocorra simultaneamente equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido requer grande cuidado, uma vez que o uso de um único conjunto de parâmetros pode resultar em predições errôneas.

Num trabalho mais recente, Derawi e colaboradores (2004) aplicaram a equação CPA na descrição de ELV e ELL de ácidos orgânicos e suas misturas com hidrocarbonetos alifáticos. Foram testados diferentes esquemas de associação, sendo que os melhores resultados foram obtidos considerando-se que a associação ocorre através somente de um único sítio nas moléculas de ácidos orgânicos.

Folas *et al.* (2005a) apresentam um estudo de ELV, ELL e ESL (equilíbrio sólido-líquido) a vários sistemas usando a equação CPA, constituídos por misturas de água, metanol, etanol, propanol, 2-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-octanol, MEG e

hidrocarbonetos alifáticos. Foram testadas várias regras de combinação, identificando aquelas que fornecem o melhor resultado para cada caso. Convém notar, no entanto, que o artigo não traz resultados de ELV para os sistemas envolvendo glicóis. Os resultados apresentados neste artigo mostram que há no presente uma quantidade grande de variações no modelo da CPA (via diferentes regras de combinação), cada uma adequada a um determinado tipo de sistema, de modo que se torna necessário optar pela variante mais apropriada desta equação de acordo com o sistema ou processo a ser modelado. Num trabalho similar (Folas *et al.*, 2005b), foi observado que, no caso de misturas do tipo álcool-hidrocarboneto, foram obtidos bons resultados na modelagem simultânea dos equilíbrios líquido-líquido e líquido-vapor usando para ambos um único parâmetro de interação binária com a equação CPA.

Um exemplo de aplicação da equação CPA a misturas de hidrocarbonetos com acetona e dimetil-éter em alta pressão foi apresentado por Folas *et al.* (2006a). Os autores reportam que as misturas de acetona-hidrocarbonetos são adequadamente descritas pelo modelo quando se trata a acetona como um composto auto-associado. Os resultados de VLE obtidos com a CPA foram considerados superiores ao uso de modelos mais estabelecidos na literatura, tais como MHV2 (Regra de mistura de Huron e Vidal-2). O trabalho apresenta ainda estudos de equilíbrio sólido-líquido em misturas de álcoois e alcanos a alta pressão, sendo reportada a obtenção de bons resultados com o uso de parâmetros binários ajustados para o mesmo sistema em baixa pressão.

Uma aplicação da EdE CPA a misturas de compostos polares (álcoois, glicóis, aminas e ácidos orgânicos) com hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos é apresentada por Folas *et al.* (2006b). Neste trabalho, o modelo é aplicado considerando-se os efeitos de solvatação entre os compostos polares e os hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos. Os autores notam que este efeito desempenha papel preponderante nas misturas envolvendo água ou glicóis, porém apresenta-se menos significativo no caso de misturas com álcoois. No caso de misturas de hidrocarbonetos com água, o uso de um único parâmetro de interação binária mostrou-se suficiente para modelar os efeitos de solvatação de modo a reproduzir os dados experimentais de ELL dos sistemas estudados. Nas misturas de glicóis com aromáticos, no entanto, verificou-se a necessidade do ajuste de dois parâmetros de interação, um para a parte não associativa do modelo (equação SRK) e o outro para a parte associativa. Os autores consideraram

satisfatórias as predições de ELL obtidas para o sistema multicomponente água-álcool (ou glicol)-hidrocarboneto aromático, usando parâmetros ajustados a partir das misturas binárias.

Outro estudo de ELL envolvendo aromáticos e compostos polares é apresentado por Folas *et al.* (2006c). Neste trabalho, são feitos cálculos de ELL com a equação CPA para misturas binárias de MEG e TEG com benzeno ou tolueno, para os ternários MEG-água-benzeno, MEG-água-tolueno e TEG-água-tolueno. O comportamento dos sistemas ternários foi predito usando-se os valores de k_{ij} determinados com dados experimentais dos binários respectivos. Os autores reportam bons resultados na modelagem do ELL para os binários. No caso dos sistemas ternários, os autores observam que resultados satisfatórios são obtidos quando se leva em conta efeitos de solvatação dos hidrocarbonetos aromáticos com os glicóis ou água.

Austegard e colaboradores (2006) realizaram um estudo das solubilidades mútuas entre os compostos água, CO₂ e CH₄ em alta pressão. Foram comparados três modelos distintos: a equação CPA, a equação SRK usando regras de mistura de Huron e Vidal (HV-SRK) e a EdE SRK com regras de mistura de Van der Waals (VdW-SRK). Os resultados mostraram que a HV-SRK apresentou os melhores resultados para o sistema, prevendo adequadamente as solubilidades relativas para cada par de compostos. No entanto, o modelo HV-SRK errou sensivelmente para a mistura água-gás carbônico em baixas temperaturas, quando ocorre a formação de hidratos. A EdE CPA apresentou resultado razoável, prevendo satisfatoriamente as solubilidades para os sistemas testados, porém exibindo um erro maior do que a HV-SRK. O modelo VdW-SRK apresentou os piores resultados em todos os casos, sendo considerado incapaz de prever de forma adequada as solubilidades mútuas das misturas H₂O-CO₂ e H₂O-CH₄.

Folas *et al.* (2006d) realizaram um extenso estudo de ELV, ELL e ELLV em sistemas contendo monoetilenoglicol (MEG). Dentre os casos estudados, podem-se destacar: ELV de MEG-água, ELL de MEG em hexano e de MEG em tolueno, e os equilíbrios líquido-líquido-vapor nos sistemas MEG-água-benzeno, MEG-água-metano e MEG-água-metano-propano-tolueno. Foram utilizados os modelos CPA e HV-SRK. Foi observado um melhor desempenho da CPA na descrição dos equilíbrios ELLV nos sistemas multicomponentes. Os dois modelos mostraram-se equivalentes na predição da solubilidade da água e do MEG na fase vapor dos sistemas estudados, embora os

autores façam a ressalva de que, devido ao teor muito baixo destes compostos na fase vapor (principalmente MEG) nas condições de temperatura e pressão empregadas, este tipo de estudo se torna dificultado pela imprecisão dos dados experimentais.

Um dos poucos trabalhos publicados até o presente envolvendo a aplicação da EdE CPA a sistemas com ácido sulfídrico é o apresentado por Ruffine *et al.* (2006). Neste trabalho, foram estimados parâmetros para o H₂S para uso com a EdE CPA usando os esquemas de associação 3B e 4C (segundo a terminologia empregada por Huang e Radosz, 1990). Foram calculadas curvas de pressão de vapor e de volume de líquido saturado para o ácido sulfídrico. Além disto, testaram-se os dois conjuntos de parâmetros estimados aplicando-os em misturas de H₂S com metano, etano, propano, ciclohexano e benzeno, além do ternário metano-H₂S-butano. Os resultados mostraram um desempenho muito superior da CPA comparado com o da EdE SRK. O uso do esquema de associação 3B, juntamente com a regra de mistura denominada CR-4 (Combination Rule 4) foram apontados como mais indicados na modelagem do H₂S com a EdE CPA.

Perakis *et al.* (2006) aplicaram a EdE CPA ao estudo do ELV no sistema água-etanol-gás carbônico, sendo os resultados obtidos comparados com a descrição do mesmo sistema pela equação SAFT. Neste trabalho, foi usada uma variação da equação CPA cujo termo físico (não-associativo) é proveniente da EdE Peng-Robinson, ao invés da SRK. Esta forma da equação vem sendo denominada, em artigos mais recentes, de PR-CPA. Foram ajustados parâmetros através do ELV dos binários e predito o equilíbrio líquido-vapor do ternário em várias condições de temperatura e pressão. Os resultados foram considerados satisfatórios pelos autores, embora seja notado que este sistema apresenta uma modelagem particularmente difícil, se comparado com os outros tipos de mistura às quais se aplicou o modelo CPA em trabalhos anteriores. O desempenho da equação CPA foi considerado superior ao apresentado pela SAFT, apesar desta última se basear num modelo consideravelmente mais complexo. A principal conclusão do artigo, no entanto, diz respeito à escolha do esquema de associação a ser utilizado para modelar a molécula de CO₂. Foram testadas três opções para o tratamento deste composto: como não associado, fazendo apenas associação cruzada com os outros componentes (sem auto-associação) e fazendo tanto auto-associação quanto associação cruzada. Os resultados mostraram que o tratamento

do CO₂ como não associado apresentou desempenho inferior aos modelos com auto-associação e/ou associação cruzada. A melhor descrição do sistema foi obtida ao se considerar a realização tanto de associação cruzada quanto auto-associação pela molécula de CO₂. Entretanto, o artigo discute pouco as razões para este fenômeno, limitando-se a citar alguns autores que também obtiveram sucesso modelando o dióxido de carbono como associado. É citado, por exemplo, o trabalho de Button e Gubbins (1999), em que a molécula de CO₂ é modelada com quatro sítios de associação, de forma a se representar as interações de quadrupolo que esta molécula faz ao formar complexos com alcanolaminas. Outro artigo a que se faz referência é o de von Solms *et al.* (2004), o qual discute a validade de se modelar a acetona como composto auto-associado. Segundo os autores deste último trabalho, tanto os resultados de VLE obtidos com os modelos SAFT e CPA para sistemas com acetona quanto considerações de natureza teórica justificariam o tratamento da acetona como auto-associada como a melhor opção. A principal justificativa dos autores é que os modelos CPA e SAFT, na forma presente em que se encontram, não permitem que se inclua efeitos de associação cruzada sem forçar a auto-associação de componentes puros. Deste modo, compostos que formam ligações de hidrogênio somente quando solvatados, em mistura com outros componentes polares (tais como a acetona ou o clorofórmio), precisariam ser descritos como se fossem auto-associados, de forma que os efeitos de solvatação sejam descritos pelo modelo através da formação de associações cruzadas.

Resultados atualizados de ELV e ELL com a EdE CPA para misturas binárias de álcoois, ácidos orgânicos, água, alcanos e aromáticos foram apresentados em artigo de Kontogeorgis *et al.* (2007). Além destes sistemas, este trabalho incluiu o estudo do sistema metano-água usando MEG ou metanol como inibidor de hidratos, para o qual se usou a EdE CPA na predição de formação de hidratos em função da concentração do inibidor. Dentre as principais conclusões do artigo, os autores verificaram que a adoção dos esquemas de associação 2B ou 3B na modelagem de álcoois apresentaram resultados essencialmente indistinguíveis, razão pela qual se elegeu o esquema 2B (mais simples e de cálculo mais direto) para a modelagem desta classe de compostos. No que se refere aos sistemas com formação de hidratos, a equação CPA apresentou uma boa descrição da mistura metano-água usando MEG como inibidor, sendo o resultado obtido superior aos obtidos com modelos de energia livre de excesso da família do UNIQUAC.

No caso de uso do metanol como inibidor, no entanto, os resultados obtidos com a CPA foram considerados menos satisfatórios.

Perakis e colaboradores (2007) estudaram o equilíbrio líquido-vapor do sistema água-ácido acético-gás carbônico usando a EdE PR-CPA. Além de terem sido obtidos resultados satisfatórios na predição do equilíbrio para o sistema, o artigo levanta novamente a questão a respeito do esquema de associação mais adequado para representar a água. Os autores observaram que, a despeito do esquema 4C ter sido o mais bem sucedido para a maioria das misturas estudadas até então, o uso de apenas três sítios de associação para a água forneceu melhores resultados na descrição da interação água-ácido acético. Segundo os autores, isto poderia ser explicado pela ocorrência de fortes interações intermoleculares entre a molécula de água e a de ácido acético, o que enfraqueceria o efeito de auto-associação da água. Outro ponto importante destacado neste trabalho diz respeito à modelagem do dióxido de carbono, retomando a discussão previamente abordada em Perakis (2006). Segundo os autores, não foi possível obter uma boa representação deste composto tanto com a EdE CPA quanto com a SAFT tratando esta molécula como não-associada. É ressaltado que tanto a SAFT quanto a CPA não levam em conta de forma explícita a ocorrência de interações fracas de natureza quadrupolar envolvendo a molécula de CO_2 , justificando-se assim a opção dos autores em modelar esta substância como associada. Finalmente, os autores notam que a EdE CPA apresentou resultados muito superiores na descrição do par água-ácido acético do que aqueles obtidos em trabalhos anteriores com o modelo SAFT. Deste modo, sugerem que a contribuição não-associativa da equação SAFT, apesar de sua maior complexidade matemática, aparentemente não apresenta nenhuma vantagem significativa com relação a uma equação cúbica tradicional.

Um dos primeiros trabalhos publicados com a EdE CPA focando especificamente na mistura MEG-metano é o apresentado por Folas *et al.* (2007a). Neste artigo, foram apresentadas novas medidas experimentais de ELV para a mistura MEG-metano e para o ternário MEG-metano-água. Curvas de solubilidade do MEG em metano na fase vapor foram calculadas com as equações CPA e HV-SRK para diferentes condições de temperatura e pressão, além de se aplicar estes modelos na predição do ELV do ternário MEG-metano-água. Os resultados mostraram um desempenho equivalente das duas

equações, sendo notado pelos autores que a EdE CPA necessita de menos parâmetros de interação do que o modelo HV-SRK.

Folas *et al.* (2007b) aplicaram a EdE CPA na predição do conteúdo de água em nitrogênio, metano e gás natural a alta pressão. Neste artigo, são apresentadas novas medidas experimentais do teor de água em equilíbrio nestes gases, juntamente com cálculos do teor de água nestes sistemas usando a equação CPA. Para fins de comparação, os mesmos cálculos foram feitos com o modelo GERG, proposto pelo Group Européen de Recherche Gazière (Grupo Europeu de Pesquisa em Gás). Este último modelo é atualmente um padrão ISO para a determinação do conteúdo de água em gás natural. Os resultados mostraram que, de modo geral, ambos os modelos correlacionam bem os dados experimentais disponíveis, fornecendo resultados equivalentes. No entanto, os autores sugerem que a EdE CPA seja mais confiável do que o modelo GERG para a extrapolação dos dados de solubilidade para temperaturas ou pressões fora da faixa em que os parâmetros foram ajustados.

Voutsas *et al.* (2007) fizeram um estudo de misturas envolvendo diferentes classes de compostos segundo sua polaridade, de modo a se determinar qual a EdE mais indicada para modelar cada tipo de sistema. Os autores classificaram as misturas binárias em seis casos possíveis, de acordo com a polaridade dos constituintes: (1) composto apolar + composto apolar (ex: misturas binárias de alcanos); (2) apolar + polar sem ligação de hidrogênio (ex: hidrocarboneto + éter, éster, cetona ou CO₂); (3) polar sem ligação de hidrogênio + polar sem ligação de hidrogênio (ex: éteres ou ésteres com CO₂, acetona + CO₂); (4) apolar + polar com ligação de hidrogênio (ex: alcanos + álcoois ou água); (5) polar sem ligação de hidrogênio + polar com ligação de hidrogênio (ex: CO₂ com álcoois, acetona com álcoois); (6) polar com ligação de hidrogênio + polar com ligação de hidrogênio (ex: álcoois com água). Foram testadas as equações PR-CPA, a equação denominada pelos autores de PR-fit (consistindo esta da equação Peng-Robinson na qual foram usados os parâmetros T_c' , P_c' e ω' reestimados para cada composto usando dados experimentais de pressão de vapor, no lugar dos valores experimentais de temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico) e a EdE PC-SAFT (Perturbed-Chain SAFT). A partir dos resultados obtidos de ELV com as três EdEs, os autores concluem que a equação PR-fit é plenamente capaz de descrever misturas envolvendo compostos apolares ou fracamente polares (ex: acetato de metila).

No caso de misturas sem ligação de hidrogênio, porém com compostos fortemente polares (ex: acetona), a equação CPA apresentou melhores resultados, modelando-se o composto polar como associado. Resultados análogos foram verificados com relação às misturas envolvendo CO₂, confirmando os resultados de trabalhos anteriores que sugerem a modelagem deste componente como auto-associado, de modo a se representar sua estrutura quadrupolar. O uso das equações PR-fit e PC-SAFT mostrou-se inferior à CPA na descrição de misturas com CO₂. No caso de misturas binárias do tipo (3), os autores observaram melhores resultados modelando ambos os compostos como se fizessem auto-associação, tendo sido obtidos melhores resultados com a EdE CPA do que com as equações PC-SAFT ou PR-fit. Para misturas do tipo (4), os resultados indicam que, de maneira geral, tanto CPA quanto PC-SAFT apresentam desempenhos semelhantes, embora a CPA tenha se mostrado superior na descrição de misturas do tipo alcano-água. Com relação a misturas do tipo (5), novamente foi verificado que a equação CPA consegue descrever melhor os sistemas quando se considera que o composto polar que não faz ligação de hidrogênio (ex: acetona, CO₂) pode se auto-associar, bem com participar de associações cruzadas. De maneira geral, a equação CPA apresenta desempenho superior aos demais modelos testados para esta classe de misturas. Finalmente, no caso de misturas do tipo (6), as equações CPA e PC-SAFT apresentam descrições satisfatórias dos sistemas testados, com a EdE CPA apresentando resultados ligeiramente superiores. Como conclusão final, os autores ressaltaram que a adoção do conceito de “pseudo-associação” com a EdE CPA na descrição de misturas com CO₂ e acetona produz resultados bastante satisfatórios. Desta forma, esta estratégia é considerada no artigo como a melhor opção na modelagem destes sistemas, já que assim se evita a necessidade de estender a equação com termos extras para levar em conta as interações de natureza polar (exceto ligação de hidrogênio) ou quadrupolar.

Uma nova equação de estado desenvolvida a partir da modificação da CPA foi sugerida recentemente por Perfetti e colaboradores (Perfetti, E. *et al.*, 2008a). A nova EdE proposta representa uma extensão do conceito de associação empregado na CPA, de modo a se incluir um termo específico para modelar interações dipolo-dipolo. Na forma analítica da equação, o cálculo de pressão do sistema é feito através da soma de três termos, cada um referente a um tipo de interação intermolecular: interações físicas

(forças de dispersão), ligações de hidrogênio (associação) e interações dipolo-dipolo. O primeiro termo constitui-se da própria expressão da EdE SRK. O segundo termo é idêntico ao termo de associação empregado na EdE CPA, representando a formação de ligações de hidrogênio. O terceiro termo representa interações dipolo-dipolo entre moléculas polares, representando portando uma interação de magnitude intermediária entre as forças dispersivas e a ligação de hidrogênio. Na sua forma final, esta equação requer a determinação de seis parâmetros para caracterizar cada substância pura. Segundo os autores, o desenvolvimento desta EdE foi motivado visando a modelagem adequada de fluidos de importância em processos geológicos, notadamente aqueles apresentando água e H₂S em sua composição. Neste artigo, a nova EdE (denominada pelos autores de CPA-MSA, ou seja, Cubic Plus Association-Mean Spherical Approximation) é aplicada na descrição de propriedades PVT da água e do ácido sulfídrico puros. Mostra-se que a equação reproduz adequadamente os dados experimentais de ambos os compostos, sendo os resultados preditos com a CPA-MSA comparados com os das EdEs SRK (para o H₂S) e CPA (para a água). Os resultados obtidos mostram que a maior vantagem apresentada pela CPA-MSA na descrição dos puros reside nos cálculos de volume das fases líquida e vapor para os dois compostos, nos quais se obtiveram resultados muito superiores aos calculados com a CPA ou SRK. Nos cálculos de pressão de saturação, contudo, a CPA-MSA apresenta-se apenas ligeiramente superior às outras duas EdEs. Cabe ainda notar que o artigo não traz nenhum cálculo com a equação CPA para o H₂S, uma vez que a EdE escolhida como padrão de comparação para este composto foi a SRK.

Numa continuação deste trabalho (Perfetti *et al.*, 2008b), os autores aplicam o modelo CPA-MSA para misturas contendo água e ácido sulfídrico. São apresentados cálculos de solubilidade nas fases líquida e vapor para as misturas binárias H₂O-H₂S, H₂O-CH₄ e H₂O-CO₂. De modo geral, bons resultados foram obtidos, reproduzindo satisfatoriamente os dados experimentais. No entanto, os autores não fazem nenhum tipo de comparação do desempenho da CPA-MSA com o de outras equações, tais como CPA, SAFT, SRK ou Peng-Robinson aplicadas aos mesmos sistemas, de modo que não se pode ainda ter uma idéia do ganho real apresentado por esta nova EdE se comparado ao uso de outras equações já estabelecidas na literatura, no que se refere à predição do comportamento de misturas.

2.3. Comentários

Há, no presente, uma considerável quantidade de artigos publicados abordando a aplicação da equação CPA a diversos tipos de sistemas, envolvendo alcanos, aromáticos, álcoois, glicóis, água, cetonas, éteres dentre outras classes de compostos. Muito trabalho já foi feito no sentido de se avaliar as potencialidades desta equação na descrição de equilíbrios líquido-líquido e líquido-vapor de sistemas diversos. Cabe destacar também aqui a importância de trabalhos que identificaram os esquemas de associação mais adequados para determinadas classes de compostos, tais como álcoois, glicóis, ácidos e água.

No entanto, uma observação atenta da literatura disponível até o momento mostra que há poucos estudos focando a aplicação desta equação a sistemas tipicamente envolvidos no processamento de gás natural. Considerando-se que o gás natural é composto majoritariamente de metano, trazendo como contaminantes frequentes água, gás carbônico e ácido sulfídrico, identifica-se a necessidade de se estudar a aplicação da EdE CPA na modelagem e previsão de equilíbrios líquido/vapor em sistemas envolvendo estes componentes. Considerando ainda que o processo atualmente mais empregado na remoção de água do gás natural é por absorção desta com TEG, percebe-se a importância do estudo de misturas envolvendo metano, água, H₂S, CO₂ e TEG com a EdE CPA. Todavia, não foi identificado na literatura nenhum artigo abordando especificamente a capacidade descritiva desta equação para esses sistemas.

No que se refere a glicóis, pode-se observar que a maior parte dos trabalhos já publicados descreve sistemas com MEG, sendo o TEG ainda relativamente pouco estudado com a CPA. Além disto, a maior parte dos trabalhos com glicóis envolve misturas com hidrocarbonetos líquidos, tais como n-hexano, de forma que há uma predominância de estudos de equilíbrio líquido-líquido para sistemas envolvendo glicóis. Entretanto, é de grande importância a modelagem de equilíbrios líquido-vapor de sistemas do tipo glicol-metano no projeto de torres de absorção de água do gás natural. Deste modo, é importante registrar a necessidade de mais estudos de equilíbrio líquido-vapor do TEG com hidrocarbonetos leves, principalmente metano.

Outro ponto importante a ser destacado com relação à revisão bibliográfica apresentada é relativo à quantidade muito pequena de estudos realizados até o presente momento aplicando a equação CPA a sistemas com ácido sulfídrico. Considerando-se a

importância que este composto apresenta como contaminante freqüente do gás natural, verifica-se a necessidade de mais trabalhos comparando o desempenho da CPA com outras equações de estado na descrição de sistemas com H₂S. Esta é, portanto, outra importante lacuna detectada na literatura.

Uma questão de natureza teórico-metodológica que, aparentemente, nenhum artigo publicado até o momento aborda, diz respeito à consideração dos pontos críticos de substâncias puras no processo de estimação de parâmetros para a EdE CPA. Normalmente, os parâmetros são estimados de modo a se ajustar a curva de pressão de vapor calculada à curva experimental para cada composto. No entanto, este processo, por si só, não garante que o conjunto final de parâmetros obtido irá reproduzir corretamente a condição crítica experimental do composto. Erros na predição da temperatura e pressão críticas de uma substância podem ser irrelevantes quando se trabalha com um composto numa faixa de temperatura e pressão muito inferior a seu ponto crítico. No entanto, o mesmo não se pode dizer quando se tem na mistura componentes cujas temperatura e pressão críticas estão próximas ou abaixo dos valores de temperatura e pressão do sistema. Neste caso, é natural questionar se o uso de parâmetros para este composto que não reproduzem bem seu ponto crítico não pode levar a erros de predição quando aplicados ao composto puro ou em misturas. Mais ainda, é importante que se tenha uma idéia *quantitativa* da magnitude dos erros verificados em cálculos de equilíbrio líquido-vapor que foram provocados por desvios nos valores preditos de T_c e P_c de um ou mais compostos presentes numa mistura. Curiosamente, os artigos publicados até o presente momento trazendo aplicações da equação CPA e/ou parâmetros estimados com esta equação para diferentes substâncias praticamente não mencionam este ponto. Desta forma, pouco se pode afirmar, a partir da observação destes trabalhos, sobre se houve algum cuidado, durante a estimação de parâmetros, com a observância dos pontos críticos destes compostos (e, se houve, de que maneira isto foi feito), uma vez que os artigos praticamente não discutem este aspecto. Não é demais ressaltar a importância de que esta questão se reveste quando se trabalha com sistemas com componentes supercríticos, tais como metano ou etano, uma vez que neste caso parâmetros estimados para estes componentes sem a devida consideração de seu ponto crítico poderão levar a resultados imprevisíveis ao serem aplicados a misturas envolvendo estes compostos.

Finalmente, deve-se registrar que, dentre toda a bibliografia pesquisada, nenhum artigo discute a aplicação da EdE CPA para o cálculo de propriedades calorimétricas, como a entalpia residual de compostos puros e misturas. Isto representa uma séria lacuna nos estudos realizados até o presente momento com esta equação, uma vez que o cálculo de propriedades calorimétricas é fundamental na realização de balanços de energia no projeto de equipamentos de separação. Embora este tema não esteja dentro do escopo deste trabalho, é importante ressaltar que valores de cargas térmicas calculados usando-se a EdE CPA devem ser considerados com cautela.

Capítulo 3 – Modelos: Equações de Estado

3.1. Introdução

Neste trabalho, três equações de estado foram selecionadas para a modelagem dos sistemas de interesse: as equações Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng-Robinson (PR) e a equação Cubic-Plus-Association (CPA). As equações SRK e PR são, atualmente, as duas equações de estado mais largamente difundidas e usadas na indústria, devido ao fato de aliarem uma estrutura matemática relativamente simples a uma boa capacidade preditiva para misturas constituídas por substâncias de caráter apolar ou fracamente polar. Esta última característica fez com que estas duas equações tenham se tornado as preferidas para a modelagem de processos na indústria de petróleo e gás, principalmente na descrição da fase orgânica (i.e., não-aquosa) das misturas. A equação CPA é de desenvolvimento relativamente recente, e consiste fundamentalmente na junção da equação SRK a um termo de associação molecular proveniente da equação SAFT (Statistical Associating Fluid Theory), tendo sido seu desenvolvimento motivado pela necessidade de se modelar sistemas contendo compostos fortemente polares, tais como água, álcool, glicóis e aminas.

Neste capítulo, será feita uma breve apresentação destas equações, descrevendo-se sucintamente a forma analítica empregada nos cálculos de equilíbrio de fases realizados neste trabalho.

3.2. Equação Soave-Redlich-Kwong (SRK)

A equação SRK foi proposta por Soave (1972) como um melhoramento da equação de estado de Redlich-Kwong (Redlich e Kwong, 1949). Desde que foi proposta em 1972, esta equação se estabeleceu entre as EdEs mais utilizadas em simulação e modelagem termodinâmica de processos pela indústria em geral, juntamente com a equação Peng-Robinson. Neste trabalho, foi empregada esta equação na forma apresentada a seguir:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (3-1)$$

onde v é o volume molar do sistema, T é a temperatura, P é a pressão do sistema e R é a constante universal dos gases perfeitos. Os parâmetros da mistura $a(T)$ e b são definidos a partir de parâmetros dos componentes puros como segue:

$$b = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{nc} N_i b_i \quad (3-2)$$

$$a(T) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} N_i N_j \sqrt{a_i \phi_i(T)} \sqrt{a_j \phi_j(T)} (1 - k_{ij}) \quad (3-3)$$

$$b_i = 0,08664 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (3-4)$$

$$a_i = 0,42748 \frac{(RT_{c_i})^2}{P_{c_i}} \quad (3-5)$$

$$\phi_i = \left[1 + \left(0,480 + 1,574\omega_i - 0,176\omega_i^2 \right) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right) \right]^2 \quad (3-6)$$

Nas equações acima, nc representa o número total de componentes no sistema, N representa o número total de mols da mistura, N_i é o número de mols do componente i , e T_{c_i} e P_{c_i} representam a temperatura e pressão crítica, respectivamente, do componente i . R representa a constante universal dos gases perfeitos ($=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$). O fator acêntrico ω do componente i é definido através da expressão:

$$\omega_i = -1,0 - \log_{10} \left(\frac{P_i^{sat}}{P_{c_i}} \right)_{T_{r_i}=0,7} \quad (3-7)$$

na qual P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente i e $T_{r_i} = \frac{T}{T_{c_i}}$ é a temperatura reduzida do componente i .

O termo k_{ij} representa um parâmetro de interação binária entre os componentes i e j . Numa mistura, sua determinação deve ser feita para cada par de componentes i e j , utilizando-se para isto dados experimentais de equilíbrio do sistema binário correspondente. Os parâmetros k_{ij} têm como função corrigir os desvios da idealidade

apresentados por cada par de componentes da mistura, de modo a se obter um melhor ajuste da equação aos dados experimentais.

A observação atenta das Equações (3.1) a (3.7) mostra que, em última análise, a aplicação da equação de estado SRK depende de *três parâmetros para cada componente* da mistura: os valores da pressão e temperatura crítica e o fator acêntrico. Estes três parâmetros (T_c , P_c e ω) devem ser determinados experimentalmente para cada substância. Cabe ainda lembrar que, na descrição de uma mistura, devem ser determinados os parâmetros de interação k_{ij} para cada par de compostos presente no sistema.

3.3. Equação Peng-Robinson (PR)

A equação de estado Peng-Robinson foi apresentada como um melhoramento da equação SRK, sendo, portanto, mais recente (Peng e Robinson, 1976). Juntamente com a SRK, está entre as equações de estado de uso mais disseminado na indústria para simulação e modelagem termodinâmica de processos. A experiência acumulada até o presente com o uso destas equações vem mostrando que, de maneira geral, ambas apresentam um desempenho aproximadamente equivalente (Wei e Sadus, 2000). Uma examinada geral na vasta literatura publicada sobre a aplicação destas equações mostra que a superioridade relativa de uma com relação à outra varia de acordo com a natureza do sistema em estudo (classes de compostos presentes, tipo de composição) e com as condições operacionais empregadas (faixas de temperatura e pressão).

A forma da equação Peng-Robinson empregada neste trabalho está apresentada a seguir:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2bV - b^2} \quad (3-8)$$

Os parâmetros $a(T)$ e b da mistura são definidos como:

$$b = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{nc} N_i b_i \quad (3-9)$$

$$a(T) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} N_i N_j \sqrt{a_i \phi_i(T)} \sqrt{a_j \phi_j(T)} (1 - k_{ij}) \quad (3-10)$$

$$b_i = 0,07779 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (3-11)$$

$$a_i = 0,45724 \frac{(RT_{c_i})^2}{P_{c_i}} \quad (3-12)$$

$$\phi_i = \left[1 + \left(0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \right) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right) \right]^2 \quad (3-13)$$

O fator acêntrico ω é definido pela Expressão (3.7), de forma idêntica à definição usada para a equação SRK.

A equação Peng-Robinson, da mesma maneira que a SRK, descreve uma mistura através de três parâmetros para cada componente puro: a temperatura crítica, a pressão crítica e seu fator acêntrico. Um parâmetro de interação para cada par de compostos da mistura (k_{ij}) completa a descrição do sistema.

Comparando-se as equações SRK e Peng-Robinson, verifica-se que ambas apresentam formas semelhantes. As Equações (3-1) e (3-8) mostram que estas EdEs são polinomiais cúbicas com relação ao volume do sistema. Por esta razão, as equações SRK e Peng-Robinson, juntamente com as precursoras van der Waals e Redlich-Kwong, são comumente referidas como *equações de estado cúbicas*. O fato destas equações apresentarem forma polinomial e, principalmente, de serem cúbicas com relação ao volume explica em grande parte a sua popularidade, considerando-se a sua relativa facilidade de resolução.

3.4. Equação Cubic-Plus-Association (CPA)

3.4.1. Visão Geral

A equação CPA foi originalmente proposta por Kontogeorgis e colaboradores em 1996 (Kontogeorgis *et al.*, 1996), tendo sido o seu desenvolvimento orientado para a modelagem de sistemas com fluidos que apresentem alto grau de associação, principalmente através de ligações de hidrogênio. Sua estrutura combina um termo não-associativo, constituído pela própria equação SRK, com um termo de associação originário da Teoria da Perturbação, proveniente de uma modificação do termo associativo da equação SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) (Chapman *et al.*,

1989). Diversos trabalhos foram publicados na literatura aplicando a equação CPA a sistemas que apresentam com alto grau de associação, tais como misturas com álcoois, glicóis, aminas, ácidos carboxílicos e cetonas, dentro outros (Kontogeorgis *et al.*, 2006).

A forma geral da equação CPA para misturas, empregada neste trabalho, é dada pela expressão que segue:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\alpha}{v(v+b)} + \frac{RT}{v} \sum_{i=1}^{nc} x_i \sum_{j=1}^{nc} \rho_j \sum_{A_j} \left[\frac{1}{X^{A_j}} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^{A_j}}{\partial \rho_i} \quad (3-14)$$

Na expressão acima, os dois primeiros termos são provenientes da equação SRK enquanto que o terceiro termo é originário da equação SAFT. ρ representa a densidade molar da mistura ($=N/V=1/v$) e ρ_i é a densidade molar do componente i ($=N_i/V$).

No modelo da equação CPA, cada molécula de composto associativo é idealizada como contendo um ou ou mais *sítios* através dos quais a mesma pode se ligar com outras moléculas presentes. Na terminologia própria da CPA, costuma-se numerar em seqüência os sítios presentes em cada espécie. Por exemplo, se o componente de número 1 apresenta quatro sítios na sua molécula, estes são numerados seqüencialmente como sítio no. 1, sítio no. 2 e assim por diante, do componente número 1. Costuma-se representar o índice genérico de sítio pela letra A maiúscula, de forma que a representação A_i indica o sítio número A do componente de número i . Na Equação (3-14), o símbolo X^{A_i} representa a fração molar do composto i que não se encontra conectada através do sítio A, ou seja:

$$X^{A_i} = \frac{\text{no. de mols de moléculas } i \text{ não ligadas através do sítio } A}{N_i} \quad (3-15)$$

O somatório em A_j indicado na equação (3-14) deve ser feito por todos os sítios presentes na molécula j .

Os parâmetros α e b da mistura são definidos a partir de parâmetros para os componentes puros conforme indicado a seguir:

$$\alpha = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \alpha_{ij} \quad (3-16)$$

$$\alpha_{ij} = \sqrt{\alpha_i \alpha_j} (1 - k_{ij}) \quad (3-17)$$

$$\alpha_i(T) = a_{0_i} \left[1 + c_{1_i} \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right) \right]^2 \quad (3-18)$$

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i \quad (3-19)$$

Os parâmetros a_{0_i} , b_i e c_{1_i} de cada componente i devem ser estimados usando-se dados experimentais do composto i puro. Estes três parâmetros representam o equivalente, na equação CPA, dos parâmetros a , b e do polinômio em ω , respectivamente, para cada componente na equação SRK. Para compostos não-associativos (ou seja, aqueles que são modelados sem sítios de associação, supondo-se que interajam com os demais componentes da mistura apenas através de forças de dispersão), estes três parâmetros são suficientes para sua modelagem na equação CPA, juntamente com a temperatura crítica de cada componente, necessária no cálculo de α_i . Em resumo, portanto, pode-se dizer que na equação CPA cada composto não associado requer *três parâmetros* para ser modelado (a_{0_i} , b_i e c_{1_i}), juntamente com sua temperatura crítica.

Para compostos com associação, dois parâmetros adicionais são necessários para sua caracterização: a energia de associação entre os sítios de sua molécula (ϵ) e o parâmetro de volume de associação (β). Para compostos puros, define-se o parâmetro ϵ^{AB} como a energia de interação entre os sítios A e B da substância. O parâmetro β , volume de associação, está relacionado ao valor da entropia de formação de ligações de hidrogênio por este composto. Para uma substância pura, β^A representa o volume de associação deste composto quando o mesmo se auto-associa através do sítio A.

Em misturas, usam-se os parâmetros genéricos ϵ_{ij}^{AB} e β_{ij}^{AB} para representar, respectivamente, a energia de interação e o volume de associação entre o sítio A da molécula i com o sítio B da molécula j . Estes parâmetros associativos normalmente são calculados a partir dos parâmetros dos puros através do uso de regras de combinação. Neste trabalho, foi usada a denominada Regra de Combinação Número 1 (CR-1, Combination Rule-1), que vem sendo apresentada na literatura como a regra de maior

êxito para a maioria das classes de compostos já estudados. Esta regra é definida pelas expressões que seguem:

$$\begin{aligned}\beta^{A_i B_j} &= \sqrt{\beta^{A_i} \beta^{B_j}} \\ \varepsilon^{A_i B_j} &= \frac{\varepsilon^{A_i} + \varepsilon^{B_j}}{2}\end{aligned}\quad (\text{CR-1}) \quad (3-20)$$

A fração de moléculas i não ligadas pelo sítio A, já definida na equação (3-15), está relacionada com a composição do sistema e com a energia de interação entre os sítios através da expressão a seguir.

$$X^{A_i} = \frac{1}{1 + \rho \sum_{j=1}^{nc} \sum_B X^{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (3-21)$$

na qual o somatório em B deve ser feito por todos os sítios de cada componente e $\Delta^{A_i B_j}$ é uma grandeza denominada de *intensidade (ou força) de associação*, relacionada com a energia de associação entre sítios por:

$$\Delta^{A_i B_j} = g \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (3-22)$$

Na Equação (3-22), g representa a *função de distribuição radial no ponto de contato*, normalmente aproximada pela equação de Carnahan-Starling para esferas rígidas conforme indicado a seguir:

$$g = \frac{2 - \frac{b}{4v}}{2 \left(1 - \frac{b}{4v} \right)} \quad (3-23)$$

Há atualmente duas formas principais de implementação da equação CPA, no que diz respeito à expressão utilizada para g . Quando se usa a equação de esferas rígidas de

Carnahan-Starling (3-23), a equação de estado é chamada de *CPA original*. Em 1999, Kontogeorgis e colaboradores propuseram uma forma simplificada para g (Kontogeorgis *et al.*, 1999), de acordo com a seguinte expressão:

$$g = \frac{1}{1 - 1,9 \frac{b}{4v}} \quad (3-24)$$

Quando esta expressão mais simples para g é empregada, a equação de estado é denominada de *CPA simplificada*. De acordo com trabalhos mais recentes na literatura, o uso da forma simplificada dá resultados essencialmente idênticos aos obtidos com a CPA original (Kontogeorgis *et al.*, 2006), de modo que neste trabalho se optou por usar somente a CPA simplificada.

Com relação às outras duas equações descritas anteriormente, a equação CPA apresenta uma complexidade matemática consideravelmente maior. Ao contrário das equações SRK e Peng-Robinson, a equação de estado CPA não é cúbica em volume molar, o que torna sua resolução mais trabalhosa. No entanto, há na literatura um algoritmo bem estabelecido para a busca de raízes para equações de estado não-cúbicas (Topliss *et al.*, 1988), sendo este largamente empregado nas implementações da equação CPA, de modo que este problema não representa um empecilho sério para o uso desta equação. Cabe ainda ressaltar que a busca de raízes da equação CPA requer a determinação dos valores das frações molares de compostos não-ligados através de cada sítio (X^{A_i}), o que implica na resolução de um sistema não-linear (Equação 3-21). Verifica-se, na prática, que a resolução deste sistema é responsável pela maior parte do tempo computacional envolvido na resolução da equação como um todo.

É importante notar que a equação de estado CPA pode ser reescrita em uma forma alternativa, totalmente equivalente à apresentada anteriormente (3-14):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\alpha}{v(v+b)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{v} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho} \right) \sum_{i=1}^{nc} x_i \sum_{A_j} (1 - X^{A_j}) \quad (3-25)$$

Esta nova forma de apresentação da equação CPA, indicada em (3-25), vem aparecendo com maior frequência em artigos recentes da literatura. Conforme já mencionado, ela é rigorosamente idêntica à equação (3-14).

Resumindo, tem-se que para um composto associativo são necessários cinco parâmetros na sua caracterização com a equação CPA: a_0 , b_i , c_1 , $\varepsilon^{A_i B_i}$ e $\beta^{A_i B_i}$. Os

parâmetros a_0 , b_i e c_1 descrevem a contribuição não-associativa ou física, enquanto os parâmetros ε^{A,B_i} e β^{A,B_i} descrevem as características associativas do composto. Há ainda a necessidade do uso da temperatura crítica do componente, para o cálculo do parâmetro α_i . Em misturas, os parâmetros de interação binária k_{ij} para cada par de componentes completam a descrição do sistema. Os cinco parâmetros que descrevem um composto puro são usualmente obtidos através de processos numéricos de estimação, nos quais se ajusta a equação CPA com dados experimentais de pressão de vapor ou de densidade de líquidos saturados.

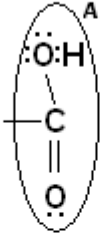
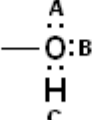
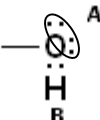
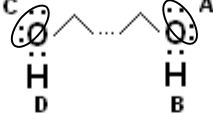
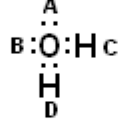
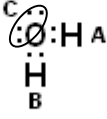
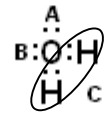
3.4.2. Esquemas de Associação

Conforme pode ser observado na Equação (3-21), a caracterização de um sistema com a equação CPA é totalmente dependente da forma como são modelados os sítios de ligação presentes na molécula de cada componente. A descrição de substâncias com a equação CPA, portanto, requer a escolha apropriada de modelos ou esquemas de associação de modo a se retratar a quantidade e os tipos de sítios de associação presentes nas moléculas. Usa-se normalmente uma classificação simplificada das moléculas de acordo com o número e tipos de sítios presentes, seguindo a terminologia de Huang e Radosz (1990). Neste sistema, considera-se que uma molécula pode ser não-associada (interagindo com as demais somente por forças de dispersão) ou pode apresentar um ou mais sítios de associação. Os sítios de associação podem ser de dois tipos: doador ou receptor de elétrons. Por questão de simplicidade, considera-se que todos os sítios doadores são iguais entre si, bem como os receptores.

Os principais esquemas de associação utilizados com a equação CPA estão resumidos na Tabela 3.1, juntamente com a indicação das principais classes de compostos modelados por cada esquema. Nesta tabela, as letras **A**, **B**, **C** e **D** que aparecem junto às estruturas moleculares indicam diferentes sítios de associação numa mesma molécula. Os sítios doadores de elétrons são representados por pares de elétrons não ligados, enquanto que os sítios receptores são representados por átomos de hidrogênio ligados ao oxigênio. A observação desta figura mostra que uma mesma classe de composto pode ser modelada de uma ou mais maneiras diferentes, dependendo da conveniência. Por exemplo, os álcoois podem ser modelados pelo esquema 2B (em que dois pares de elétrons são considerados como um único sítio doador) ou pelo esquema

3B (considerando os dois pares de elétrons como dois sítios doadores independentes).
 Considerações análogas podem ser feitas para a água.

Tabela 3.1: Principais esquemas de associação segundo a terminologia de Huang e Radosz (adaptado de Kontogeorgis *et al.*, 2006)

Classe	Fórmula	Tipo de associação
ácidos carboxílicos		1A
álcoois		3B
		2B
glicóis		4C
água		4C
		3B
		3B

3.4.3. Relação entre as equações SRK e CPA

A equação SRK pode ser vista como um caso limite da equação CPA, quando se faz todos os efeitos de associação iguais a zero. Partindo-se da expressão original completa da CPA:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\alpha}{v(v+b)} + \frac{RT}{v} \sum_{i=1}^{nc} x_i \sum_{j=1}^{nc} \rho_j \sum_{A_j} \left[\frac{1}{X^{A_j}} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^{A_j}}{\partial \rho_i} \quad (3-14)$$

Quando se considera um sistema constituído unicamente por compostos não associados, a terceira parcela do segundo membro se torna nula, resultando numa equação de forma similar à SRK:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\alpha}{v(v+b)} \quad (3-26)$$

O parâmetro b é definido pela (3-19), de forma análoga à SRK:

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i \quad (3-19)$$

O parâmetro α é dado pela equação (3-16):

$$\alpha = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \alpha_{ij} \quad (3-16)$$

Substituindo na equação acima o termo α_{ij} pela sua expressão dada pela (3-17), tem-se:

$$\alpha = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \sqrt{\alpha_i \alpha_j} (1 - k_{ij}) \quad (3-27)$$

Substituindo nesta expressão os termos α_i e α_j pela (3-18), a expressão para α fica:

$$\alpha = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \sqrt{a_{0_i} \left[1 + c_{1_i} \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right) \right]^2 a_{0_j} \left[1 + c_{1_j} \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_j}}} \right) \right]^2 (1 - k_{ij})} \quad (3-28)$$

A mesma expressão pode ser reescrita como

$$\alpha = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} N_i N_j \sqrt{a_{0_i} \left[1 + c_{1_i} \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right) \right]^2 a_{0_j} \left[1 + c_{1_j} \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_j}}} \right) \right]^2 (1 - k_{ij})} \quad (3-29)$$

Aqui, é interessante repetir as equações que definem o parâmetro a da equação SRK:

$$a(T) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} N_i N_j \sqrt{a_i \phi_i(T)} \sqrt{a_j \phi_j(T)} (1 - k_{ij}) \quad (3-3)$$

$$\phi_i = \left[1 + (0,480 + 1,574\omega_i - 0,176\omega_i^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right) \right]^2 \quad (3-6)$$

Comparando-se a equação (3-29) com (3-3) e (3-6), e comparando-se ainda as equações (3-19) com (3-2), pode-se fazer a seguinte correlação de termos entre a SRK e a CPA:

CPA

SRK

$$a_{0_i} \quad \implies \quad a_i = 0,42748 \frac{(RT_{c_i})^2}{P_{c_i}}$$

$$b_i \quad \implies \quad b_i = 0,08664 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}}$$

$$\left[1 + c_{1_i} \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right) \right]^2 \quad \implies \quad \phi_i = \left[1 + (0,480 + 1,574\omega_i - 0,176\omega_i^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right) \right]^2$$

$$c_{1_i} \quad \implies \quad (0,480 + 1,574\omega_i - 0,176\omega_i^2)$$

Desta forma, ao se aplicar a CPA a sistemas constituídos somente por substâncias não-associadas (ou associadas, porém modeladas sem considerar efeitos de associação), há duas abordagens possíveis. A primeira considera os termos a_0 , b_i e c_1 como parâmetros ajustáveis, a ser estimados com base em dados experimentais de pressão de vapor dos componentes puros. A segunda abordagem faz a correspondência destes termos com os equivalentes da equação SRK, fazendo com que os parâmetros a_0 , b_i e c_1 passem a ser *calculados* diretamente a partir dos valores de T_c , P_c e ω de cada componente. Pela segunda abordagem, a equação CPA se torna idêntica à SRK, de modo que cada composto passa a ser caracterizado pelos três parâmetros T_c , P_c e ω . A escolha de uma ou outra abordagem para aplicar a equação CPA a sistemas modelados sem associação deve ser feita de acordo com a conveniência. A segunda abordagem é mais simples e direta, uma vez que valores de T_c , P_c e ω já estão disponíveis para uma ampla variedade de compostos na literatura, ao passo que a primeira abordagem requer o trabalho dispendioso de se estimar os parâmetros a_0 , b_i e c_1 para cada componente usando algoritmos numéricos de otimização. Normalmente, a estratégia mais recomendável é tentar, primeiro, modelar o sistema usando T_c , P_c e ω . Se o resultado não se mostrar satisfatório, convém reestimar diretamente os parâmetros a_0 , b_i e c_1 com base em dados experimentais.

Cabe ressaltar ainda que, mesmo no caso de misturas contendo compostos modelados como associados, há a opção de calcular os parâmetros a_0 , b_i e c_1 dos componentes não associados a partir de T_c , P_c e ω . E, finalmente, no caso específico de componentes associados, o uso das expressões indicadas acima para calcular a_0 , b_i e c_1 a partir das constantes críticas e do fator acêntrico pode ser útil para a obtenção de uma estimativa inicial destes parâmetros, durante o seu processo de estimação numérica.

No Apêndice 1 estão apresentados alguns exemplos de aplicação da EdE CPA na modelagem de substâncias puras, a título de ilustração.

Capítulo 4 – Metodologia

4.1. Introdução. Ferramental Empregado

Este trabalho tem como objetivo apresentar um estudo comparativo do desempenho das equações de estado CPA, SRK e Peng-Robinson na descrição do equilíbrio líquido-vapor de sistemas de interesse nos processos de tratamento de gás natural. Para a realização dos cálculos de equilíbrio com as três equações, foi utilizado um *software* desenvolvido pelo grupo do Laboratório de Simulação Molecular da Escola de Química/UFRJ, sob a coordenação dos profs. Frederico Tavares e Marcelo Castier. Neste programa foram implementadas algumas equações de estado de interesse, dentre elas as três selecionadas para o presente estudo.

O programa desenvolvido pelo grupo apresenta dupla funcionalidade. Sua primeira função consiste na realização de cálculos de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido para substâncias puras e misturas binárias ou multicomponentes. No caso de puros ou de sistemas binários, o programa permite o cálculo direto, em uma única execução, para uma faixa especificada de temperatura, pressão ou de composição, o que se revela de grande utilidade prática. No caso de misturas com três ou mais componentes, o *software* só permite o cálculo de um único ponto de equilíbrio por vez. O programa ainda permite optar, no caso de equilíbrio líquido-vapor, por cálculo de ponto de bolha (fase líquida especificada) ou ponto de orvalho (fase vapor especificada). Cabe notar que a realização de cálculos de equilíbrios de fase com este programa requer a entrada, por parte do usuário, dos parâmetros de todos os componentes presentes no sistema, apropriados para uso com a equação de estado selecionada, uma vez que o *software* não dispõe de banco de dados de compostos. O usuário deve ainda especificar o esquema de associação escolhido para cada componente, no caso da equação CPA.

A segunda função que o programa possibilita é a estimação de parâmetros de compostos puros, bem como de parâmetros de interação binária (k_{ij}) em misturas para uso nas equações de estado. Para tal, é necessário o fornecimento, por parte do usuário, de dados experimentais de pressão de vapor em função da temperatura, no caso da estimação de parâmetros para substâncias puras. Para a determinação de parâmetros k_{ij} , deve-se entrar com dados experimentais de pressão ou temperatura *versus* composição

da mistura binária. É possível ainda a determinação de parâmetros de substâncias puras usando-se dados experimentais de densidade *versus* volume da fase líquida. Mais detalhes sobre o processo de estimação de parâmetros serão discutidos no item 4.3, mais à frente.

4.2. Sistemas Estudados

Neste trabalho foram escolhidos dois sistemas principais para estudo, sendo cada um constituído por três componentes. A escolha dos sistemas foi feita tentando-se aliar o seu interesse para a indústria de processamento de gás natural à disponibilidade de dados experimentais na literatura. Tendo-se em vista estes dois critérios, foram escolhidos dois sistemas ternários. O primeiro é constituído por metano, gás carbônico e ácido sulfídrico, enquanto que o segundo é composto de trietilenoglicol (TEG), gás carbônico e água. Além destes, foram acrescentados dois sistemas binários para estudo, dada a sua importância no processamento de gás natural. O primeiro consiste na mistura metano-água, enquanto o segundo é constituído por metano e TEG.

Além dos já mencionados, outro critério que pesou na escolha dos sistemas foi a verificação da pré-existência ou não de trabalhos publicados com as referidas misturas. Este critério foi preponderante para a escolha do sistema $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S}$, tendo-se em vista que há ainda muito pouco material publicado sobre a aplicação da equação CPA a sistemas com ácido sulfídrico, a despeito da importância apresentada por este composto como freqüente contaminante do gás natural.

A Tabela 4.1, a seguir, apresenta um resumo dos compostos puros e misturas selecionados para estudo neste trabalho.

Tabela 4.1: Resumo dos sistemas estudados neste trabalho

Sistema	Descrição de atividades realizadas
<p><u>Compostos puros</u></p> <p>.TEG .H₂O .CO₂ .CH₄ .H₂S</p>	<p>Levantadas curvas de P^{sat} x T para cada composto com as equações CPA, SRK e PR.</p> <p>Verificados os parâmetros dos compostos puros disponíveis na literatura para a equação CPA e sua qualidade. Reestimados os parâmetros CPA dos puros nos casos necessários.</p>
<p>Ternário I: CH₄-CO₂-H₂S</p>	<p>Calculadas curvas de equilíbrio líquido-vapor para todos os binários e ajustados os parâmetros de interação binária k_{ij} correspondentes com as equações CPA, SRK e PR.</p> <p>Realizados cálculos preditivos de equilíbrio líquido-vapor para o ternário com as três equações de estado.</p>
<p>Ternário II: TEG-CO₂-H₂O</p>	<p>Calculadas curvas de equilíbrio líquido-vapor para todos os binários e ajustados os parâmetros de interação binária k_{ij} correspondentes com as equações CPA, SRK e PR.</p>
<p>Binário CH₄-H₂O</p>	<p>Calculadas curvas de pressão x composição para a fase líquida e ajustados os parâmetros de interação binária k_{ij} correspondentes com as equações CPA, SRK e PR.</p>
<p>Binário CH₄-TEG</p>	<p>Calculadas curvas de pressão x composição separadamente para as fases líquida e vapor; ajustados os parâmetros de interação binária k_{ij} correspondentes com as equações CPA, SRK e PR.</p>

4.3. Estimação de Parâmetros

4.3.1. Introdução

Para a aplicação da equação CPA, é necessário se dispor dos parâmetros a_0 , c_1 , b , β e ε/R (sendo os dois últimos requeridos somente para compostos com associação) para cada componente da mistura, conforme foi explicado no capítulo anterior. Há, na literatura, conjuntos de parâmetros da equação CPA publicados para uma variedade razoável de compostos, porém ainda se notam sérias lacunas com relação a substâncias de grande importância industrial. Desta forma, é freqüente a necessidade de se estimar parâmetros para determinados compostos de interesse. Por outro lado, nem todos os parâmetros encontrados em artigos apresentam um desempenho satisfatório quando empregados na tentativa de reproduzir dados experimentais de determinadas misturas, ou, em alguns casos, até mesmo do próprio composto puro. Portanto, para a execução do presente trabalho, verificou-se a necessidade de estimar os parâmetros (ou reestimar, em alguns casos) de determinados compostos para uso com a equação CPA.

Outra questão importante que influenciou diretamente na decisão de se estimar parâmetros neste trabalho é relativa à consideração do ponto crítico dos compostos. A observação de trabalhos publicados na literatura que trazem valores estimados de parâmetros da CPA para compostos diversos mostra que, em muitos casos, o processo de estimação de parâmetros foi feito sem se levar em conta a obediência da equação no ponto crítico para estas substâncias, conforme já discutido no Capítulo 2. Geralmente, quanto mais elevados forem os valores de T_c e P_c , com relação à faixa usual de trabalho de T e P , mais se tende a negligenciar a obediência da equação no ponto crítico. Nos casos em que os valores de T_c e P_c estão realmente muito acima das condições operacionais normais, este procedimento é aceitável, visto que não afetará as predições da equação CPA dentro da faixa de trabalho. No entanto, é questionável se este tipo de descuido pode ser tolerado nas situações em que o ponto crítico está próximo (ou, pior ainda, abaixo) das condições de temperatura e pressão do sistema, já que não se sabe, a princípio, o quanto a imprecisão dos valores calculados de T_c e P_c pode introduzir de erro no cálculo do restante da curva. Um dos objetivos de se reestimar os parâmetros para alguns compostos puros, neste trabalho, foi justamente o de verificar a influência do acerto da equação no ponto crítico sobre a predição do comportamento do sistema de modo geral.

4.3.2. Procedimento para a estimação de parâmetros

O processo de estimação de parâmetros adotado neste trabalho, implementado no referido programa computacional, baseia-se em dois algoritmos de otimização cuja função é ajustar a predição da equação de estado aos dados experimentais fornecidos para o sistema. Para tal, é utilizada uma função objetivo para compostos puros que mede o desvio entre os valores calculados de pressão de vapor e os valores experimentais correspondentes. Adicionalmente, a função objetivo apresenta duas outras parcelas que medem o desvio entre o ponto crítico calculado e o ponto crítico experimental. A forma da função objetivo empregada está apresentada a seguir.

$$f_{obj} = \sum_{j=1}^{n_p} w_j \left(P_{exp_j}^{sat} - P_{cal_j}^{sat} \right)^2 + w_{c1} \left(\frac{V_c}{P_{c,exp}} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_{c,exp}} \right)^2 + w_{c2} \left(\frac{V_c^2}{P_{c,exp}} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_{c,exp}} \right)^2 \quad (4-1)$$

Na expressão acima, o primeiro termo mede o desvio dos pontos calculados com relação aos pontos experimentais. Neste termo, w_j representa um peso aplicado ao desvio entre os valores de P^{sat} calculados e os experimentais, sendo a soma feita para todos os pontos experimentais fornecidos e os calculados correspondentes. n_p representa o número total de pontos experimentais; $P_{exp_j}^{sat}$ e $P_{cal_j}^{sat}$ representam os valores experimentais e calculados, respectivamente, da pressão de saturação do j-ésimo ponto. O peso w_j pode ser atribuído arbitrariamente pelo usuário do programa ou, mais usualmente, receber valor igual a $(1/P_{exp,j})^2$, de modo a converter os erros de pressão para uma escala relativa ao valor de pressão experimental de cada ponto. A opção por uma ou outra forma de uso do peso w_j é feita pelo usuário dentro do próprio programa.

O segundo e o terceiro termo da Equação (4-1) medem o desvio do ponto crítico calculado com a EdE com relação ao ponto crítico experimental do composto. Estes dois termos estão baseados no cálculo da derivada primeira e segunda, respectivamente, da pressão com o volume no ponto crítico. Se a equação de estado acertasse exatamente o ponto crítico verdadeiro da substância, as duas derivadas seriam nulas. Desta forma, quanto maior o desvio no cálculo do ponto crítico, mais a função objetivo é penalizada pelos valores calculados por estes dois termos. Cada termo recebe um peso apropriado (w_{c1} e w_{c2}) de modo a se regular a influência do desvio da predição do ponto crítico sobre o valor total da função objetivo. Desta forma, ajustando-se os pesos w_{c1} e w_{c2} ,

pode-se determinar o grau de aproximação desejado do ponto crítico ao se estimar os parâmetros. Se forem utilizados valores muito baixos (ou nulos) para estes pesos, os parâmetros finais terão pouca ou nenhuma probabilidade de obedecer ao ponto crítico real da substância. Se, ao contrário, forem empregados valores muito altos nestes dois pesos, a obediência estrita ao ponto crítico poderá acarretar uma forte distorção de todo o resto da curva de P^{sat} . Portanto, é necessária alguma experiência em estimação de parâmetros até que se chegue a um ajuste adequado destes pesos, de modo a se obter um compromisso entre o ajuste da curva como um todo e a obediência ao ponto crítico. Cabe destacar ainda que os pesos w_{c1} e w_{c2} desempenham um papel importante no sentido de se manter estes dois termos dentro de uma ordem de grandeza compatível entre si, visto que para alguns compostos, o valor da derivada segunda no ponto crítico, por exemplo, pode exceder em muitas ordens de grandeza o da derivada primeira.

A função objetivo apresentada é convergida por meio de dois algoritmos numéricos de otimização: o Método de Enxame de Partículas (*Particle Swarm Optimization*, PSO) e o método Simplex. O programa permite a opção de se trabalhar com somente um deles, ou ambos em seqüência, sendo que neste último caso começa-se sempre pelo PSO seguido do Simplex. O método Simplex é um algoritmo de convergência amplamente conhecido e discutido na literatura, razão pela qual não se entrará em detalhes sobre o mesmo aqui. O método PSO foi desenvolvido por Kennedy e Eberhart em 1995 (Eberhart e Kennedy, 1995), inspirado no comportamento social de grupos de pássaros, abelhas e peixes. A essência do método baseia-se na idéia de que os indivíduos de uma colônia apresentam ao mesmo tempo um comportamento individual e coletivo. Por exemplo, quando um bando de pássaros desce em uma árvore ou vai atrás de um alimento, observa-se que o movimento de cada pássaro é influenciado, ao mesmo tempo, pela sua vontade individual e pelo comportamento do restante do grupo. Quando um pássaro, por exemplo, decide pousar numa determinada área, isto influencia o movimento dos outros pássaros que estão próximos a ele, que começam a pousar ali também. No método PSO, esta idéia é transportada para o espaço n-dimensional, onde n é o número de variáveis que se deseja otimizar.

Inicia-se o problema colocando-se um determinado número de “partículas” em posições aleatórias do espaço n-dimensional, dotando-se cada uma de uma velocidade inicial aleatória. Avalia-se o valor da função objetivo na posição de cada partícula e é

verificado se cada partícula atingiu sua melhor posição até o momento. Ao atualizar as velocidades de cada partícula, é usada uma expressão em que participam um termo individual e um termo social, sendo o primeiro baseado na melhor posição encontrada por aquela partícula até o momento e o segundo baseado na melhor posição global encontrada por todas as partículas até aquela iteração. Deste modo, o conjunto de partículas movimenta-se no espaço n-dimensional seguindo uma trajetória que é influenciada, simultaneamente, pelas melhores funções objetivos encontradas individualmente por cada partícula e por todo o grupo. Verifica-se, na prática, que este método apresenta um bom desempenho na localização da região com maior probabilidade de conter o mínimo global de funções, embora não seja indicado para um “ajuste fino” dentro desta região. Na metodologia adotada neste trabalho, foram empregados os métodos PSO e Simplex em seqüência, com o PSO fornecendo uma primeira aproximação da solução, e o Simplex sendo utilizado para uma busca mais detalhada dentro da região definida pelo método anterior.

Concluído o processo de estimação, a qualidade dos parâmetros obtidos é verificada pelo valor da função objetivo final e, principalmente, de forma visual, através da sobreposição do gráfico da curva de P^{sat} calculada com estes parâmetros com a curva experimental. Outro teste importante para o conjunto calculado de parâmetros é verificar os valores da temperatura e pressão crítica que estes fornecem para o composto, comparando-os com os valores experimentais.

4.4. Cálculos de Equilíbrio Líquido-Vapor

Todas as curvas de equilíbrio líquido-vapor foram calculadas, neste trabalho, usando-se o mesmo *software* mencionado anteriormente. No caso de puros, as curvas foram obtidas usando-se parâmetros da literatura e/ou reestimados neste trabalho, conforme se verificou ser mais conveniente. Em misturas, foram usados os parâmetros que apresentaram melhor resultado para os puros respectivos, sendo ajustado em cada caso o valor de k_{ij} . O ajuste deste parâmetro pode ser feito usando-se os mesmos algoritmos de otimização descritos acima ou de forma manual, comparando-se os gráficos calculados de equilíbrio líquido-vapor com os dados experimentais para o sistema binário. Dependendo do sistema em questão, um ou outro método pode se

revelar mais prático, uma vez que, para alguns sistemas, verifica-se dificuldade de convergência numérica na estimação do parâmetro k_{ij} .

Todos os cálculos de equilíbrio para sistemas binários e ternários foram feitos fixando-se a composição de uma fase especificada juntamente com a pressão ou temperatura do sistema e calculando-se, através do programa, a composição da outra fase juntamente com o valor da temperatura ou pressão, dependendo se os dados experimentais fossem isobáricos ou isotérmicos, respectivamente. A análise comparativa do desempenho das equações de estado na descrição de puros e misturas binárias foi feita graficamente, comparando-se as curvas calculadas de equilíbrio com os dados experimentais do sistema. Para alguns sistemas binários, achou-se conveniente recalcular as curvas de equilíbrio usando-se apenas um único valor médio de k_{12} dentro de toda a faixa de temperatura ou pressão considerada, permitindo uma melhor avaliação da estabilidade e capacidade das equações em modelar os sistemas satisfatoriamente.

No caso de misturas ternárias, foram usados para cada par de componentes os valores de k_{ij} estimados nas condições de temperatura e pressão mais próximas daquela apresentada pelo sistema ternário. A análise comparativa do desempenho das EdEs foi feita calculando-se, em cada ponto experimental, os erros na estimação da pressão e composição da fase não especificada com cada equação. Optou-se por trabalhar com erros relativos para a pressão e desvios absolutos (em fração molar) para os valores calculados de composição.

Capítulo 5 – Resultados. Parte I: Compostos puros

5.1. Introdução

A primeira etapa deste trabalho consistiu no estudo dos compostos puros com as três equações de estado escolhidas (CPA, SRK e Peng-Robinson), antes de se passar ao estudo das misturas. Nesta etapa, foram calculadas curvas de equilíbrio líquido-vapor para cada composto de interesse, usando para isto as três equações de estado mencionadas. O objetivo principal desta parte do trabalho foi o de verificar se as equações de estado escolhidas apresentavam bom desempenho na descrição dos compostos puros, além de já permitir uma comparação preliminar de desempenho entre estas equações.

Para a aplicação das cúbicas SRK e Peng-Robinson, os únicos parâmetros necessários são a temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e fator acêntrico (ω) de cada substância. Tais parâmetros são facilmente encontráveis em diversas referências disponíveis (*handbooks*, livros-texto de Termodinâmica, coleções de dados físicos de compostos, etc.). Desta forma, a realização de cálculos de equilíbrio para compostos puros com as duas equações cúbicas não representou maiores dificuldades. A Tabela 5.1, localizada no final deste capítulo, apresenta os valores de T_c , P_c e ω para os cinco compostos estudados neste trabalho.

A aplicação da equação CPA, ao contrário, envolveu um procedimento bem mais trabalhoso. Conforme já discutido no Capítulo 3, o uso desta equação requer a determinação de até cinco parâmetros para cada componente. Tais parâmetros devem ser estimados numericamente, tomando-se por base os dados experimentais de pressão de vapor para cada composto. Na literatura, parâmetros para a equação CPA estão disponíveis para uma quantidade razoável de substâncias, embora a lista de compostos com parâmetros já publicados ainda esteja longe de ser exaustiva. De fato, ainda se verifica uma larga predominância de estudos com classes específicas de compostos, normalmente associados – destacando-se álcoois, ácidos carboxílicos, aminas e água – uma vez que constituem o principal foco de interesse para o uso desta equação. Portanto, ao se trabalhar com a CPA é muito comum se deparar com substâncias para as quais ainda não há parâmetros publicados. Neste caso, sua estimativa faz-se necessária.

Neste trabalho, optou-se inicialmente pela realização de uma pesquisa exaustiva na literatura, com o objetivo de encontrar parâmetros previamente determinados e publicados para todos os compostos de interesse. Todos os parâmetros encontrados foram testados, levantando-se o gráfico de pressão de vapor *versus* temperatura e comparando os resultados com dados experimentais. Nos casos em que nenhum conjunto de parâmetros foi encontrado na literatura para um determinado composto ou em que, mesmo havendo parâmetros disponíveis, estes não apresentaram desempenho satisfatório, optou-se por reestimá-los. Desta forma, verificou-se a necessidade de reestimar os parâmetros da equação CPA para o dióxido de carbono, metano e ácido sulfídrico. No caso do trietilenoglicol e da água, optou-se por trabalhar com parâmetros da literatura, uma vez que estes apresentaram desempenho satisfatório.

5.2. Trietilenoglicol (TEG)

O conjunto de parâmetros da equação CPA escolhido para se trabalhar com o trietilenoglicol foi o publicado por Kontogeorgis *et al.* (2006). Este conjunto de parâmetros supõe para o TEG um esquema de associação do tipo 4C (quatro sítios de associação, sendo dois doadores e dois receptores de elétrons), que é o mais usualmente empregado na literatura para glicóis em geral (Kontogeorgis *et al.*, 2006). A Tabela 5.2, ao final do capítulo, reúne os valores de todos os parâmetros de compostos puros estudados com a equação CPA neste trabalho, bem como indica os esquemas de associação escolhidos para cada substância. As referências dos dados experimentais de P^{sat} usados para todos os compostos puros neste trabalho estão indicadas no Apêndice 2.

A Figura 5.1 apresenta o resultado do cálculo com a equação CPA da pressão de saturação (P^{sat}) em função da temperatura, usando o conjunto de parâmetros escolhido para o TEG. Na Figura 5.2, pode-se ver o mesmo gráfico em maior detalhe na região de temperatura entre 440-560 K. Estas duas figuras mostram que os resultados calculados com a equação CPA apresentam boa concordância com os dados experimentais deste composto. No entanto, cabe destacar que este conjunto de parâmetros apresenta um desvio significativo no cálculo do ponto crítico do TEG, conforme evidenciado pela Figura 5.1. Além do desvio apresentado pela curva na altura do ponto crítico, verifica-se também que a curva vai um pouco além dos valores experimentais de T_c e P_c , ou seja, este conjunto de parâmetros prevê um ponto crítico ligeiramente superior ao

experimental. No entanto, no caso específico do TEG este erro pode ser considerado como irrelevante para fins práticos, uma vez que na maior parte das aplicações se trabalha com o TEG em faixas de temperatura e pressão muito inferiores à região crítica.

As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam a curva de equilíbrio para o TEG calculada com a equação SRK. A curva apresenta boa concordância com os pontos experimentais, sendo o seu desempenho equivalente ao da CPA. No entanto, cabe destacar que a curva calculada com a equação SRK acerta exatamente o ponto crítico do TEG (conforme se pode observar na Figura 5.3). Este é um resultado esperado, uma vez que tanto a SRK quanto a Peng-Robinson são baseadas em modelos que partem da premissa de obedecer rigorosamente ao ponto crítico (o que não ocorre no caso da equação CPA).

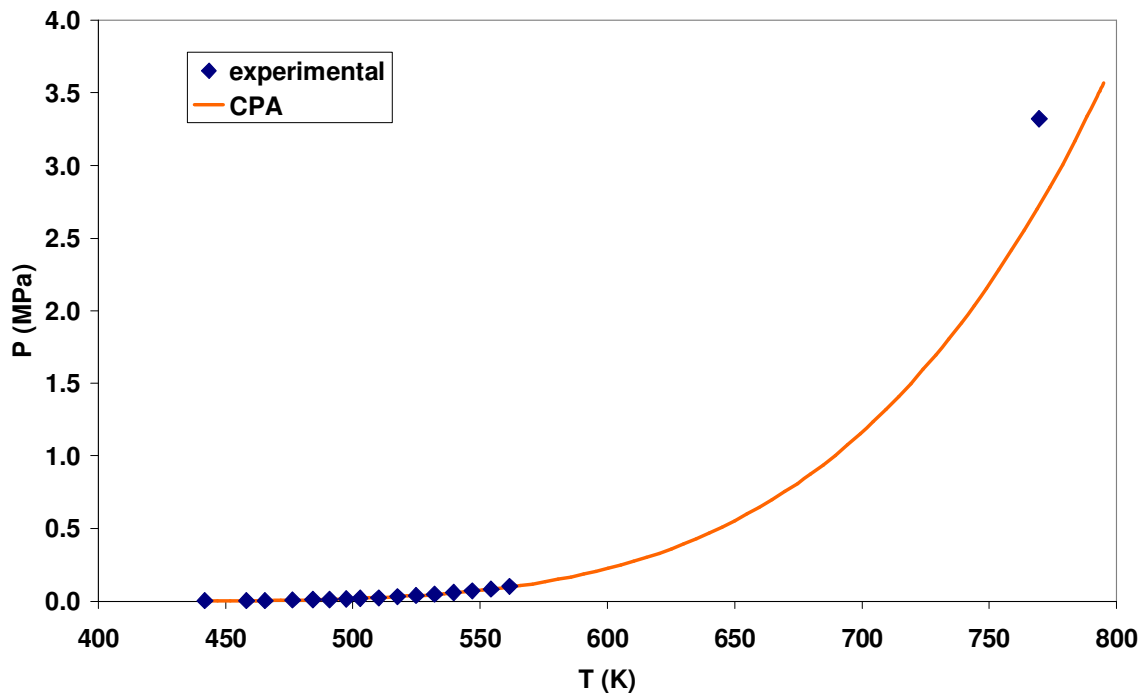


Figura 5.1: Curva de equilíbrio de fases para o TEG, calculada com a equação CPA.

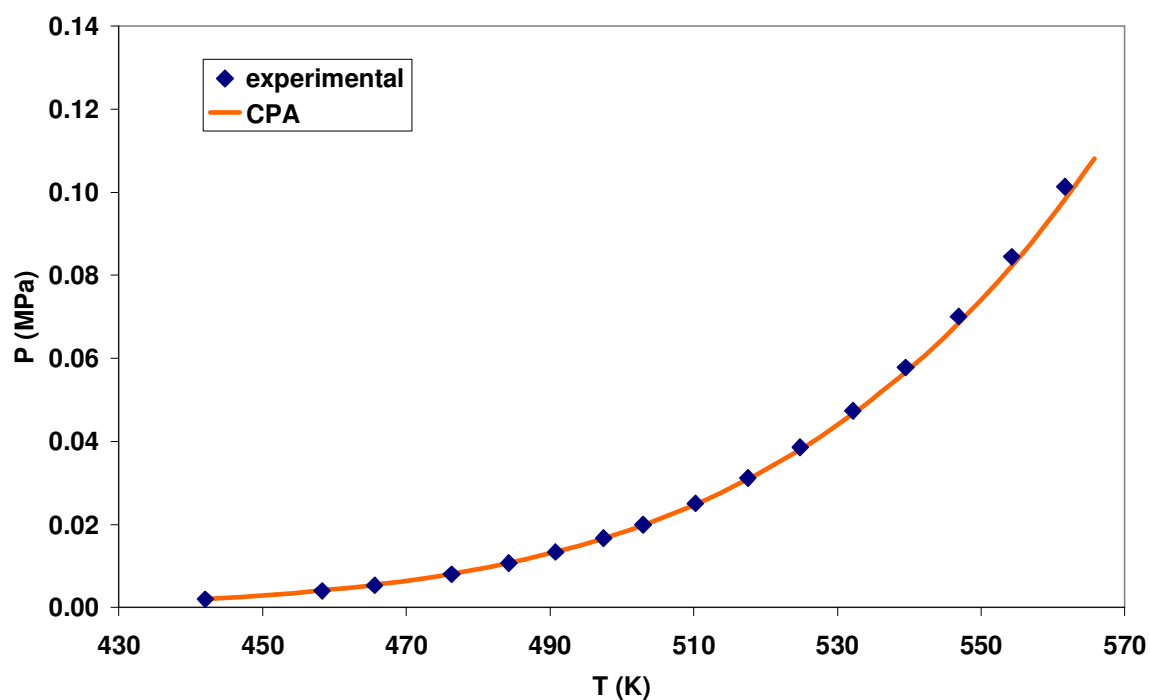


Figura 5.2: Curva de equilíbrio para o TEG, calculada com a equação CPA. Detalhe da região de temperatura entre $T=440$ e 560 K.

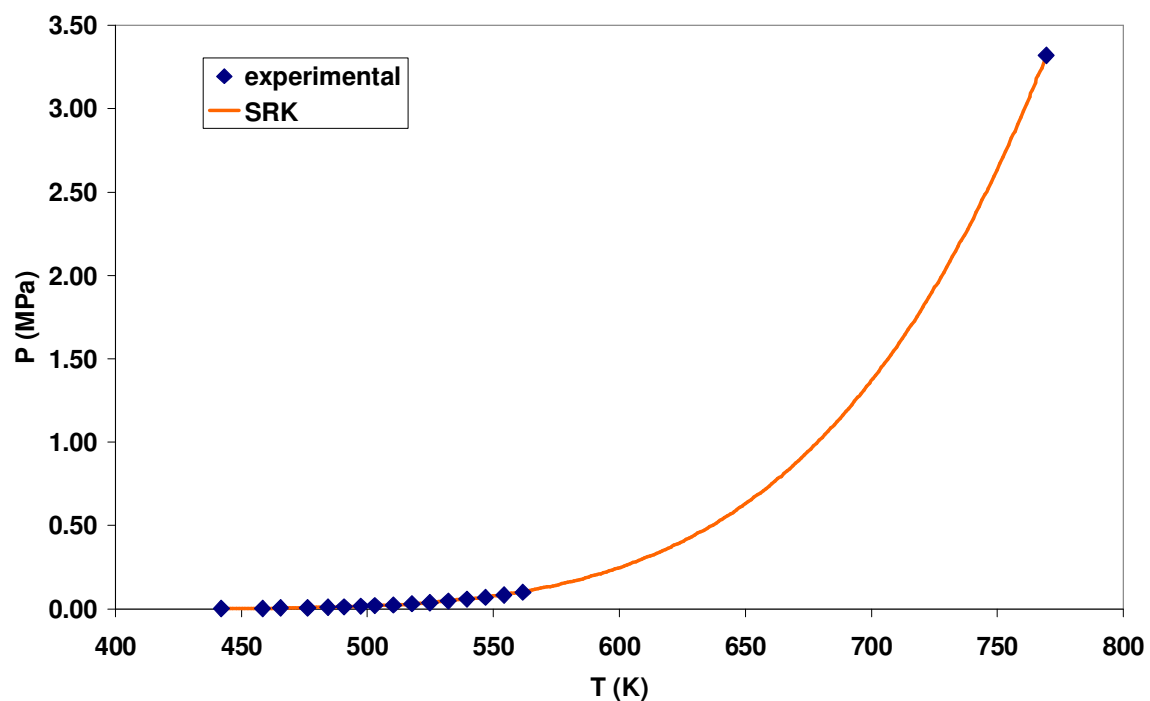


Figura 5.3: Curva de equilíbrio para o TEG calculada com a equação SRK.

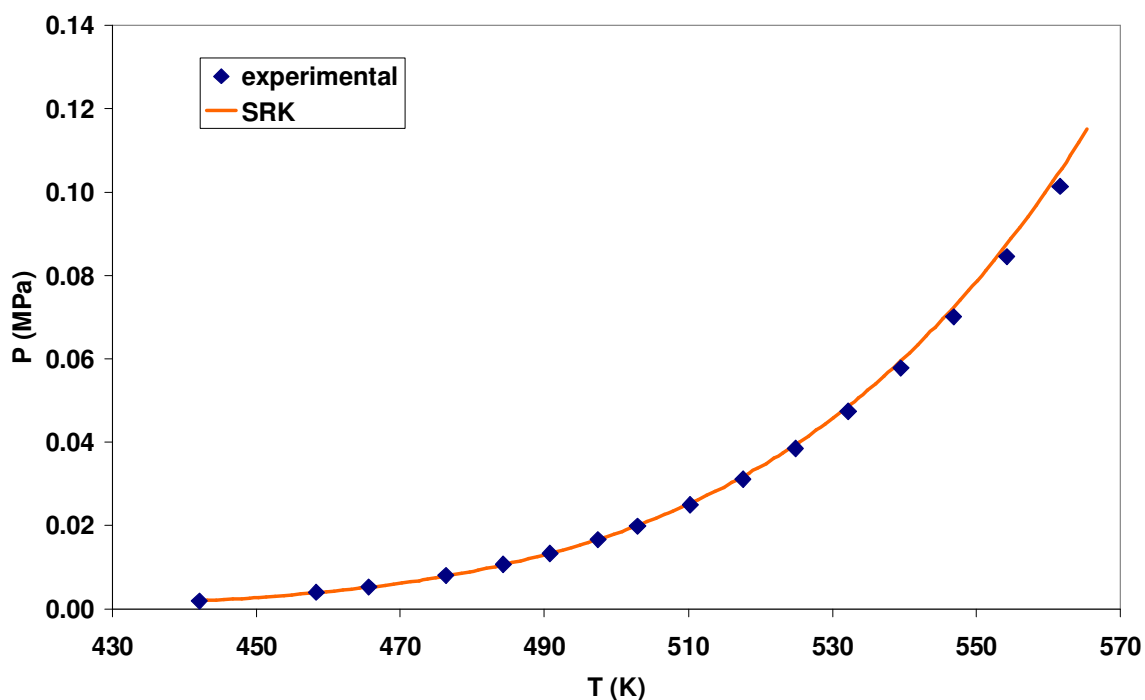


Figura 5.4. Curva de equilíbrio para o TEG calculada com a equação SRK. Detalhe da região de temperatura entre 440 e 560 K.

As Figuras 5.5 e 5.6 apresentam o resultado do cálculo de equilíbrio para o TEG com a equação Peng-Robinson. Observa-se que esta equação também reproduz relativamente bem os pontos experimentais deste composto. Nota-se, entretanto, que seu desempenho no caso do TEG é ligeiramente inferior ao apresentado pelas equações CPA e SRK, o que fica mais claro observando-se o gráfico em detalhe (Figura 5.6), onde se percebe um pequeno erro na predição. Notar também que a equação Peng-Robinson, da mesma maneira que a SRK, também prevê exatamente o ponto crítico experimental do TEG, conforme esperado (ver Figura 5.5).

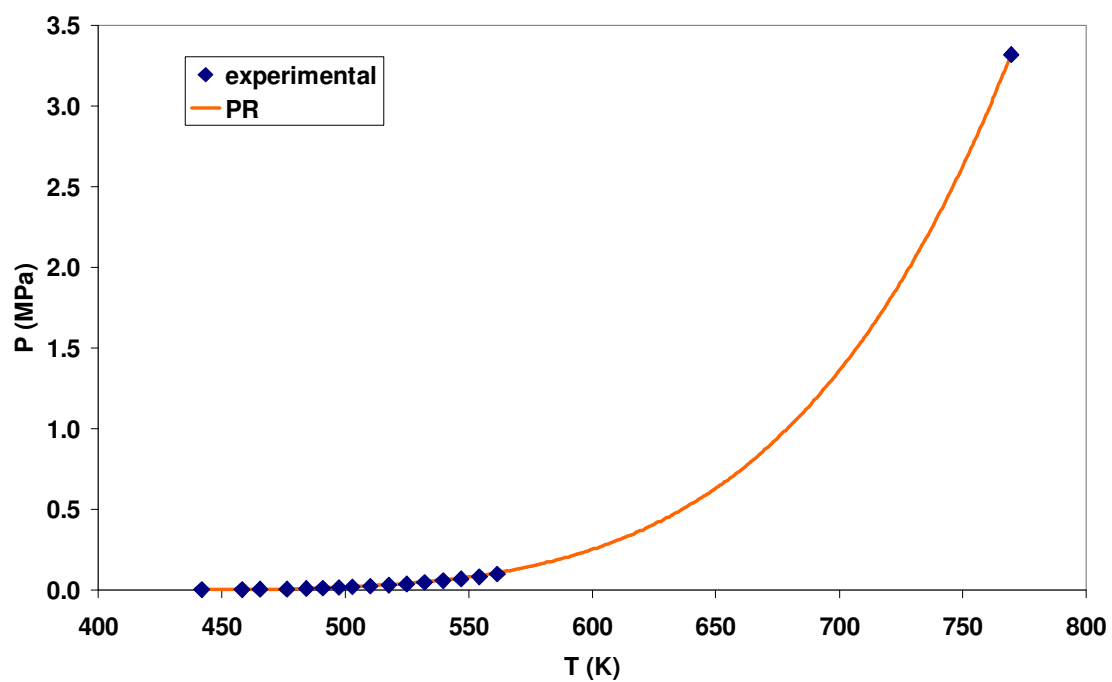


Figura 5.5: Curva de equilíbrio para o TEG calculada com a equação Peng-Robinson.

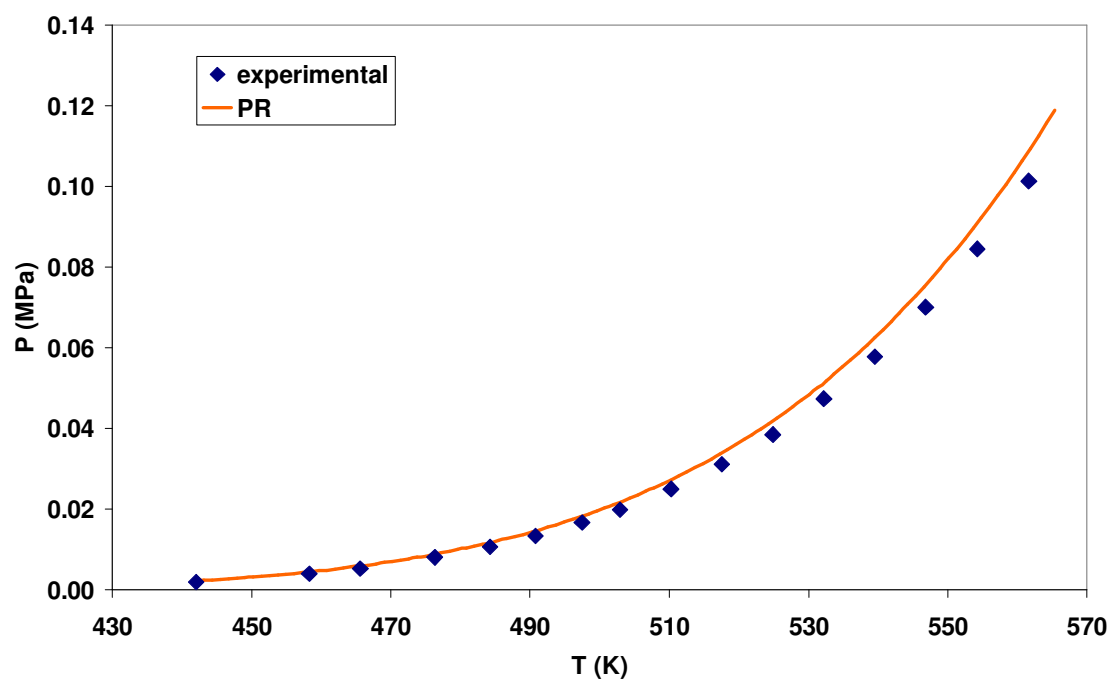


Figura 5.6: Curva de equilíbrio para o TEG calculada com a equação Peng-Robinson. Detalhe da região de temperatura entre 440 e 560 K.

5.3. Água

Com relação à equação CPA, optou-se por trabalhar com o conjunto de parâmetros da água publicados por Kontogeorgis *et al.* (2006), cujos valores estão apresentados na Tabela 5.2, ao final do capítulo. Este conjunto de parâmetros supõe para a água um esquema de associação 4C, o mesmo empregado para o TEG. As Figuras 5.7 e 5.8 apresentam o resultado do cálculo de equilíbrio usando a equação CPA com este conjunto de parâmetros. Nota-se uma boa concordância entre a curva calculada e os dados experimentais. Cabe ainda destacar que a curva calculada com a CPA apresenta um pequeno desvio próximo ao ponto crítico (ver Figura 5.7), prevendo valores de T_c e P_c ligeiramente superiores aos reais. No entanto, como os valores de T_c e P_c da água são consideravelmente elevados, se comparados com as faixas usuais de temperatura e pressão empregadas na indústria, este desvio pode ser normalmente ignorado. Deve-se ter em mente, entretanto, que este conjunto de parâmetros poderá trazer problemas se usado em sistemas que apresentem vapor d'água em condição supercrítica.

Nas Figuras 5.9 e 5.10 pode-se ver a curva de pressão de vapor *versus* temperatura para a água calculada com a equação SRK. Observa-se também um bom desempenho, praticamente equivalente ao da CPA. A única diferença a ressaltar é que a SRK prevê o ponto crítico exato da água, ao contrário da CPA (ver Figura 5.9), conforme já discutido no caso do TEG. Considerações idênticas podem ser feitas com relação aos resultados do cálculo com a equação Peng-Robinson para a água (Figuras 5.11 e 5.12), cabendo destacar que, neste caso, a equação Peng-Robinson apresenta um desempenho ligeiramente superior ao das equações SRK e CPA (comparar a Figura 5.12 com Figs. 5.10 e 5.8).

Durante o estudo do sistema binário TEG-água, houve a necessidade de se reestimar os parâmetros da água pura para as equações SRK e Peng-Robinson, objetivando melhorar a qualidade da curva calculada de equilíbrio de fases para este sistema. Este assunto será abordado em maior detalhe no Capítulo 7, quando da discussão dos resultados obtidos para o sistema TEG-água. Foram reestimados os valores de T_c , P_c e ω para a água com as equações SRK e Peng-Robinson, ajustando-se a curva calculada de P^{sat} *versus* temperatura com os dados experimentais da água, por meio destes três parâmetros. Desta forma, foram obtidos dois novos

conjuntos de parâmetros pseudocríticos para a água, um para a equação SRK e outro para a Peng-Robinson, denominados neste trabalho por T_c' , P_c' e ω . Cabe ressaltar que o processo de estimação foi feito adicionando-se pesos apropriados nas parcelas da função objetivo relativas ao desvio no ponto crítico, de modo a se evitar que os valores estimados de T_c' e P_c' ficassem muito distantes da condição crítica real. Os valores resultantes desta nova estimação de parâmetros para a água estão indicados na Tabela 5.3, no final deste capítulo.

Nas Figuras 5.13 e 5.14 está apresentada a curva de pressão de vapor da água em função da temperatura, calculada com a equação SRK usando valores reestimados de T_c' , P_c' e ω . Verifica-se que a curva calculada apresenta uma concordância aceitável com os pontos experimentais, embora ligeiramente inferior à apresentada pela SRK original para temperaturas acima de 400 K. Outro ponto importante a ressaltar é que, neste caso, a equação não obedece mais rigorosamente ao ponto crítico da água, uma vez que se está trabalhando com valores “falsos” de T_c e P_c (ver Figura 5.13). Apesar do resultado aparentemente inferior, a importância deste procedimento será esclarecida mais à frente (Capítulo 7) ao se discutir o sistema TEG-água.

As Figuras 5.15 e 5.16 apresentam a curva de equilíbrio de fases para a água calculada com a equação Peng-Robinson, usando-se o conjunto reestimado de parâmetros pseudocríticos para esta equação. Observa-se uma excelente concordância da curva calculada com os dados experimentais. Novamente verifica-se que a equação Peng-Robinson apresenta um desempenho melhor do que a SRK na descrição do comportamento da água, desta vez comparando ambas as equações usando parâmetros pseudocríticos (comparar a Figura 5.16 com a Figura 5.14). A consideração feita à equação SRK com relação ao erro do ponto crítico calculado com relação ao experimental também se aplica igualmente neste caso. Mais detalhes sobre o uso destas duas equações com parâmetros reestimados podem ser vistos no Capítulo 7, na seção relativa à mistura TEG-água.

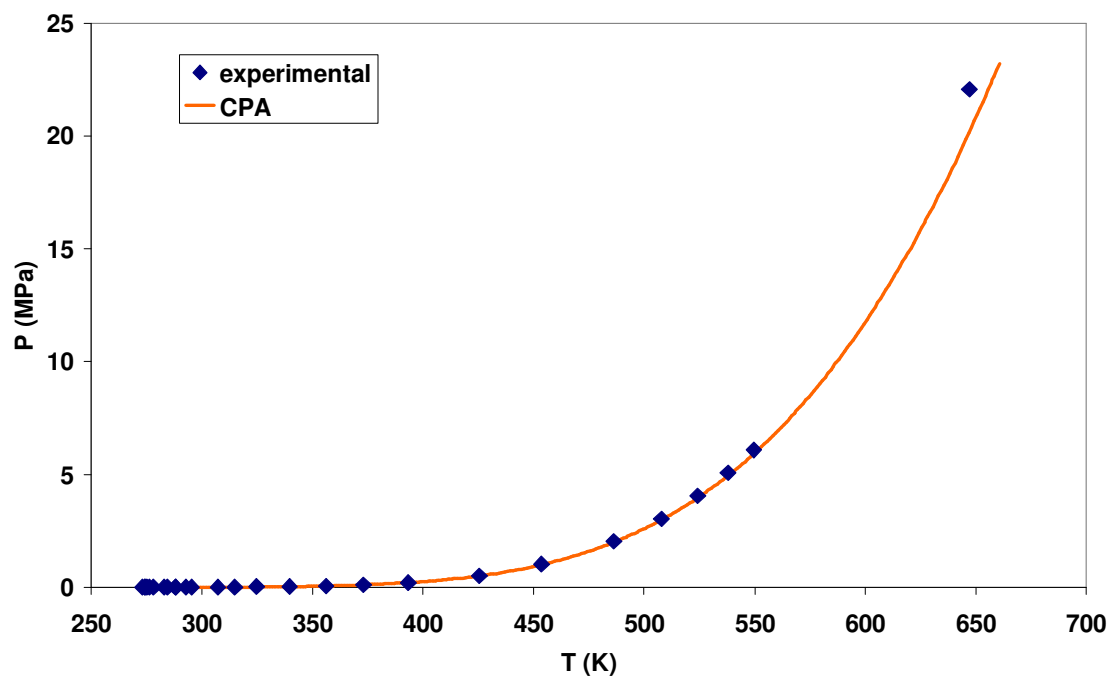


Figura 5.7: Curva de equilíbrio para a água calculada com a equação CPA.

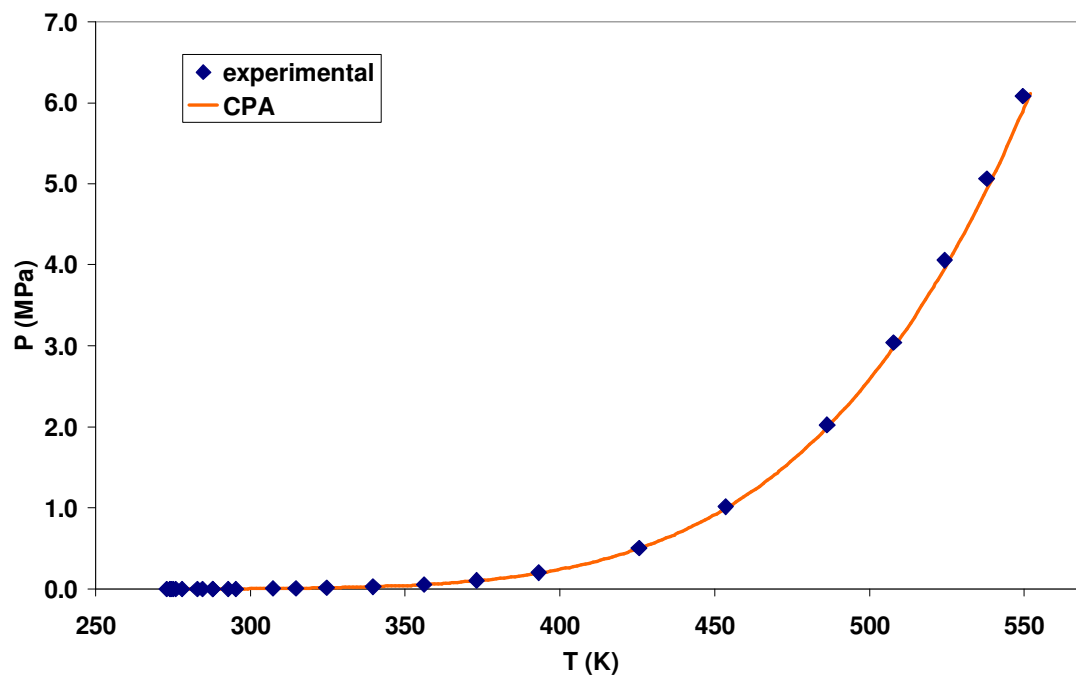


Figura 5.8: Curva de equilíbrio para a água calculada com a equação CPA. Detalhe da região de temperatura entre 270 e 550 K.

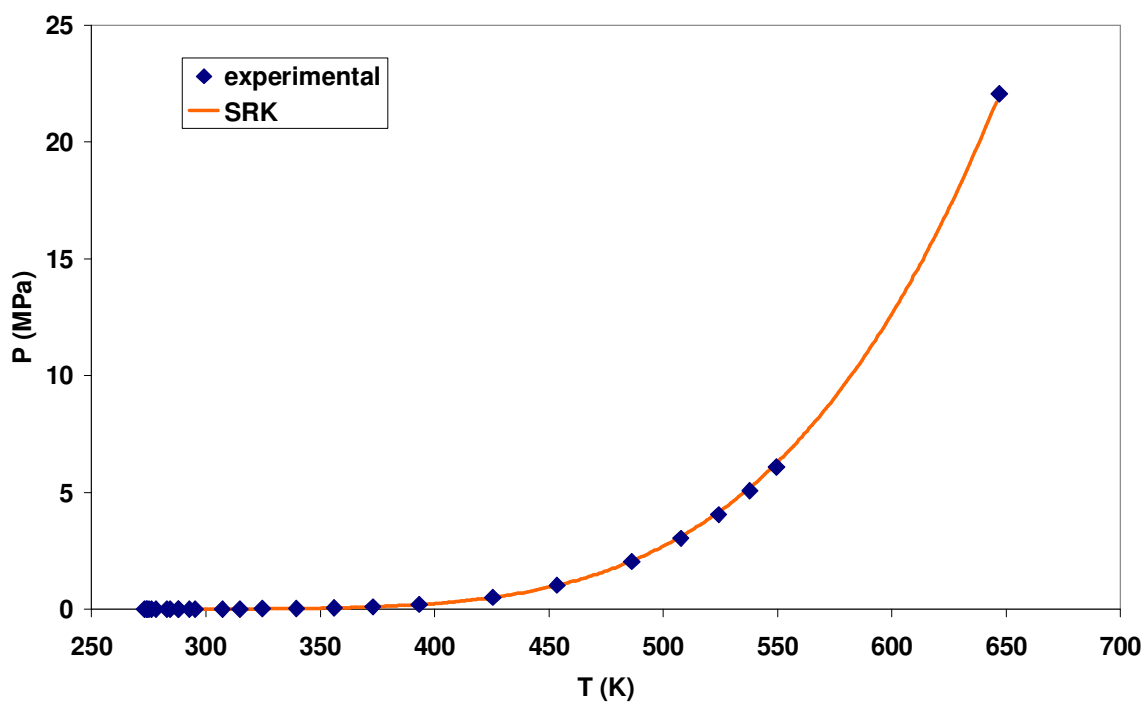


Figura 5.9: Curva de equilíbrio para a água calculada com a equação SRK.

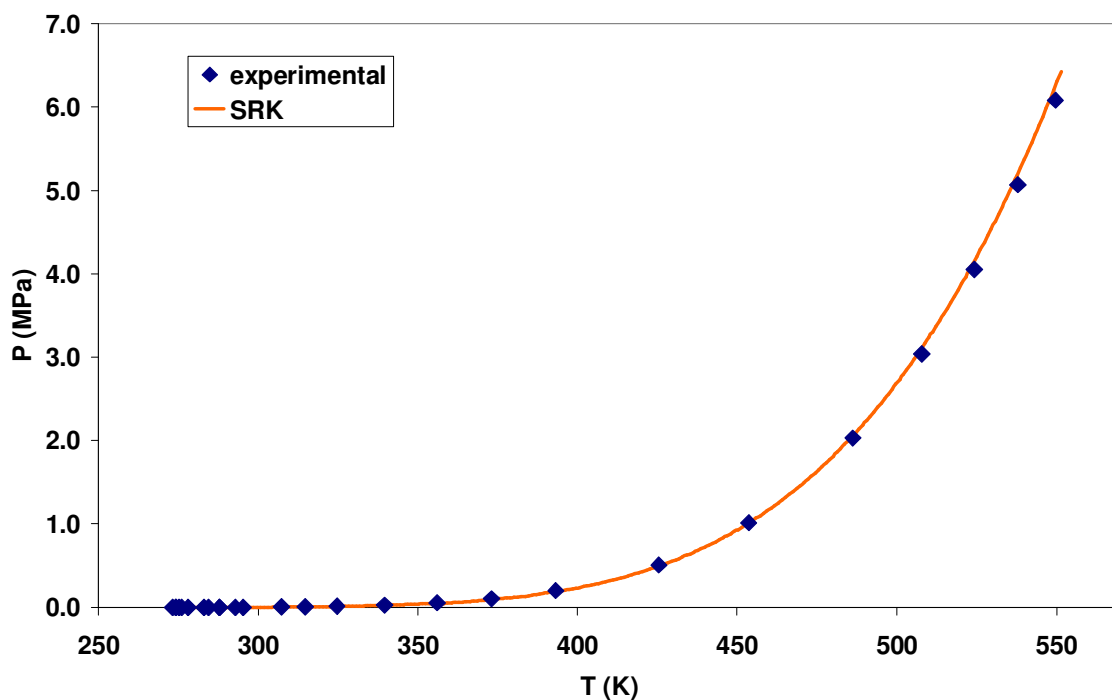


Figura 5.10: Curva de equilíbrio para a água calculada com a equação SRK. Detalhe da região de temperatura entre 270 e 550 K.

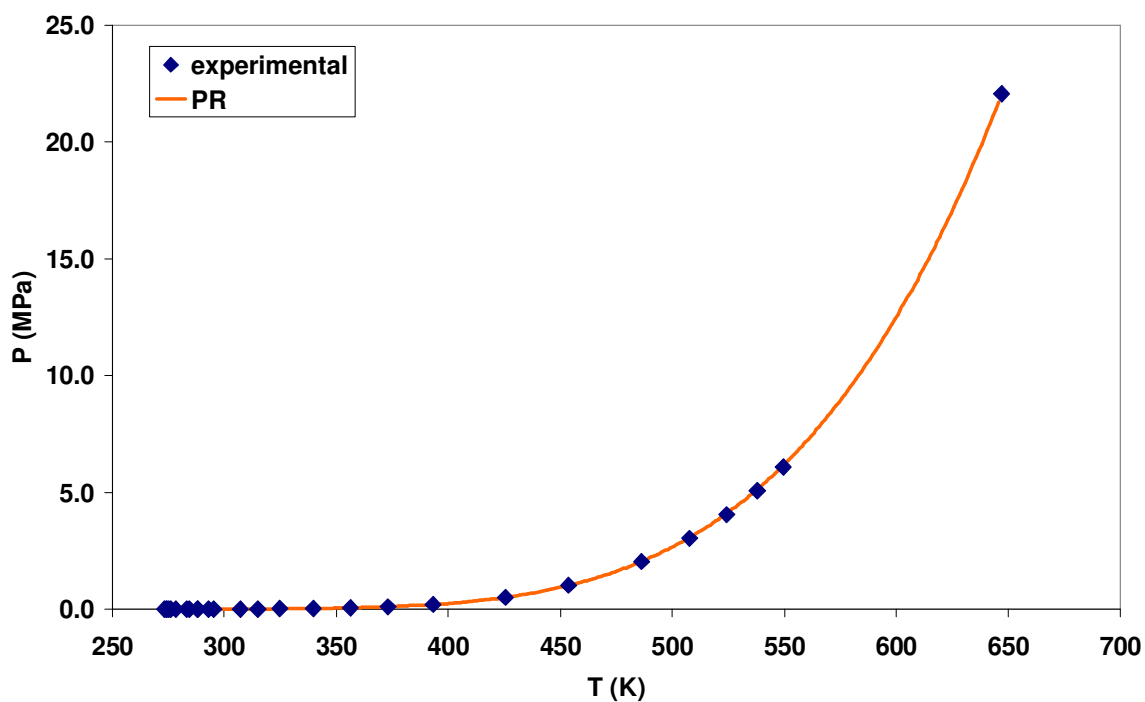


Figura 5.11: Curva de equilíbrio para a água calculada com a equação Peng-Robinson.

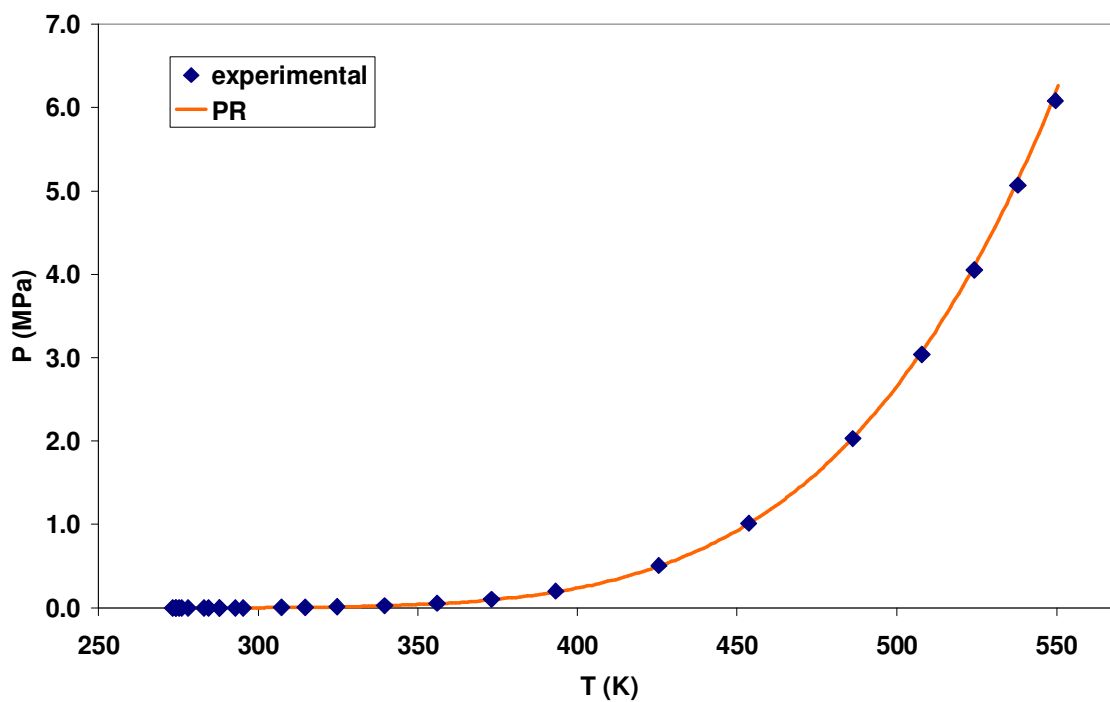


Figura 5.12: Curva de equilíbrio para a água calculada com a equação Peng-Robinson. Detalhe da região de temperatura entre 270 e 550 K.

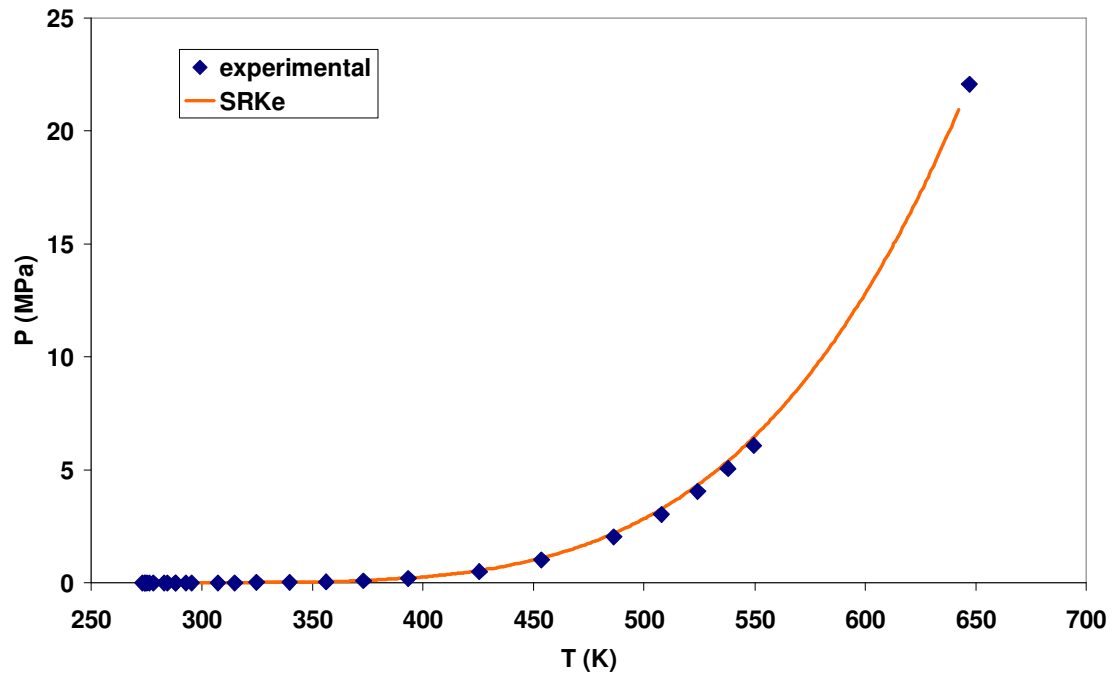


Figura 5.13: Curva de pressão de vapor *versus* temperatura calculada para a água com a equação SRK, usando parâmetros pseudocríticos estimados (ver Tabela 5.3).

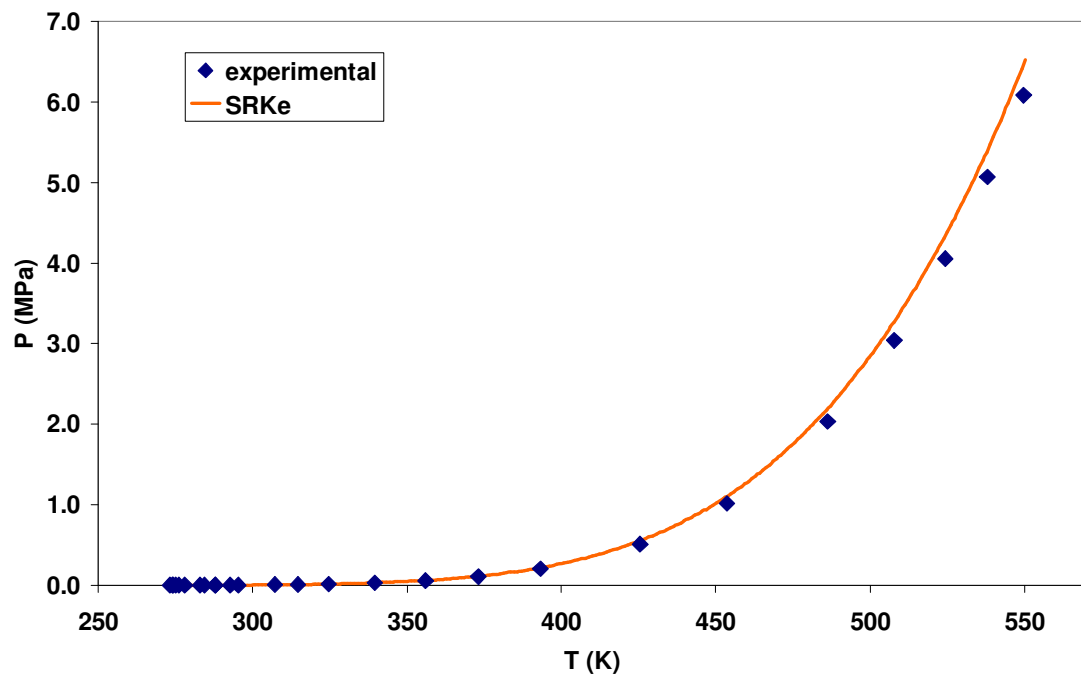


Figura 5.14: Curva de pressão de vapor *versus* temperatura calculada para a água com a equação SRK, usando parâmetros pseudocríticos estimados (ver Tabela 5.3). Detalhe da região de temperatura entre 270 e 550 K.

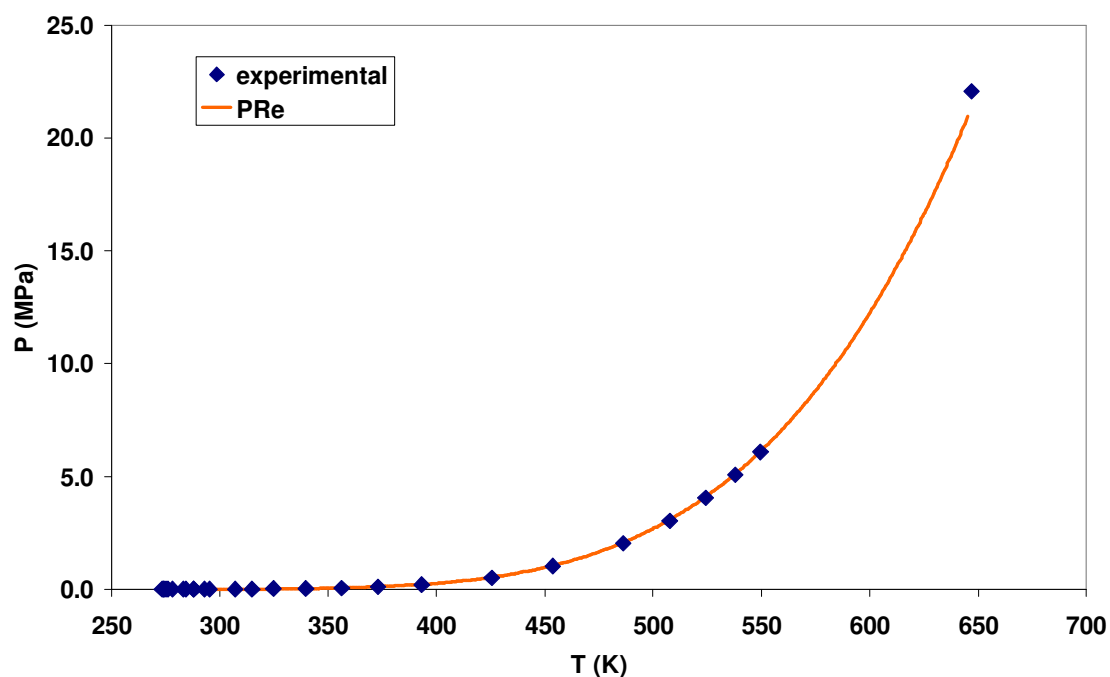


Figura 5.15: Curva de pressão de vapor *versus* temperatura calculada para a água com a equação Peng-Robinson, usando parâmetros pseudocríticos estimados (ver Tabela 5.3).

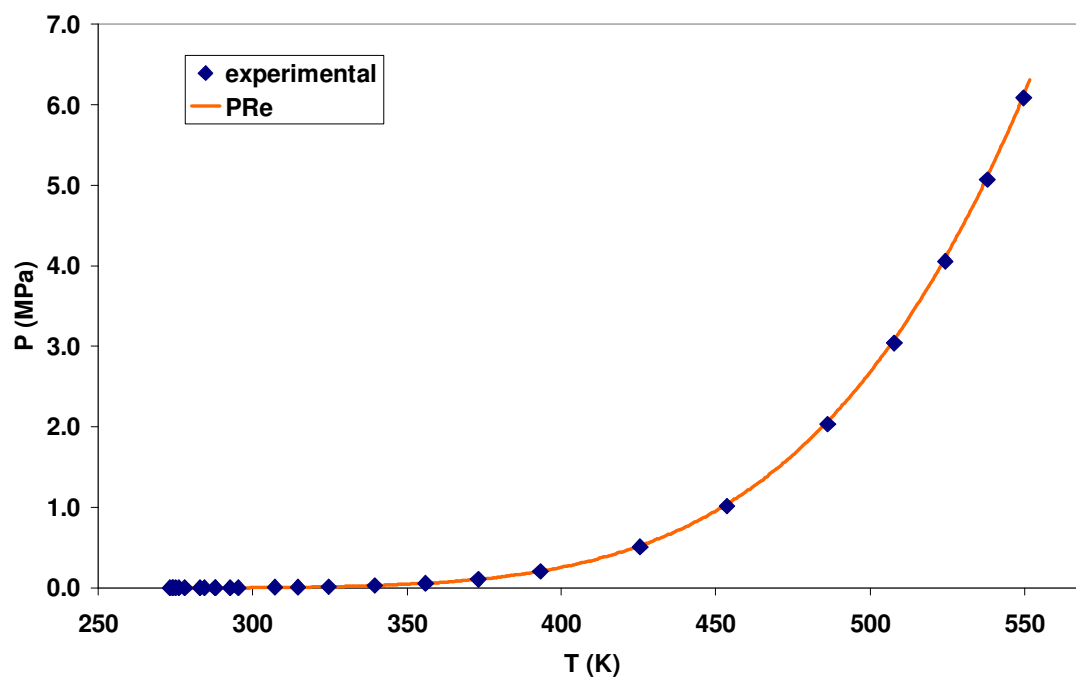


Figura 5.16: Curva de pressão de vapor *versus* temperatura calculada para a água com a equação Peng-Robinson, usando parâmetros pseudocríticos estimados (ver Tabela 5.3). Detalhe da região de temperatura entre 270 e 550 K.

5.4. Gás Carbônico (CO₂)

Não foram encontrados na literatura parâmetros para o CO₂ para uso com a equação CPA na forma como está sendo empregada neste trabalho. Há artigos publicados que trazem parâmetros para o CO₂ usando uma versão modificada da CPA, na qual o termo não-associativo utilizado é proveniente da equação Peng-Robinson ao invés da SRK (ver, por exemplo, Voutsas *et al.*, 2007 e Perakis *et al.*, 2006). Como aqui não se dispunha desta variante da CPA implementada no software utilizado, foi necessário reestimar os parâmetros do CO₂ usando a forma original da CPA (ver Capítulo 3 para maiores detalhes sobre a forma analítica da equação CPA empregada neste trabalho).

O esquema de associação que melhor modela o CO₂ ainda é uma questão em aberto na literatura (ver Capítulo 2, Revisão Bibliográfica). Neste trabalho, optou-se por modelar o CO₂ como um composto não associado. A principal razão para esta escolha foi por uma questão de simplicidade, uma vez que se verificou que o modelo não-associativo já produz resultados satisfatórios para uma larga faixa de temperatura (desvios maiores começam a aparecer em temperaturas inferiores a 200 K, porém esta é uma região de temperatura não usualmente empregada nas condições operacionais mais comuns na indústria de petróleo). Outra razão foi devido ao fato de que a modelagem do CO₂ como um composto associado, embora venha sendo feita por alguns autores, ainda não apresenta uma fundamentação teórica sólida. Embora a molécula de dióxido de carbono seja apolar, apresenta em sua estrutura um forte momento de quadrupolo, que alguns autores (ex.: Perakis *et al.*, 2007; Perakis *et al.*, 2006; Button e Gubbins, 1999) acreditam seja responsável pela formação de associações cruzadas com moléculas vizinhas (conforme já discutido no Capítulo 2). No entanto, a ocorrência de auto-associação entre as moléculas de CO₂ ainda é uma questão polêmica, embora certos autores (ver, por exemplo, von Solms *et al.*, 2004) defendam que na prática se trate este composto e outros em situação parecida (ex.: acetona) *como se fossem* auto-associados, de modo a se obter uma boa representação das associações cruzadas. Nota-se ainda que, na prática, o que muitos autores fazem é simplesmente impor a associação ao CO₂ de maneira *ad hoc*, visando melhorar a qualidade preditiva das equações de estado (ver, por exemplo, Voutsas *et al.*, 2007). Na opinião do autor do presente trabalho, esta

questão ainda necessita de um maior esclarecimento, de modo que se optou por modelar o gás carbônico como um composto não associado.

Foram estimados dois conjuntos de parâmetros para o CO₂ com a equação CPA. Inicialmente, fez-se uma estimativa de parâmetros sem impor o ponto crítico do CO₂ no algoritmo de convergência, ou seja, foram utilizados pesos iguais a zero nas parcelas da função objetivo que incluem as derivadas primeira e segunda da pressão com o volume na condição crítica. Desta forma, os parâmetros resultantes do processo não necessariamente produzem uma curva de P^{sat} que obedeça ao ponto crítico do composto. Conforme será detalhado no Capítulo 6, quando da apresentação dos resultados para o sistema metano – gás carbônico – ácido sulfídrico, o uso de conjuntos de parâmetros estimados desta maneira (sem impor a restrição no ponto crítico) levou a grandes erros de predição no caso de misturas com componentes supercríticos. Por esta razão, foi necessário estimar um segundo conjunto de parâmetros para a CPA, desta vez impondo a obediência da equação no ponto crítico, através do uso de pesos nas referidas derivadas primeira e segunda na função objetivo.

Na Tabela 5.2 (ao final deste capítulo) estão apresentados os dois conjuntos de parâmetros da equação CPA estimados para o CO₂, com e sem a imposição da obediência ao ponto crítico. Ao longo de todo este trabalho, os conjuntos de parâmetros estimados para a CPA sem a imposição da obediência ao ponto crítico serão referidos simplesmente como “CPA sem ponto crítico”, enquanto que serão denominados de “CPA com ponto crítico” os parâmetros estimados pesando-se o desvio do ponto crítico calculado em relação ao experimental na função objetivo durante o processo de estimativa.

A Figura 5.17 apresenta o resultado do cálculo da curva de P^{sat} versus temperatura para o CO₂, usando o conjunto de parâmetros estimados para o CO₂ sem a imposição da restrição no ponto crítico. Observa-se uma boa concordância geral da curva com os dados experimentais. Apesar disto, nota-se que a curva segue um pouco além da temperatura crítica, devido à forma como estes parâmetros foram estimados. O valor de T_c previsto com este conjunto de parâmetros é de 310,00 K, enquanto o valor real determinado experimentalmente para o CO₂ é de 304,12 K.

Na Figura 5.18, tem-se a curva calculada de P^{sat} versus temperatura para o CO₂, usando o conjunto de parâmetros em cuja estimativa se forçou uma maior obediência ao

ponto crítico. Verifica-se que a curva calculada concorda bem com os pontos experimentais de maneira geral, obtendo-se um desempenho equivalente ao do primeiro conjunto de parâmetros. No entanto, neste caso a curva de equilíbrio de fases apresenta uma melhor concordância próximo ao ponto crítico – notar na Figura 5.18 que a curva pára pouco após o ponto crítico experimental. O valor de T_c previsto com este conjunto de parâmetros é de 304,79 K, que pode ser considerado uma boa aproximação do valor experimental de 304,12 K.

As Figuras 5.19 e 5.20 apresentam os resultados do cálculo de equilíbrio para o CO_2 com as equações SRK e Peng-Robinson, respectivamente. Observa-se que ambas as equações apresentam desempenho similar ao obtido com a CPA, ressaltando-se que, neste caso, ambas obedecem rigorosamente ao ponto crítico do CO_2 , devido à própria concepção das equações.

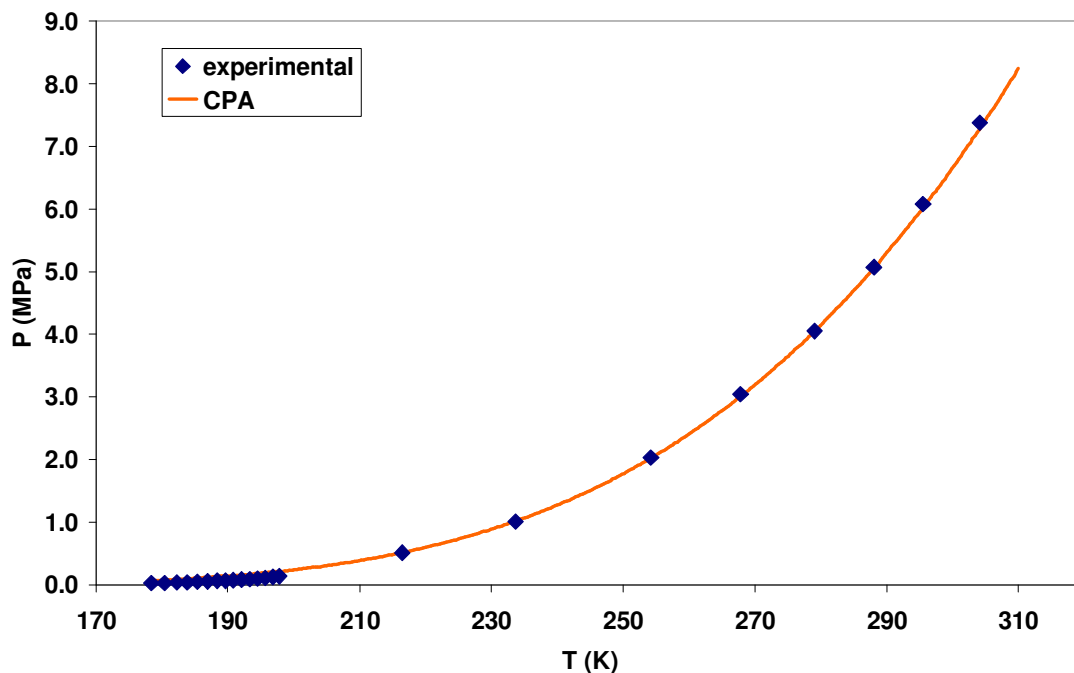


Figura 5.17: Curva de equilíbrio de fases para o CO_2 calculada com a equação CPA, usando o conjunto de parâmetros estimados sem o ponto crítico.

(Valor de T_c calculado = 310,00 K; T_c experimental = 304,12 K)

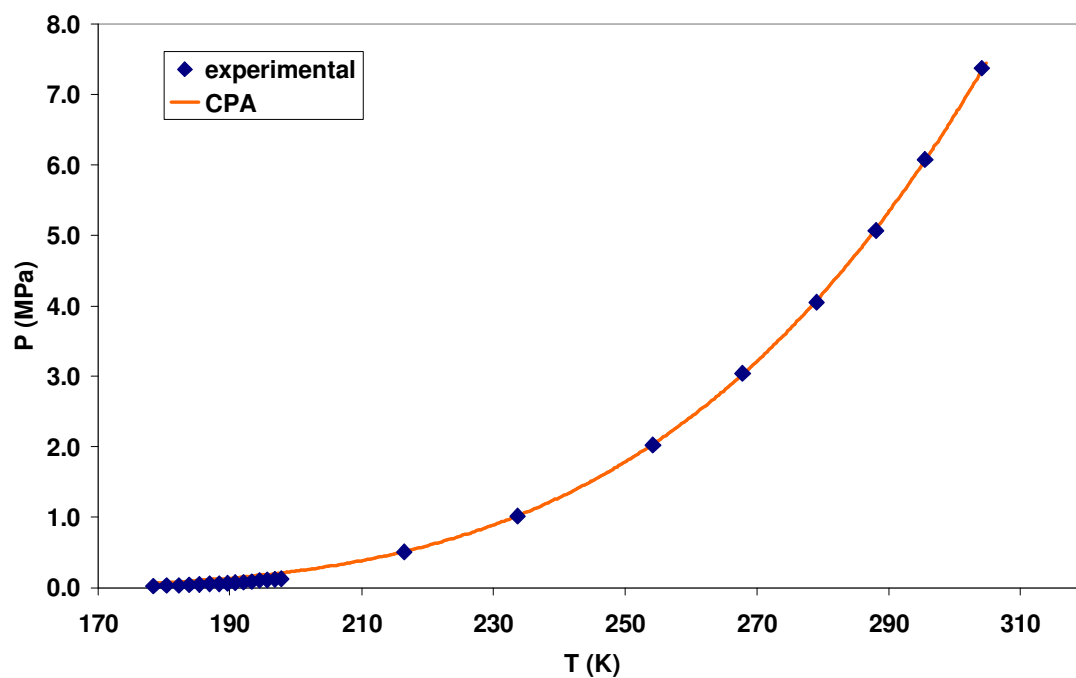


Figura 5.18: Curva de equilíbrio de fases para o CO₂ calculada com a equação CPA, usando o conjunto de parâmetros estimados com o ponto crítico.
 (Valor de T_c calculado = 304,79 K; T_c experimental = 304,12 K)

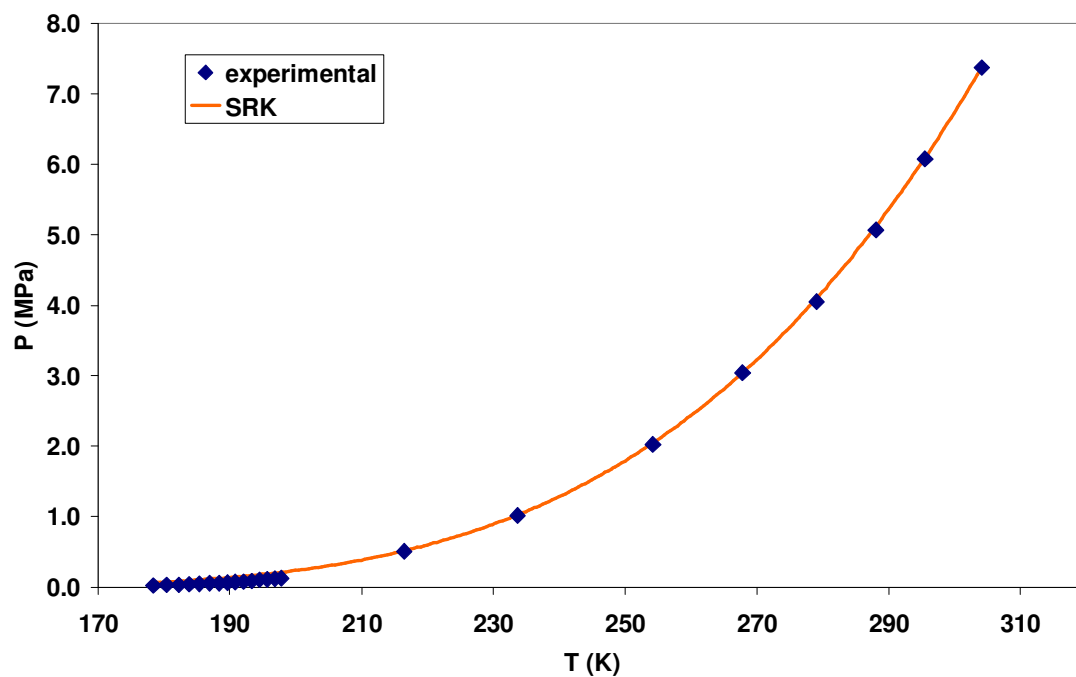


Figura 5.19: Curva de equilíbrio de fases para o CO₂ calculada com a equação SRK.

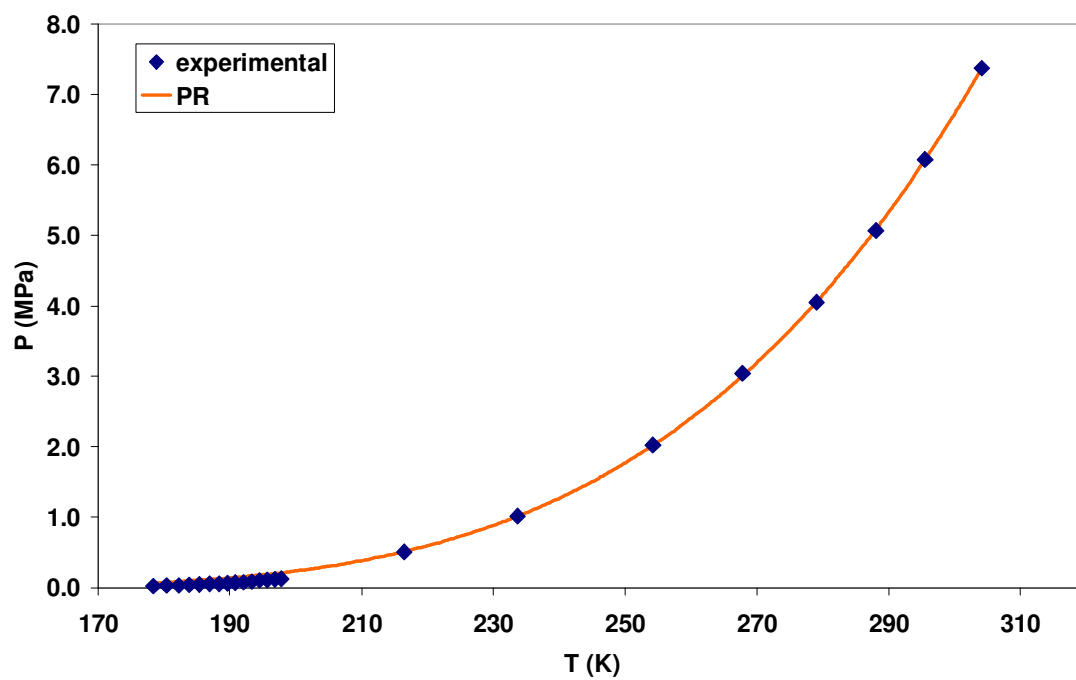


Figura 5.20: Curva de equilíbrio de fases para o CO₂ calculada com a equação Peng-Robinson.

5.5. Metano (CH₄)

Não foram encontrados na literatura parâmetros da CPA para o metano que apresentassem um desempenho satisfatório, de forma que se optou por reestimar os parâmetros deste composto. Devido à sua estrutura apolar, o metano foi modelado como um composto não associado neste trabalho.

Foram obtidos dois conjuntos distintos de parâmetros para o metano com a equação CPA. O primeiro foi o resultado de um processo de estimação sem que se impusesse a restrição do ponto crítico, enquanto que no segundo conjunto foram colocados pesos no ponto crítico na função objetivo para a convergência (de maneira análoga ao procedimento realizado na estimação de parâmetros para o CO₂). Os valores obtidos para estes dois conjuntos de parâmetros podem ser consultados na Tabela 5.2, ao final deste capítulo.

A Figura 5.21 apresenta o resultado do cálculo de P^{sat} em função da temperatura para o metano usando-se o primeiro conjunto de parâmetros, estimado sem considerar o ponto crítico. Nela, pode-se verificar que a curva calculada concorda bastante bem com os pontos experimentais. No entanto, a curva vai além do ponto crítico do CH₄, devido à forma como os parâmetros foram estimados. O valor de T_c previsto com este conjunto de parâmetros é de 195,0 K, relativamente alto se comparado com o valor experimental de 190,56 K.

Na Figura 5.22 pode-se ver a curva de P^{sat} versus temperatura calculada para o metano, usando a equação CPA com o segundo conjunto de parâmetros estimados, no qual foi imposta uma maior obediência ao ponto crítico experimental. Observa-se que a curva calculada apresenta uma ótima concordância com os pontos experimentais, além de prever um ponto crítico bastante próximo do real (o valor calculado foi de 190,49 K, enquanto que o valor experimental de T_c é de 190,56 K para o metano).

As curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas usando-se as equações SRK e Peng-Robinson para o metano estão apresentadas, respectivamente, nas Figuras 5.23 e 5.24. Nota-se em ambas uma excelente concordância com os dados experimentais.

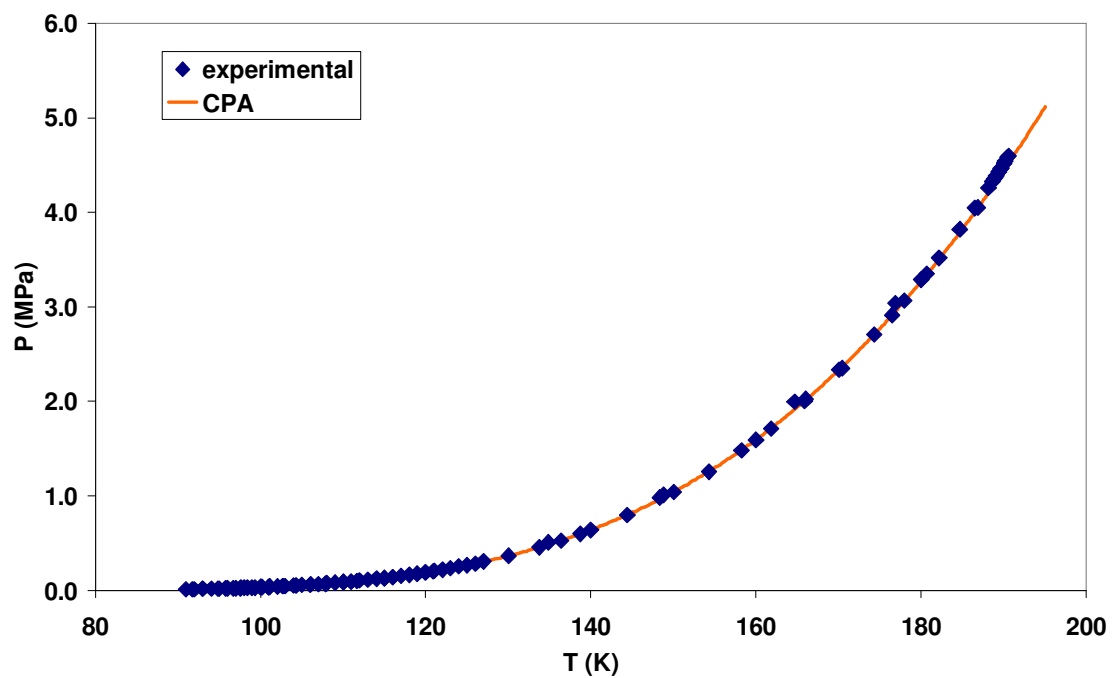


Figura 5.21: Curva de equilíbrio de fases calculada para o metano usando a equação CPA, com o conjunto de parâmetros estimados sem forçar a obediência ao ponto crítico.
(Valor de T_c calculado = 195,00 K; T_c experimental = 190,56 K)

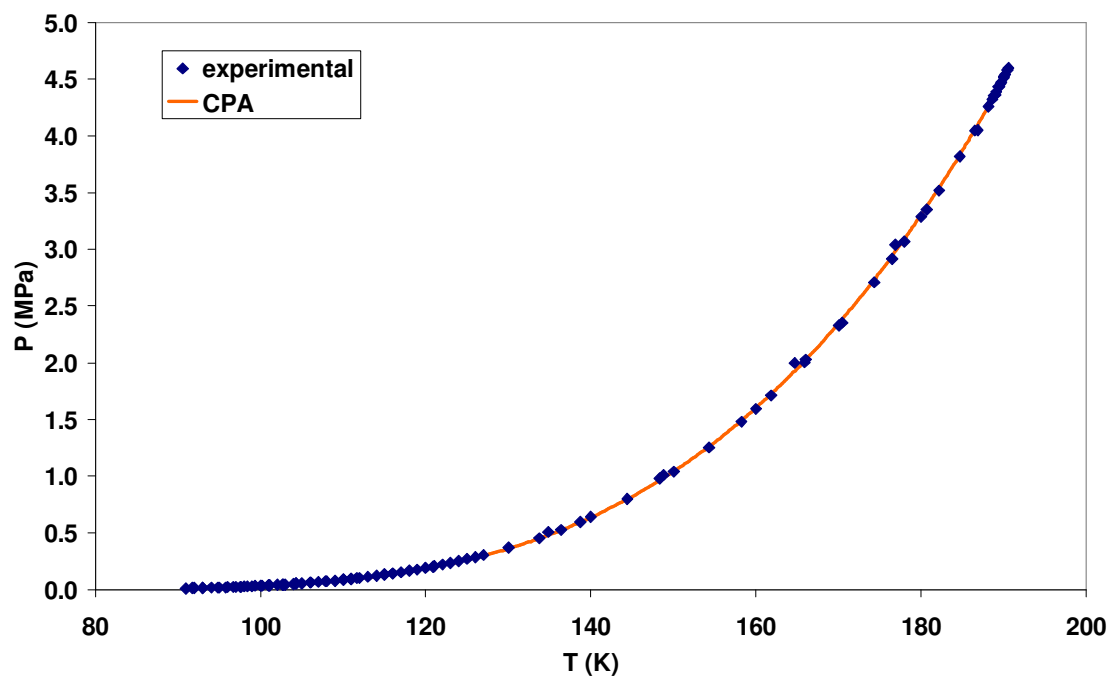


Figura 5.22: Curva de equilíbrio de fases calculada para o metano com a equação CPA, com o conjunto de parâmetros estimados no qual a obediência ao ponto crítico foi forçada.
(Valor de T_c calculado = 190,49 K; T_c experimental = 190,56 K)

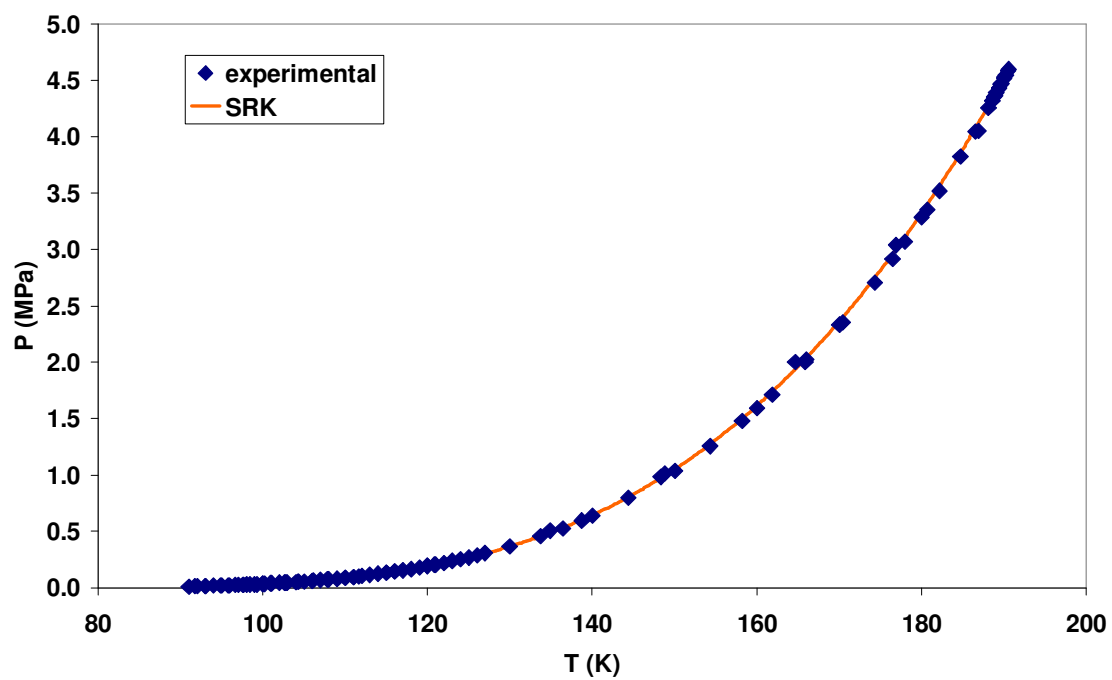


Figura 5.23: Curva de equilíbrio de fases para o metano, calculada com a equação SRK.

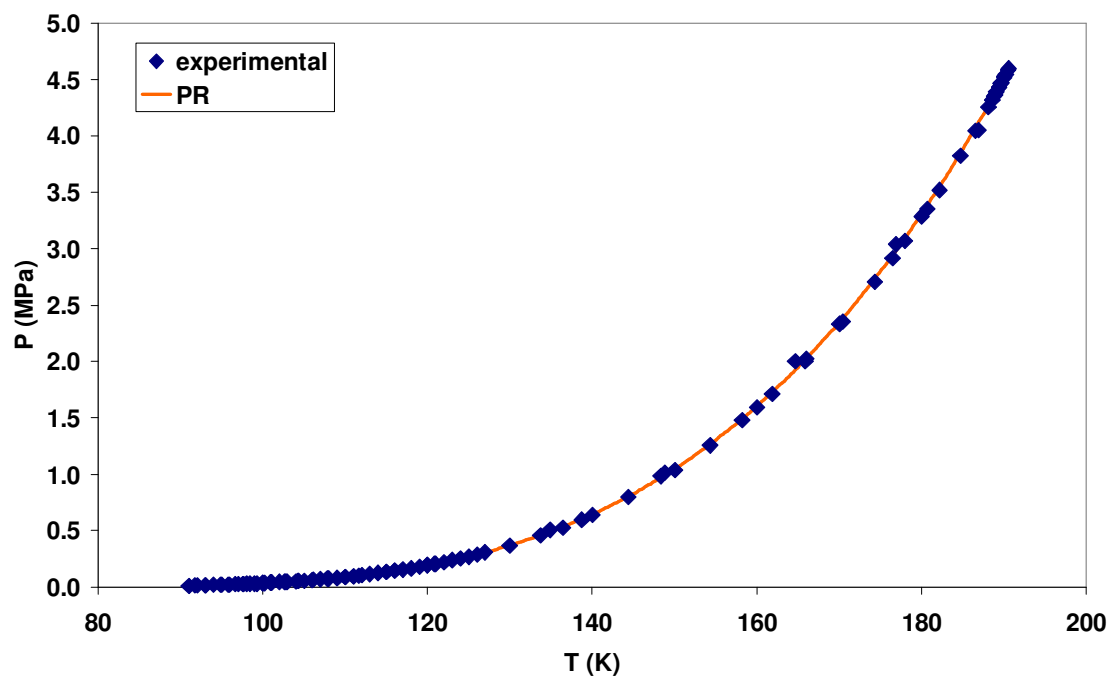


Figura 5.24: Curva de equilíbrio de fases para o metano, calculada com a equação Peng-Robinson.

5.6. Ácido Sulfídrico (H₂S)

Foi encontrado um único artigo na literatura apresentando parâmetros estimados para o H₂S com a equação CPA (Ruffine *et al.*, 2006). Nesta referência, Ruffine e colaboradores apresentam dois conjuntos de parâmetros estimados para o H₂S, o primeiro modelando-se a molécula no esquema de associação 3B, enquanto o segundo emprega o esquema de associação 4C. No entanto, nenhum destes dois conjuntos apresentou bons resultados ao serem testados neste presente trabalho, de forma que se optou por reestimar os parâmetros para o H₂S com a equação CPA. Após vários estudos preliminares, chegou-se à conclusão que o modelo de associação 4C apresentava melhores resultados se comparado ao esquema 3B, de modo que aquele foi o esquema associativo escolhido para o H₂S neste trabalho.

Foram estimados dois conjuntos de parâmetros para o H₂S com a equação CPA. No primeiro, os parâmetros foram estimados sem a imposição do ponto crítico, enquanto que no segundo pesos apropriados foram colocados nos termos da função objetivo que consideram o desvio no ponto crítico, de maneira análoga ao procedimento realizado para o metano e gás carbônico. Os parâmetros resultantes destes dois procedimentos de estimação estão apresentados na Tabela 5.2, ao final deste capítulo.

A Figura 5.25 apresenta o resultado do cálculo de P^{sat} em função da temperatura para o H₂S, usando-se a equação CPA com o conjunto de parâmetros estimados sem o ponto crítico. Observa-se que a curva apresenta excelente concordância com os pontos experimentais (o que pode ser melhor verificado no detalhe apresentado na Figura 5.26). No entanto, este primeiro conjunto de parâmetros apresenta um erro muito grande no cálculo do ponto crítico do ácido sulfídrico: o valor calculado de T_c foi de 454,75 K, ao passo que o valor experimental é de 373,40 K. Entretanto, apesar deste erro, a curva calculada descreve muito bem os pontos experimentais em condição subcrítica (Figura 5.26).

Na Figura 5.27, tem-se representada a curva de equilíbrio de fases do H₂S calculada com o segundo conjunto de parâmetros da CPA, estimados com o ponto crítico. Observa-se, para este segundo caso, que a curva também concorda bastante bem com os pontos experimentais, além de aproximar melhor o ponto crítico do H₂S. O valor calculado de T_c com este conjunto de parâmetros foi de 371,64 K, uma aproximação mais razoável do valor experimental (373,40 K). A estimação dos

parâmetros da equação CPA para o H₂S mostrou-se consideravelmente mais difícil do que a dos demais compostos estudados neste trabalho, o que talvez explique em parte a falta de artigos publicados abordando a aplicação desta equação para sistemas com H₂S.

As curvas de equilíbrio líquido-vapor obtidas para o H₂S com as equações SRK e Peng-Robinson estão apresentadas respectivamente nas Figuras 5.28 e 5.29. Observa-se que ambas as equações apresetam um desempenho equivalente na descrição do comportamento do H₂S, podendo o resultado ser considerado ligeiramente inferior ao obtido com a CPA. Entretanto, ambas as equações cúbicas apresentam a vantagem de obedecer rigorosamente o ponto crítico do ácido sulfídrico, conforme verificado com os demais compostos.

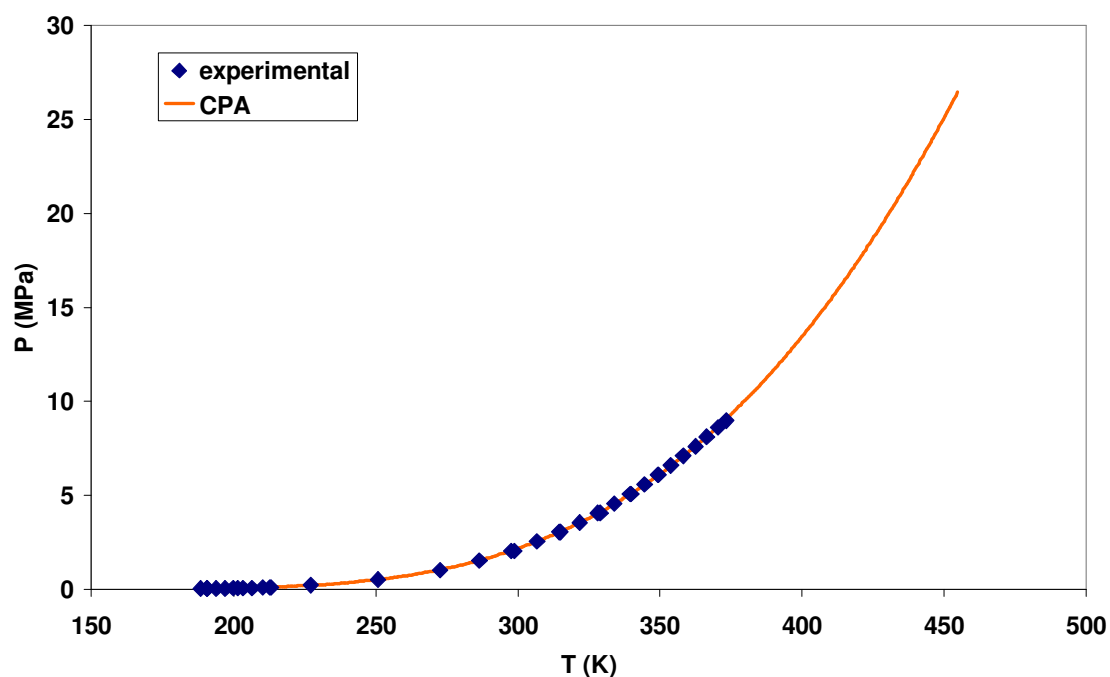


Figura 5.25: Curva de equilíbrio de fases para o H₂S calculada com a equação CPA, usando o conjunto de parâmetros estimados sem a imposição do ponto crítico.
 (Valor de T_c calculado = 454,75 K; T_c experimental = 373,40 K)

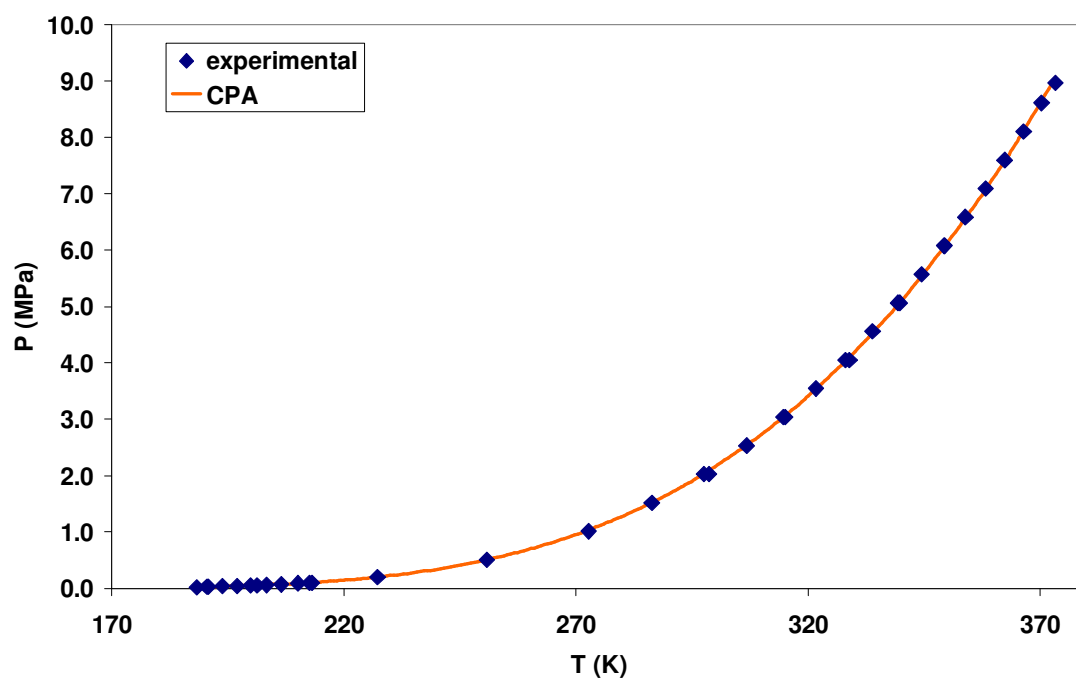


Figura 5.26: Curva de equilíbrio de fases para o H₂S calculada com a equação CPA, usando o conjunto de parâmetros estimados sem a imposição do ponto crítico. Detalhe da região de temperatura entre 170 e 370 K.

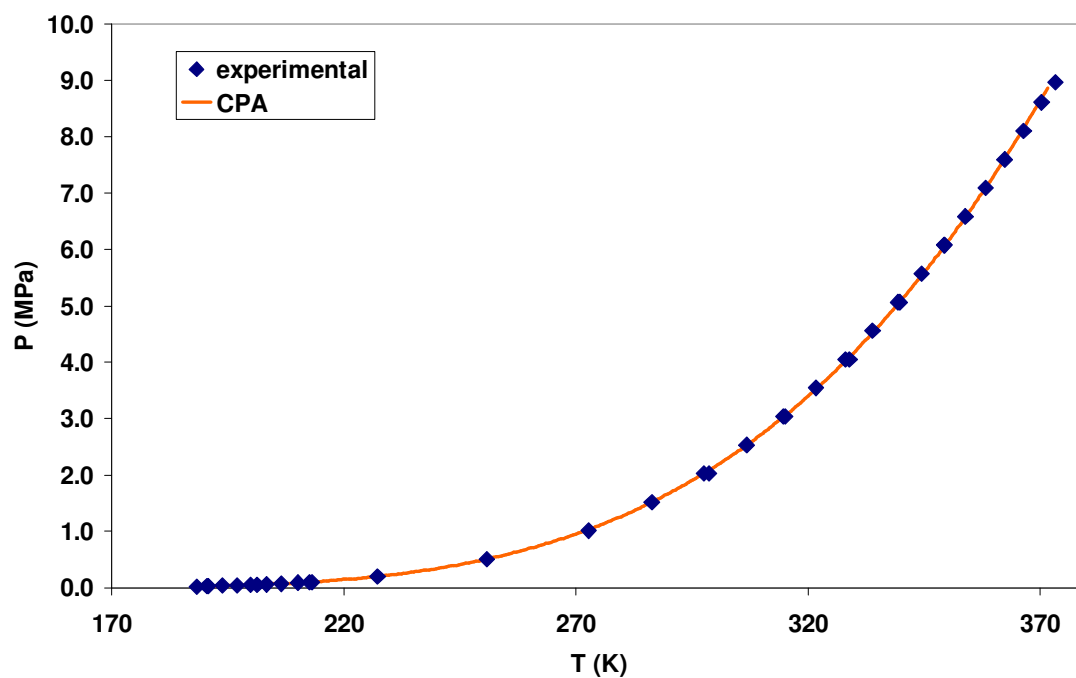


Figura 5.27: Curva de equilíbrio de fases para o H₂S calculada com a equação CPA, usando o conjunto de parâmetros estimados forçando-se a aproximação do ponto crítico.
 (Valor de T_c calculado = 371.64 K; T_c experimental = 373,40 K)

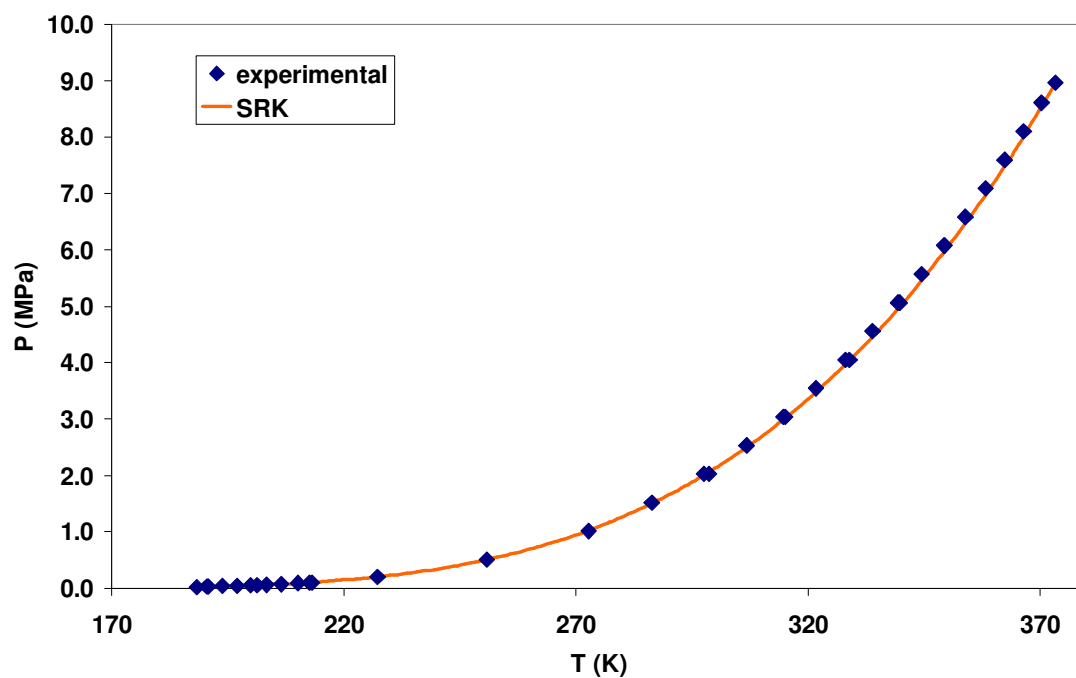


Figura 5.28: Curva de equilíbrio de fases para o H₂S calculada com a equação SRK.

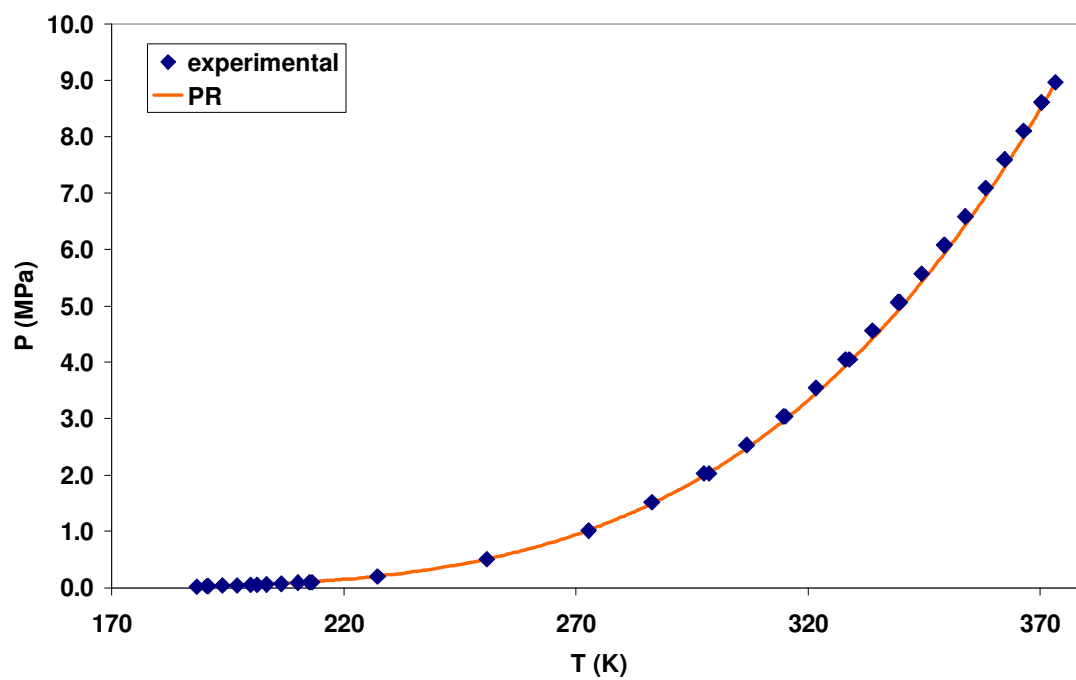


Figura 5.29: Curva de equilíbrio de fases para o H₂S calculada com a equação Peng-Robinson.

5.7. Resumo

Neste trabalho, foram selecionados cinco compostos puros para estudo do equilíbrio líquido-vapor no estado puro e em misturas binárias e ternárias. Estes compostos, juntamente com suas massas molares e constantes críticas se encontram listados na Tabela 5.1. A Tabela 5.2 reúne os parâmetros utilizados para estes compostos na aplicação da equação de estado CPA. Finalmente, a Tabela 5.3 traz os valores reestimados para as constantes pseudocríticas T_c' , P_c' e ω para a água, empregados na aplicação das equações SRK e Peng-Robinson no estudo da mistura TEG-água (ver discussão detalhada sobre este ponto no Capítulo 7).

Tabela 5.1: Dados físicos dos compostos selecionados para este trabalho

Composto	Massa molar (g/mol)	T_c (K)	P_c (bar)	ω
TEG	150,175	769,54	33,205	0,7587
H ₂ O	18,015	647,14	220,64	0,3449
CO ₂	44,01	304,12	73,74	0,2236
CH ₄	16,043	190,56	45,99	0,0115
H ₂ S	34,082	373,40	89,63	0,0942

Tabela 5.2: Resumo dos parâmetros da equação CPA empregados neste trabalho para cada composto

Conjunto de Parâmetros	Esquema de associação	a_0 (bar.(cm ³) ² / mol ²)	c_1	b (cm ³ /mol)	β	ϵ/R (K)
TEG ^(a)	4C	39126000	1,1692	132,1	0,0188	1724,44
H ₂ O ^(a)	4C	1227700	0,6736	14,50	0,0692	2003,25
CO ₂ ^(c)	0 ^(b)	1576000	0,35028	8,971	-	-
CO ₂ ^(d)	0	3687500	0,81524	29,41	-	-
CH ₄ ^(c)	0	1229000	0,17573	11,975	-	-
CH ₄ ^(d)	0	2341633	0,502503	29,942	-	-
H ₂ S ^(c)	4C	1999864	0,62799	13,957	0,2140	128,76
H ₂ S ^(d)	4C	4223917	0,81277	32,569	0,07574	97,1742

^(a) Parâmetros retirados de Kontogeorgis *et al.*, 2006.

^(b) **Esquema de associação** igual a **0** indica que o composto é tratado como não associado.

^(c) Parâmetros estimados sem a imposição do ponto crítico.

^(d) Parâmetros estimados com a imposição do ponto crítico.

Tabela 5.3: Parâmetros pseudocríticos estimados para a água com as equações SRK e Peng-Robinson

	T_c' (K)	P_c' (bar)	ω'
SRK	638,36	209,01	0,323
Peng-Robinson	645,45	210,00	0,322

Capítulo 6 – Resultados. Parte II: Sistema CH₄ – CO₂ – H₂S

6.1. Introdução

O estudo do equilíbrio líquido-vapor no sistema CH₄-CO₂-H₂S foi realizado através de duas etapas em seqüência. Na primeira, cada sistema binário (ou seja, as misturas CH₄-CO₂, CH₄-H₂S e CO₂-H₂S) foi estudado separadamente. Nesta etapa, foram determinados os valores dos parâmetros binários de interação (k_{12}) que melhor ajustavam as equações CPA, SRK e Peng-Robinson para cada sistema, para cada um dos valores de temperatura ou pressão em que se dispunha de dados experimentais. As três equações foram comparadas entre si quanto ao seu desempenho para cada binário. Na segunda etapa, passou-se ao estudo do sistema ternário CH₄-CO₂-H₂S, no qual as três equações de estado foram utilizadas em cálculos preditivos de pressão e composição para este sistema, usando-se para isto os valores dos parâmetros de interação para cada par de compostos ajustados na etapa anterior. Desta forma, testou-se a capacidade preditiva dos três modelos, usando-se parâmetros ajustados a partir de sistemas binários para tentar prever condições de equilíbrio no ternário correspondente.

A Tabela 6.1 a seguir resume todas as condições operacionais estudadas para cada sistema binário, bem como para o ternário CH₄-CO₂-H₂S. Para todas as condições de temperatura ou pressão indicadas nesta tabela foram feitos cálculos com as equações de estado CPA, SRK e Peng-Robinson. Na Tabela 6.2, estão indicadas as referências bibliográficas de onde foram retirados os dados experimentais para cada sistema estudado.

Tabela 6.1: Resumo dos casos estudados para o sistema CH₄-CO₂-H₂S

Sistema	Temperatura (K)	Pressão (bar)
CH ₄ – H ₂ S	277,59	variável
	310,93	
	344,26	
CH ₄ – CO ₂	219,26	variável
	270,00	
CO ₂ – H ₂ S	variável	30,4
		40,5
CH ₄ – CO ₂ – H ₂ S	270,00	variável

Tabela 6.2: Referências utilizadas para os dados experimentais de cada sistema

Sistema	Referência de Dados Experimentais
CH ₄ – H ₂ S – 277,59 K	Reamer, H. H. <i>et al.</i> , 1951
CH ₄ – H ₂ S – 310,93 K	
CH ₄ – H ₂ S – 344,26 K	
CH ₄ – CO ₂ – 219,26 K	Mraw, S. C. <i>et al.</i> , 1978
CH ₄ – CO ₂ – 270,00 K	Davalos, J. <i>et al.</i> , 1976
CO ₂ – H ₂ S – 30,4 bar	Bierlein, J. A. e Kay, W. B., 1953
CO ₂ – H ₂ S – 40,5 bar	
CH ₄ – H ₂ S – CO ₂ – 270,00 K	Morris, J. S. e Byers, C. H., 1991

6.2. Misturas Binárias

6.2.1. Mistura CH₄ – H₂S

A Figura 6.1 apresenta o resultado do cálculo do equilíbrio líquido-vapor para o sistema metano-ácido sulfídrico na condição de temperatura de 277,59 K, usando-se as equações CPA e SRK. No caso da CPA, foram testados dois conjuntos de parâmetros para os dois componentes: o primeiro, estimado sem considerar o ponto crítico dos componentes e o segundo, no qual os pontos críticos foram levados em consideração no

processo de estimação (conforme já discutido no Capítulo 5). Observa-se uma diferença enorme entre as curvas obtidas com a CPA com os dois conjuntos de parâmetros. O conjunto de parâmetros estimados considerando o ponto crítico gerou uma curva bastante próxima aos pontos experimentais, enquanto que a curva calculada com o conjunto de parâmetros estimados sem ponto crítico, ao contrário, apresenta um enorme erro de predição. A curva calculada com a SRK apresenta boa concordância com os dados experimentais para este sistema, num resultado muito semelhante ao obtido com a CPA com ponto crítico. Na Figura 6.2, podem ser observadas em maior detalhe as curvas obtidas com a CPA usando parâmetros com ponto crítico, SRK e Peng-Robinson. Nota-se que as três equações prevêm curvas muito próximas, sendo seu desempenho aqui praticamente equivalente.

O enorme erro apresentado pela curva calculada com a equação CPA usando parâmetros sem ponto crítico parece, a princípio, um resultado inesperado, tendo em vista que os respectivos parâmetros para o metano e ácido sulfídrico reproduzem bastante bem o comportamento destes componentes quando em estado puro (conforme mostram os gráficos das Figuras 5.21 e 5.26). No entanto, a causa do problema reside exatamente no fato destes parâmetros não reproduzirem bem os pontos críticos dos dois componentes. Com efeito, a análise da curva obtida com o conjunto de parâmetros da CPA sem ponto crítico (Figura 6.1) mostra que o erro de predição para este sistema binário se torna progressivamente maior quanto mais a mistura se torna rica em metano. Mesmo para frações molares de metano relativamente baixas (a partir de 0,3, aproximadamente) já se verificam erros significativos no cálculo da pressão, devido ao metano ser muito mais volátil do que o H_2S . Na temperatura em que esta curva foi calculada (277,59 K) o metano é supercrítico, logo quanto mais rica a mistura se torna em metano, mais o sistema se aproxima do estado supercrítico. Como o conjunto de parâmetros utilizados neste caso para o metano não obedece ao ponto crítico deste composto puro (Figura 5.21), o que provavelmente ocorre é que, quando o sistema CH_4-H_2S se torna rico em metano, o modelo não consegue identificar o atingimento de um estado supercrítico, prevendo erroneamente a presença de duas fases em equilíbrio. Desta forma, a forte distorção observada na curva da CPA sem ponto crítico da Figura 6.1 representa a predição de uma falsa região de equilíbrio bifásico com alta concentração de metano, sendo na realidade tal região inexistente nesta condição de

temperatura. Note-se que, de acordo com a Figura 6.1, este conjunto de parâmetros sem ponto crítico prevê a existência de equilíbrio líquido-vapor para concentrações de metano tão altas quanto 0,8 (em fração molar), o que está em evidente desacordo com os dados experimentais.

Ainda com relação a este problema, cabe questionar se a distorção observada da curva está sendo causada primordialmente pelo conjunto de parâmetros do metano, do H₂S ou por ambos. A princípio, supõe-se que a principal fonte de erro esteja nos parâmetros do metano, uma vez que a temperatura da mistura (277 K) é muito superior à temperatura crítica do CH₄ (em torno de 190 K), porém bastante inferior à do H₂S (por volta de 370 K). Para esclarecer este ponto, foram calculadas duas novas curvas de equilíbrio com a equação CPA para este sistema a 270 K. Na primeira, foi utilizado o mesmo conjunto de parâmetros para o metano sem considerar o ponto crítico, porém para o H₂S usaram-se os parâmetros da CPA estimados com ponto crítico. Na segunda curva, fez-se o procedimento inverso, ou seja: H₂S com parâmetros *sem* ponto crítico e CH₄ usando parâmetros *com* ponto crítico. Os resultados obtidos estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 6.3 e 6.4. A comparação destes dois gráficos mostra que o uso de parâmetros sem ponto crítico para o metano, neste caso, leva a um erro de predição muito maior do que o uso de parâmetros sem ponto crítico para o ácido sulfídrico, confirmando a suposição inicial. O cálculo usando parâmetros com ponto crítico para o CH₄, porém sem ponto crítico para o H₂S, já apresenta uma redução considerável da distorção da curva (Figura 6.4), enquanto que o procedimento inverso praticamente manteve a curva original inalterada (comparar as Figuras 6.3 e 6.2). Desta forma, fica evidenciado que o uso de parâmetros estimados sem considerar o ponto crítico pode levar a erros enormes de predição, quando estes são aplicados a misturas em que ao menos um dos componentes se encontra em estado supercrítico nas condições de temperatura ou de pressão empregadas.

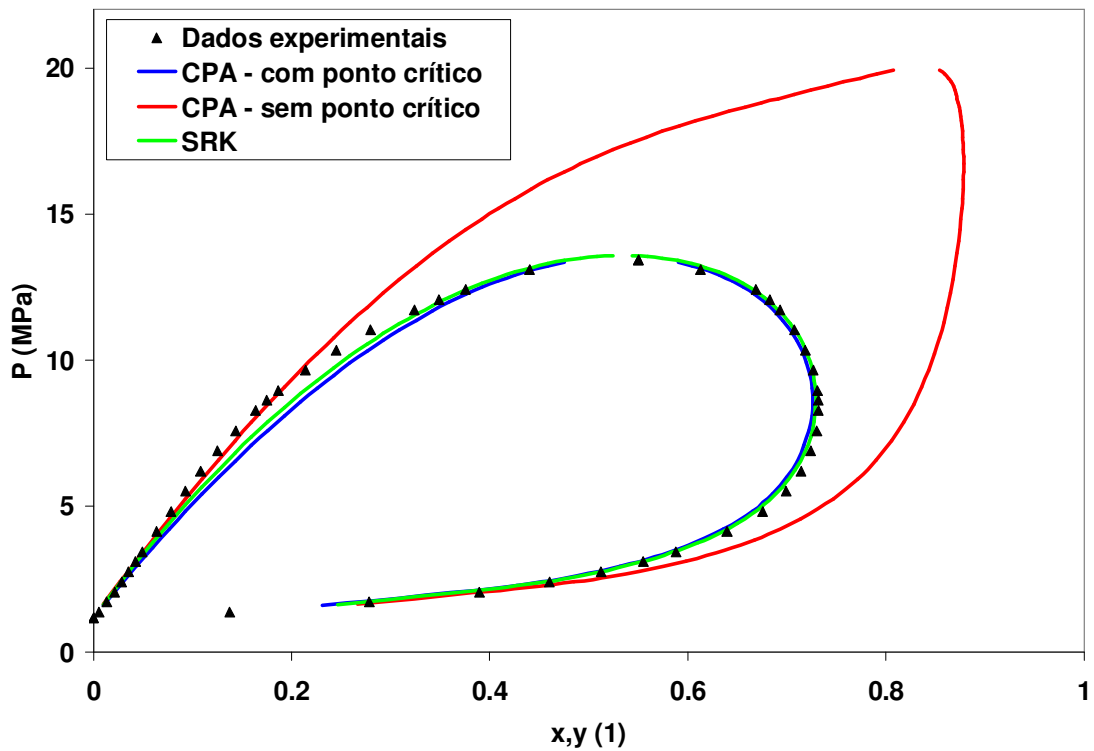


Figura 6.1: Curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas para o sistema CH_4 (1) - H_2S (2) a 277,59 K com as equações CPA e SRK. Valores de k_{12} ajustados para o binário: 0,03 (CPA com ponto crítico); -0,007 (CPA sem ponto crítico); 0,06 (SRK).

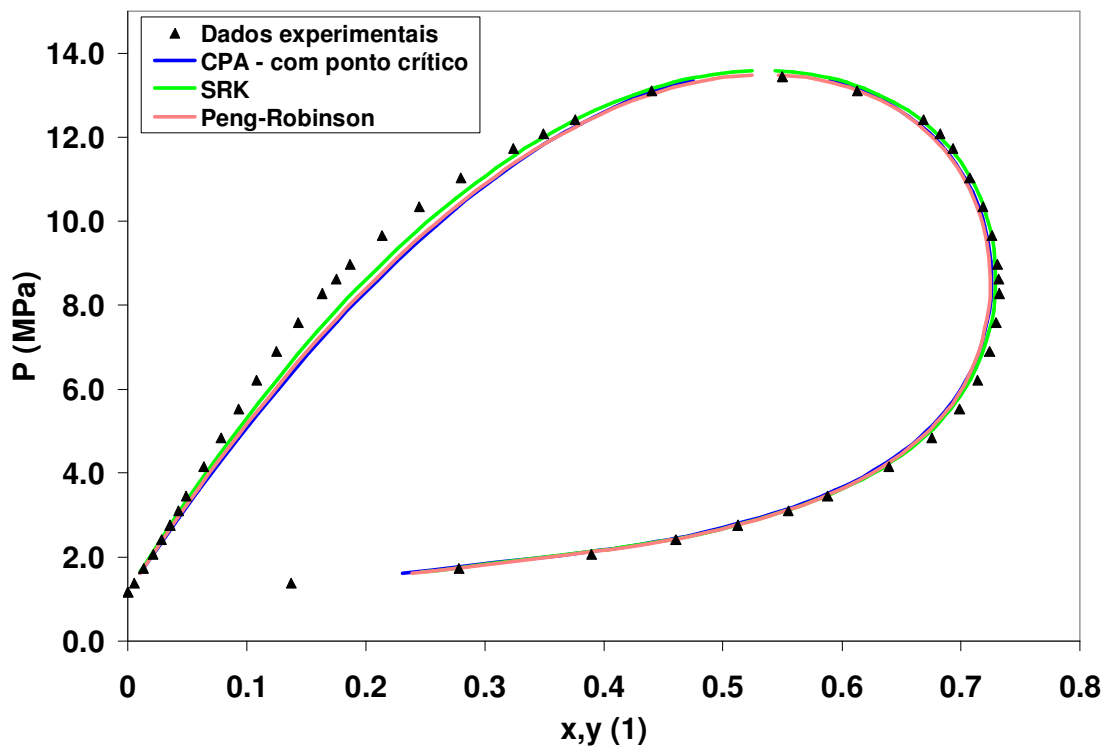


Figura 6.2: Curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas para o sistema CH_4 (1) - H_2S (2) a 277,59 K com as equações CPA, SRK e Peng-Robinson. Valores de k_{12} ajustados para o binário: 0,030 (CPA com ponto crítico); 0,06 (SRK); 0,057 (Peng-Robinson).

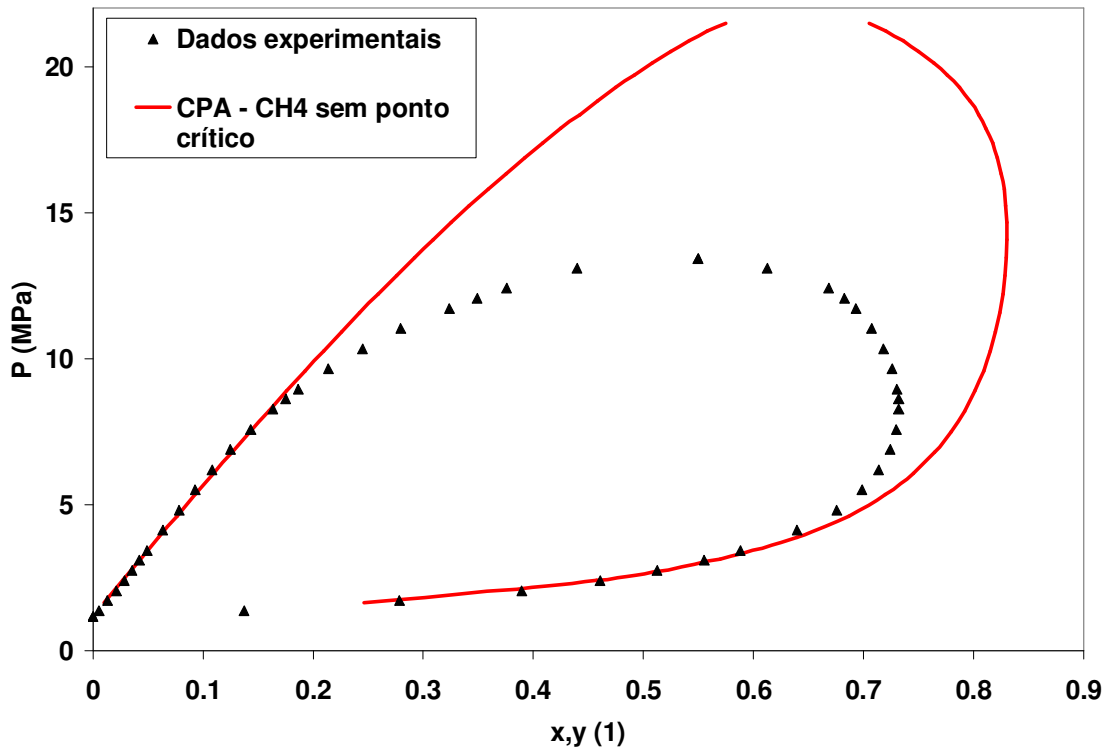


Figura 6.3: Curva de equilíbrio líquido-vapor calculada para o sistema CH_4 (1) - H_2S (2) a 277,59 K com a equação CPA, usando parâmetros com ponto crítico para o H_2S e sem ponto crítico para o CH_4 . Valor ajustado de k_{12} : 0,28.

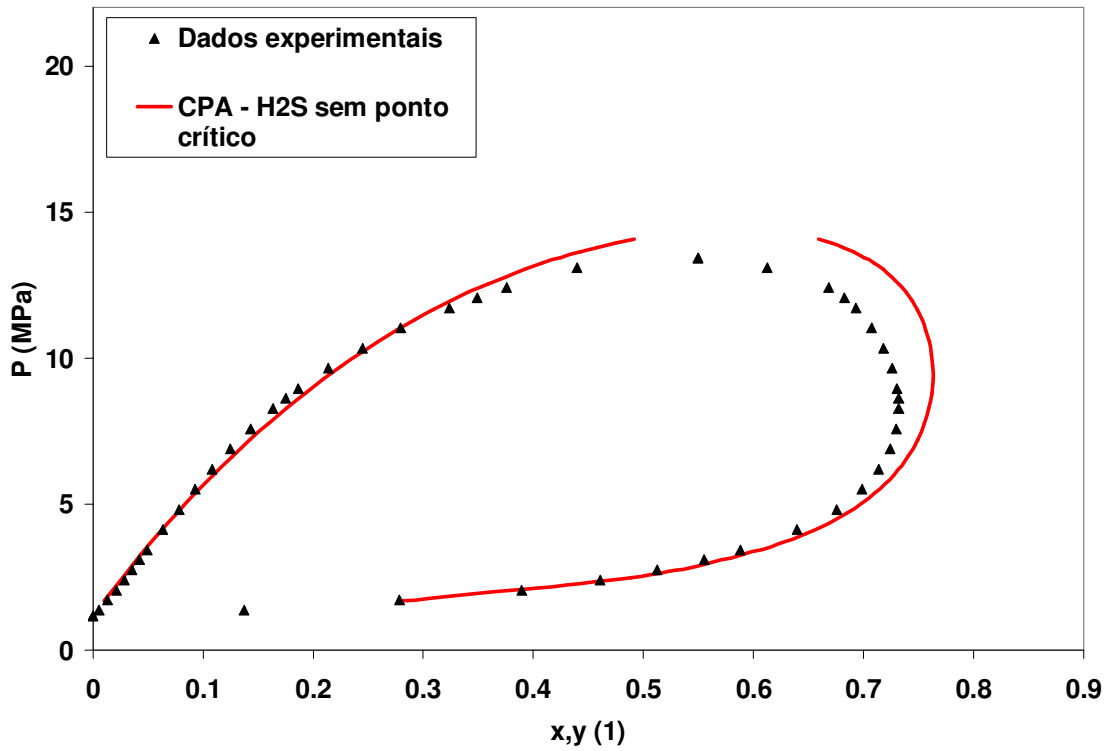


Figura 6.4: Curva de equilíbrio líquido-vapor calculada para o sistema CH_4 (1) - H_2S (2) a 277,59 K com a equação CPA, usando parâmetros sem ponto crítico para o H_2S e com ponto crítico para o CH_4 . Valor ajustado de k_{12} : -0,45.

A Figura 6.5 apresenta o resultado dos cálculos de equilíbrio para o sistema $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ na temperatura de 310,93 K com as equações CPA e SRK. Observa-se que a curva calculada com a equação CPA usando parâmetros estimados sem ponto crítico apresenta um elevado erro preditivo, de maneira análoga ao observado no caso anterior. Comparando esta curva com a obtida para a temperatura de 277,59 K usando os mesmos parâmetros sem ponto crítico, verifica-se que, com o aumento de temperatura, o erro de predição se torna maior. Ainda com relação à Figura 6.5, observa-se que a equação CPA com parâmetros estimados com ponto crítico apresenta um bom resultado, com boa concordância com os pontos experimentais, bem como a equação SRK. Na Figura 6.6, pode-se comparar o resultado destas duas equações com o obtido com a equação Peng-Robinson. Observa-se que, neste caso, as três equações apresentam um desempenho bastante semelhante, de forma análoga ao observado na temperatura anterior.

Na Figura 6.7, estão apresentados os resultados do cálculo de equilíbrio para a mistura $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ a 344,26 K com as equações CPA e SRK. Destaca-se neste gráfico a enorme distorção apresentada pela curva gerada pela CPA com parâmetros sem ponto crítico. Mais uma vez, verifica-se que o aumento de temperatura agrava o erro gerado pela utilização de parâmetros estimados sem considerar o ponto crítico. Desta forma, pode-se supor que, de maneira geral, quanto mais afastado o sistema estiver da condição crítica de pelo menos um dos componentes puros, maior será o erro gerado pelo uso destes conjuntos de parâmetros. Ainda com relação à Figura 6.7, observa-se que tanto a CPA com ponto crítico quanto a SRK apresentam um resultado razoável, porém já apresentando um maior desvio com relação aos dados experimentais, se comparado com os resultados obtidos pelas mesmas nas temperaturas anteriores (277,59 e 310,93 K). Na Figura 6.8 podem ser vistos em maior detalhe os resultados obtidos com as equações CPA com ponto crítico e SRK, além de compará-los com a curva calculada com a equação Peng-Robinson. Verifica-se que SRK e Peng-Robinson apresentam um comportamento muito parecido, enquanto que a CPA, neste caso, apresenta um desempenho ligeiramente inferior.

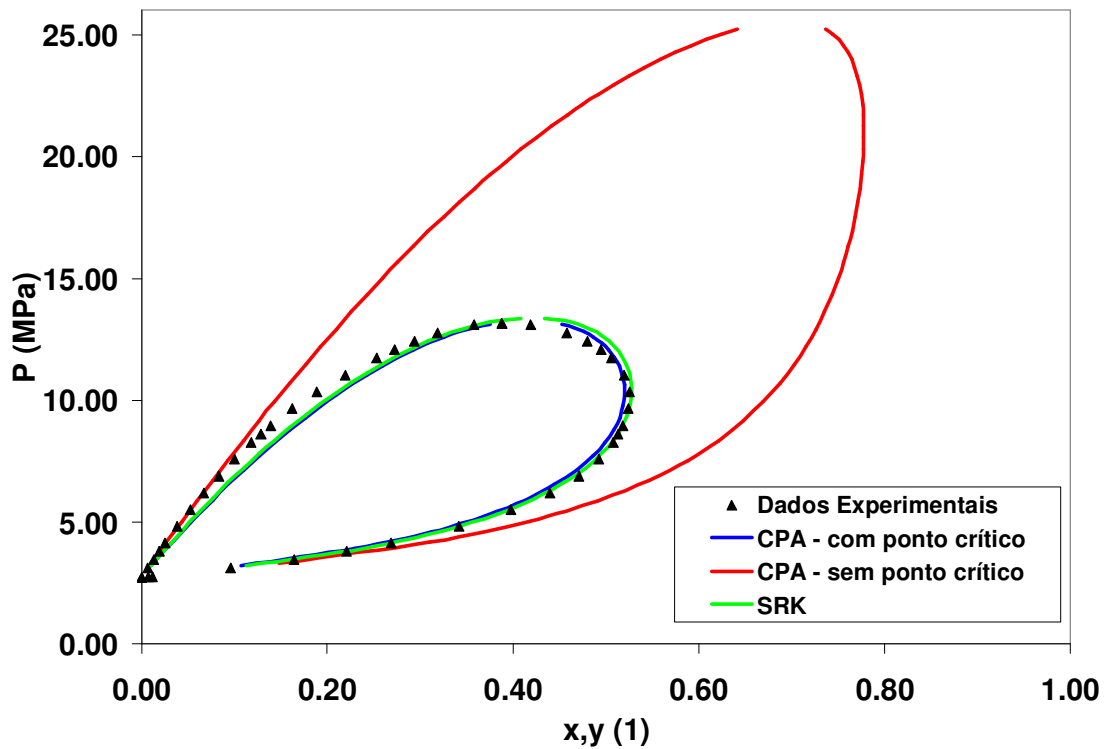


Figura 6.5: Curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas para o sistema CH_4 (1) - H_2S (2) a 310,93 K com as equações CPA e SRK. Valores de k_{12} ajustados: 0,027 (CPA com ponto crítico); -0,03 (CPA sem ponto crítico); 0,065 (SRK).

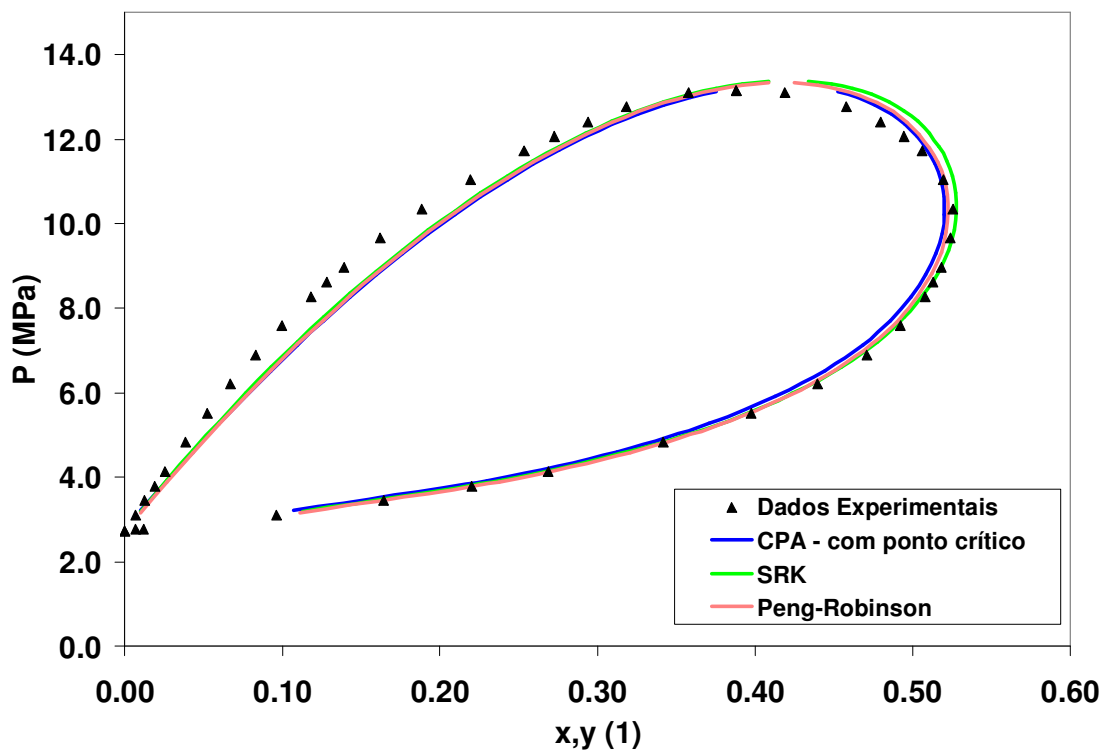


Figura 6.6: Curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas para o sistema CH_4 (1) - H_2S (2) a 310,93 K com as equações CPA, SRK e Peng-Robinson. Valores de k_{12} ajustados: 0,027 (CPA com ponto crítico); 0,065 (SRK); 0,057 (Peng-Robinson).

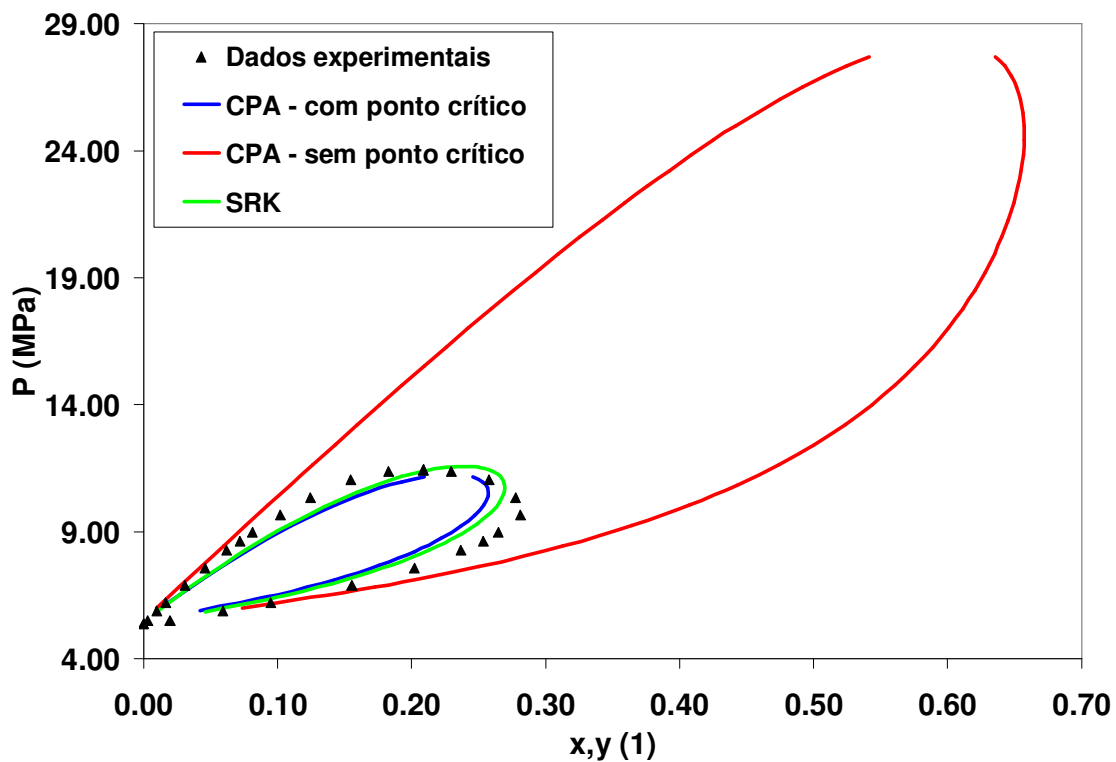


Figura 6.7: Curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas para o sistema CH_4 (1) - H_2S (2) a 344,26 K com as equações CPA e SRK. Valores de k_{12} ajustados: 0,000 (CPA com ponto crítico); -0,100 (CPA sem ponto crítico); 0,055 (SRK).

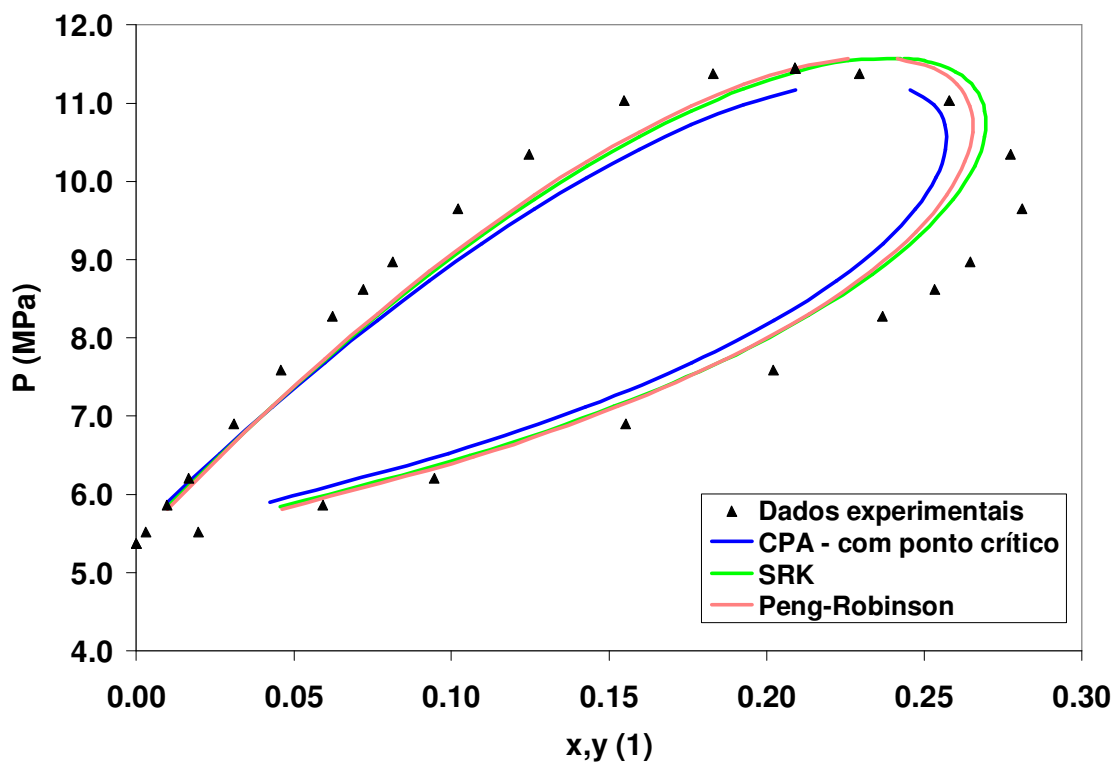


Figura 6.8: Curvas de equilíbrio calculadas para o sistema CH_4 (1) - H_2S (2) a 344,26 K com as equações CPA, SRK e Peng-Robinson. Valores de k_{12} ajustados: 0,000 (CPA com ponto crítico); 0,055 (SRK); 0,057 (Peng-Robinson).

Considerando-se que a diferença entre a CPA e a SRK está fundamentalmente na contribuição associativa, bem como no fato de que, no caso da CPA, os parâmetros são estimados numericamente ao passo que os parâmetros da SRK são determinados usando os valores experimentais de T_c , P_c e fator acêntrico, algumas conclusões podem ser tiradas dos resultados obtidos para o sistema CH₄-H₂S. Em primeiro lugar, verifica-se que para esta mistura, o acréscimo da contribuição associativa não apresentou grande vantagem para a modelagem do sistema, tendo-se em vista que os resultados obtidos com a CPA (com ponto crítico) e SRK foram substancialmente parecidos. Em segundo lugar, verificou-se que, no caso da temperatura mais elevada (344,26 K), o desempenho da CPA foi ligeiramente inferior ao das cúbicas, cabendo aqui a ressalva de que as equações SRK e Peng-Robinson, embora tenham apresentado um resultado melhor, também não reproduziram satisfatoriamente os dados experimentais nesta situação. A aparente desvantagem da equação CPA neste caso pode ser atribuída à qualidade dos parâmetros estimados para os puros, notadamente os do H₂S. Convém lembrar que a estimação de parâmetros com ponto crítico para este composto apresentou dificuldades de convergência e, além disto, mesmo o melhor conjunto de parâmetros obtido ainda apresentou um pequeno erro no cálculo do ponto crítico (ver Figura 5.27). Como as equações SRK e Peng-Robinson obedecem rigorosamente ao ponto crítico dos puros, isto poderia explicar o melhor resultado exibido por ambas neste caso.

Finalmente, cabe ressaltar a importância da imposição da condição crítica na estratégia de estimação de parâmetros para os componentes puros, demonstrada pela diferença entre as curvas obtidas para o sistema CH₄-H₂S usando-se conjuntos de parâmetros com e sem a inclusão dos pontos críticos no processo de estimação. As curvas obtidas para este sistema usando a EdE CPA com conjuntos de parâmetros que não levam em consideração a condição crítica apresentam um desvio muito grande com relação aos dados experimentais, ocasionado pelo erro na predição dos valores de T_c e P_c dos compostos puros desta mistura. As curvas calculadas com a CPA usando parâmetros estimados com o ponto crítico, ao contrário, apresentaram boa concordância com os dados experimentais de equilíbrio, assim como com as curvas calculadas com a EdE SRK. Portanto, conclui-se que a inclusão da condição crítica no processo de estimação de parâmetros de substâncias puras é fundamental quando se trabalha com

sistemas em que um ou mais destes compostos se encontra em condição supercrítica ou próximo ao ponto crítico.

6.2.2. Mistura CH₄ – CO₂

Os resultados do cálculo de equilíbrio líquido-vapor para o sistema metano-gás carbônico na temperatura de 219,26 K estão apresentados na Figura 6.9. Nela, observa-se que o conjunto de parâmetros estimados com a equação CPA sem considerar o ponto crítico leva a um enorme erro de predição, gerando uma curva bastante distorcida com relação aos pontos experimentais. O erro se torna particularmente elevado com o aumento do teor de metano na mistura. Tal comportamento é análogo ao que foi observado no uso de parâmetros da CPA sem ponto crítico para o sistema CH₄-H₂S. Na Figura 6.10 estão apresentadas as curvas calculadas com as equações CPA com ponto crítico, SRK e Peng-Robinson. Verifica-se que as curvas obtidas com estas três equações apresentam excelente concordância com os pontos experimentais, sendo os resultados dos três modelos praticamente idênticos neste caso.

A Figura 6.11 apresenta as curvas calculadas para o mesmo sistema na temperatura de 270,0 K, usando-se as equações CPA e SRK. Com o aumento de temperatura, o erro gerado pelos parâmetros da CPA sem ponto crítico torna-se ainda maior. Observa-se que a pressão calculada com estes parâmetros cresce vertiginosamente, muito acima dos valores experimentais, conforme aumenta o teor de metano na mistura. Portanto, pode-se supor que o uso de parâmetros para o metano que não reproduzem bem seu ponto crítico é o fator que leva à distorção observada, de forma análoga ao que foi verificado no sistema CH₄-H₂S. A Figura 6.12 apresenta as curvas obtidas com as equações CPA com ponto crítico e SRK em maior detalhe, juntamente com a curva obtida com a equação Peng-Robinson. Verifica-se novamente que as três equações reproduzem bem os dados experimentais para este sistema, apresentando os três modelos um desempenho praticamente equivalente também nesta temperatura.

A análise dos resultados obtidos para o binário metano-gás carbônico mostra que este sistema é igualmente bem descrito pelos três modelos testados, isto é, SRK, Peng-Robinson e CPA (com ponto crítico). Convém notar, no entanto, que os dois componentes deste binário foram modelados sem associação com a EdE CPA, de forma

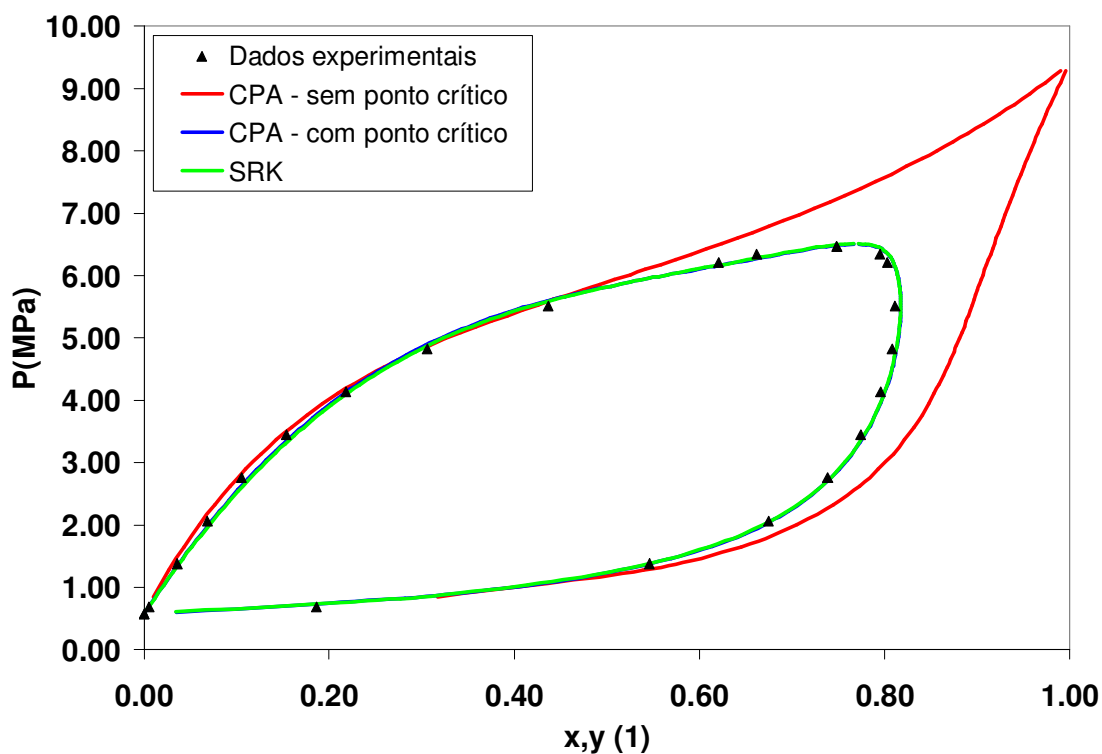


Figura 6.9: Curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas para o sistema CH_4 (1) – CO_2 (2) a 219,26 K com as equações CPA e SRK. Valores de k_{12} ajustados: 0,093 (CPA com ponto crítico); 0,000 (CPA sem ponto crítico); 0,095 (SRK).

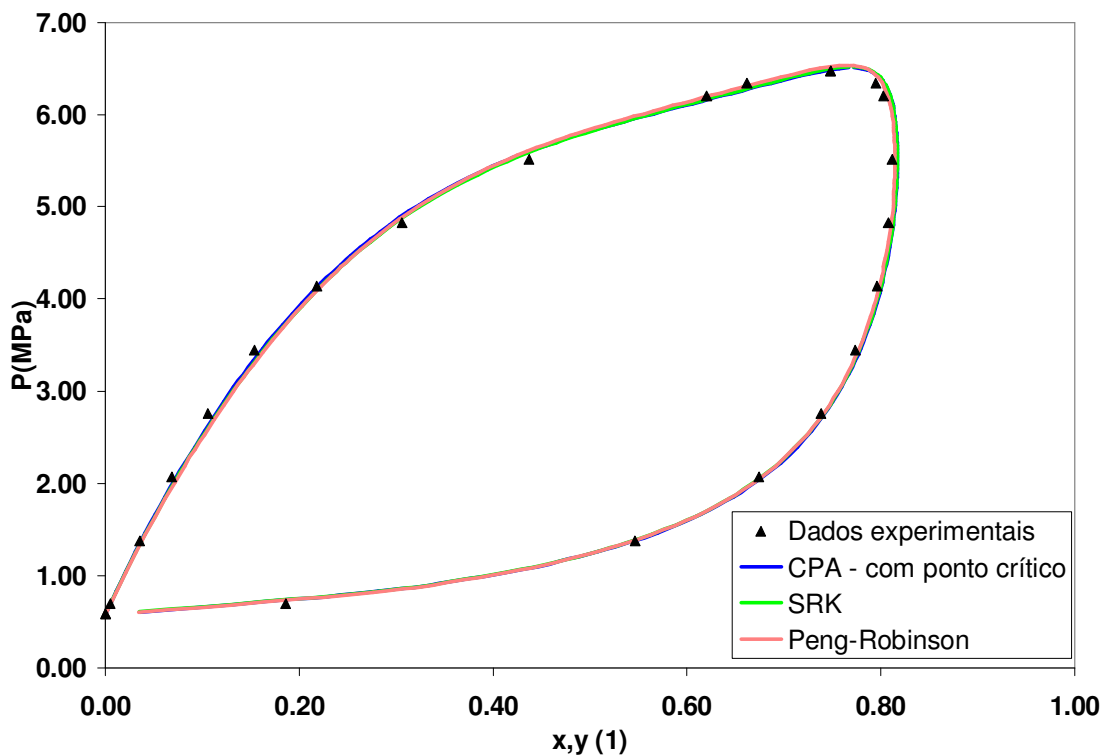


Figura 6.10: Curvas de equilíbrio calculadas para o sistema CH_4 (1) – CO_2 (2) a 219,26 K com as equações CPA com ponto crítico, SRK e Peng-Robinson. Valores de k_{12} ajustados: 0,093 (CPA com ponto crítico); 0,095 (SRK); 0,095 (Peng-Robinson).

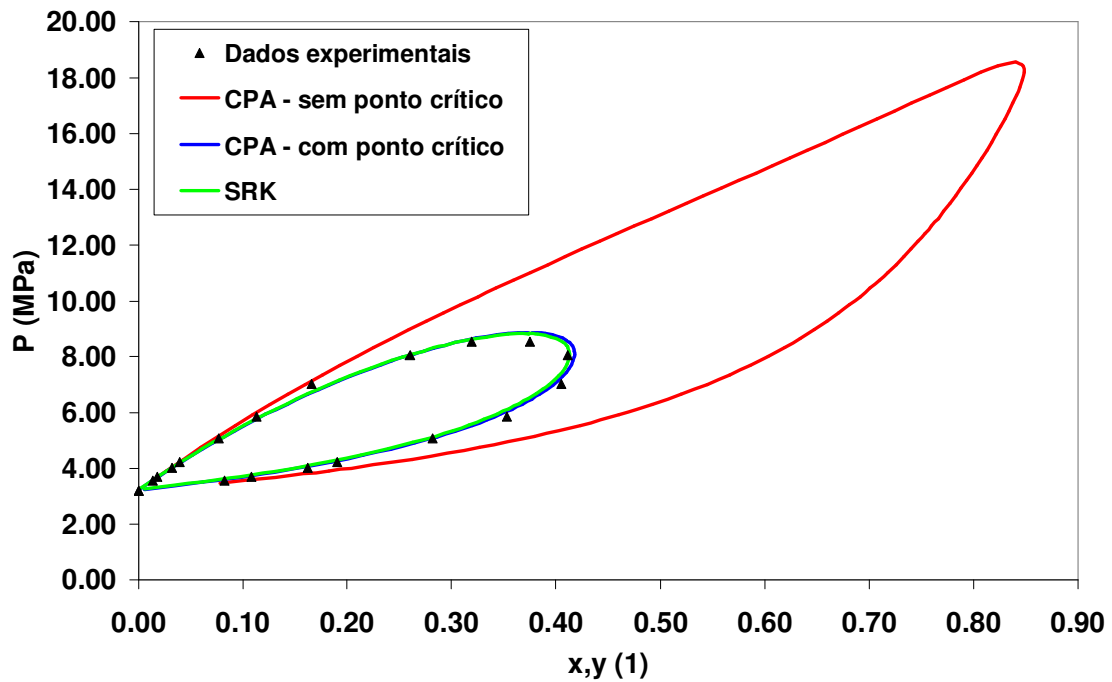


Figura 6.11: Curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas para o sistema CH_4 (1) – CO_2 (2) a 270,0 K com as equações CPA e SRK. Valores de k_{12} ajustados: 0,093 (CPA com ponto crítico); -0,050 (CPA sem ponto crítico); 0,100 (SRK).

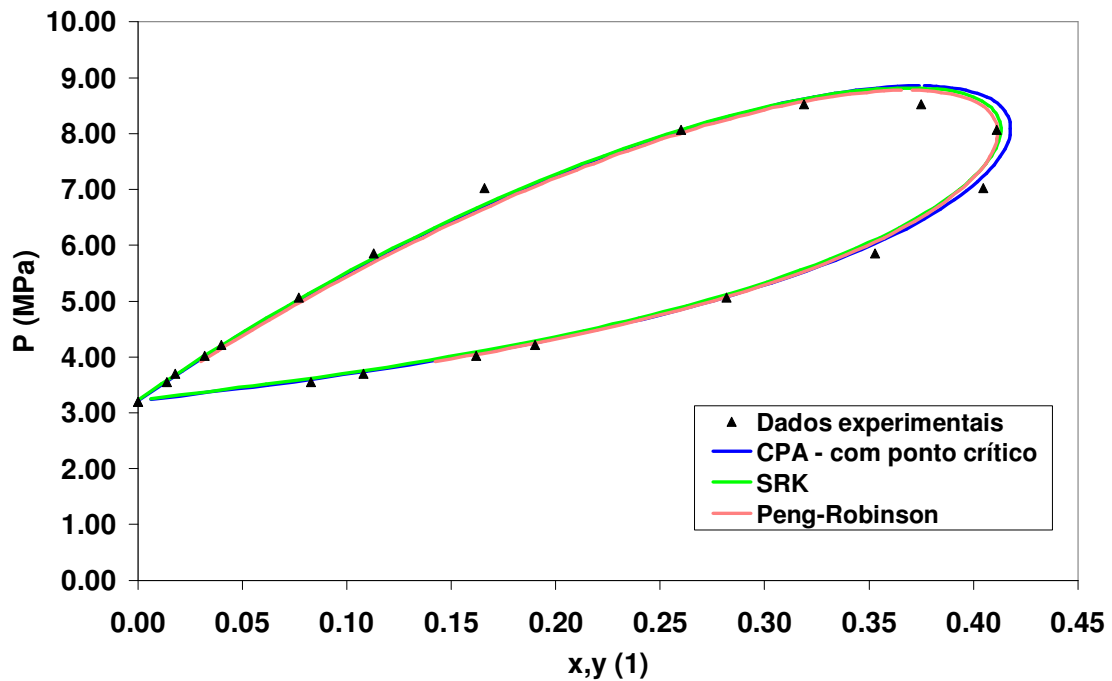


Figura 6.12: Curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas para o sistema CH_4 (1) – CO_2 (2) a 270,0 K com as equações CPA com ponto crítico, SRK e Peng-Robinson. Valores de k_{12} ajustados: 0,093 (CPA com ponto crítico); 0,100 (SRK); 0,085 (Peng-Robinson).

que as diferenças observadas entre as curvas calculadas são devidas unicamente à estratégia empregada na estimação dos parâmetros das EdEs. Os resultados obtidos com a EdE CPA usando parâmetros estimados sem e com a inclusão do ponto crítico mostram que o uso desta equação de estado requer um cuidado especial na estratégia adotada na estimação dos parâmetros. A comparação das curvas obtidas com a EdE CPA com ponto crítico com aquelas calculadas com a equação SRK mostra que ambas apresentam um desempenho equivalente, prevendo corretamente os dados experimentais de equilíbrio. O uso da EdE CPA com parâmetros estimados sem a consideração da condição crítica, ao contrário, levou a erros substanciais de predição, de forma análoga ao que foi observado no caso do sistema CH₄-H₂S.

6.2.3. Mistura CO₂ – H₂S

As curvas calculadas com as equações SRK e CPA para o sistema CO₂-H₂S a uma pressão de 30,4 bar podem ser vistas na Figura 6.13. Verifica-se que tanto a CPA com ponto crítico quanto a SRK apresentam ótima concordância com os pontos experimentais, sendo seu desempenho praticamente equivalente. A curva calculada com a equação CPA utilizando parâmetros estimados sem ponto crítico apresenta uma pequena distorção com relação aos pontos experimentais. No entanto, o erro observado para este sistema é consideravelmente menor do que o apresentado pela CPA sem ponto crítico no caso das misturas CH₄-H₂S e CH₄-CO₂. Pode-se considerar este resultado coerente, uma vez que nas condições de temperatura e pressão do gráfico da Figura 6.13, tanto o dióxido de carbono quanto o ácido sulfídrico puros são subcríticos (P_c do CO₂ = 73,7 bar; P_c do H₂S = 89,63 bar). Logo, o uso de parâmetros estimados sem o cuidado de impor os pontos críticos, neste caso, não leva a um erro tão grande de predição para a mistura como os observados nos casos anteriores.

Na Figura 6.14, estão apresentadas as curvas calculadas para este mesmo sistema com as equações CPA (com ponto crítico), SRK e Peng-Robinson. Verifica-se um resultado bastante similar para as três equações, todas apresentando uma ótima aproximação dos dados experimentais desta mistura.

Na Figura 6.15 pode-se observar o resultado do cálculo do equilíbrio para o mesmo sistema a uma pressão de 40,5 bar, com as equações CPA e SRK. Verifica-se um comportamento muito semelhante ao registrado no caso anterior. Cabe destacar,

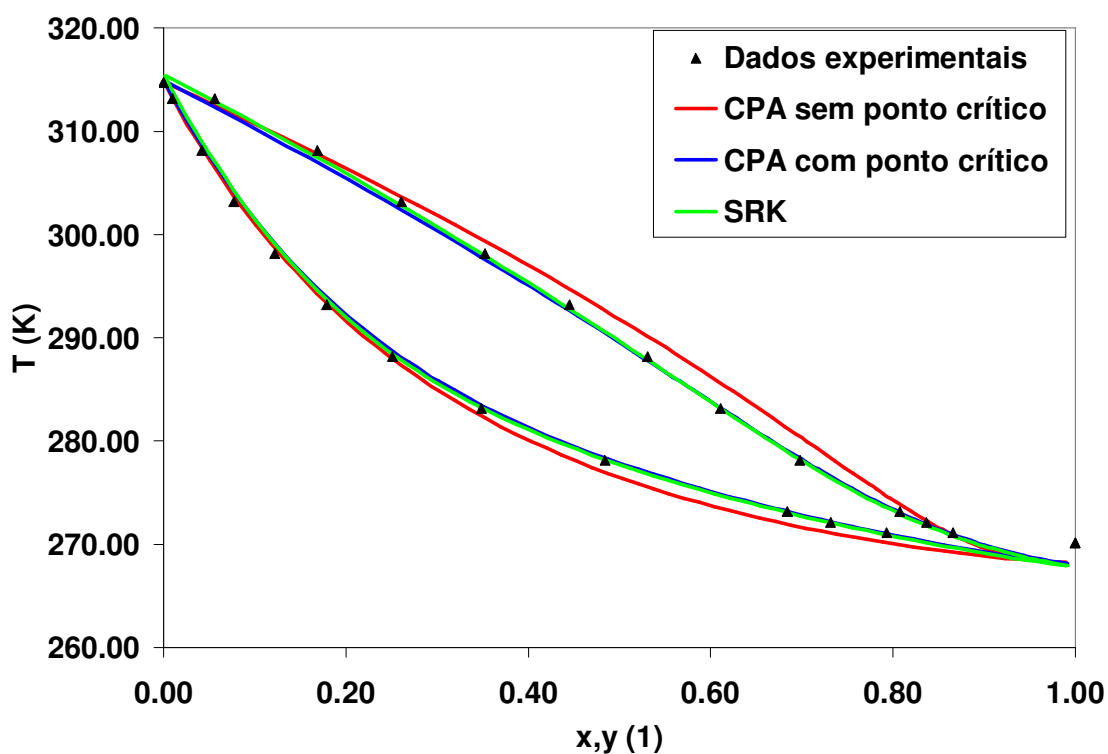


Figura 6.13: Curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas para o sistema CO_2 (1) – H_2S (2) na pressão de 30,4 bar com as equações CPA e SRK. Valores de k_{12} ajustados: 0,055 (CPA com ponto crítico); -0,010 (CPA sem ponto crítico); 0,095 (SRK).

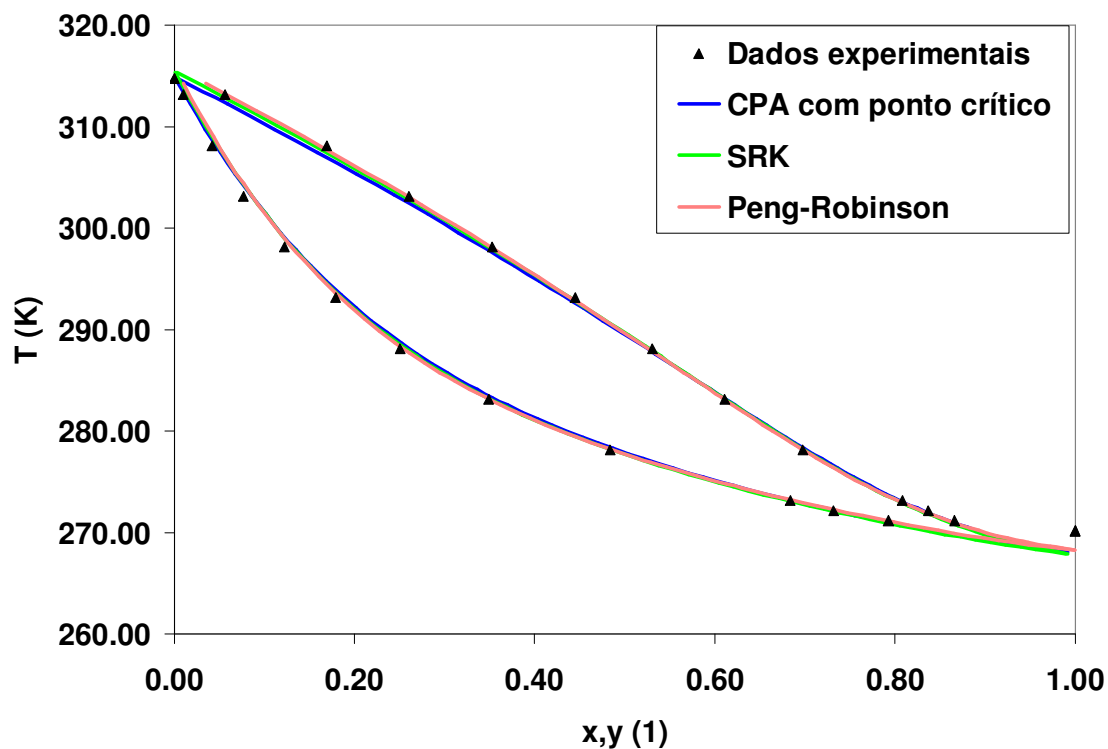


Figura 6.14: Curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas para o sistema CO_2 (1) – H_2S (2) na pressão de 30,4 bar com as equações CPA, SRK e Peng-Robinson. Valores de k_{12} ajustados: 0,055 (CPA com ponto crítico); 0,095 (SRK); 0,095 (Peng-Robinson).

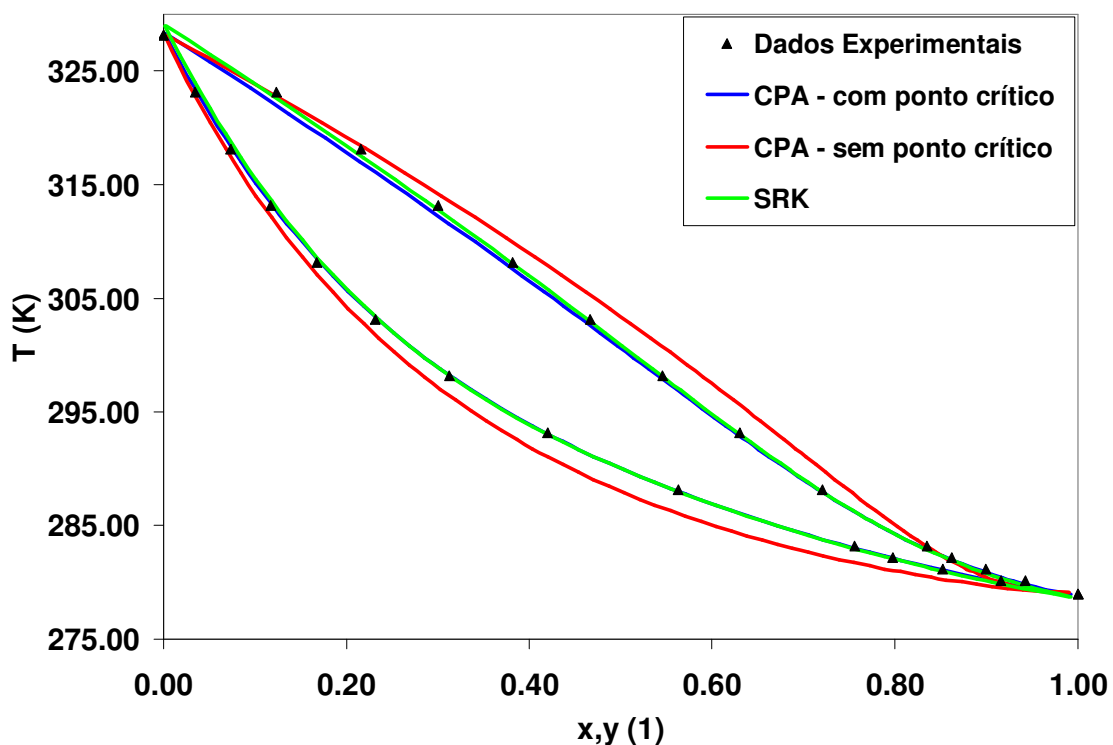


Figura 6.15: Curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas para o sistema CO_2 (1) – H_2S (2) na pressão de 40,5 bar com as equações CPA e SRK. Valores de k_{12} ajustados: 0,055 (CPA com ponto crítico); -0,010 (CPA sem ponto crítico); 0,095 (SRK).

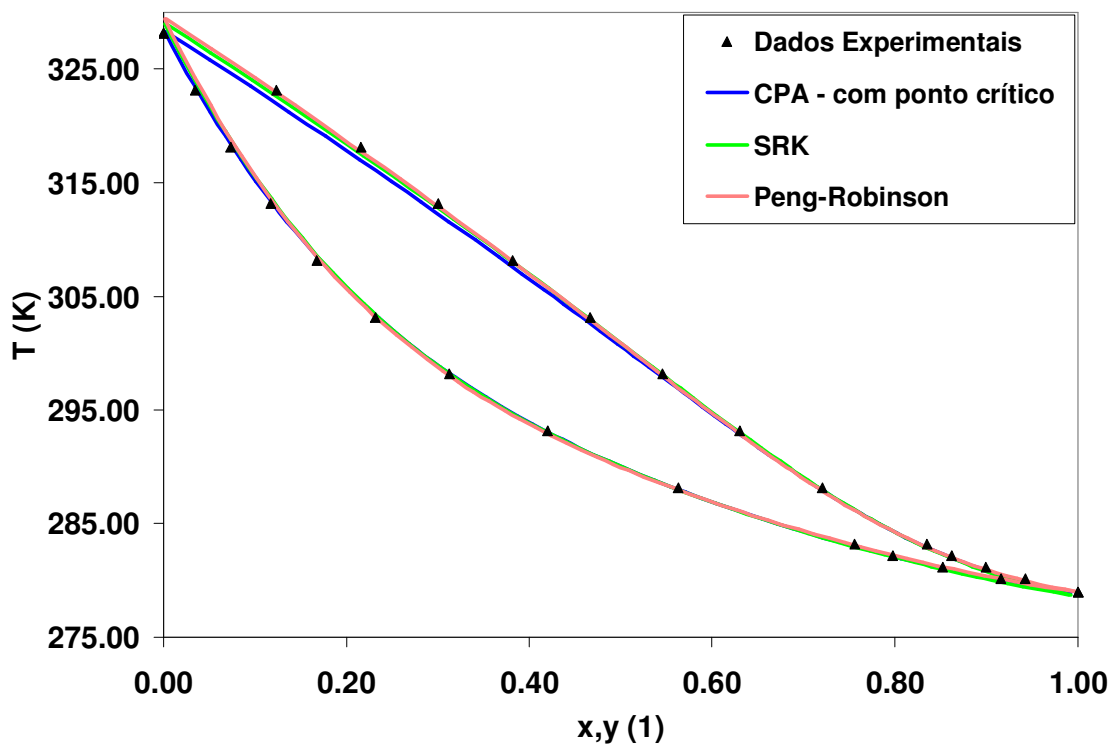


Figura 6.16: Curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas para o sistema CO_2 (1) – H_2S (2) na pressão de 40,5 bar com as equações CPA, SRK e Peng-Robinson. Valores de k_{12} ajustados: 0,055 (CPA com ponto crítico); 0,095 (SRK); 0,095 (Peng-Robinson).

entretanto, que o uso de parâmetros sem ponto crítico na CPA produz nesta pressão um erro ligeiramente maior do que o verificado na pressão de 30,4 bar, o que sugere uma tendência de aumento do erro de predição da equação CPA usando parâmetros estimados sem ponto crítico com o aumento da pressão do sistema. Este resultado pode ser considerado equivalente ao observado com os sistemas CH₄-H₂S e CH₄-CO₂, para os quais o aumento da temperatura do sistema agravava o erro obtido com os parâmetros sem ponto crítico. Pode-se entender este fenômeno considerando que quanto maior a pressão ou a temperatura do sistema, mais próximos ambos os componentes se encontram de seu estado crítico.

Na Figura 6.16, pode-se comparar o desempenho das equações CPA (com ponto crítico), SRK e Peng-Robinson para a mistura CO₂-H₂S a uma pressão de 40,5 bar. Observa-se que as três equações produzem curvas praticamente idênticas, com excelente reprodução do comportamento experimental do sistema. Portanto, pode-se concluir que o uso de um modelo que inclua fenômenos de associação entre moléculas, tal como a CPA, aparentemente não traz um ganho adicional na descrição deste sistema, se comparado com o uso das equações de estado cúbicas tradicionais.

6.2.4. Resumo dos sistemas binários

Os valores dos parâmetros de interação binária ajustados para cada par de compostos do sistema CH₄-CO₂-H₂S com as equações CPA (usando parâmetros de puros estimados com ponto crítico), SRK e Peng-Robinson estão apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3: Parâmetros de interação binária (k_{12}) ajustados para cada par de componentes do sistema CH₄-CO₂-H₂S

Sistema Binário	Temperatura (K)	Pressão (bar)	k_{12}		
			CPA (com ponto crítico)	SRK	Peng-Robinson
CH ₄ -H ₂ S	277,59	variável	0,030	0,060	0,057
	310,93	variável	0,027	0,065	0,057
	344,26	variável	0,000	0,055	0,057
CH ₄ -CO ₂	219,26	variável	0,093	0,095	0,095
	270,00	variável	0,093	0,100	0,085
CO ₂ -H ₂ S	variável	30,4	0,055	0,095	0,095
	variável	40,5	0,055	0,095	0,095

6.3. Ternário CH₄-CO₂-H₂S

6.3.1. Introdução

Foram realizados cálculos de pressão e composição para o equilíbrio líquido-vapor da mistura CH₄-CO₂-H₂S, usando para tal os parâmetros de interação binária ajustados na etapa anterior. De acordo com os dados experimentais disponíveis, fez-se o cálculo do equilíbrio para a mistura para três composições distintas da fase vapor, mantendo-se a mistura na temperatura fixa de 270,0 K para os três casos. A Tabela 6.4 apresenta os dados experimentais selecionados para a mistura ternária. Os cálculos foram realizados com as equações CPA (com parâmetros estimados considerando o ponto crítico), SRK e Peng-Robinson. A abordagem empregada foi a de se fixar a composição da mistura na fase vapor e calcular os valores de pressão de orvalho, juntamente com a composição da fase líquida.

Tabela 6.4: Dados experimentais selecionados para a mistura CH₄-CO₂-H₂S. Valores de concentração em fração molar. Fonte dos dados: Morris e Byers, 1991.

Pressão (bar)	y (composição da fase vapor)			x (composição da fase líquida)		
	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	CO ₂	H ₂ S
41,09	0,2251	0,6264	0,1485	0,0419	0,663	0,2951
51,29	0,2791	0,6080	0,1129	0,0798	0,6887	0,2315
64,40	0,4056	0,4825	0,1119	0,1161	0,6869	0,1970

6.3.2. Resultados e discussão

Os resultados detalhados do cálculo com as três equações estão apresentados no Apêndice 3. A Tabela 6.5 apresenta um resumo dos resultados obtidos, comparando os erros de predição no cálculo de pressão e de composição para cada equação de estado testada nas três condições experimentais. Observa-se que o desempenho das três equações é bastante semelhante na descrição deste sistema, uma vez que apresentam erros na mesma ordem de grandeza nos cálculos tanto de pressão quanto de composição da fase líquida. Com relação ao cálculo da pressão, verifica-se que a equação Peng-Robinson apresentou, em média, o melhor resultado, enquanto o uso da CPA

resultou no maior erro médio no cálculo da pressão. No que diz respeito ao cálculo da composição da fase líquida, as três equações apresentaram erros médios muito próximos, sendo o desempenho da equação Peng-Robinson ligeiramente inferior. As equações CPA e SRK apresentaram um erro médio no cálculo de composição praticamente idêntico.

Tabela 6.5: Sumário dos erros no cálculo de pressão e composição do sistema CH₄-CO₂-H₂S com as três equações de estado. Erros de composição expressos em fração molar.

Pressão do sistema (bar)	% Erro relativo de pressão ^(a)			Erro médio na composição da fase líquida ^(b)		
	CPA	SRK	PR	CPA	SRK	PR
41,09	5,08%	4,60%	4,53%	0,0050	0,0060	0,0101
51,29	12,40%	11,98%	11,99%	0,0183	0,0192	0,0208
64,40	8,43%	7,94%	7,26%	0,0386	0,0376	0,0379
Média	8,64%	8,17%	7,92%	0,0206	0,0209	0,0230

(a) O erro relativo percentual no cálculo da pressão foi calculado como $\frac{|P_{calculada} - P_{experimental}|}{P_{experimental}} \times 100$.

(b) O erro médio na composição da fase líquida foi calculado através da expressão $\frac{\sum_{i=1}^{nc} |x_i^c - x_i^{exp}|}{nc}$, onde

nc = número de componentes (=3);

x_i^c = fração molar calculada para o componente i na fase líquida;

x_i^{exp} = fração molar experimental do componente i na fase líquida.

A análise dos resultados da Tabela 6.5 sugere fortemente que não há um ganho significativo no uso da equação CPA na descrição deste sistema, no lugar das equações cúbicas tradicionais. O acréscimo do termo associativo aparentemente não contribuiu para uma melhor descrição do comportamento da mistura, uma vez que os erros médios nos cálculos de composição pelas equações CPA e SRK foram praticamente idênticos (lembrando que a equação CPA se constitui, matematicamente, da adição de um termo de associação a uma equação SRK convencional). Além disso, a equação CPA ainda

apresentou um erro médio maior na predição do valor da pressão do sistema. Finalmente, a comparação entre os resultados obtidos com as equações SRK e Peng-Robinson mostra que ambas apresentam um desempenho similar na descrição da mistura ternária. Enquanto a Peng-Robinson apresenta-se melhor no cálculo da pressão, a SRK produz resultados ligeiramente superiores no cálculo da composição, de modo que o desempenho de ambas pode ser considerado como equivalente.

6.4. Conclusões finais para o sistema CH₄-CO₂-H₂S

De modo geral, as três equações testadas (CPA, SRK e Peng-Robinson) apresentaram desempenho comparável na descrição dos binários CH₄-CO₂, CH₄-H₂S e CO₂-H₂S, bem como na descrição da mistura ternária. As três equações mostraram-se adequadas para modelar estas misturas nas condições de temperatura e pressão testadas (com exceção do caso da mistura CH₄-H₂S na temperatura de 344,26 K, em que a qualidade das predições das três equações apresentou-se inferior aos demais casos estudados). Verificou-se também que, dentre os sistemas binários, a mistura CH₄-H₂S apresentou maior dificuldade de modelagem, enquanto que a mistura CO₂-H₂S foi a que apresentou melhores resultados de predição para as três equações.

Em todos os casos estudados, verificou-se que as três equações, se corretamente aplicadas, podem descrever suficientemente bem a mistura CH₄-CO₂-H₂S, bem como todos os sistemas binários correspondentes. No entanto, comparando-se as três equações em termos de facilidade de uso e aplicação, foi percebida uma desvantagem no uso da equação CPA com relação às cúbicas SRK e Peng-Robinson. Esta desvantagem está relacionada diretamente com a maior complexidade do modelo da CPA, o que faz com que esta equação, para ser utilizada adequadamente, requeira uma série de cuidados adicionais na sua aplicação. Se estes cuidados não forem tomados, o desempenho da equação CPA pode ficar totalmente comprometido, levando a erros desastrosos de predição do comportamento dos sistemas.

O primeiro e principal cuidado que se deve tomar ao se utilizar a equação CPA é observar se, na mistura de interesse, nas condições de temperatura e pressão empregadas, há um ou mais componentes que estariam em estado supercrítico (ou próximo do estado crítico) se estivessem puros nestas mesmas condições. Se a resposta for afirmativa, deve-se então verificar se os parâmetros da equação para estes

componentes puros reproduzem bem os seus pontos críticos. Se isto não ocorrer, o uso da equação CPA em condições de temperatura ou pressão acima das pressões ou temperaturas críticas de um ou mais componentes da mistura *poderá levar a erros graves de predição do equilíbrio líquido-vapor*. Disto decorre a necessidade de se impor, de alguma maneira, uma restrição no algoritmo numérico de estimação de parâmetros para os componentes de modo a forçar que os parâmetros obtidos ao final do processo reproduzam razoavelmente bem a condição crítica de cada composto. Em outras palavras, não basta que os parâmetros reproduzam bem a curva de pressão de saturação do componente puro, eles também devem prever com razoável exatidão a temperatura e pressão crítica para este componente. Neste trabalho, conforme já discutido no Capítulo 4, optou-se por uma estratégia de estimação de parâmetros que penaliza os desvios do ponto crítico na própria função objetivo empregada no processo de convergência. No entanto, abordagens alternativas podem ser utilizadas visando esta mesma finalidade.

Outro cuidado importante, ao se trabalhar com a equação CPA, é garantir a qualidade dos parâmetros estimados para os componentes puros, de maneira geral. Há, na literatura, uma quantidade razoável de parâmetros de compostos publicados para uso com a equação CPA. No entanto, ao longo da realização deste trabalho verificou-se que nem todos os parâmetros que se encontram na literatura de fato reproduzem bem a curva de pressão de vapor experimental dos compostos puros. Ao se aplicar parâmetros mal estimados de puros a misturas, o que normalmente se observa é a ocorrência de erros de predição e dificuldade no ajuste do parâmetro de interação binária (k_{12}). No estudo realizado no presente trabalho para os binários do sistema CH₄-CO₂-H₂S verificou-se que, na maior parte das vezes, a dificuldade de se reproduzir bem o comportamento destas misturas com a equação CPA é devida à má qualidade dos parâmetros estimados para os componentes puros.

Convém lembrar que as equações SRK e Peng-Robinson trabalham diretamente com dados experimentais (T_c , P_c e ω), portanto não requerem a estimação numérica de parâmetros para o ajuste das curvas de equilíbrio para cada composto puro (sendo necessário apenas o ajuste dos parâmetros k_{12} para cada binário, quando se trabalha com misturas). Além disto, estas duas equações obedecem rigorosamente ao ponto crítico de cada substância, de forma que na sua aplicação não há o risco de se obter uma curva

fortemente distorcida devido a erros na predição da condição crítica, tal como ocorre com a CPA. Tendo-se em vista estes fatos e, considerando que as duas equações cúbicas apresentaram um desempenho praticamente equivalente ao da CPA na descrição deste sistema, pode-se concluir que não é necessário (nem recomendável) o uso da equação CPA para descrever o sistema $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S}$, uma vez que o que se perde em termos de maior dificuldade de aplicação não se traduz em ganho de exatidão nos cálculos de equilíbrio líquido-vapor.

Capítulo 7 – Resultados. Parte III: Sistema TEG-CO₂-H₂O

7.1. Introdução

No estudo do sistema TEG-CO₂-H₂O procurou-se seguir, em linhas gerais, um procedimento análogo ao adotado para o sistema CH₄-CO₂-H₂S, fazendo-se eventuais alterações quando necessárias, devido a características específicas deste sistema. A primeira etapa do estudo consistiu na realização de cálculos de equilíbrio líquido-vapor para as três misturas binárias (TEG-CO₂, CO₂-H₂O e TEG-H₂O) com as três equações de estado utilizadas neste trabalho (CPA, SRK e Peng-Robinson). Para cada condição experimental, foram ajustados os valores dos parâmetros de interação binária (k_{ij}) para cada par de componentes, de modo a se obter a melhor reprodução possível dos dados experimentais. Desta forma, foram comparados os desempenhos das três equações na descrição de cada mistura binária. Aqui, no entanto, adotou-se uma pequena modificação no procedimento com relação ao realizado no caso anterior: devido ao fato de se ter observado que o parâmetro k_{12} ajustado para cada binário apresentava uma grande variação no seu valor com as condições de temperatura ou pressão do sistema, decidiu-se testar a capacidade das três equações em descrever cada mistura usando-se apenas um valor médio de k_{ij} para toda a faixa de temperatura ou pressão estudada. Um modelo que consiga descrever com razoável exatidão um determinado sistema usando apenas um único valor médio de k_{ij} para cada par de componentes, em toda a faixa de condições de operação empregada, será de mais uso prático do que aquele que requeira o reajuste dos valores de k_{ij} a cada vez que as condições de temperatura ou pressão forem alteradas. Portanto, este é mais um teste importante para comparar o desempenho das equações de estado.

A Tabela 7.1 apresenta um resumo de todos os casos estudados para cada par binário do sistema TEG-CO₂-H₂O, juntamente com a fonte de onde foram extraídos os dados experimentais. Cabe notar que, devido à escassez de dados na literatura, só foi possível testar a mistura TEG-H₂O para uma única condição de temperatura.

Tabela 7.1: Resumo dos casos estudados para o sistema TEG-CO₂-H₂O e referência dos dados experimentais utilizados

Sistema Binário	Temperatura (K)	Referência dos Dados Experimentais
CO ₂ -H ₂ O	298,28	Valtz, A. <i>et al.</i> , 2004
	308,20	
	318,23	
TEG-CO ₂	298,15	Jou, F-Y. <i>et al.</i> , 1987
	323,15	
	348,15	
	373,15	
	398,15	
TEG-H ₂ O	298,15	Tsuji, T. <i>et al.</i> , 1998

7.2. Resultados

7.2.1. Mistura CO₂-H₂O

O estudo do equilíbrio líquido-vapor para a mistura CO₂-H₂O iniciou-se com o ajuste dos valores dos parâmetros de interação k_{12} para as equações CPA, SRK e Peng-Robinson em cada uma das três temperaturas testadas. Durante este processo, verificou-se ser mais conveniente plotar em gráficos separados os resultados do cálculo de pressão *versus* composição para as fases líquida e vapor, devido à grande diferença de escala entre as composições de CO₂ (ou de água) nestas duas fases (i.e., fase líquida muito rica em água, fase vapor muito rica em CO₂). O ajuste do valor de k_{12} para este binário foi feito inicialmente comparando-se a curva P-x (pressão *versus* composição da fase líquida) predita com as equações de estado com os dados experimentais respectivos para uma determinada temperatura. De posse deste valor ajustado de k_{12} , recalculou-se a curva P-y (pressão *versus* composição da fase vapor) para o mesmo sistema na mesma condição de temperatura. Foi observado, neste processo, que o valor de k_{12} apresentava grande influência no ajuste da curva P-x, porém praticamente não afetava o comportamento da curva P-y. Portanto, o ajuste dos valores de k_{12} para cada temperatura foi baseado, na prática, unicamente no ajuste da curva P-x. O fato da curva

calculada P-y mostrar-se muito menos sensível ao valor de k_{12} com relação à curva P-x é um resultado coerente do ponto de vista da representação molecular dos modelos, uma vez que na fase vapor espera-se que a interação entre moléculas desempenhe um papel muito menos preponderante do que na fase líquida.

A título de ilustração, as Figuras 7.1 e 7.2 apresentam a variação das curvas P-x e P-y, respectivamente, com o valor de k_{12} na temperatura de 308,20 K. As curvas foram calculadas com a equação CPA. A comparação das duas figuras mostra que a alteração do valor de k_{12} modifica sensivelmente o comportamento da curva P-x, porém praticamente não produz efeito visível sobre a curva P-y. O mesmo tipo de comportamento foi verificado com as equações SRK e Peng-Robinson, em todas as temperaturas testadas.

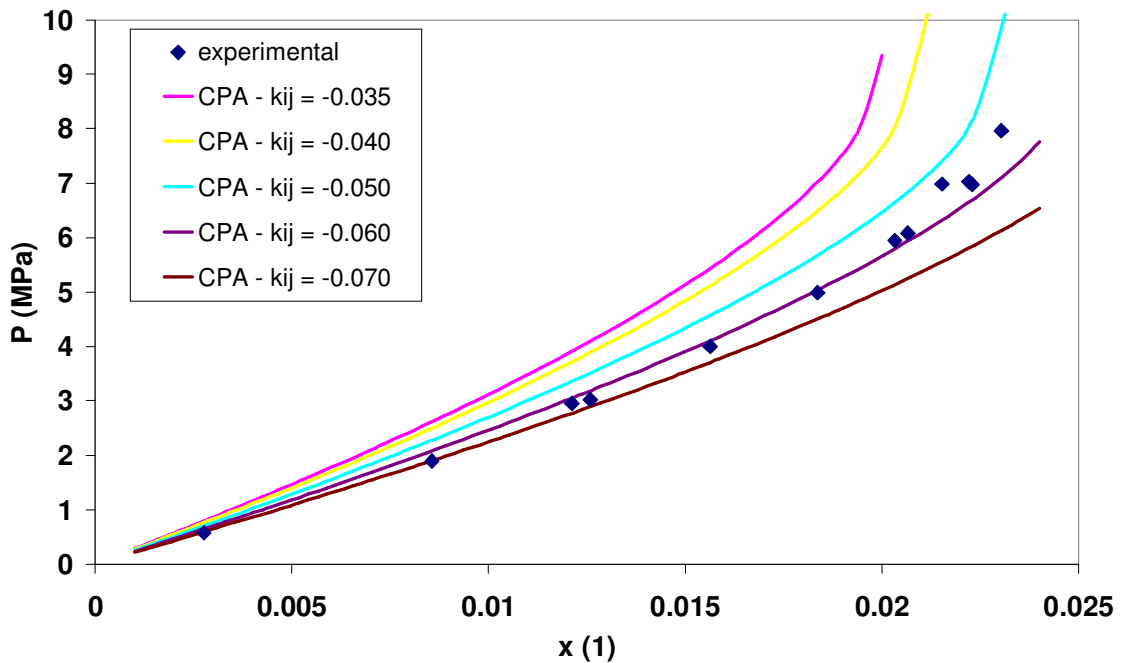


Figura 7.1: Ajuste do valor de k_{12} para a mistura CO_2 (1) - H_2O (2) na temperatura de 308,20 K usando a equação CPA. Efeito do valor de k_{12} na descrição da fase líquida.

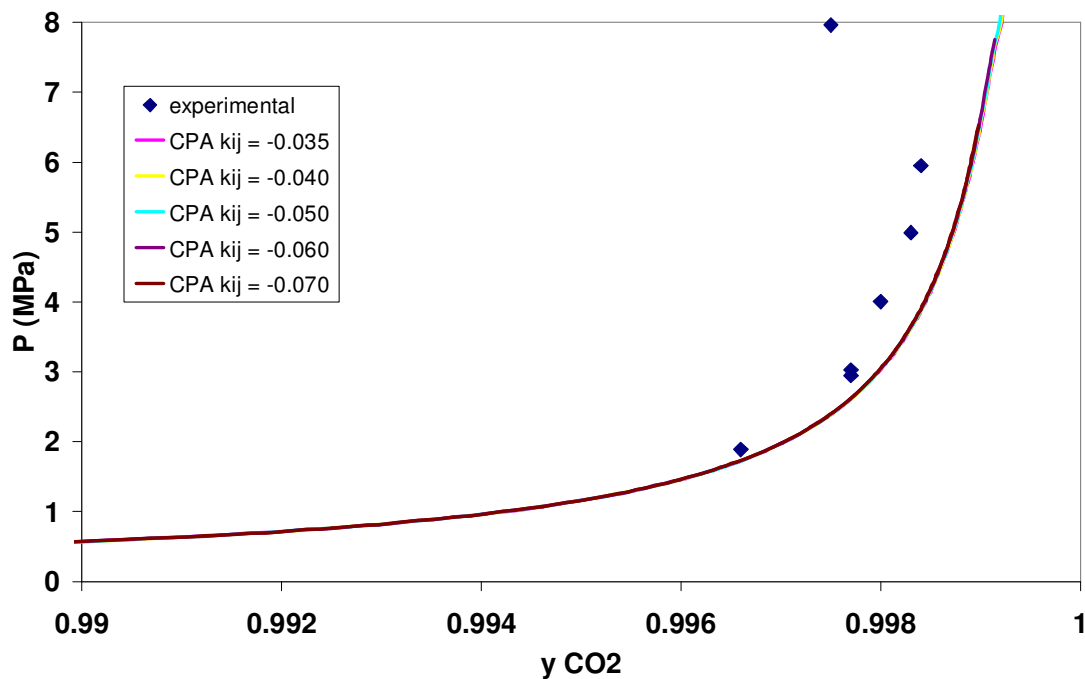


Figura 7.2: Ajuste do valor de k_{12} para a mistura CO_2 (1) - H_2O (2) na temperatura de 308,20 K usando a equação CPA. Efeito do valor de k_{12} sobre a descrição da fase vapor.

O resultado do cálculo de equilíbrio líquido-vapor para o sistema CO_2 - H_2O na temperatura de 298,28 K está apresentado nas Figuras 7.3 (fase líquida) e 7.4 (fase vapor). Pode-se observar pela Figura 7.3 que as três equações testadas descrevem bem o comportamento experimental da fase líquida da mistura. Com relação à fase vapor, a Figura 7.4 mostra que cada equação prevê uma curva de aspecto diferente, apresentando uma concordância regular com os dados experimentais. Das três equações, a SRK parece descrever melhor os dados do sistema para a fase vapor. Cabe ainda destacar que a equação CPA apresenta um comportamento semelhante ao das equações SRK e Peng-Robinson a baixas concentrações de CO_2 na fase vapor, porém aparenta um desvio da tendência dos dados experimentais quando o teor de CO_2 nesta fase se torna próximo de 1,0 (Figura 7.4).

Nas Figuras 7.5 e 7.6, têm-se os resultados dos cálculos da fase líquida e vapor, respectivamente, para o mesmo sistema na temperatura de 308,20 K. Observa-se novamente que as três equações apresentam resultados essencialmente equivalentes na descrição da fase líquida, concordando bastante bem com os dados experimentais. Para a fase vapor, CPA e SRK demonstram um desempenho semelhante, apresentando erros relativos aproximadamente na mesma ordem de grandeza, embora a CPA aparente

distanciar-se um pouco da tendência demonstrada pelos pontos experimentais quando a concentração de CO₂ na fase vapor se torna próxima de 1,0 (Figura 7.6). A equação Peng-Robinson é a que apresenta o maior desvio dos dados experimentais neste caso.

Os resultados dos cálculos de equilíbrio para este mesmo sistema na temperatura de 318,23 K estão apresentados nas Figuras 7.7 (fase líquida) e 7.8 (fase vapor). Verifica-se, de forma análoga ao observado nas demais temperaturas, que os dados da fase líquida são adequadamente preditos pelas três equações (Figura 7.7). Com relação à fase vapor, no entanto, a equação CPA apresenta um desvio considerável dos dados experimentais, enquanto que as equações SRK e Peng-Robinson apresentam um desempenho melhor (Figura 7.8). Observa-se que tanto a SRK quanto a equação Peng-Robinson mostram-se praticamente equivalentes neste caso.

A Tabela 7.2, a seguir, apresenta um resumo dos valores de k_{12} ajustados para cada temperatura para a mistura CO₂-H₂O usando as três equações de estado. A análise destes dados mostra que há uma variação considerável no valor ótimo de k_{12} com a temperatura para este sistema. Pode-se visualizar graficamente esta variação na Figura 7.9. Nela, além de estarem representados os valores individuais de k_{12} para esta mistura para cada temperatura e para cada equação de estado, também estão indicadas as correlações lineares calculadas para cada equação. Verifica-se que, nos três casos, a variação do parâmetro ótimo k_{12} com a temperatura segue um padrão praticamente linear (coeficientes de correlação próximos de 1,00). Observa-se ainda que a variação apresentada pelo valor ótimo de k_{12} com a temperatura é muito menor para a CPA do que para as equações SRK e Peng-Robinson na faixa de temperatura estudada.

Tabela 7.2: Valores ótimos de k_{12} em função da temperatura para o par CO₂-H₂O

<i>T</i> (K)	valor ajustado de k_{12}		
	CPA	SRK	Peng-Robinson
298,28	-0,063	-0,145	-0,123
308,20	-0,060	-0,133	-0,111
318,23	-0,055	-0,122	-0,100
Valores médios	-0,059	-0,133	-0,111

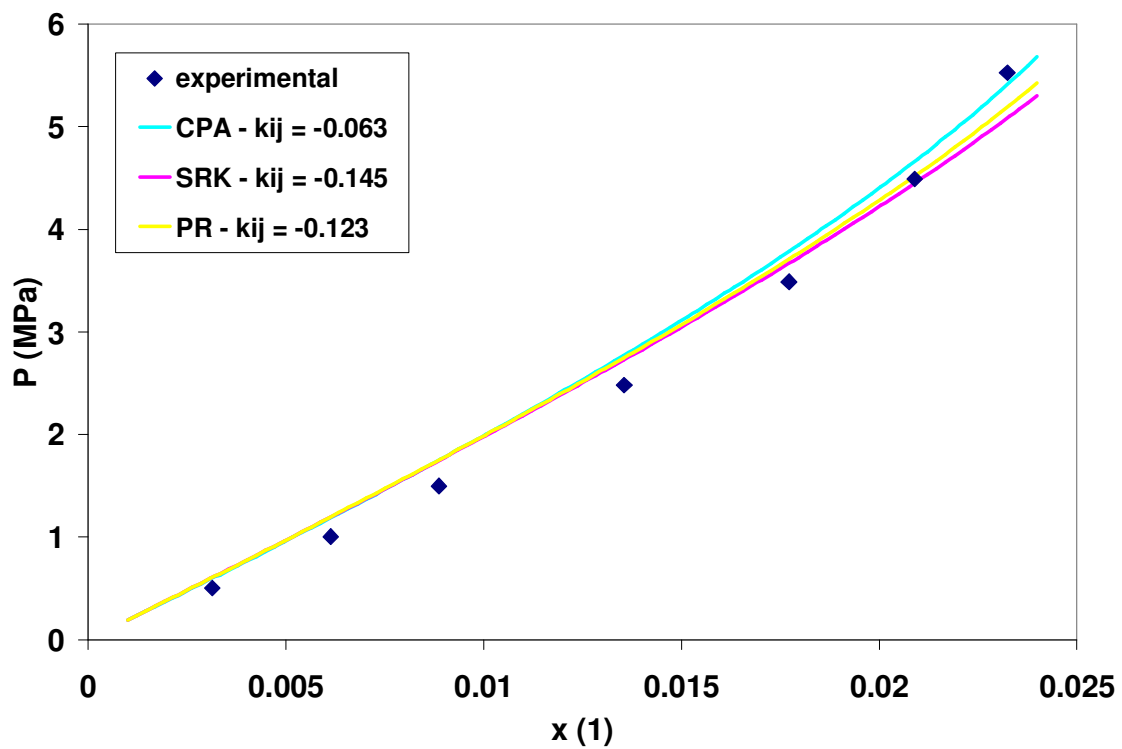


Figura 7.3: Curvas de equilíbrio P-x para a mistura CO_2 (1) – H_2O (2) na temperatura de 298,28 K, usando valores ajustados de k_{12} para cada equação nesta temperatura.

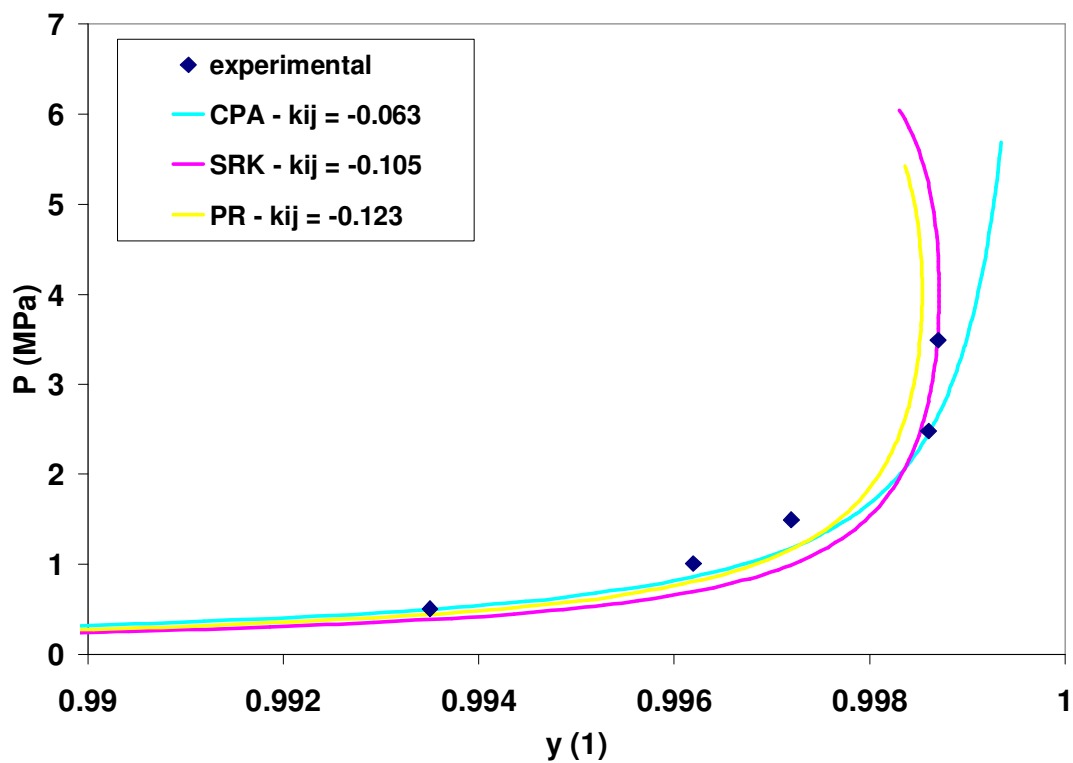


Figura 7.4: Curvas de equilíbrio P-y para a mistura CO_2 (1) – H_2O (2) na temperatura de 298,28 K, usando valores ajustados de k_{12} para cada equação nesta temperatura.

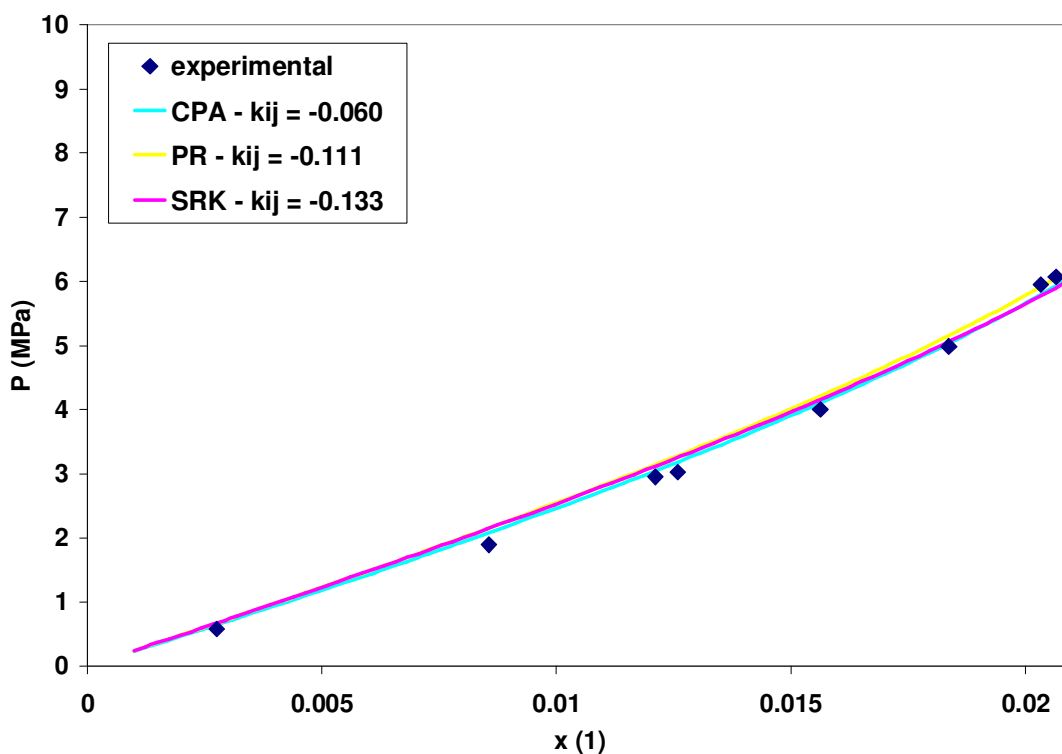


Figura 7.5: Curvas de equilíbrio P-x para a mistura CO₂ (1) – H₂O (2) na temperatura de 308,20 K, usando valores ajustados de k_{12} para cada equação nesta temperatura.

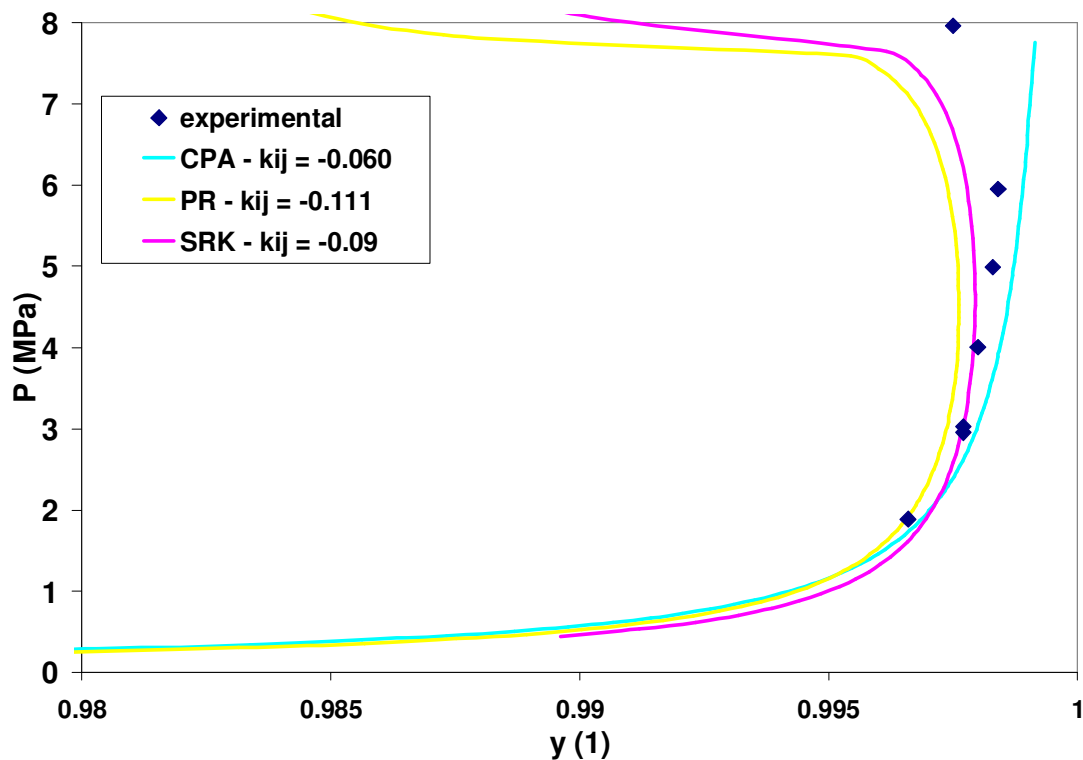


Figura 7.6: Curvas de equilíbrio P-y para a mistura CO₂ (1) – H₂O (2) na temperatura de 308,20 K, usando valores ajustados de k_{12} para cada equação nesta temperatura.

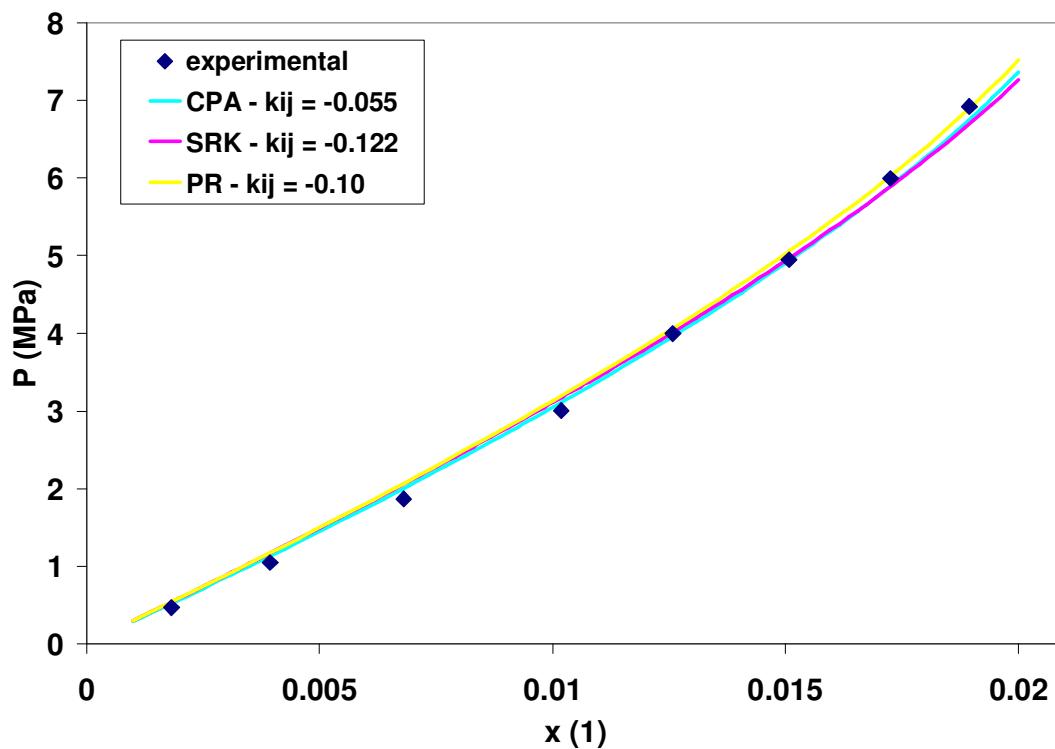


Figura 7.7: Curvas de equilíbrio P-x para a mistura CO₂ (1) – H₂O (2) na temperatura de 318,23 K, usando valores ajustados de k_{12} para cada equação nesta temperatura.

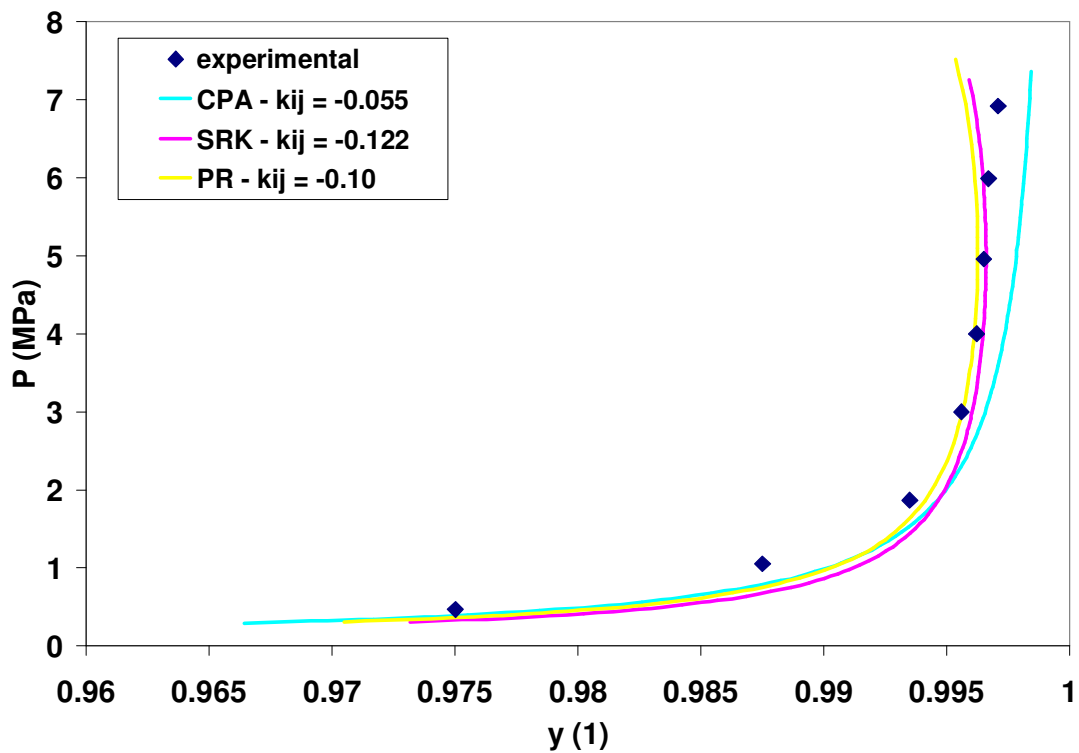


Figura 7.8: Curvas de equilíbrio P-y para a mistura CO₂ (1) – H₂O (2) na temperatura de 318,23 K, usando valores ajustados de k_{12} para cada equação nesta temperatura.

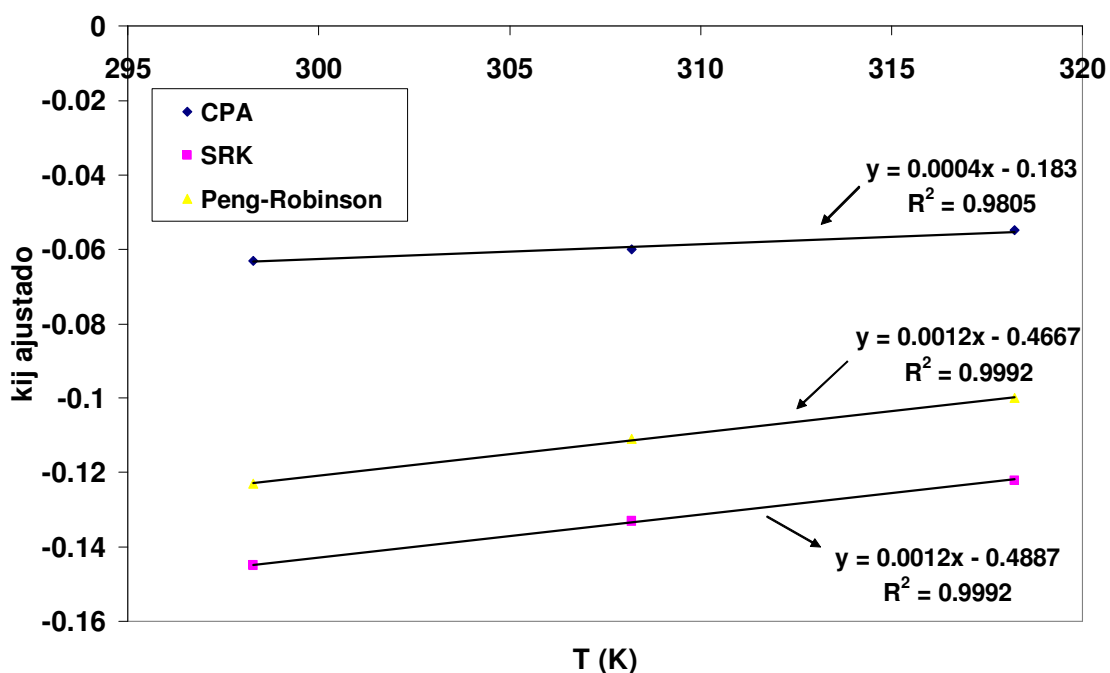


Figura 7.9: Variação do valor ótimo de k_{12} com a temperatura para a mistura $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$

A análise da Figura 7.9 e da Tabela 7.2 possibilita alguma discussão sobre aspectos práticos da modelagem deste sistema em um *software* simulador convencional. Como os valores ótimos de k_{12} para este par de compostos apresentam uma variação significativa com a temperatura (principalmente SRK e Peng-Robinson), uma questão natural a ser feita é sobre a viabilidade prática de se modelar este sistema num simulador convencional usando qualquer uma destas três equações de estado. Na prática, seria muito inconveniente para um usuário do simulador ter que reestimar o valor de k_{12} a cada vez que a temperatura do sistema é alterada. O ideal, neste caso, seria trabalhar unicamente com valores médios de k_{12} , escolhidos de modo que se tenha, em toda a faixa de temperatura e pressão aplicável, erros dentro de um limite aceitável. Outra saída, um pouco mais trabalhosa, seria implementar, dentro do simulador, uma função que calcule k_{12} a partir da temperatura, uma vez que se verificou que, para este sistema, tal função é praticamente linear (Figura 7.9). É claro que a dedução cuidadosa dos coeficientes desta função requereria a estimação do valor ótimo de k_{12} para uma maior quantidade de pontos dentro da faixa de temperatura em que se deseja trabalhar (no caso deste trabalho, foram testados apenas três valores de temperatura, o que é muito pouco). Além disso, não seria recomendável usar esta função para extrapolar valores de k_{12} fora da faixa de temperatura testada.

Ainda observando a Figura 7.9, verifica-se que o valor de k_{12} varia muito pouco com a temperatura no caso da CPA. Este fato leva naturalmente a se questionar se o uso de valores de k_{12} médios nas três temperaturas testadas daria um resultado muito inferior aos obtidos com os valores ajustados para cada caso. Assim, foram recalculadas as curvas de equilíbrio líquido-vapor para a mistura CO₂-H₂O nas mesmas três temperaturas (298,28; 308,20 e 318,23 K) com as equações CPA, SRK e Peng-Robinson, usando para o parâmetro de interação binária os valores médios indicados na Tabela 7.2. Os resultados podem ser vistos nas Figuras 7.10-7.11 ($T=298,28$ K), 7.12-7.13 ($T=308,20$ K) e 7.14-7.15 ($T=318,23$ K).

A observação dos resultados obtidos com valores médios de k_{12} (Figuras 7.10 a 7.15) mostra que o comportamento das equações é distinto quando se considera as curvas calculadas para a fase líquida e para a fase vapor. Com relação à descrição do comportamento da fase líquida, verifica-se que a equação CPA apresenta bons resultados para este sistema com um único valor médio de k_{12} , dentro de toda a faixa de temperatura testada (ver Figuras 7.10, 7.12 e 7.14). As equações SRK e Peng-Robinson, ao contrário, já apresentam erros consideráveis quando se utiliza temperaturas próximas das extremidades da faixa. Notar, particularmente, que no caso de $T=298,28$ K, o uso dos valores médios para o parâmetro k_{12} nas equações SRK e Peng-Robinson apresenta curvas com forte distorção, sem significado físico (Figura 7.10). Com relação à modelagem da fase vapor, verifica-se que as três equações apresentam um desempenho aproximadamente equivalente nas temperaturas de 298,28 e 308,20 K. Na temperatura de 318,23 K, no entanto, a curva calculada com a equação CPA já apresenta um desvio maior do que o apresentado pelas duas outras equações. Convém notar, no entanto, que nenhuma das três equações descreveu satisfatoriamente os dados experimentais de pressão *versus* composição para a fase vapor nesta temperatura. Logo, analisando-se as curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas para as três temperaturas com as três equações, verifica-se que a CPA é a que apresenta melhor desempenho global quando se trabalha com um único valor médio de k_{12} dentro da faixa de temperatura de interesse. Este resultado é devido, evidentemente, à menor sensibilidade do parâmetro k_{12} ótimo com a temperatura para esta equação (Figura 7.9). Portanto, na modelagem da mistura CO₂-H₂O usando-se um *software* de simulação, a opção mais indicada para trabalho seria o uso da equação CPA, devido a sua maior versatilidade.

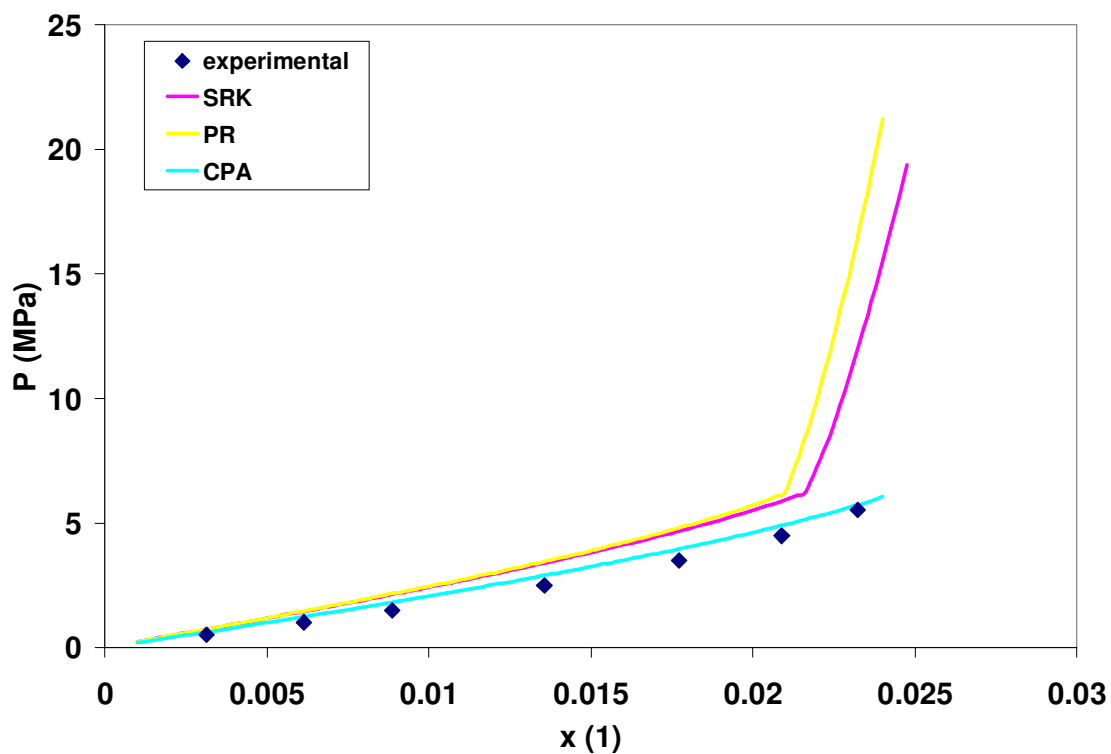


Figura 7.10: Curvas de equilíbrio P-x para a mistura CO₂ (1) – H₂O (2) na temperatura de 298,28 K, usando valores médios de k_{12} .

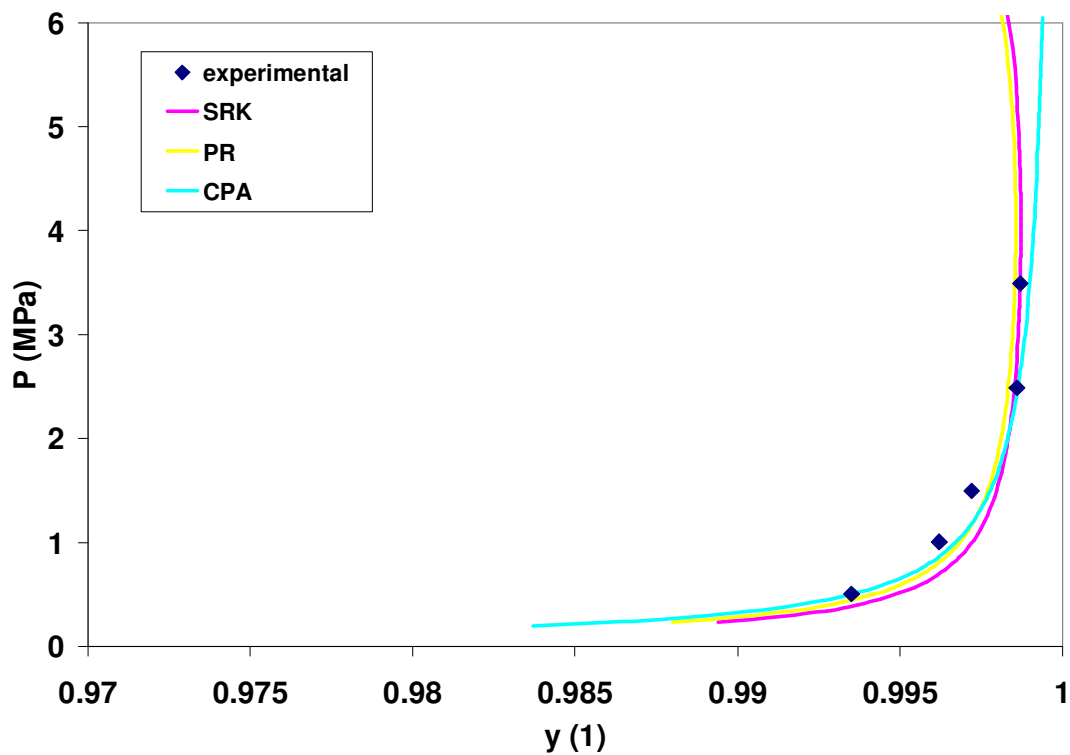


Figura 7.11: Curvas de equilíbrio P-y para a mistura CO₂ (1) – H₂O (2) na temperatura de 298,28 K, usando valores médios de k_{12} .

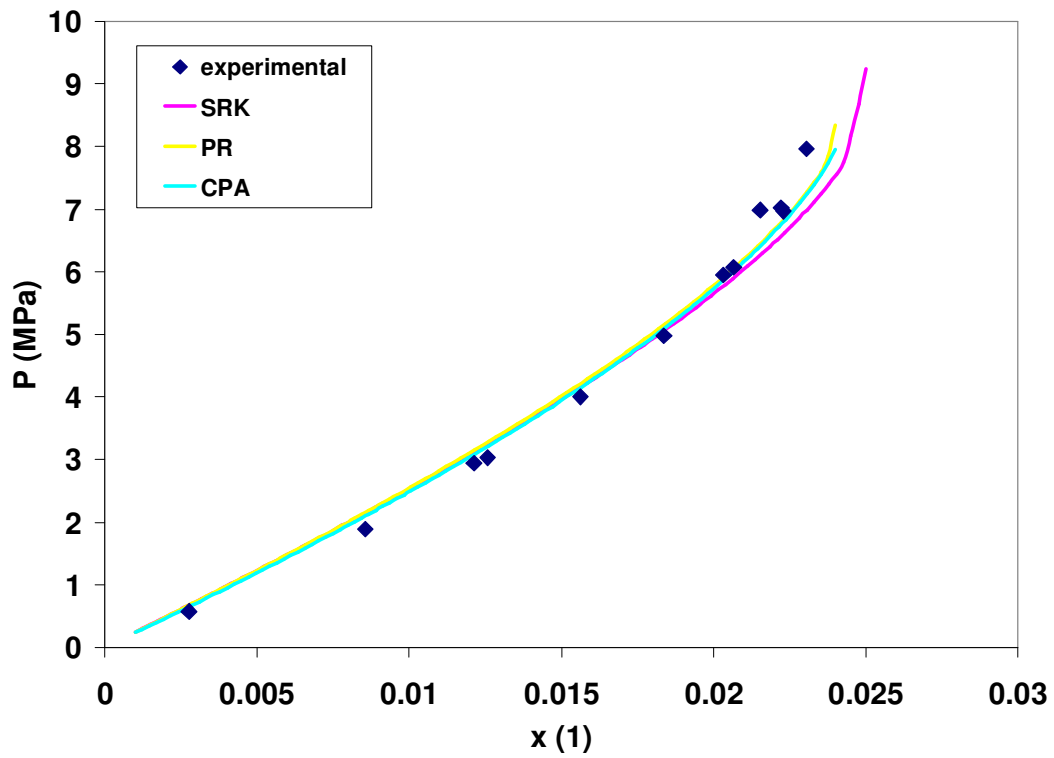


Figura 7.12: Curvas de equilíbrio P-x para a mistura CO₂ (1) – H₂O (2) na temperatura de 308,20 K, usando valores médios de k_{12} .

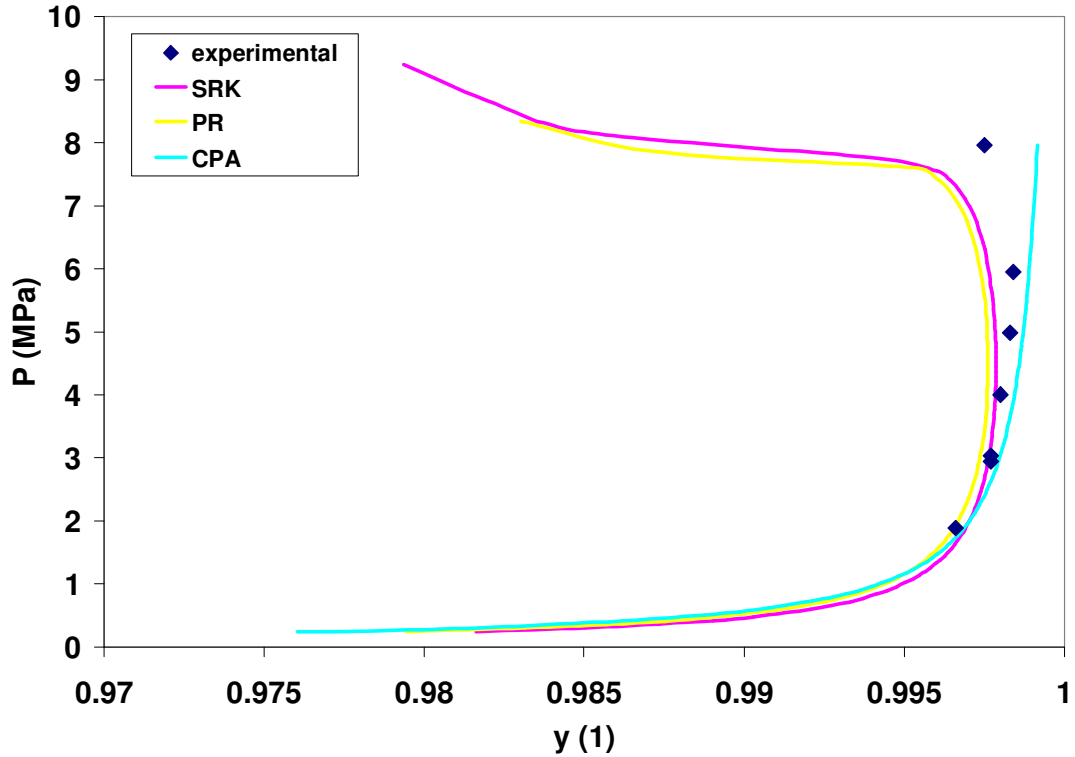


Figura 7.13: Curvas de equilíbrio P-y para a mistura CO₂ (1) – H₂O (2) na temperatura de 308,20 K, usando valores médios de k_{12} .

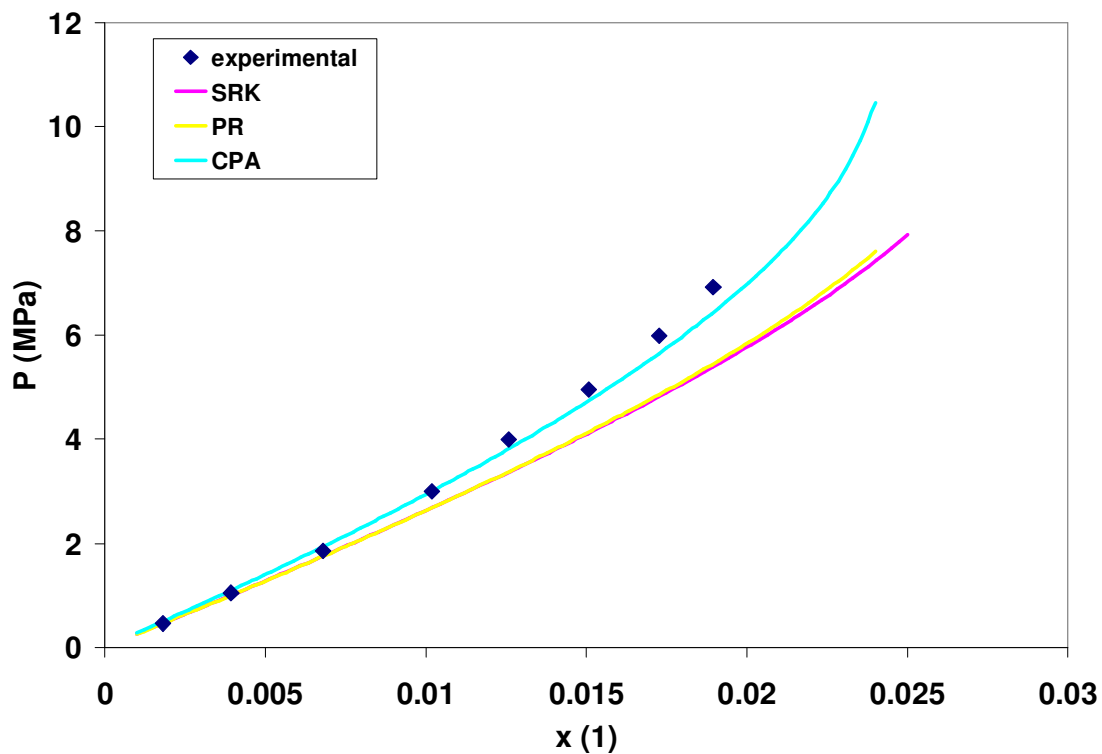


Figura 7.14: Curvas de equilíbrio P-x para a mistura CO₂ (1) – H₂O (2) na temperatura de 318,23 K, usando valores médios de k_{12} .

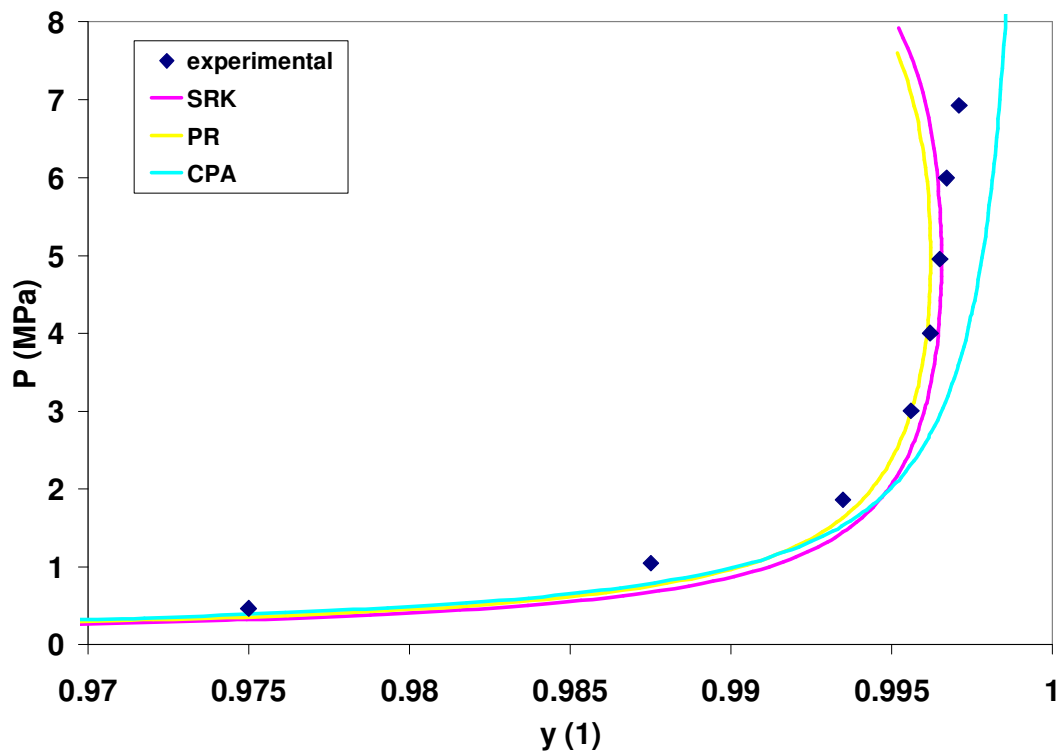


Figura 7.15: Curvas de equilíbrio P-y para a mistura CO₂ (1) – H₂O (2) na temperatura de 318,23 K, usando valores médios de k_{12} .

7.2.2. Mistura TEG-CO₂

Para o sistema TEG-CO₂, foram encontrados dados experimentais somente na forma P-x (Pressão-composição da fase líquida), de modo que não se puderam verificar os valores preditos pelas equações de estado para a composição da fase vapor desta mistura. Devido ao valor muito baixo da pressão de vapor do trietilenoglicol, em condições normais a fase vapor em equilíbrio com esta mistura líquida é, para todos os efeitos, constituída por gás carbônico praticamente puro (a menos que se esteja trabalhando com temperaturas muito altas e em pressões muito reduzidas). Isto explica a dificuldade de se encontrar na literatura dados experimentais referentes à composição da fase vapor para este sistema, dada a dificuldade de medição de concentrações diminutas de TEG nesta fase.

Os resultados dos cálculos de equilíbrio para a mistura TEG-CO₂ nas temperaturas de 298,15; 323,15; 348,15; 373,15 e 398,15 K estão apresentados nesta mesma ordem nas Figuras 7.16 a 7.20. Observa-se que, em todas as temperaturas, as três equações descrevem satisfatoriamente os dados experimentais, uma vez que o parâmetro de interação binária tenha sido adequadamente ajustado. Convém notar que, nas temperaturas mais baixas, o programa não conseguiu calcular o equilíbrio para valores baixos de concentração de TEG na fase líquida (abaixo de ~ 0,6 em fração molar), provavelmente devido à dificuldade de convergência numérica, uma vez que quando o TEG se encontra com baixa concentração na mistura, sua fração molar na fase vapor tende a um valor muito próximo de zero. Em temperaturas mais elevadas o problema desaparece, devido ao aumento da pressão de saturação do TEG.

A Tabela 7.3 apresenta o resumo dos valores ótimos de k_{12} para a mistura TEG-CO₂ em cada temperatura. Observa-se que há uma variação muito grande do valor ajustado de k_{12} com a temperatura, particularmente com as equações SRK e Peng-Robinson. A Figura 7.21 apresenta um gráfico com os valores de k_{12} ótimos em função da temperatura para as equações CPA, SRK e Peng-Robinson. Também estão indicados os resultados da regressão linear aplicada a estes dados. Nele, pode-se perceber que a variação do k_{12} ótimo com a temperatura segue uma relação praticamente linear no caso das equações SRK e Peng-Robinson. No caso da CPA, no entanto, não se tem uma boa correlação linear entre estas duas grandezas (o coeficiente de correlação R^2 é da ordem de 0,80).

Tabela 7.3: Valores ótimos de k_{12} em função da temperatura para o par TEG-CO₂

T (K)	k_{ij} ajustado		
	CPA	SRK	Peng-Robinson
298,15	0,02	0,087	0,095
323,15	0,02	0,100	0,105
348,15	0,02	0,110	0,112
373,15	0,013	0,115	0,120
398,15	0,007	0,124	0,126
Valores médios	0,016	0,107	0,112

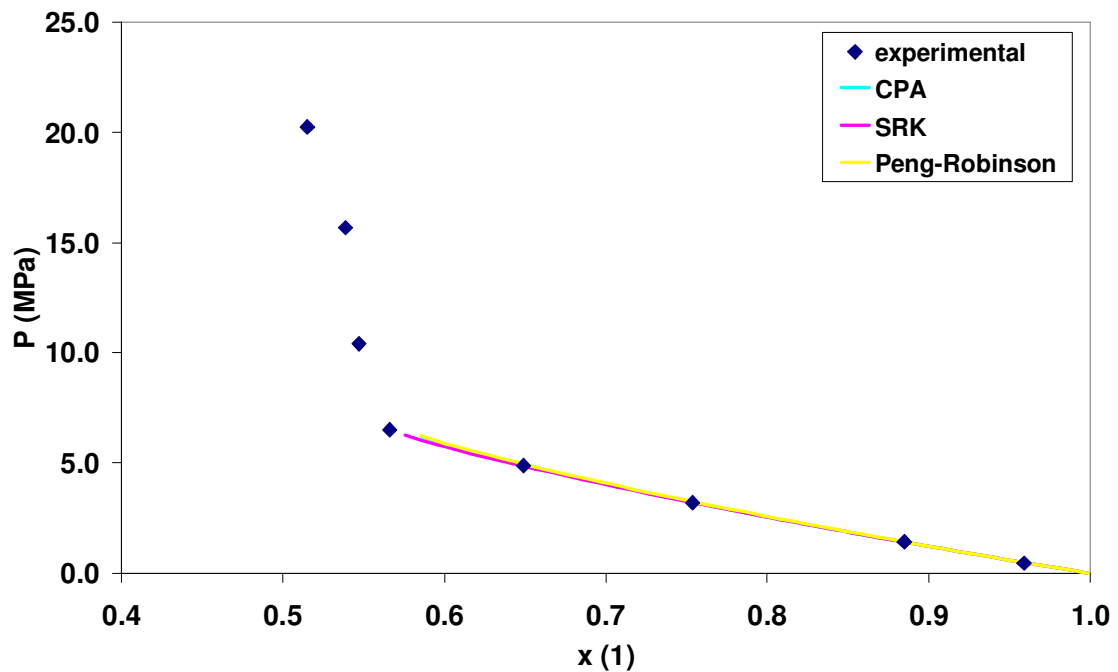


Figura 7.16: Curvas de equilíbrio P-x para a mistura TEG (1) – CO₂ (2) na temperatura de 298,15 K, usando valores ajustados de k_{12}

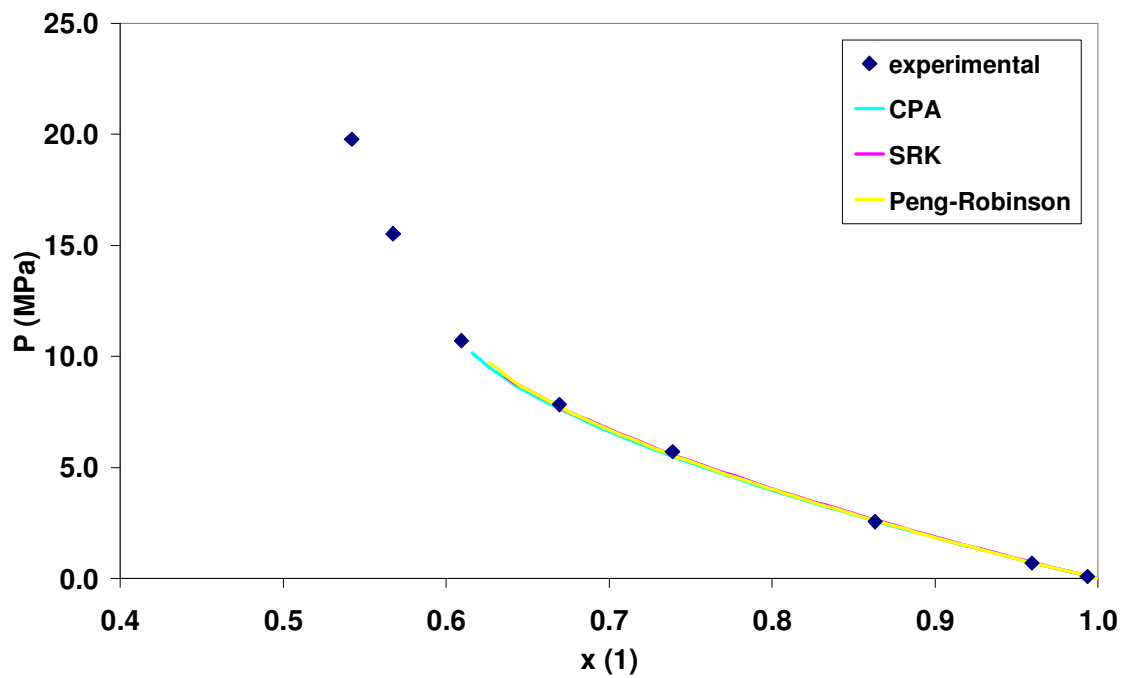


Figura 7.17: Curvas de equilíbrio P-x para a mistura TEG (1) – CO₂ (2) na temperatura de 323,15 K, usando valores ajustados de k_{12}

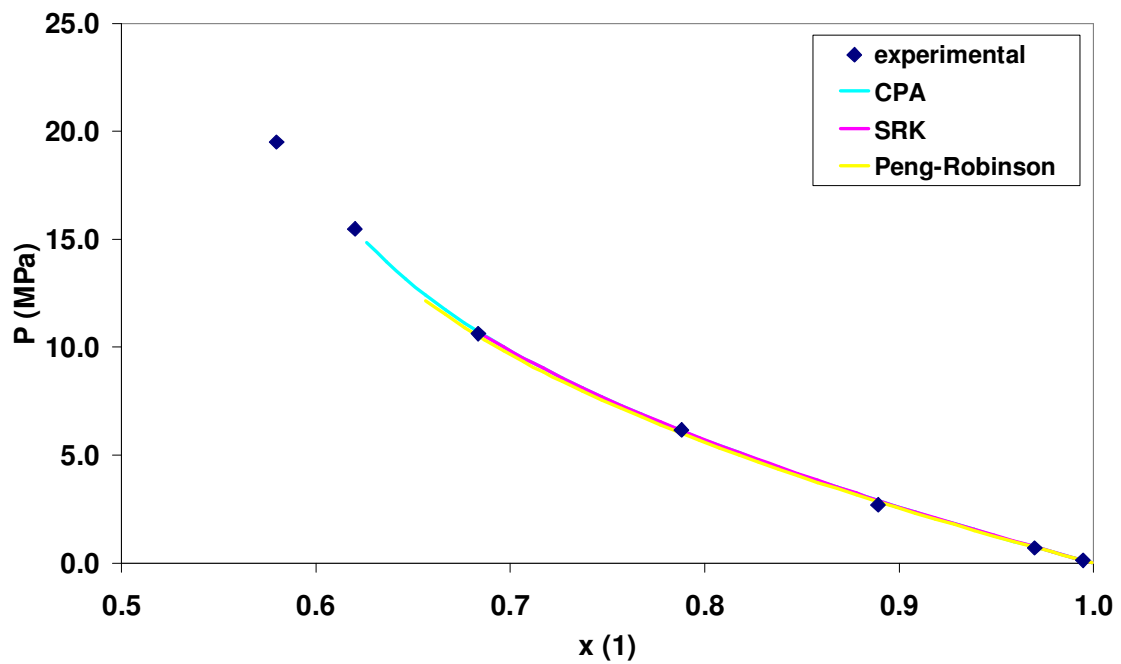


Figura 7.18: Curvas de equilíbrio P-x para a mistura TEG (1) – CO₂ (2) na temperatura de 348,15 K, usando valores ajustados de k_{12}

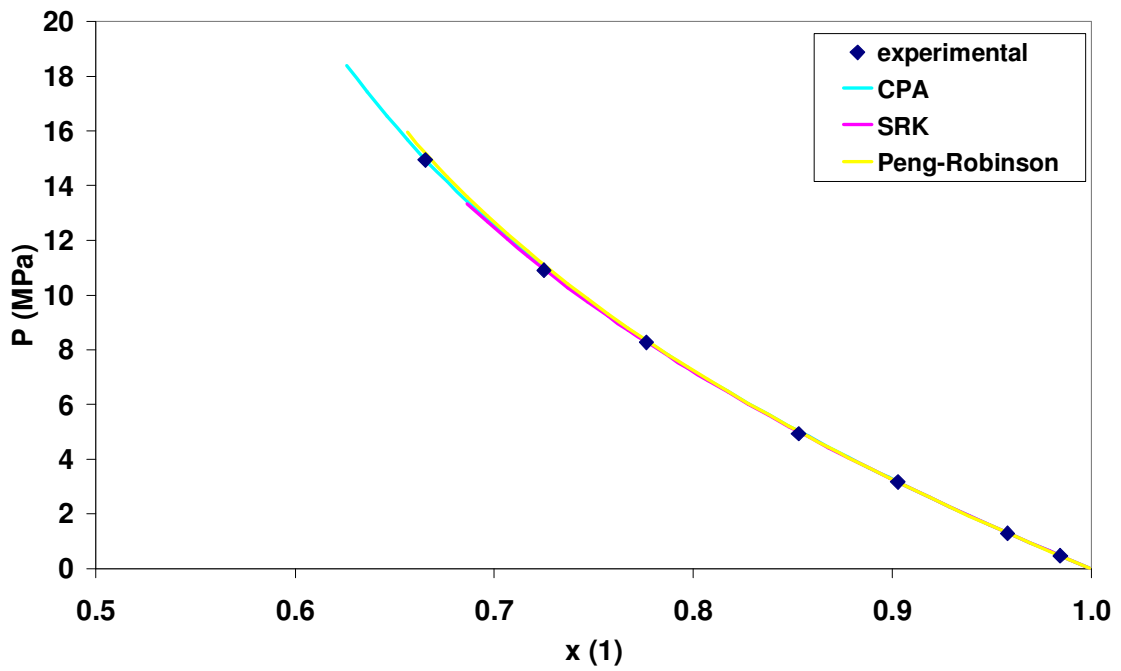


Figura 7.19: Curvas de equilíbrio P-x para a mistura TEG (1) – CO₂ (2) na temperatura de 373,15 K, usando valores ajustados de k_{12}

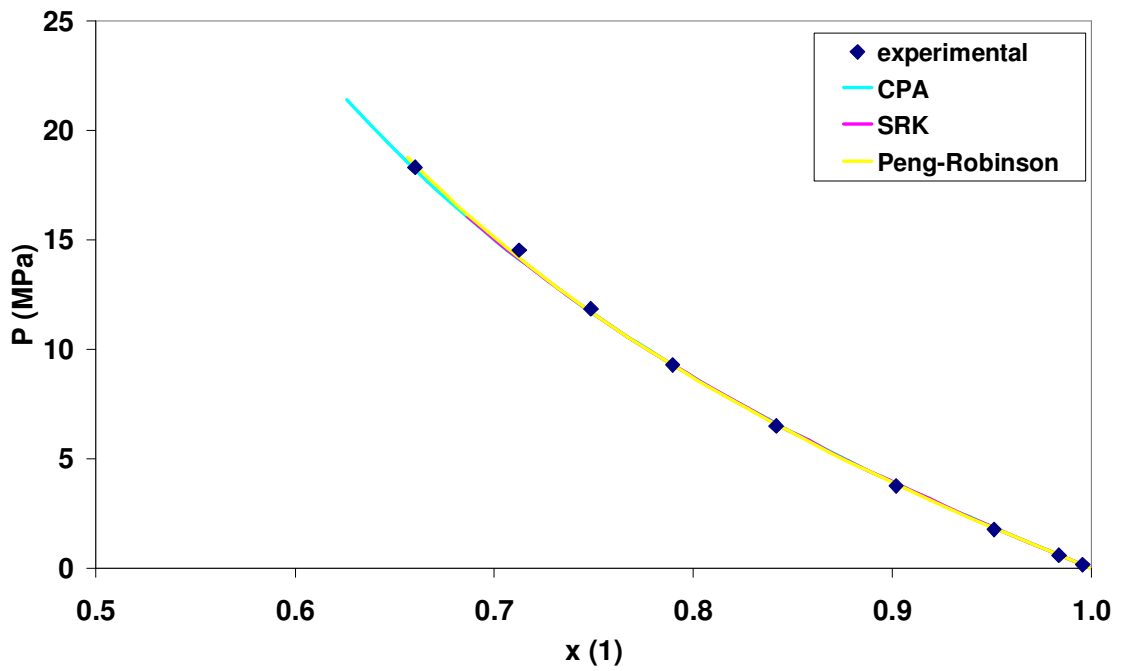


Figura 7.20: Curvas de equilíbrio P-x para a mistura TEG (1) – CO₂ (2) na temperatura de 398,15 K, usando valores ajustados de k_{12}

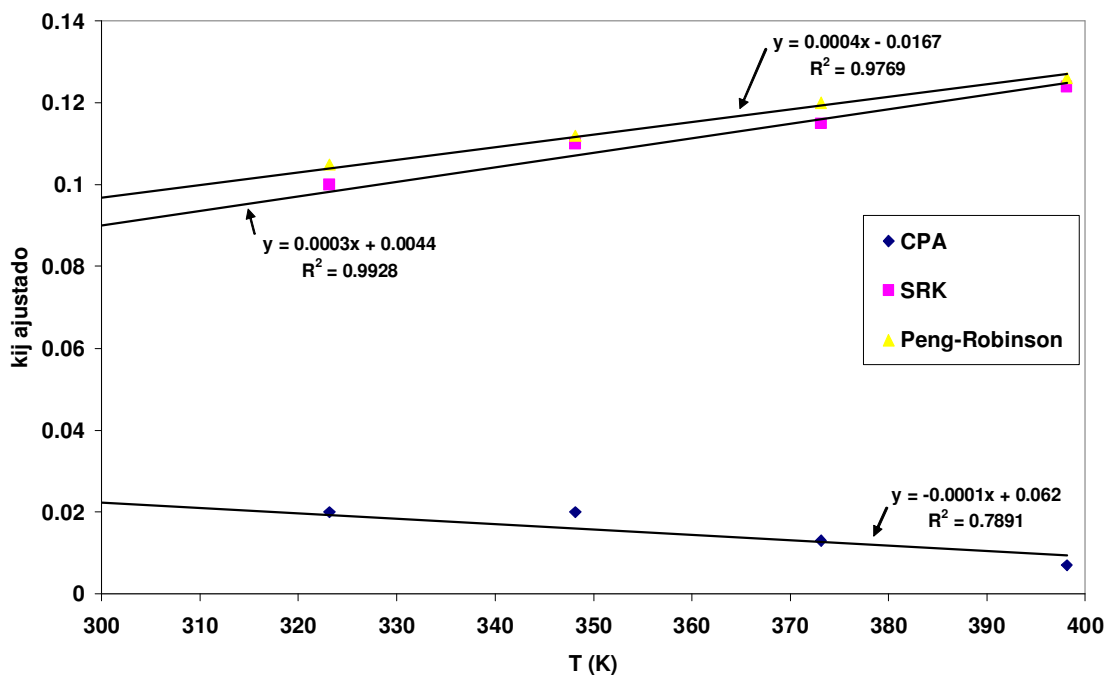


Figura 7.21: Variação do valor ótimo de k_{12} com a temperatura para a mistura TEG-CO₂

Ainda com relação aos resultados apresentados na Tabela 7.3 e na Figura 7.21, foi observado que, embora o k_{12} ótimo da equação CPA para este sistema não apresente, aparentemente, uma tendência nítida (mantém-se num valor constante de 0,02 nas três primeiras temperaturas e, depois, cai para 0,013 e 0,007 para $T=373,15$ e $398,15$ K, respectivamente), as curvas calculadas com esta equação variam relativamente pouco com a alteração do valor de k_{12} . Este fato sugere o uso, na prática, de um único valor médio de k_{12} para este sistema com a equação CPA para toda a faixa de temperaturas de trabalho. De forma análoga ao que foi feito no caso anterior (CO₂-H₂O), decidiu-se testar o desempenho que as três equações oferecem utilizando-se apenas um único valor de k_{12} médio para todas as temperaturas de interesse. Para tal, foram utilizados os parâmetros médios indicados na Tabela 7.3. Os resultados das curvas calculadas com estes parâmetros médios estão apresentados nas Figuras 7.22 a 7.26.

A análise dos resultados expostos nas Figuras 7.22-7.26 mostra que, de forma análoga ao que foi observado para o sistema CO₂-H₂O, também neste caso a equação CPA é a que oferece melhores resultados em toda a faixa estudada de temperatura, quando se usa um único valor médio de k_{12} para o par TEG-CO₂. Desta forma, a equação CPA apresenta uma vantagem nítida com relação às equações SRK e Peng-Robinson quanto à sua aplicação para uso em simuladores de processos. No caso

das equações SRK e Peng-Robinson, os resultados mostram que o uso de um único parâmetro médio k_{12} introduz erros consideráveis quando a temperatura se aproxima dos extremos da faixa estudada (observar as Figuras 7.22, 7.25 e 7.26). Desta forma, tendo em vista estes resultados, o uso da equação CPA seria mais recomendável para a simulação de sistemas contendo o par TEG-CO₂, pelas mesmas razões observadas no caso do par CO₂-H₂O. Convém aqui, no entanto, fazer uma ressalva: devido à indisponibilidade de dados experimentais, não se pôde, neste trabalho, verificar a predição das equações CPA, SRK e Peng-Robinson para a fase vapor da mistura TEG-CO₂.

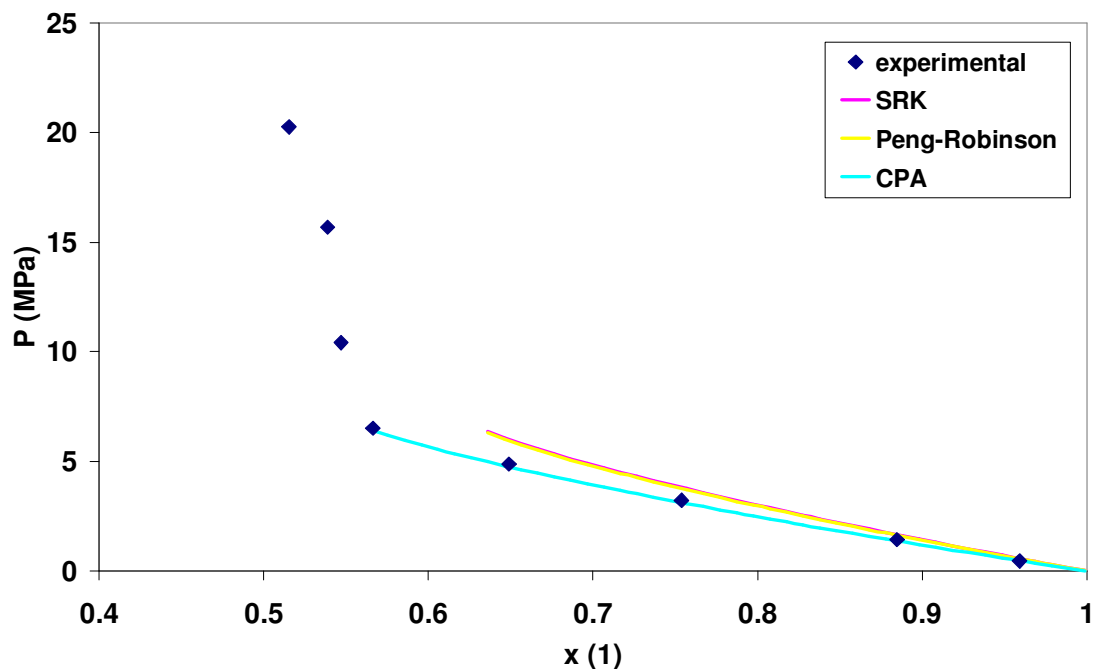


Figura 7.22: Curvas de equilíbrio P-x para a mistura TEG (1) – CO₂ (2) na temperatura de 298,15 K, usando valores médios de k_{12}

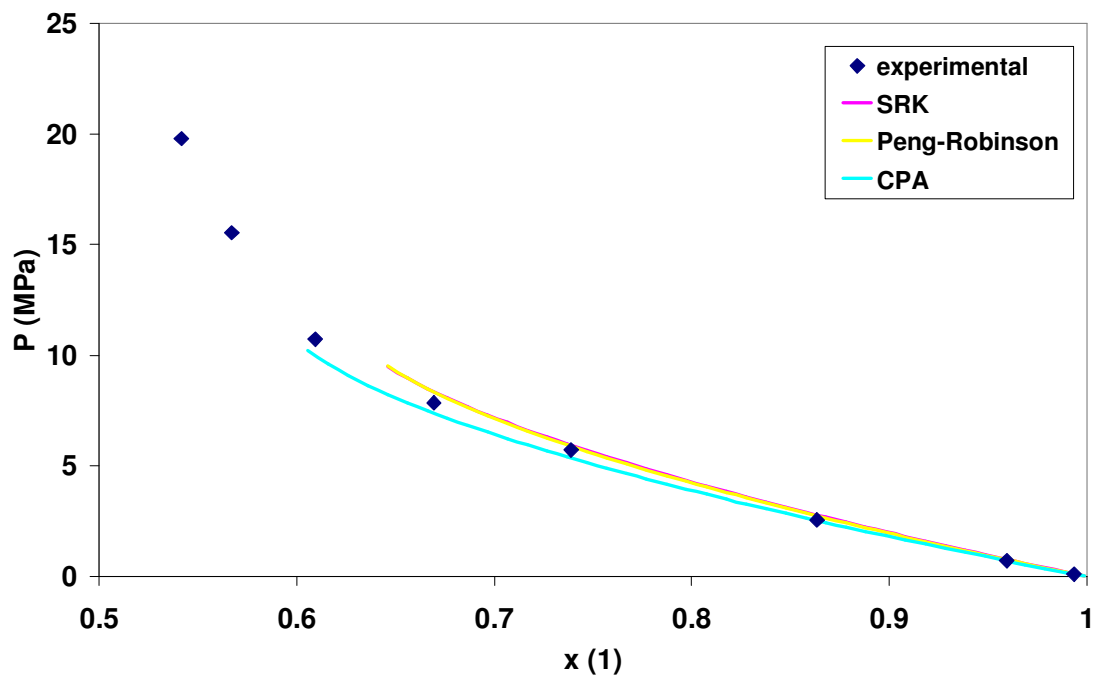


Figura 7.23: Curvas de equilíbrio P-x para a mistura TEG (1) – CO₂ (2) na temperatura de 323,15 K, usando valores médios de k_{12}

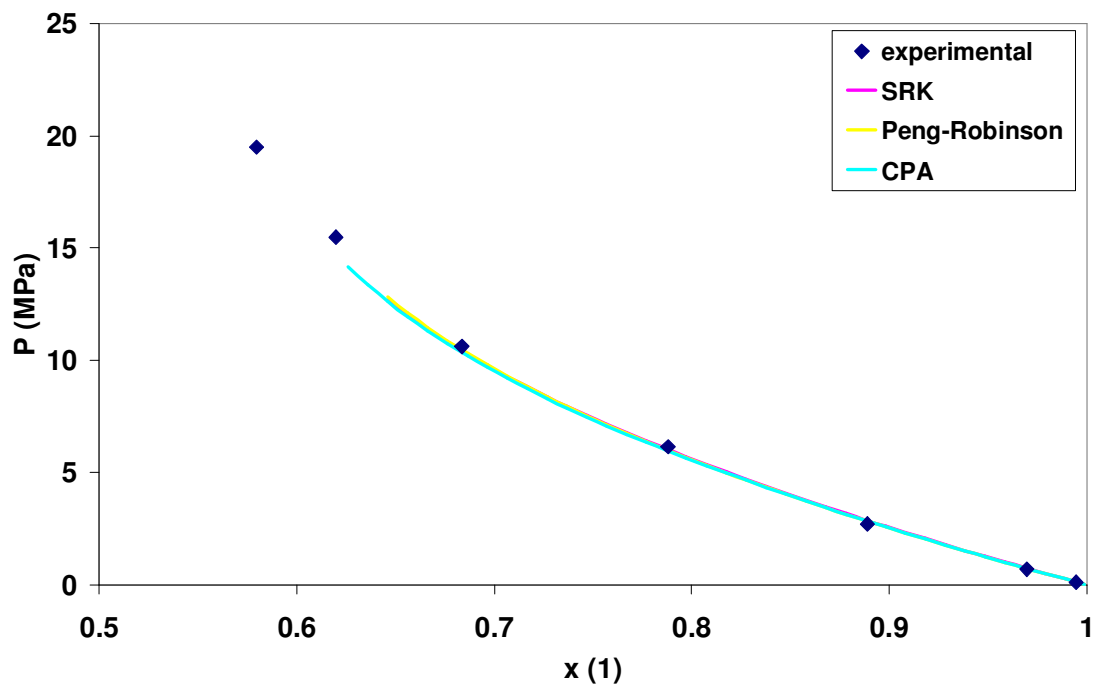


Figura 7.24: Curvas de equilíbrio P-x para a mistura TEG (1) – CO₂ (2) na temperatura de 348,15 K, usando valores médios de k_{12}

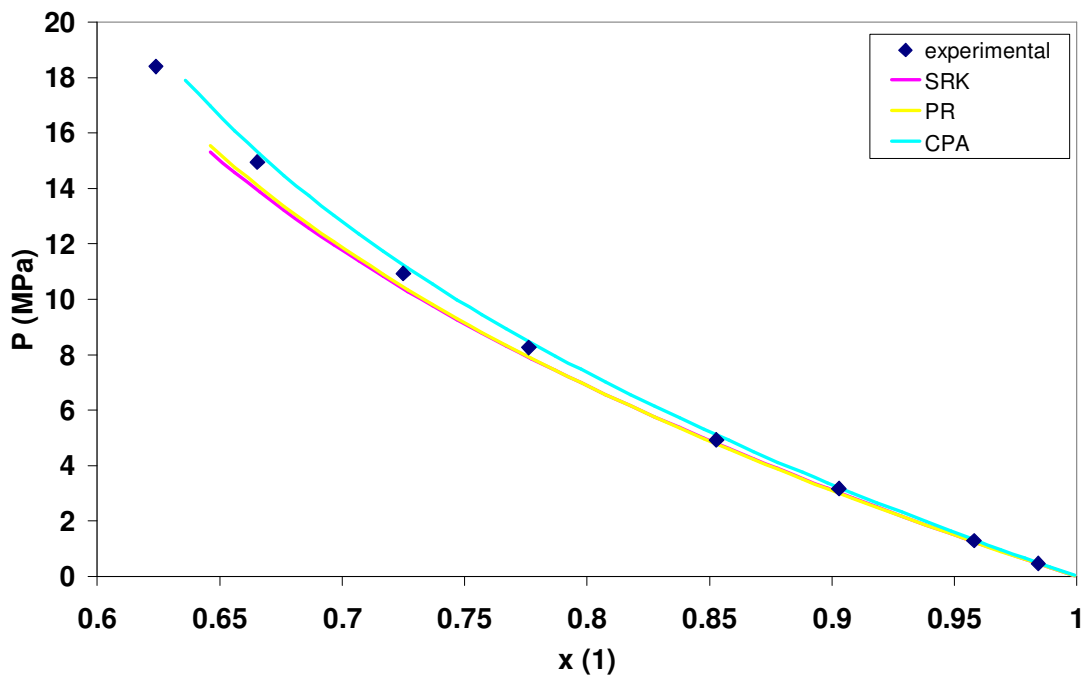


Figura 7.25: Curvas de equilíbrio P-x para a mistura TEG (1) – CO₂ (2) na temperatura de 373,15 K, usando valores médios de k_{12}

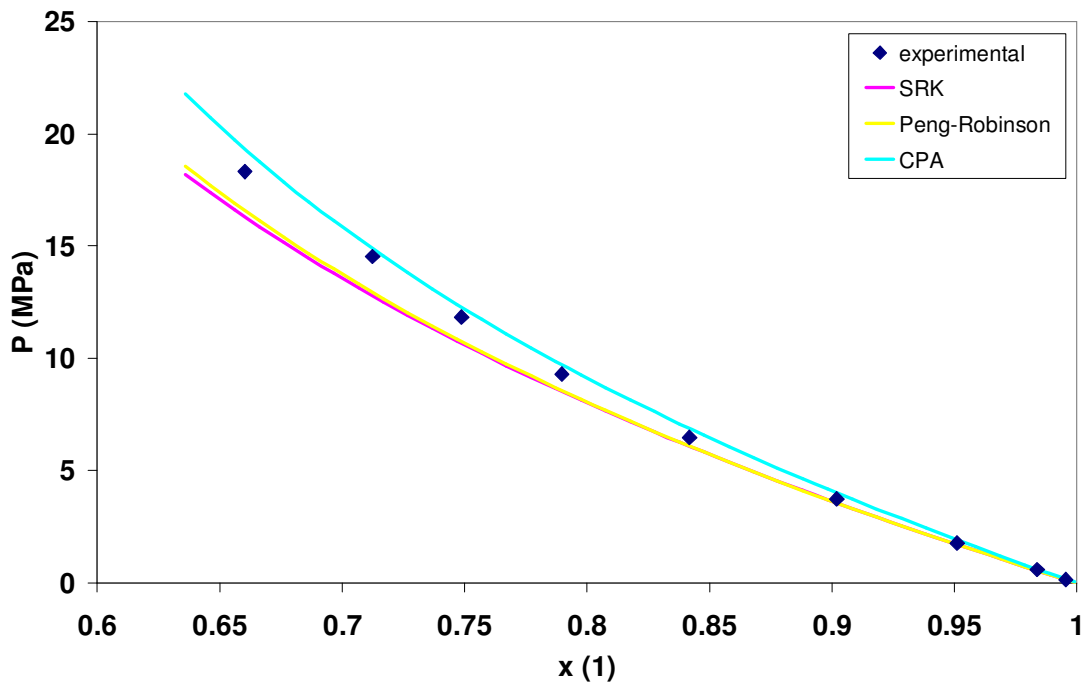


Figura 7.26: Curvas de equilíbrio P-x para a mistura TEG (1) – CO₂ (2) na temperatura de 398,15 K, usando valores médios de k_{12}

7.2.3. Mistura H₂O-TEG

Há muito poucos dados experimentais disponíveis para a mistura H₂O-TEG na literatura, sendo que a maior parte dos artigos reporta apenas dados de cálculo de coeficiente de atividade usando modelos de energia livre de excesso (ver, por exemplo, Herskowitz e Gottlieb, 1984 e Parrish *et al.*, 1986). Uma única referência foi encontrada trazendo dados experimentais para este sistema na forma temperatura-pressão-composição, e ainda assim os dados foram obtidos para uma única temperatura. Assim como ocorrido com o sistema CO₂-TEG, estes dados disponíveis trazem apenas informação da fase líquida, de forma que não se tem disponível, para este trabalho, dados da fase vapor para a mistura H₂O-TEG.

Foram calculadas as curvas de equilíbrio líquido-vapor para a mistura H₂O-TEG a 298,15 K com as equações de estado CPA, SRK e Peng-Robinson, ajustando-se em cada caso o valor do parâmetro de interação binária k_{12} de modo a se obter a melhor concordância possível com os dados experimentais. Os resultados estão apresentados na Figura 7.27.

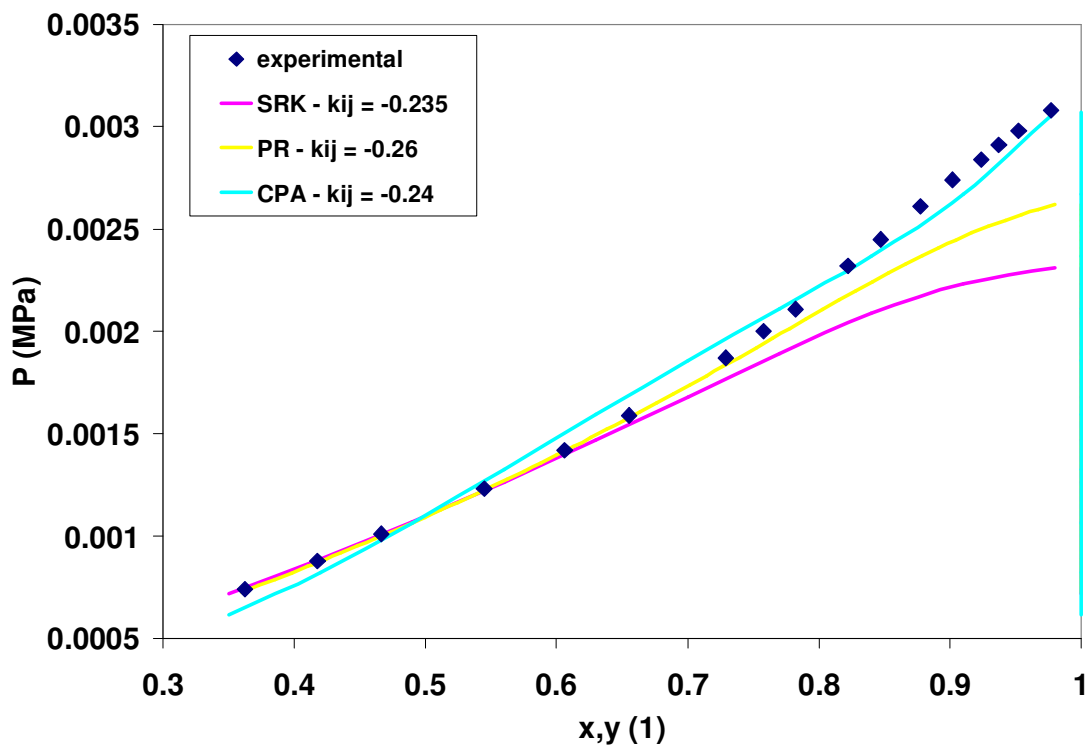


Figura 7.27: Curvas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema H₂O (1) – TEG (2) a 298,15 K calculadas com as equações SRK, Peng-Robinson e CPA

Os gráficos obtidos mostram que, das três equações testadas, a única que representa adequadamente o sistema H₂O-TEG em toda a faixa de composição é a CPA. As equações SRK e Peng-Robinson apresentam um desvio significativo dos dados experimentais quando a fase líquida se torna rica em água ($x_{\text{água}} > 0,7$), sendo o desempenho da equação SRK visivelmente inferior ao da Peng-Robinson. A curva calculada com a equação CPA também apresenta um pequeno erro de predição na região entre $0,5 < x_{\text{água}} < 0,8$, mas apesar disso consegue representar relativamente bem o sistema de forma global, ou seja, considerando-se toda a faixa de composição para a fase líquida.

A comparação do resultado obtido com a equação CPA com os da SRK e Peng-Robinson (Figura 7.27) levanta o seguinte questionamento: a melhor capacidade demonstrada pela equação CPA em descrever este sistema é devida a uma superioridade intrínseca do modelo que serve de base a esta equação (i.e., devido à inclusão dos efeitos de associação), ou a disparidade entre o resultado destas equações é produto unicamente da qualidade dos parâmetros utilizados? Para entender melhor esta questão, deve-se considerar de onde vêm os parâmetros usados em cada equação.

No caso da CPA, conforme já descrito no Capítulo 3, os parâmetros de cada composto puro são estimados numericamente a partir dos dados experimentais de pressão de vapor da substância. Desta forma, se o processo de estimação é feito de forma cuidadosa, apresentando convergência satisfatória ao final, necessariamente os parâmetros reproduzirão bem a curva de P^{sat} para o composto puro, por uma questão puramente matemática. No caso das equações SRK e Peng-Robinson, tem-se uma situação totalmente diferente: os parâmetros não são estimados numericamente, e sim medidos através de experimento. Cabe lembrar que os três parâmetros das equações SRK e Peng-Robinson são os valores de temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e fator acêntrico (ω), determinados experimentalmente para cada composto. Estes três parâmetros estão baseados em somente *dois pontos* da curva de P^{sat} do composto puro: o seu ponto crítico e o ponto de temperatura reduzida ($T_r = T/T_c$) igual a 0,7. Cabe lembrar aqui que o fator acêntrico é definido como:

$$\omega = -1,0 - \log_{10} \left(\frac{P^{sat}}{P_c} \right)_{T_r=0,7} \quad (7.1)$$

onde P^{sat} é a pressão de saturação do composto, e a razão P^{sat}/P_c deve ser calculada na temperatura reduzida de 0,7. Ou seja, através de dois pontos da curva de equilíbrio do composto puro ($T=T_c$ e $T=0,7.T_c$) as equações SRK e Peng-Robinson calculam a curva inteira de P^{sat} de uma substância pura. Desta forma, tem-se que os parâmetros das equações SRK e Peng-Robinson para uma substância pura baseiam-se em apenas dois pontos experimentais desta substância, enquanto que os parâmetros da CPA são estimados numericamente levando-se em conta todos os pontos experimentais disponíveis (ou desejáveis).

Assim, voltando à Figura 7.27, verifica-se que as equações SRK e Peng-Robinson apresentam um erro grande de predição quando a concentração de água na fase líquida se aproxima da unidade. Na outra extremidade da curva, quando a mistura é rica em TEG, as três equações apresentam bons resultados. Logo, é natural questionar se o problema não poderia estar com os parâmetros da água pura utilizados nas duas equações cúbicas. Embora as curvas calculadas de P^{sat} da água apresentassem um bom aspecto geral, aparentemente concordando bem com os dados experimentais (ver Capítulo 5, Figuras 5.8, 5.10 e 5.12), deve-se notar aqui que os dados disponíveis para a mistura TEG-H₂O foram medidos a uma temperatura consideravelmente baixa (298,15 K), em comparação com a escala dos gráficos das curvas da água pura apresentadas no Capítulo 5. Portanto, é interessante rever aqueles gráficos calculados para a água pura, focando-se na região de temperatura em torno de 298,15 K.

As Figuras 7.28, 7.29 e 7.30 apresentam as curvas de P^{sat} da água calculadas, respectivamente, com as equações SRK, Peng-Robinson e CPA em torno de $T=298,15$ K. A comparação do resultado apresentado pela CPA com o das outras duas equações deixa bastante clara a razão do mau resultado das equações SRK e Peng-Robinson na descrição da mistura H₂O-TEG: na temperatura em questão, ambas as equações prevêem muito mal o valor de P^{sat} da água (Figuras 7.28 e 7.29). A equação CPA, por outro lado, como foi literalmente *ajustada* através de um procedimento numérico, reproduz muito bem os dados experimentais da água pura nesta região (Figura 7.30). Dada esta observação, é inevitável questionar se as equações SRK e Peng-Robinson não poderiam reproduzir bem o comportamento do sistema H₂O-TEG, se fossem utilizados

parâmetros para a água pura apropriados para esta região de temperatura. Em outras palavras, a pergunta é se *reestimando* os parâmetros da água com as equações SRK e Peng-Robinson (usando-se para isto dados experimentais de P^{sat} da água), estas equações de estado poderiam apresentar um desempenho equivalente ao da CPA na descrição da mistura H₂O-TEG.

Conforme foi rapidamente relatado no Capítulo 5, foram reestimados os valores de T_c , P_c e ω para a água com as equações SRK e Peng-Robinson. Usou-se o mesmo procedimento numérico adotado na estimação de parâmetros da equação CPA, consistindo este de procurar o mínimo de uma função objetivo que relaciona o erro entre os valores de P^{sat} calculados pela equação com os dados experimentais do composto, através do uso de algoritmos numéricos de otimização (Enxame de Partículas e Simplex). Cabe ressaltar ainda que, na função objetivo empregada, foram acrescentados dois termos referentes ao desvio apresentado pela equação no cálculo do ponto crítico, conforme já explicado no Capítulo 4. A estes dois termos foram adicionados pesos apropriados, de modo a se ajustar a obediência da equação ao ponto crítico do composto dentro de um limite desejável. Procedendo desta maneira, foram obtidos ao final valores reestimados de T_c , P_c e ω , chamados aqui de T_c' , P_c' e ω' . Estes parâmetros são denominados de pseudocríticos, uma vez que não são iguais às constantes críticas empíricas da água, já que foram reestimados de modo a se ajustar a curva de P^{sat} versus temperatura como um todo. Os valores obtidos de T_c' , P_c' e ω' estão apresentados na Tabela 5.3 (ao final do Capítulo 5).

De posse dos valores de T_c' , P_c' e ω' para as equações SRK e Peng-Robinson, foram refeitos os cálculos de equilíbrio para a mistura H₂O-TEG com estas duas equações, reajustando-se o parâmetro de interação binária k_{12} para cada caso. O resultado obtido pode ser visto na Figura 7.31.

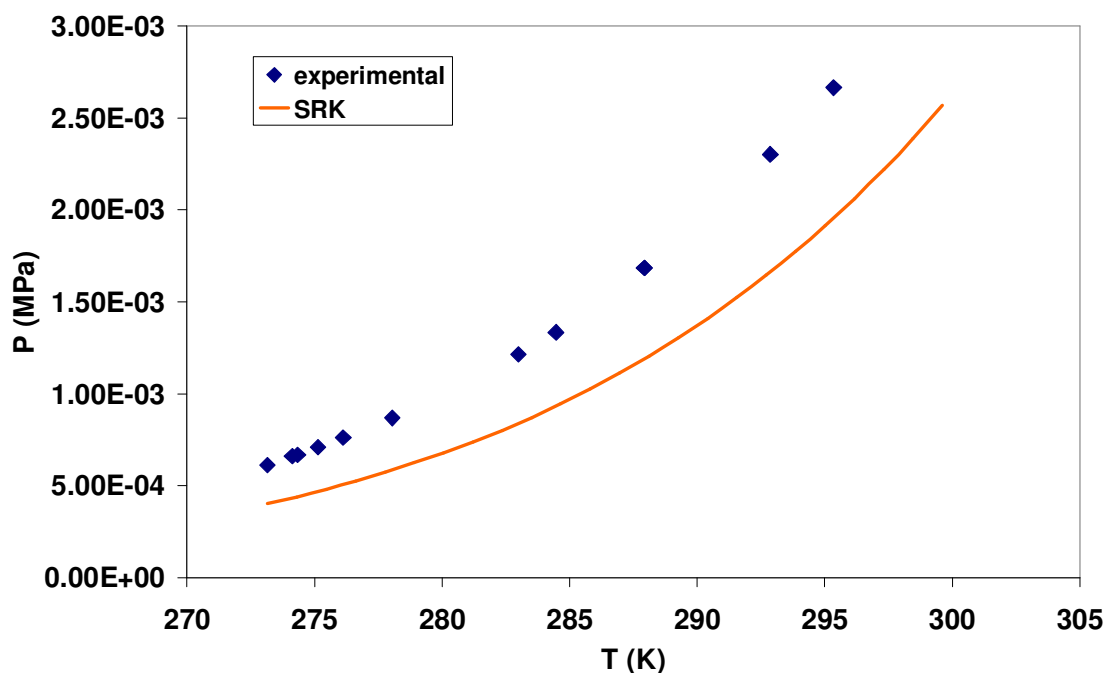


Figura 7.28: Curva de pressão de saturação *versus* temperatura para a água calculada com a equação SRK. Detalhe da região de temperatura entre 270 e 300 K.

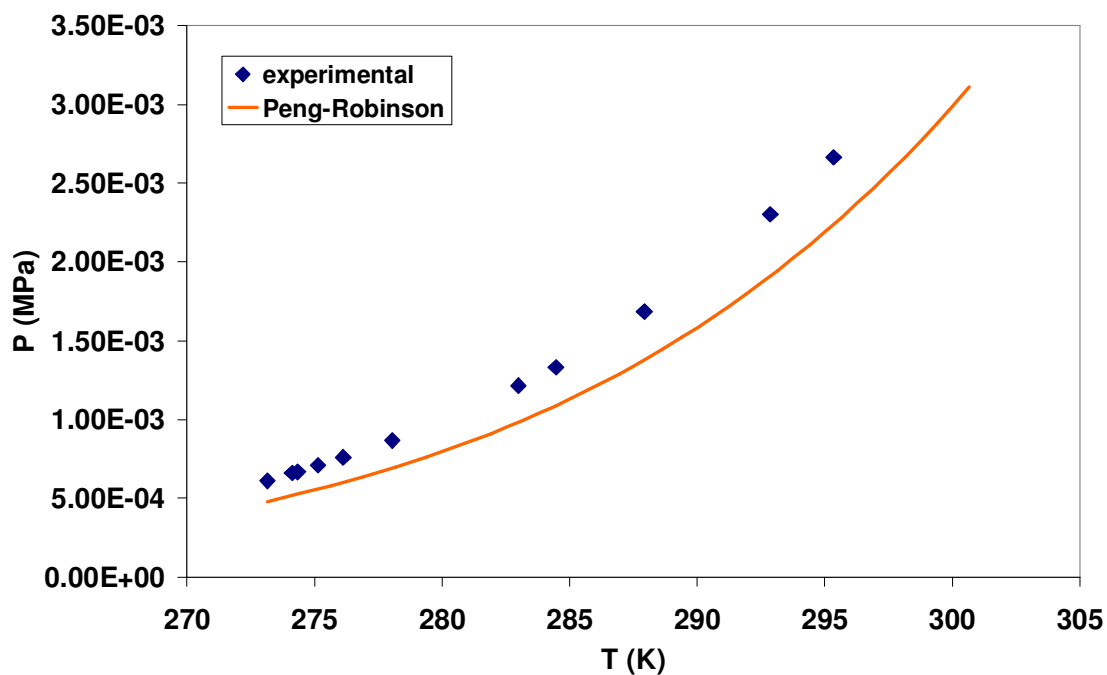


Figura 7.29: Curva de pressão de saturação *versus* temperatura para a água calculada com a equação Peng-Robinson. Detalhe da região de temperatura entre 270 e 300 K.

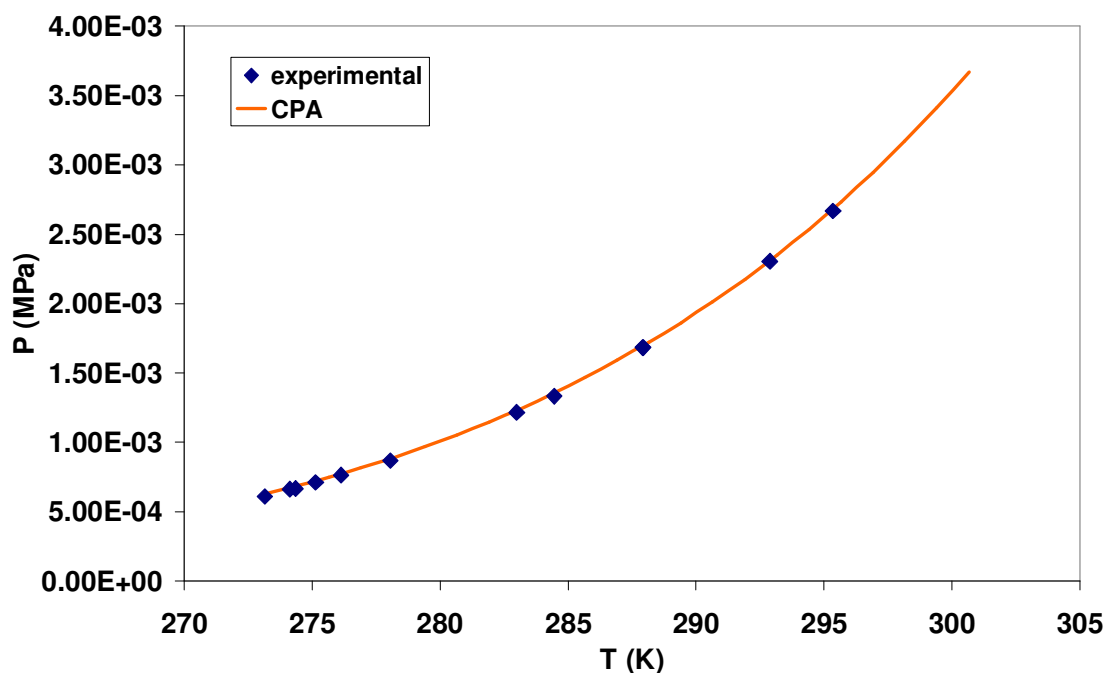


Figura 7.30: Curva de pressão de saturação *versus* temperatura para a água calculada com a equação CPA. Detalhe da região de temperatura entre 270 e 300 K.

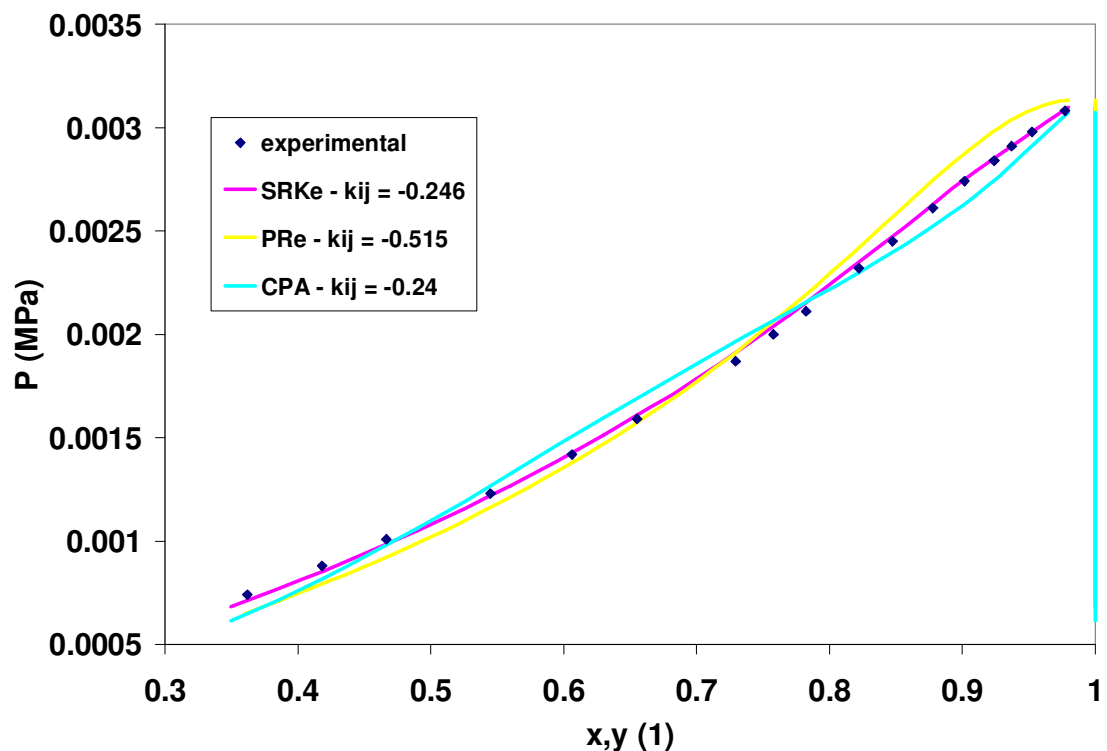


Figura 7.31: Curvas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema H₂O (1) – TEG (2) a 298,15 K calculadas com a equação CPA e com as equações SRK e Peng-Robinson usando parâmetros reestimados para a água (SRKe e PRe significam, respectivamente, SRK e Peng-Robinson com parâmetros reestimados).

A análise dos resultados apresentados na Figura 7.31 mostra que o uso de parâmetros reestimados para a água resultou numa melhora substancial na capacidade preditiva das equações SRK e Peng-Robinson para este sistema (comparar com a Figura 7.27). O gráfico da figura mostra que as três equações de estado apresentam bom desempenho na predição do comportamento da fase líquida da mistura água-TEG. Observa-se que a equação SRK com parâmetros reestimados apresentou o melhor resultado das três. Tal fato sugere fortemente que, neste caso, não é a introdução do conceito de associação que garante à CPA um desempenho superior às cúbicas convencionais, e sim o fato desta equação trabalhar com parâmetros estimados numericamente com base em dados experimentais dos componentes puros numa ampla faixa de temperatura e pressão. Entretanto, cabe aqui a observação de que o fato das equações SRK e Peng-Robinson em sua forma convencional (ou seja, aplicadas usando os valores verdadeiros de T_c , P_c e ω) conseguirem reproduzir bem uma ampla variedade de misturas (inclusive com compostos polares, como foi visto nos sistemas TEG-CO₂ e CO₂-H₂O) já é um feito notável, tendo-se em vista que estas equações se baseiam unicamente em dois pontos experimentais para cada substância pura.

7.2.4. Resumo dos sistemas binários

A Tabela 7.4 apresenta o resumo dos parâmetros de interação binária ajustados para cada sistema binário, bem como os parâmetros médios adotados, relativos ao sistema TEG-CO₂-H₂O.

Tabela 7.4: Resumo dos parâmetros de interação binária k_{ij} para o sistema TEG-CO₂-H₂O.

Sistema	Temperatura (K)	k_{12} ajustado		
		CPA	SRK	Peng-Robinson
CO ₂ -H ₂ O	298,28	-0,063	-0,145	-0,123
	308,20	-0,060	-0,133	-0,111
	318,23	-0,055	-0,122	-0,100
	Valores Médios	-0,059	-0,133	-0,111
TEG-CO ₂	298,15	0,02	0,087	0,095
	323,15	0,02	0,100	0,105
	348,15	0,02	0,110	0,112
	373,15	0,013	0,115	0,120
	398,15	0,007	0,124	0,126
	Valores Médios	0,016	0,107	0,112
H ₂ O-TEG	298,15	-0,240	-0,235 [-0,246]	-0,260 [-0,515]

Nota: os valores entre colchetes ([nnn]) são relativos às equações SRK e Peng-Robinson usando parâmetros reestimados para a água (T_c' , P_c' e ω').

7.3. Conclusões finais para o sistema TEG-CO₂-H₂O

O principal ponto a ser destacado do estudo do sistema TEG-CO₂-H₂O é que, de maneira geral, as três equações de estado testadas (CPA, SRK e Peng-Robinson) conseguem representar de maneira satisfatória cada par de componentes. No entanto, no caso dos pares CO₂-H₂O e TEG-CO₂, verificou-se que a CPA apresenta uma vantagem significativa em termos de praticidade de uso, que consiste na baixa sensibilidade que as curvas calculadas com esta equação apresentam com a variação do valor de k_{ij} , ao contrário do que ocorre com as equações cúbicas. Desta forma, ao se optar por trabalhar unicamente com valores médios de k_{ij} dentro de uma faixa definida de temperatura, a CPA apresenta um erro significativamente menor do que a SRK e a Peng-Robinson para estes sistemas.

O par H₂O-TEG representou um caso excepcional, uma vez que se verificou que as equações SRK e Peng-Robinson, na sua forma convencional, não apresentam predições de equilíbrio coerentes com os dados experimentais para este sistema. No entanto, foi demonstrado que o erro exibido por estas duas equações neste caso é devido às mesmas não reproduzirem adequadamente a pressão de saturação da água pura em temperaturas baixas ($T < 300$ K, aproximadamente). Os resultados apresentados mostraram, de maneira clara, que a vantagem que a equação CPA apresenta sobre as outras duas neste caso é unicamente devido a ter seus parâmetros estimados com base em dados experimentais, ao invés de se basear apenas no ponto crítico e no fator acêntrico, como ocorre com as equações de estado cúbicas. Tendo-se reestimado os parâmetros da SRK e Peng-Robinson para a água, foram obtidos com estas equações resultados equivalentes ao exibido pela CPA. Na verdade, verificou-se que a SRK com parâmetros da água reestimados apresentou um resultado ainda superior ao da CPA, o que sugere que a presença do termo de associação nesta última equação aparentemente não representa uma melhora significativa em termos da descrição deste sistema.

Ainda com relação ao uso de parâmetros reestimados nas equações SRK e Peng-Robinson, cabe ressaltar algumas limitações deste tipo de procedimento. Como os novos parâmetros não reproduzem exatamente o ponto crítico da água, a princípio não se recomenda o uso deste conjunto de parâmetros para sistemas em temperatura ou pressão próximas ou superiores ao ponto crítico deste composto. Antes de se aplicar estes parâmetros a um sistema nestas condições, seria importante verificar as predições

obtidas com estas equações de estado, comparando-as com dados experimentais medidos nestas mesmas condições. Em segundo lugar, deve-se lembrar que não foi possível verificar as predições para a fase vapor da mistura H₂O-TEG, devido à falta de dados disponíveis. Como os novos parâmetros da água foram estimados com dados de equilíbrio líquido-vapor da água pura, supõe-se que o uso destes parâmetros resultará em predições coerentes também para a fase vapor do binário. No entanto, seria recomendável verificar este ponto antes de se aplicar os parâmetros reestimados na predição do comportamento deste sistema.

Finalmente, deve-se destacar que há muito poucos dados experimentais publicados na literatura referentes à mistura H₂O-TEG, o que torna difícil a realização de um estudo comparativo da aplicação das equações CPA, SRK e Peng-Robinson a este sistema. Neste trabalho, todo o estudo realizado com esta mistura foi feito a uma única temperatura, de forma que os resultados são insuficientes para se fazer uma análise definitiva comparando o desempenho das equações de estado na descrição deste sistema. Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que as equações Peng-Robinson e SRK são capazes de descrever a mistura H₂O-TEG tão bem quanto a CPA, desde que sejam usados parâmetros pseudocríticos apropriadamente reestimados para a água. Caberia, entretanto, um estudo mais completo deste sistema, com dados experimentais medidos em outras condições de temperatura (ou de pressão), de modo a se obter um quadro mais abrangente. Desta forma, conclui-se que há uma grande necessidade da realização de novas medidas experimentais de equilíbrio líquido-vapor para a mistura H₂O-TEG.

Capítulo 8 – Resultados. Parte IV: Outros sistemas binários de interesse

8.1. Introdução

Além dos dois sistemas ternários já abordados, foram realizados cálculos de equilíbrio líquido-vapor para duas outras misturas binárias de interesse: H₂O-CH₄ e TEG-CH₄. Estes dois pares foram escolhidos devido à sua importância nos processos de tratamento do gás natural, notadamente na sua desidratação, usualmente feita por absorção da água presente no gás por uma corrente de trietilenoglicol. Considerando-se que o gás natural é composto majoritariamente por metano, é de grande relevância verificar a capacidade das equações de estado em modelar adequadamente as misturas H₂O-CH₄, TEG-CH₄ e H₂O-TEG. Como o par H₂O-TEG já foi discutido anteriormente, neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para os pares H₂O-CH₄ e TEG-CH₄.

A Tabela 8.1 apresenta um resumo dos casos estudados para as misturas H₂O-CH₄ e CH₄-TEG. Deve-se notar que, no caso da mistura CH₄-TEG, decidiu-se tratar separadamente as previsões para as fases líquida e vapor, tendo em vista que os dados experimentais utilizados como referência para cada fase são provenientes de fontes distintas.

Tabela 8.1: Binários H₂O-CH₄ e CH₄-TEG – resumo dos casos estudados e referências dos dados experimentais.

Mistura Binária	Temperatura (K)	Referência dos dados experimentais
H ₂ O-CH ₄ – ponto de orvalho	263,15	Folas, G. K. <i>et al.</i> , 2007b
	273,15	
	283,15	
	293,15	
CH ₄ -TEG – ponto de bolha	298,15	Jou, F-Y. <i>et al.</i> , 1987
	323,15	
	348,15	
	373,15	
	398,15	
CH ₄ -TEG – ponto de orvalho	298,15	Jerinic, D. <i>et al.</i> , 2008
	316,75	

8.2. Mistura H₂O-CH₄

Os dados disponíveis para a mistura binária H₂O-CH₄ se encontram na forma *T-P-y* (temperatura-pressão-composição da fase vapor), de modo que não foi possível a realização de um estudo comparativo das equações de estado no que se refere à predição da composição da fase líquida deste sistema.

Foram levantadas curvas de equilíbrio líquido-vapor para a mistura H₂O-CH₄ para quatro temperaturas, com as equações de estado SRK, Peng-Robinson e CPA. Para cada temperatura, foi ajustado o parâmetro de interação binária k_{12} de cada equação. Os valores ótimos de k_{12} determinados a cada temperatura para as três equações de estado estão apresentados na Tabela 8.2, a seguir.

Tabela 8.2: Valores ajustados de k_{12} para o binário H₂O-CH₄

Temperatura (K)	k_{ij} ajustado		
	CPA	SRK	Peng-Robinson
263,15	0,33	0,303*	0,40
273,15	0,20	0,40	0,40
283,15	0,15	0,40	0,45
293,15	0,15	0,40	0,50
Valores Médios	0,21	0,40**	0,44

* o ajuste não foi considerado satisfatório.

** no cálculo da média, foi desprezado o ponto referente a $T=263,15$ K para a SRK

As Figuras 8.1-8.4 apresentam as curvas de pressão *versus* composição da fase vapor calculadas com as três equações de estado, usando-se valores de k_{12} ajustados a cada temperatura e para cada equação. A observação destes gráficos mostra que, de modo geral, as equações Peng-Robinson e CPA apresentam resultados superiores à equação SRK. Observa-se uma diferença entre o formato das curvas preditas pelas equações CPA e pela Peng-Robinson, embora ambas apresentem, em média, erros semelhantes nas temperaturas testadas. As curvas calculadas com a equação SRK apresentaram um desvio significativo dos dados experimentais em todas as temperaturas testadas, com exceção da mais elevada (293,15 K). Na temperatura de 293,15 K, a diferença entre os resultados das três equações diminui, embora a Peng-Robinson continue apresentando um resultado ligeiramente superior às demais.

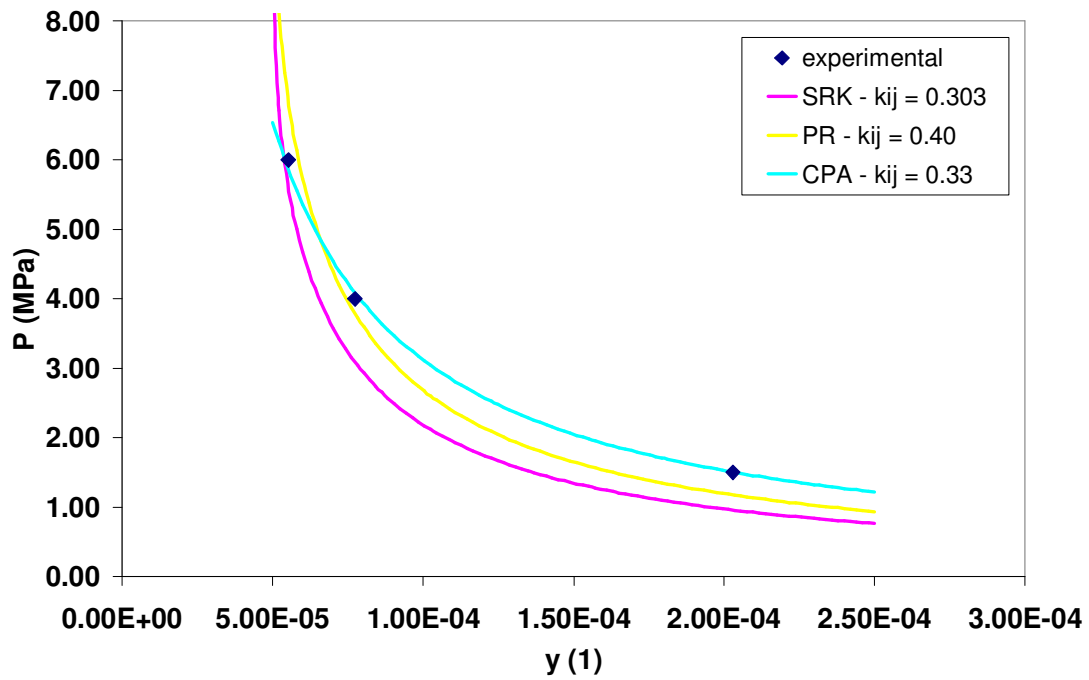


Figura 8.1: Curvas de equilíbrio P-y calculadas para a mistura H₂O (1) – CH₄ (2) a 263,15 K, usando valores ajustados de k_{12} para esta temperatura.

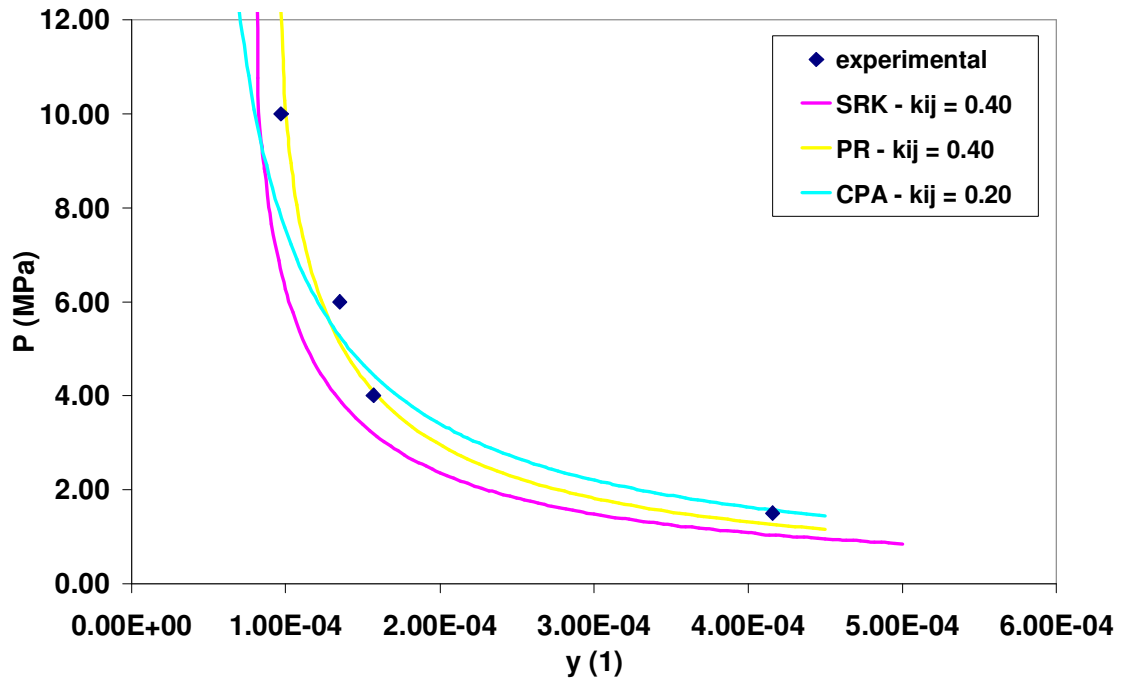


Figura 8.2: Curvas de equilíbrio P-y calculadas para a mistura H₂O (1) – CH₄ (2) a 273,15 K, usando valores ajustados de k_{12} para esta temperatura.

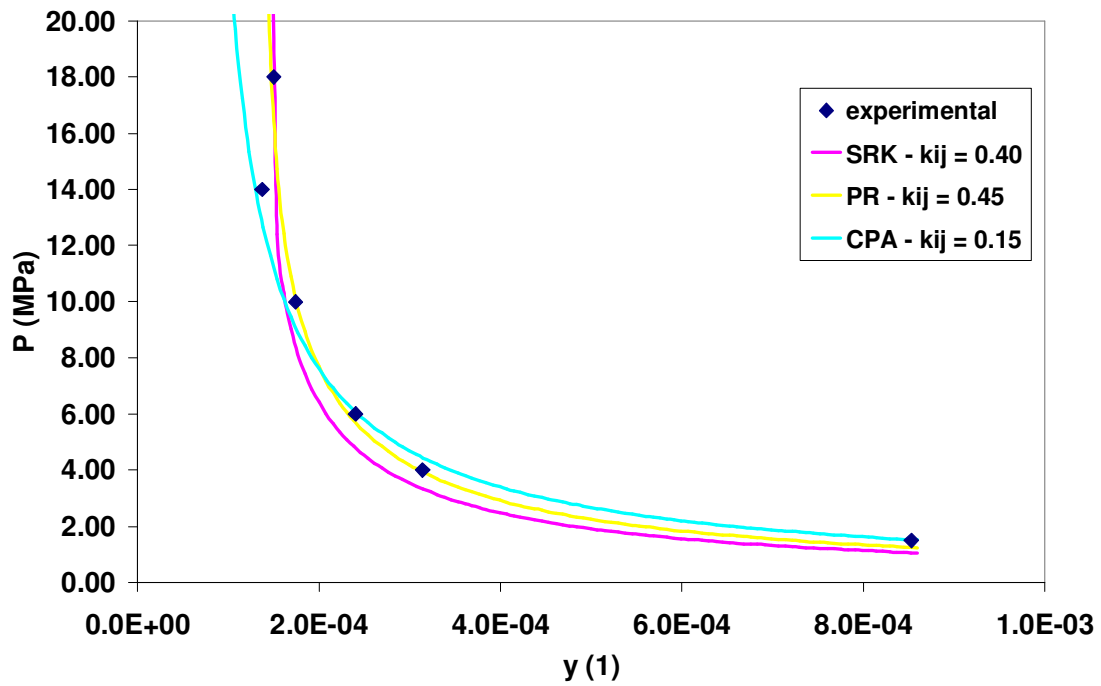


Figura 8.3: Curvas de equilíbrio P-y calculadas para a mistura H₂O (1) – CH₄ (2) a 283,15 K, usando valores ajustados de k_{12} para esta temperatura.

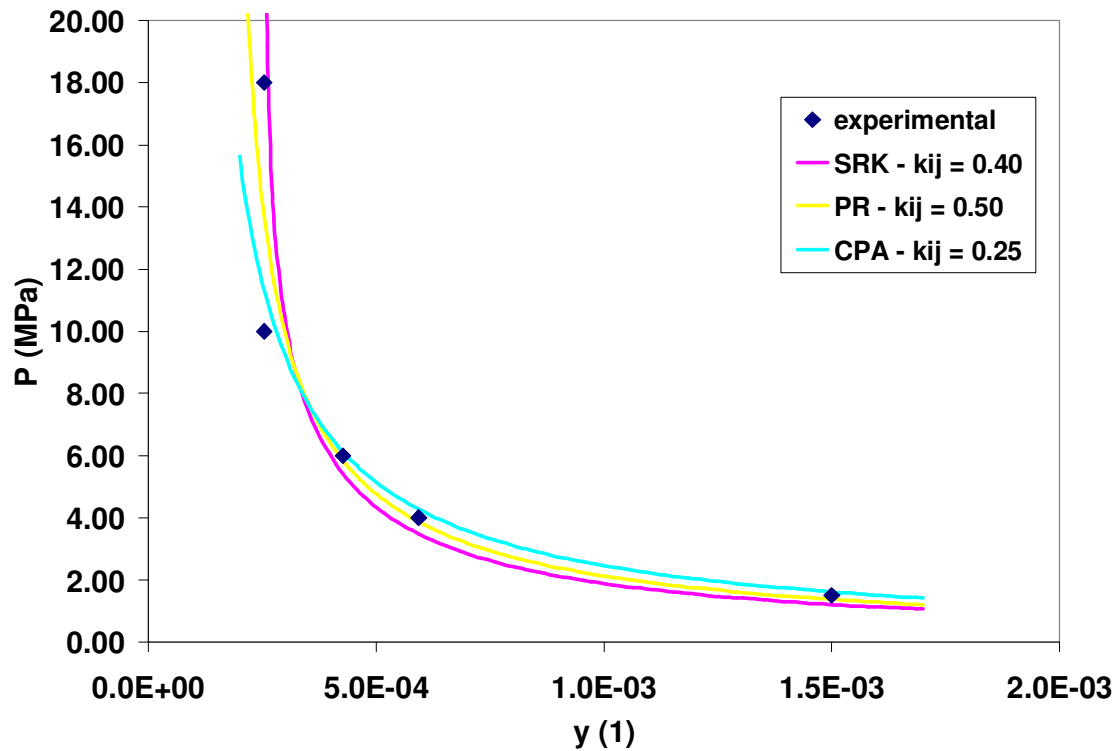


Figura 8.4: Curvas de equilíbrio P-y calculadas para a mistura H₂O (1) – CH₄ (2) a 293,15 K, usando valores ajustados de k_{12} para esta temperatura.

Cálculos de pressão *versus* composição da fase vapor foram repetidos para este sistema nas mesmas temperaturas usando-se os valores médios de k_{12} indicados na Tabela 8.2, com o objetivo de testar a capacidade das equações em prever o comportamento do sistema trabalhando-se com um único k_{12} para o par água-metano na faixa de temperatura considerada. Os resultados estão apresentados nas Figuras 8.5-8.8.

Verifica-se que a equação Peng-Robinson reproduz melhor a tendência dos dados experimentais em todas as temperaturas, se comparada com as demais equações. A equação CPA, embora apresente um resultado razoável, mostra uma tendência de erro quando a concentração de água na fase líquida diminui, sendo o erro maior quanto maior a temperatura. Nota-se que na região de baixa concentração de água, a equação CPA tende a subestimar a pressão do sistema. A equação SRK, por sua vez, mostra-se como a pior das três para a modelagem desta mistura, apresentando um erro de predição muito grande com relação aos dados experimentais, principalmente em temperaturas menores.

Concluindo, pode-se afirmar que, apesar da forte assimetria energética que caracteriza a mistura CH₄-H₂O (um composto supercrítico, fortemente volátil e apolar misturado a outro subcrítico, de baixa volatilidade e fortemente polar), as equações Peng-Robinson e CPA conseguem descrever satisfatoriamente este sistema. O uso da equação SRK, por outro lado, não é recomendado para a descrição desta mistura. Para complementar este estudo, no entanto, seria imprescindível se dispor de dados experimentais relativos à fase líquida para este sistema.

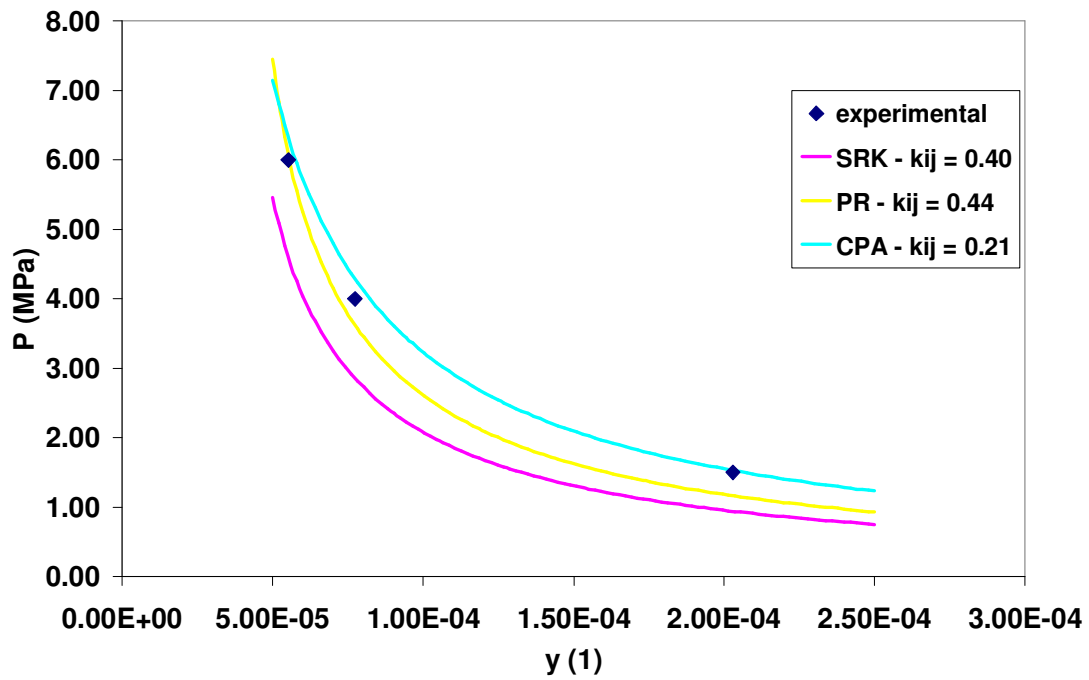


Figura 8.5: Curvas de equilíbrio P-y calculadas para a mistura H₂O (1) – CH₄ (2) a 263,15 K, usando valores médios de k_{12} .

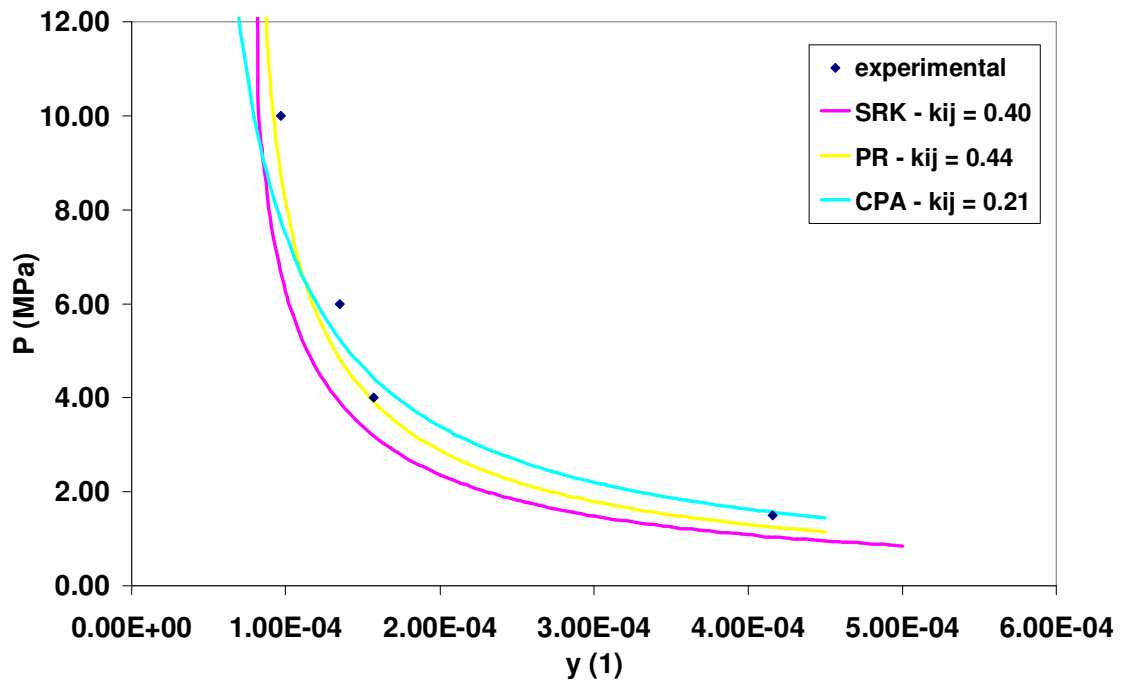


Figura 8.6: Curvas de equilíbrio P-y calculadas para a mistura H₂O (1) – CH₄ (2) a 273,15 K, usando valores médios de k_{12} .

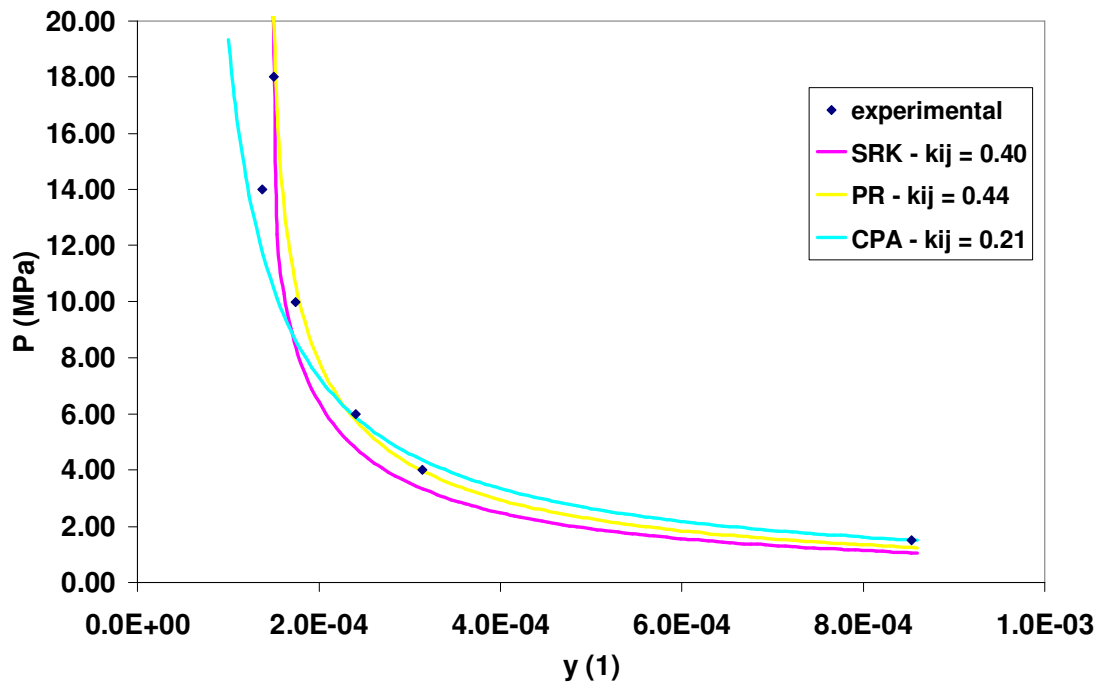


Figura 8.7: Curvas de equilíbrio P-y calculadas para a mistura H₂O (1) – CH₄ (2) a 283,15 K, usando valores médios de k_{12} .

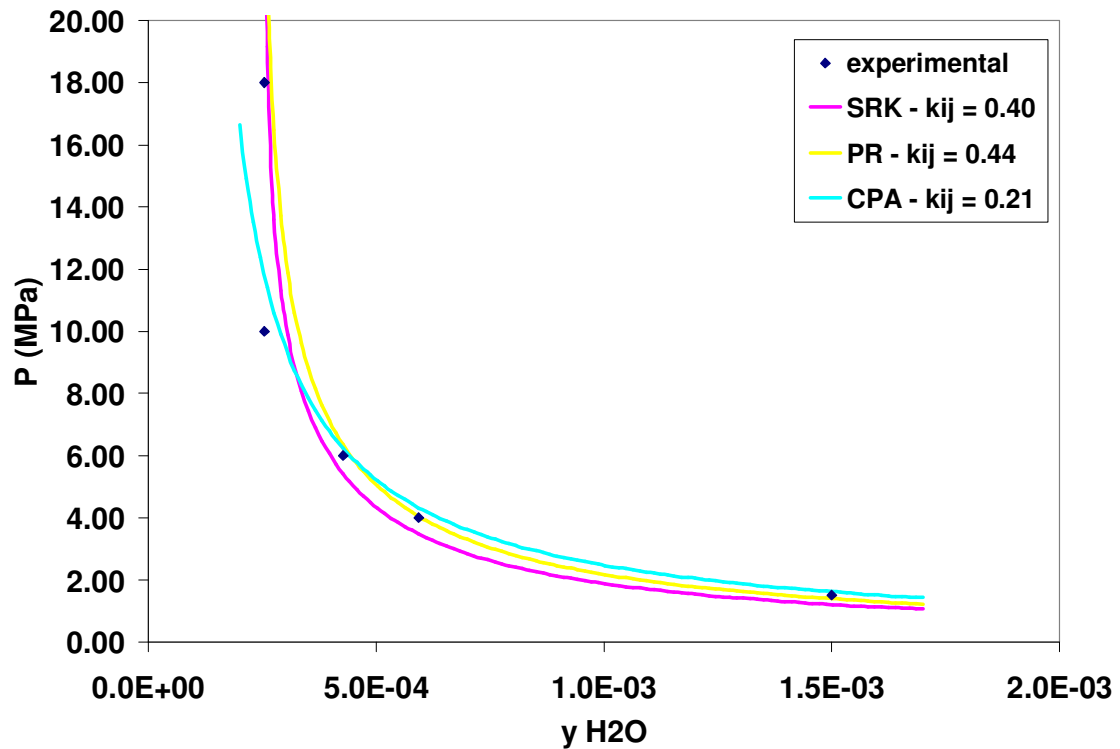


Figura 8.8: Curvas de equilíbrio P-y calculadas para a mistura H₂O (1) – CH₄ (2) a 293,15 K, usando valores médios de k_{12} .

8.3. Mistura CH₄-TEG – Ponto de bolha

O estudo da mistura CH₄-TEG com as equações de estado seguiu um procedimento análogo adotado para o sistema H₂O-CH₄. Inicialmente, foram calculadas as curvas equilíbrio líquido-vapor com as equações CPA, SRK e Peng-Robinson, ajustando-se o valor de k_{12} para cada temperatura com cada equação usando dados experimentais de pressão *versus* composição da fase líquida. Concluído este processo, foram determinados valores de k_{12} médios dentro da faixa de temperatura estudada para cada equação de estado. Finalmente, recalcularam-se as curvas de equilíbrio para cada temperatura com as três equações, usando os valores de k_{12} médios.

As Figuras 8.9-8.13 apresentam os resultados do cálculo de pressão especificando-se a composição da fase líquida nas temperaturas de 298,15; 323,15; 348,15; 373,15 e 398,15 K, usando-se as equações de estado CPA, SRK e Peng-Robinson com parâmetros de interação k_{12} ajustados separadamente para cada temperatura. Verifica-se que as três equações apresentam bom desempenho, reproduzindo adequadamente os dados experimentais. Cabe notar, no entanto, que a concordância exibida pelas curvas calculadas com as três equações com os pontos experimentais foi obtida graças a um cuidadoso ajuste do parâmetro k_{12} a cada temperatura. A Tabela 8.3 apresenta os valores ajustados de k_{12} para esta mistura em cada temperatura, para cada uma das equações de estado. A variação do parâmetro k_{12} ótimo com a temperatura pode ser visualizada na Figura 8.14.

Tabela 8.3: Resumo dos parâmetros de interação binária k_{12} ajustados para a mistura CH₄-TEG

Temperatura (K)	k_{12} ótimo		
	CPA	SRK	Peng-Robinson
298,15	0,136	0,225	0,243
323,15	0,135	0,240	0,260
348,15	0,130	0,255	0,270
373,15	0,125	0,270	0,280
398,15	0,115	0,285	0,290
Valores Médios	0,1282	0,255	0,269

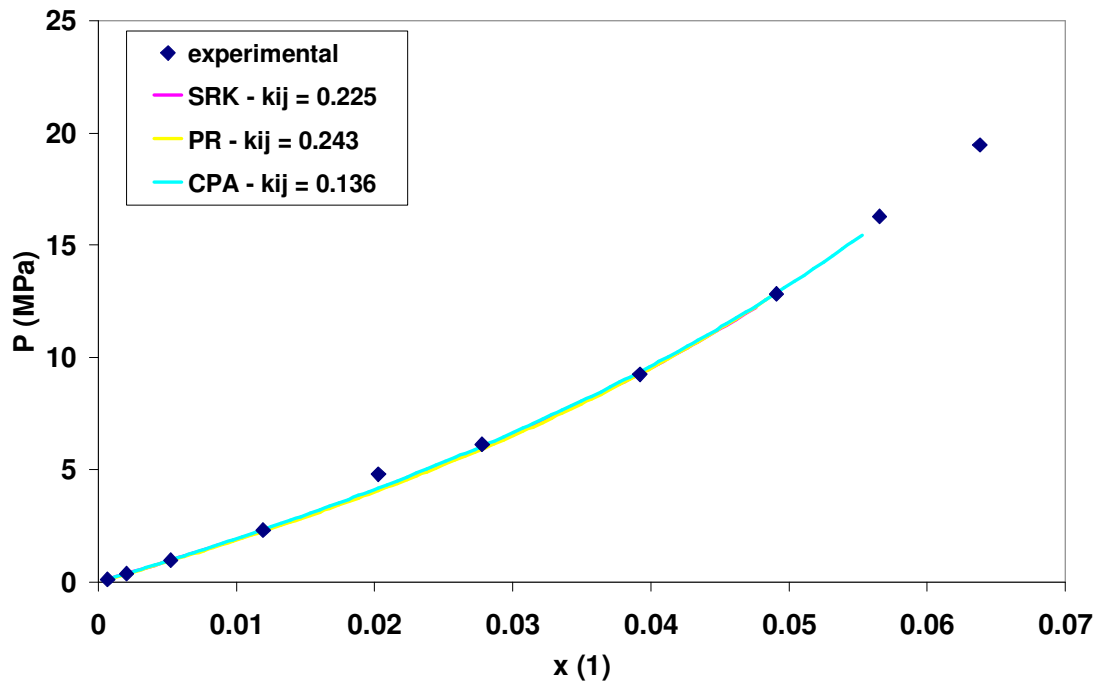


Figura 8.9: Curvas de equilíbrio P-x calculadas para a mistura CH₄ (1) – TEG (2) a 298,15 K, usando valores ajustados de k_{12} para esta temperatura.

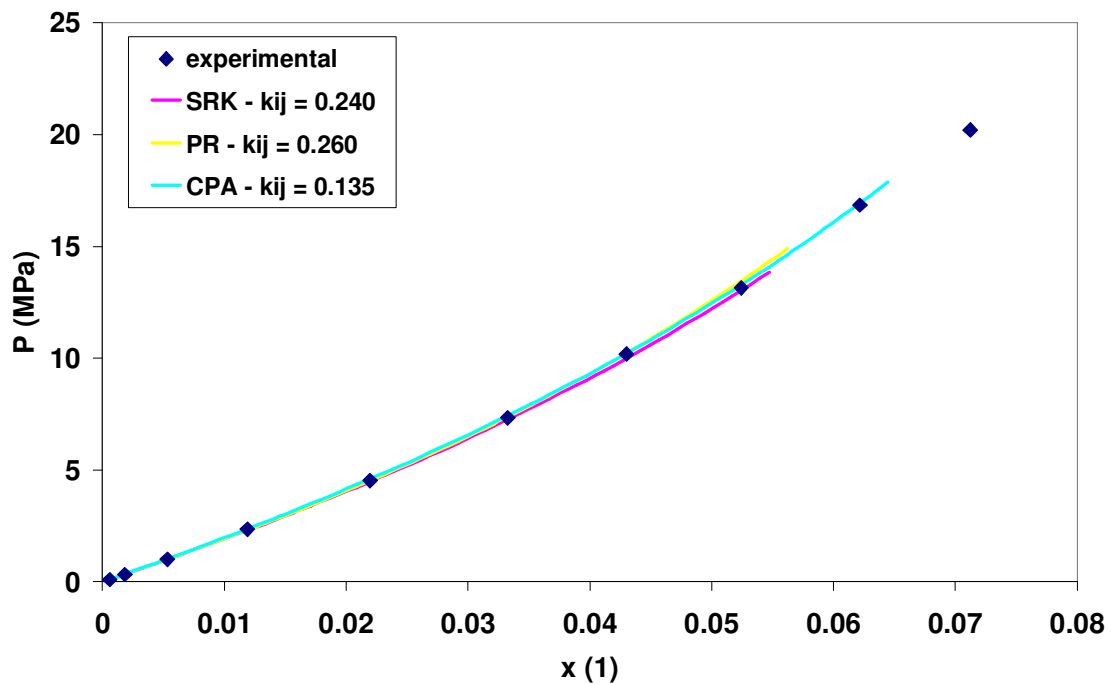


Figura 8.10: Curvas de equilíbrio P-x calculadas para a mistura CH₄ (1) – TEG (2) a 323,15 K, usando valores ajustados de k_{12} para esta temperatura.

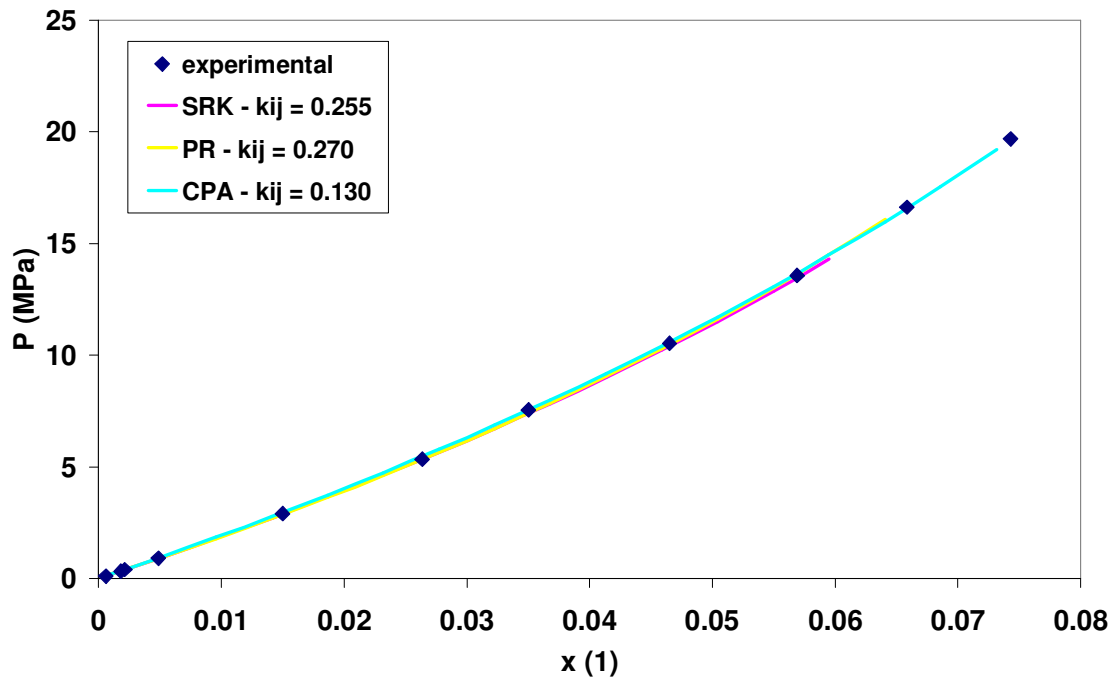


Figura 8.11: Curvas de equilíbrio P-x calculadas para a mistura CH₄ (1) – TEG (2) a 348,15 K, usando valores ajustados de k_{12} para esta temperatura.

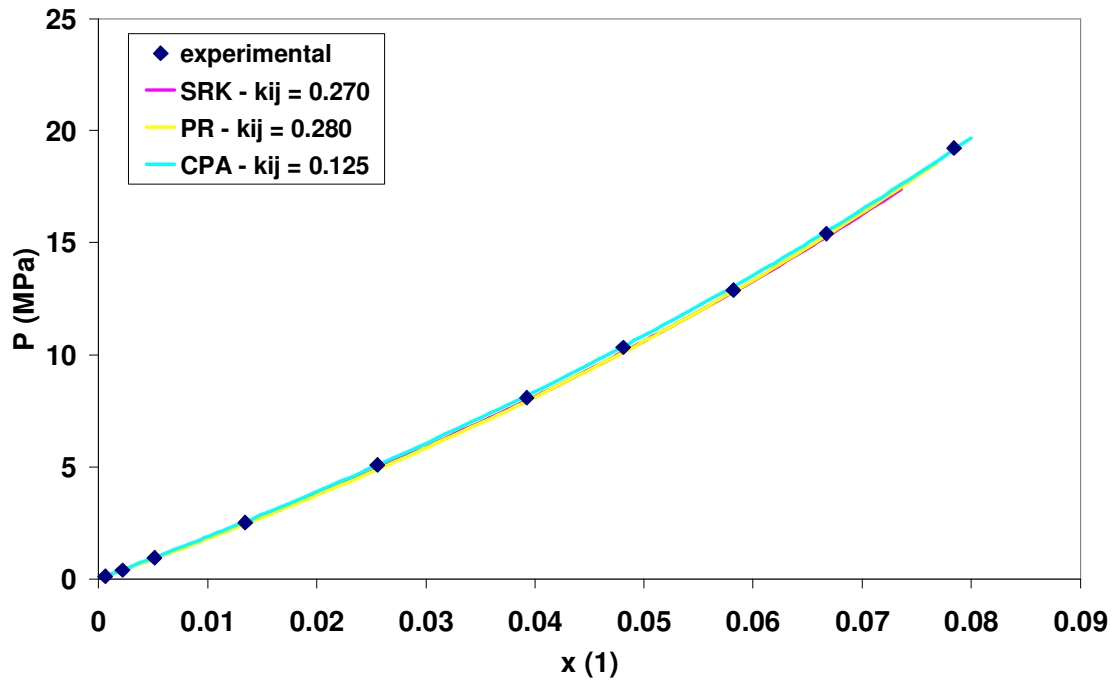


Figura 8.12: Curvas de equilíbrio P-x calculadas para a mistura CH₄ (1) – TEG (2) a 373,15 K, usando valores ajustados de k_{12} para esta temperatura.

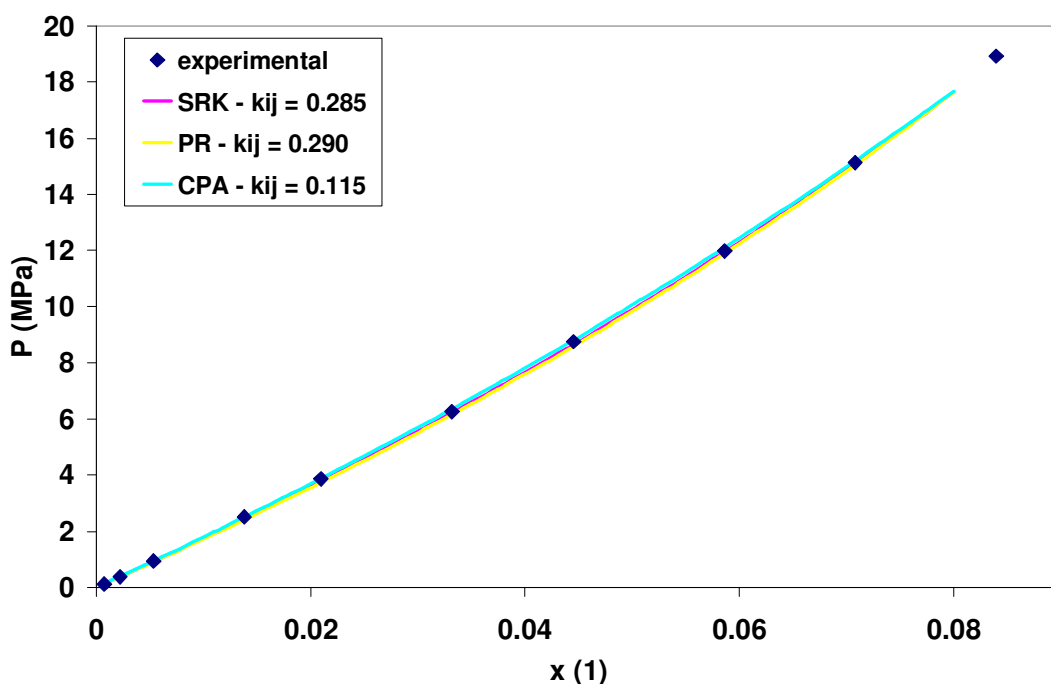


Figura 8.13: Curvas de equilíbrio P-x calculadas para a mistura CH₄ (1) – TEG (2) a 398,15 K, usando valores ajustados de k_{12} para esta temperatura.

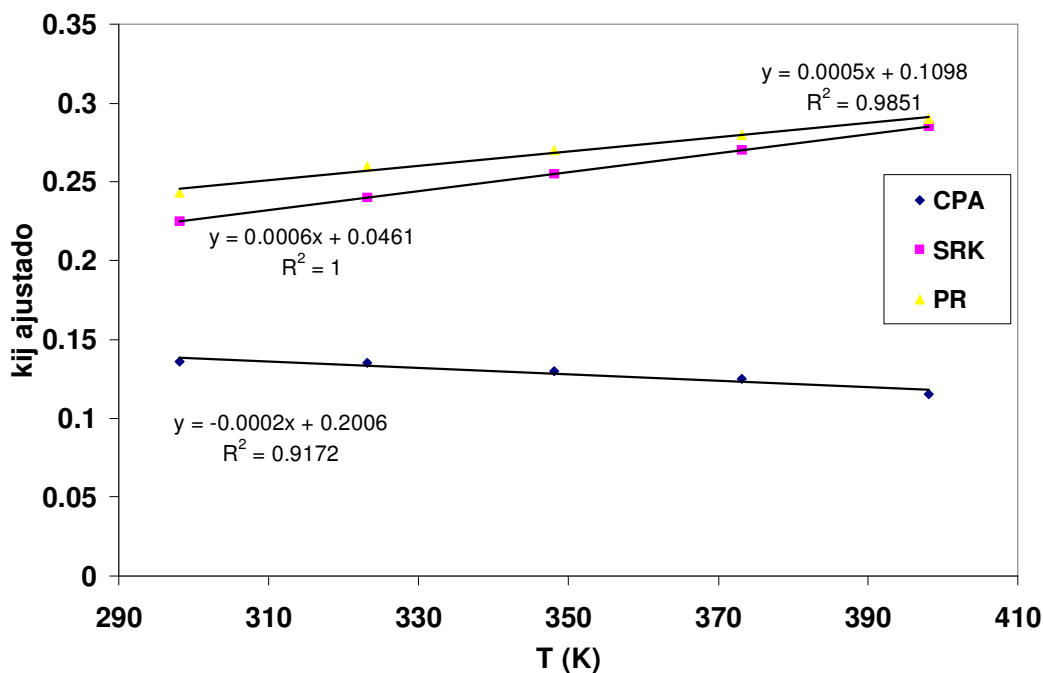


Figura 8.14: Dependência dos valores ótimos de k_{12} com a temperatura para o sistema CH₄-TEG com as equações CPA, SRK e Peng-Robinson.

Observa-se na Figura 8.14 que, das três equações de estado, a CPA é aquela que apresenta menor variação do parâmetro k_{12} com a temperatura do sistema. Verifica-se ainda que, para as três equações, o valor ajustado de k_{12} varia com a temperatura de

forma bastante próxima a uma função linear (coeficientes de correlação R^2 próximos de 1,0). Cabe notar que esta relação é menos linear no caso da equação CPA, num comportamento análogo ao verificado com a mistura TEG-CO₂ (Figura 8.21). No caso da equação SRK, ao contrário, os valores ótimos de k_{12} em função da temperatura apresentam uma correlação perfeitamente linear (Figura 8.14).

As curvas de pressão *versus* composição da fase líquida para a mistura CH₄-TEG recalculadas usando-se valores médios para o parâmetro de interação binária estão apresentadas nas Figuras 8.15-8.19. A análise destas figuras mostra claramente a superioridade da equação CPA com relação às demais na descrição deste sistema. Verifica-se que, fixando-se o parâmetro k_{12} para um valor médio dentro da faixa de temperatura de interesse, a equação CPA é a que apresenta o menor desvio das três na predição das curvas de pressão em função da composição. Para temperaturas mais próximas dos extremos da faixa considerada, pode-se notar que as equações SRK e Peng-Robinson já começam a prever curvas com um erro considerável, se comparadas com os dados experimentais, enquanto que a equação CPA ainda descreve o sistema de uma maneira satisfatória, apresentando erros menores. Este resultado é análogo ao que foi observado no caso das misturas CO₂-H₂O e TEG-CO₂. Desta forma, constata-se que, de maneira geral, na descrição do equilíbrio de fases de misturas com componentes polares, a equação CPA tende a dar um resultado superior às equações SRK e Peng-Robinson, uma vez que pode operar dentro de uma faixa maior de temperatura ou pressão com apenas um valor médio para os parâmetros k_{ij} .

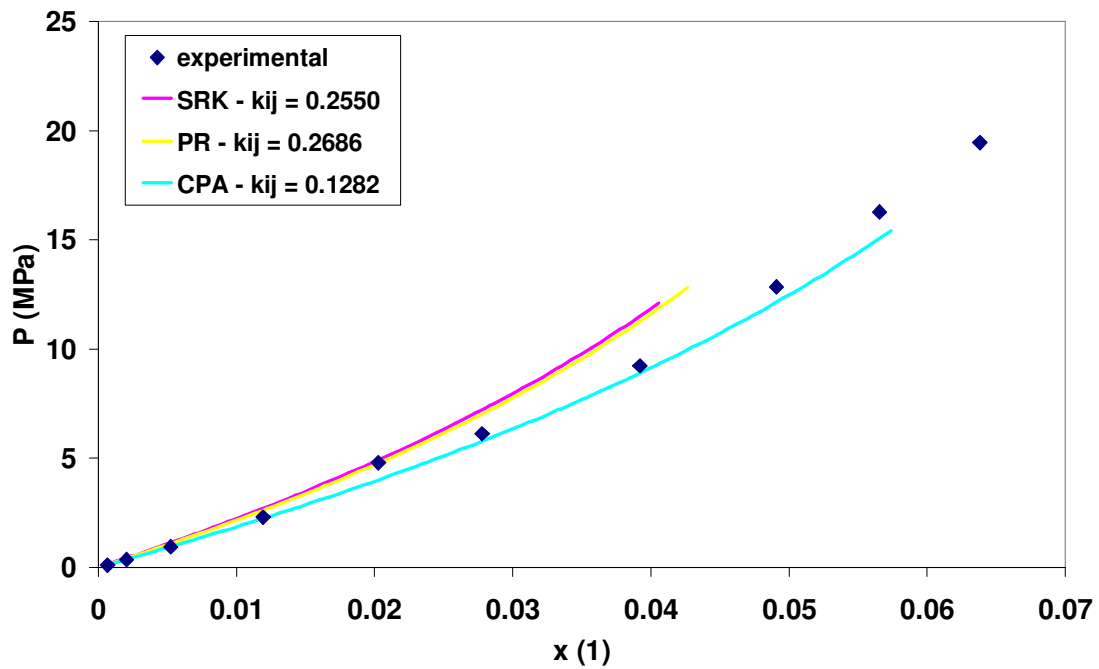


Figura 8.15: Curvas de equilíbrio P-x calculadas para a mistura CH₄ (1) – TEG (2) a 298,15 K, usando valores médios de k_{12} .

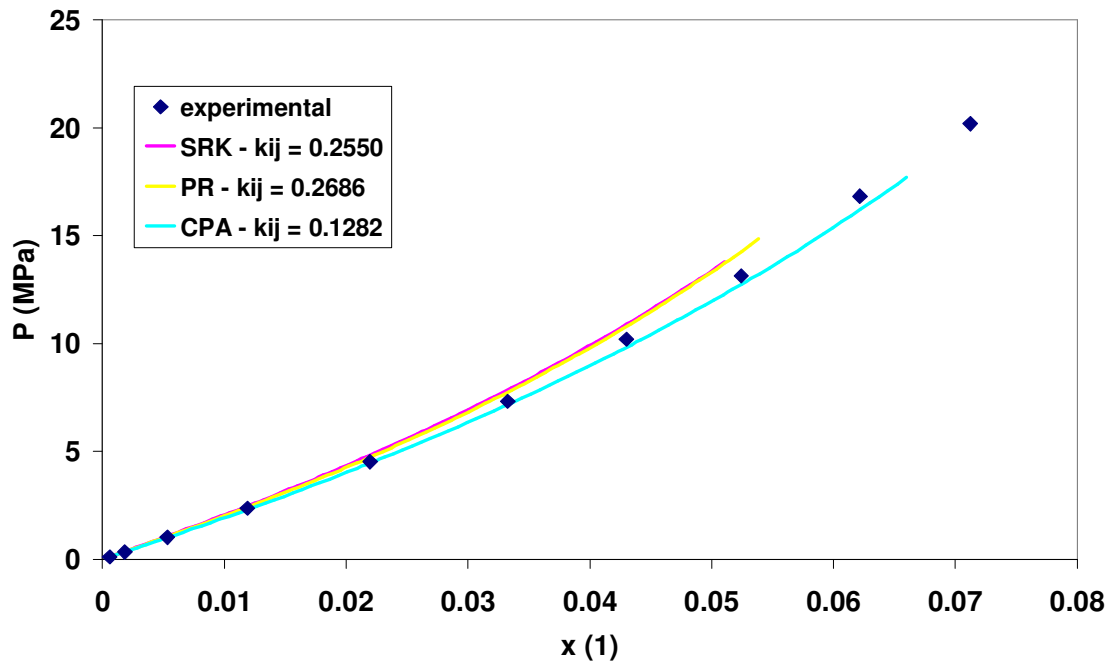


Figura 8.16: Curvas de equilíbrio P-x calculadas para a mistura CH₄ (1) – TEG (2) a 323,15 K, usando valores médios de k_{12} .

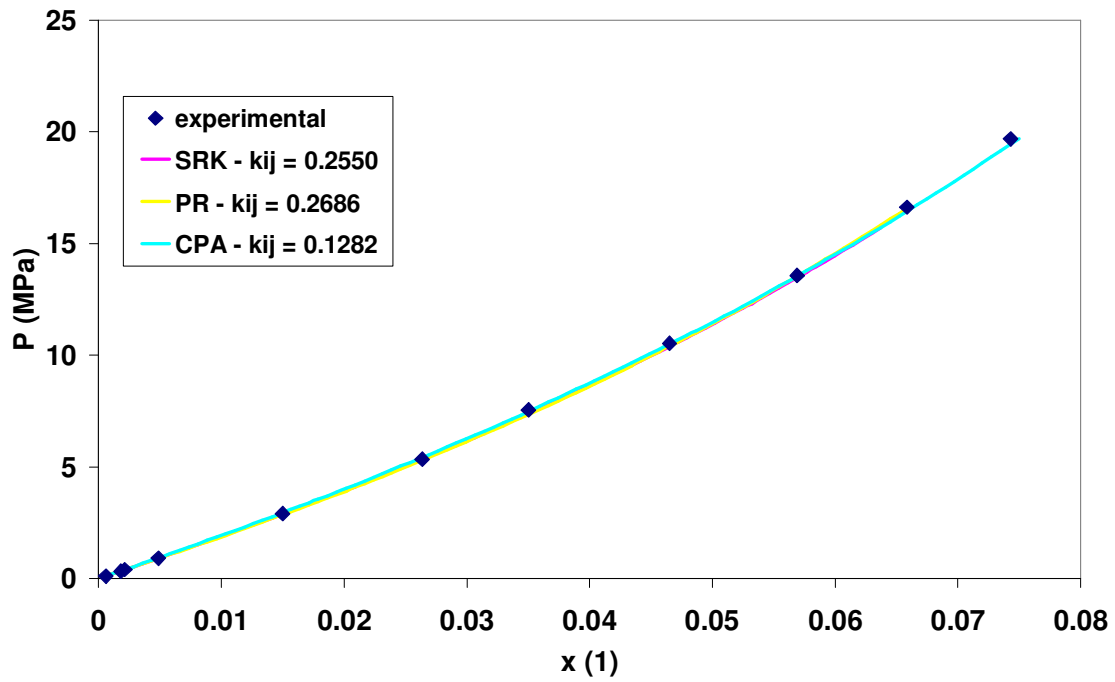


Figura 8.17: Curvas de equilíbrio P-x calculadas para a mistura CH₄ (1) – TEG (2) a 348,15 K, usando valores médios de k_{12} .

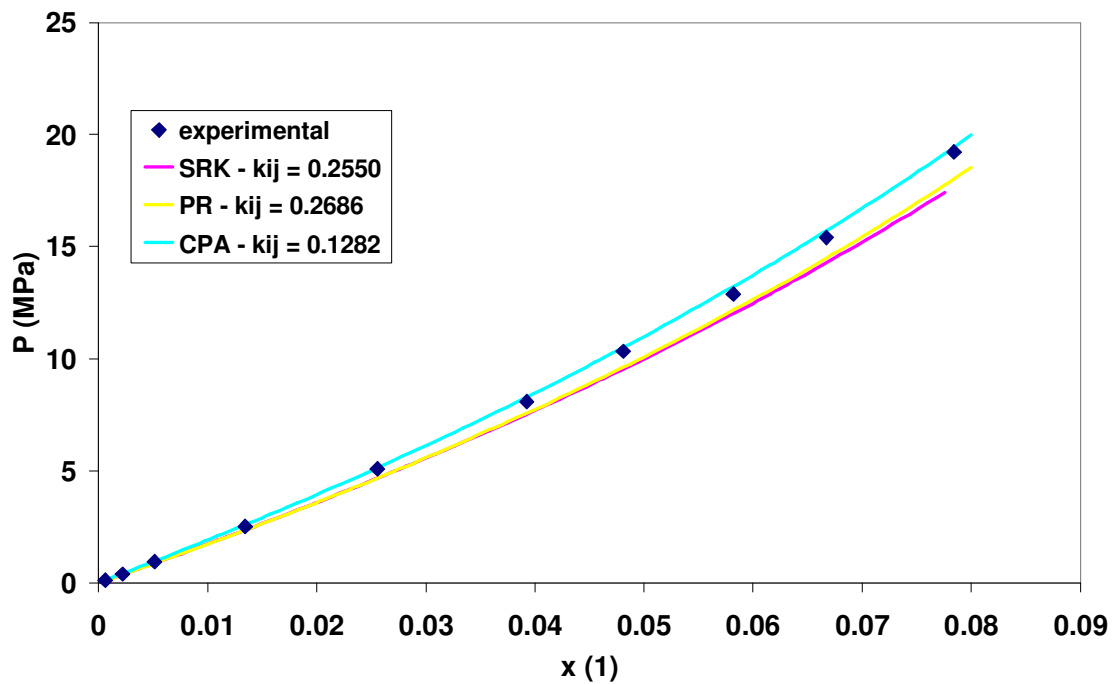


Figura 8.18: Curvas de equilíbrio P-x calculadas para a mistura CH₄ (1) – TEG (2) a 373,15 K, usando valores médios de k_{12} .

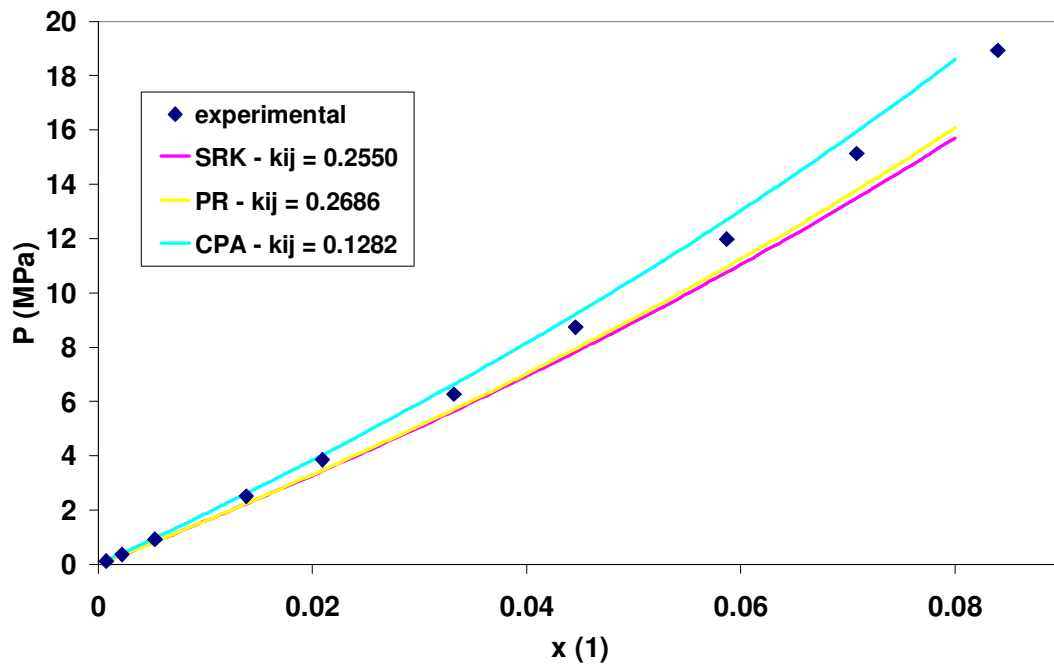


Figura 8.19: Curvas de equilíbrio P-x calculadas para a mistura CH_4 (1) – TEG (2) a 398,15 K, usando valores médios de k_{12} .

8.4. Mistura CH₄-TEG – Ponto de orvalho

Na literatura, foram encontrados dados experimentais de composição *versus* pressão para a fase vapor da mistura metano-trietilenoglicol somente para duas temperaturas, 298,15 e 316,75 K. Cabe ressaltar que a solubilidade do TEG em metano na fase vapor é extremamente baixa, de forma que a obtenção de dados de composição de equilíbrio para esta fase não é uma tarefa fácil (o que explica a pouca quantidade de dados deste tipo disponíveis).

Foram calculadas curvas de pressão *versus* composição da fase vapor para a mistura CH₄-TEG nas duas temperaturas citadas, usando-se as equações SRK, Peng-Robinson e CPA. Foi ajustado em cada caso o valor de k_{12} de modo a se obter o melhor ajuste possível da curva calculada com relação aos dados experimentais disponíveis.

A Figura 8.20 apresenta os resultados obtidos para a temperatura de 298,15 K. Pode-se observar que todas as equações apresentam um erro sistemático com relação aos dados experimentais, subestimando a concentração de TEG na fase vapor. Nota-se que as três equações, de modo geral, reproduzem a tendência apresentada pelos dados experimentais, embora errem sistematicamente para menos na concentração do trietilenoglicol nesta fase. A equação Peng-Robinson é, das três, a que apresenta o melhor resultado. Na Figura 8.21 podem ser vistas as curvas calculadas na mesma temperatura com estas equações, porém usando os valores de k_{12} previamente ajustados com dados experimentais da fase líquida nesta mesma temperatura. Os resultados obtidos com as três equações são, em linhas gerais, semelhantes aos apresentados na Figura 8.20, embora o erro no cálculo da concentração de TEG se apresente um pouco maior. Observa-se ainda pela Figura 8.21 que a equação Peng-Robinson apresenta um resultado ligeiramente superior ao das demais EdEs quando usada preditivamente, usando-se o valor de k_{ij} ajustado com a fase líquida para prever o comportamento da fase vapor.

Na Figura 8.22 estão apresentados os resultados dos cálculos para o mesmo sistema na temperatura de 316,75 K, usando valores de k_{12} ajustados com os dados experimentais da fase vapor. Verifica-se a mesma tendência observada no caso anterior, ou seja, as equações predizem corretamente a tendência apresentada pelos pontos experimentais, porém erram sistematicamente para menos o valor da concentração de

TEG. Novamente, observa-se que a equação Peng-Robinson apresenta o melhor resultado, apesar do erro no cálculo da composição. Na Figura 8.23, estão apresentadas as curvas calculadas nesta mesma temperatura, porém utilizando valores de k_{12} previamente ajustados com o cálculo de ponto de bolha na temperatura de 323,15 K. Comparando-se este gráfico com o da Figura 8.22, nota-se que as curvas calculadas com as equações CPA e SRK não apresentaram grande alteração em relação às da figura anterior. No entanto, a equação Peng-Robinson apresentou um resultado ligeiramente superior às demais, quando usada nesta forma preditiva.

Concluindo, pode-se dizer que as três equações testadas reproduzem satisfatoriamente os dados experimentais de equilíbrio da mistura TEG-metano. Considerando que este sistema apresenta valores muito baixos de concentração do TEG na fase vapor (na ordem de 10^{-7}), pode-se considerar a predição da composição desta fase pelos modelos como aceitável. A equação CPA, apesar de sua maior complexidade teórica e matemática, não apresentou nenhuma melhora na descrição deste sistema comparado à equação SRK. Cabe ressaltar que este é um sistema que apresenta forte assimetria, sendo uma mistura de um componente altamente volátil e apolar, em estado supercrítico (CH_4) com outro de muito baixa volatilidade e fortemente polar (TEG), o que torna sua modelagem particularmente difícil.

Finalmente, cabe fazer uma comparação dos resultados obtidos neste trabalho com os apresentados por Jerinic *et al.* (2007) para o estudo da fase vapor da mistura metano-TEG. No referido trabalho, Jerinic e colaboradores conseguiram modelar satisfatoriamente os dados de pressão-composição da fase vapor deste sistema usando as equações SRK e Peng-Robinson, porém introduzindo uma regra de mistura que necessita de dois parâmetros distintos de interação binária entre os componentes. Deste modo, passa-se a ter o trabalho de se estimar dois parâmetros diferentes para cada par de compostos, para cada equação de estado. No presente trabalho, ao contrário, optou-se por trabalhar com a regra clássica que emprega apenas um único parâmetro de interação por cada par de componentes. Deste modo, verifica-se que a escolha da regra de mistura adequada pode influenciar sensivelmente na qualidade dos resultados obtidos, mesmo com equações tradicionais tais como a SRK ou Peng-Robinson.

Cabe aqui, no entanto, fazer duas ressalvas. A primeira diz respeito ao trabalho demandado pela resolução matemática do problema: quanto mais complexa se torna a

regra de mistura e mais parâmetros são acrescentados ao modelo, mais complexa e demorada se torna a resolução do problema. Para uma mistura binária, determinar dois parâmetros de interação pode ser ainda uma tarefa perfeitamente factível. No entanto, a extensão deste conceito a sistemas multicomponentes pode levar a um problema matemático de grande complexidade (no caso de uma mistura com cinco compostos, por exemplo, haverá a necessidade de se determinar 20 parâmetros antes de se iniciar a sua resolução). Evidentemente, algumas simplificações podem ser feitas, no sentido de se considerar que o segundo parâmetro é nulo para determinados pares de compostos, por exemplo.

A segunda observação diz respeito a não se perder de vista o sentido físico do modelo, quando se alteram as regras de combinação empregadas. Quando se acrescentam a um modelo físico mais parâmetros ajustáveis de modo a se conseguir uma reprodução melhor de um conjunto de dados, há sempre o risco de tornar o aparato matemático “viciado”. Ou seja, pode-se tornar o modelo capaz de se ajustar bem a qualquer conjunto de dados experimentais, porém incapaz de predizer corretamente (com os mesmos parâmetros) as propriedades do sistema para novas condições de temperatura ou de pressão, por exemplo. Quanto a este ponto, cabe notar que no trabalho de Jerinic e colaboradores, foi necessário reajustar os dois parâmetros de interação a cada vez que se mudava a temperatura. Desta forma, acrescentar novos parâmetros a um modelo matemático objetivando um melhor ajuste de um conjunto de dados experimentais é uma decisão que deve ser feita sempre com análise crítica, mantendo-se em vista a coerência teórica do modelo e sua capacidade preditiva.

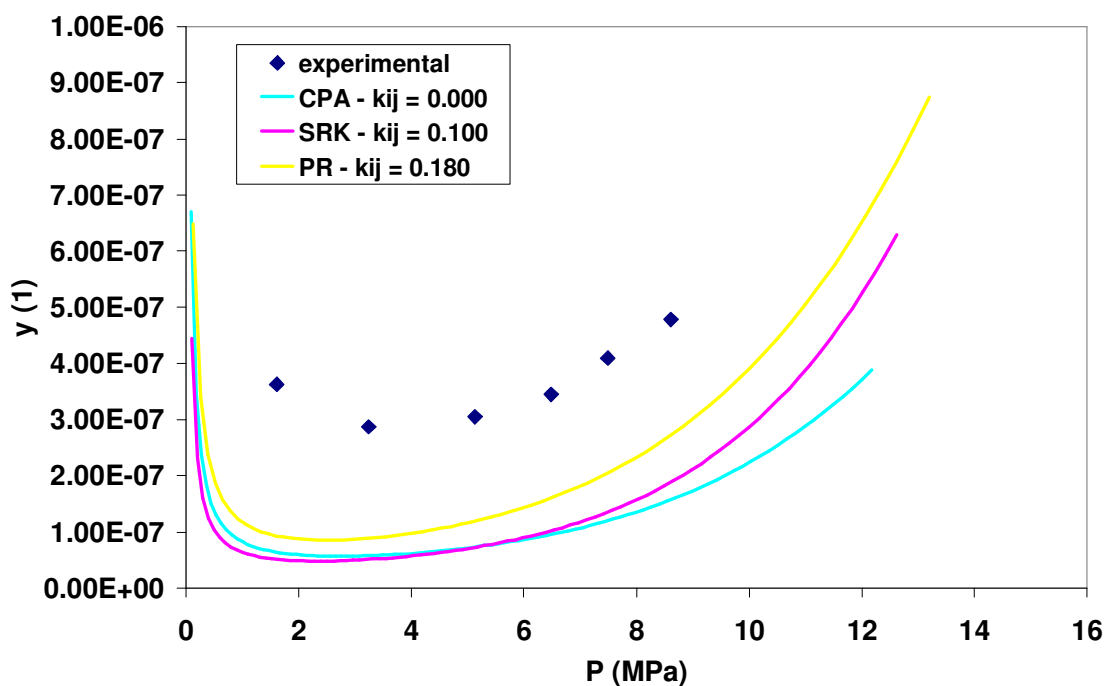


Figura 8.20: Curvas de composição da fase vapor *versus* pressão para a mistura TEG (1) – CH₄ (2) calculadas com as equações CPA, SRK e Peng-Robinson, na temperatura de 298,15 K. Valores de k_{12} ajustados para esta temperatura com os dados experimentais da fase vapor.

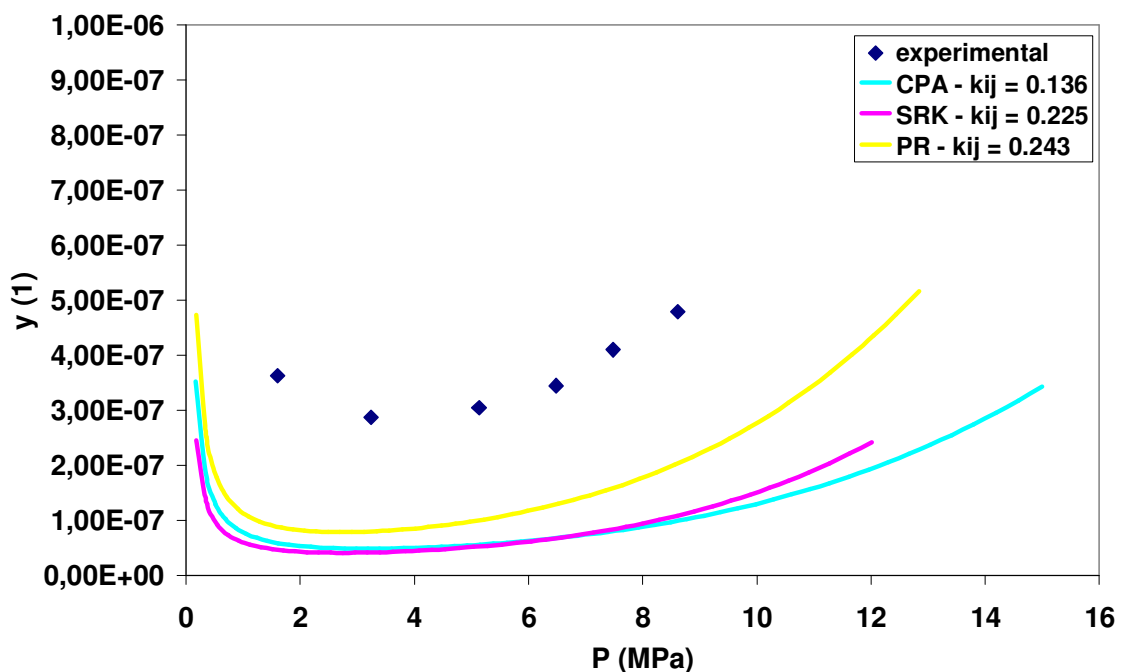


Figura 8.21: Curvas de composição da fase vapor *versus* pressão para a mistura TEG (1) – CH₄ (2) calculadas com as equações CPA, SRK e Peng-Robinson, na temperatura de 298,15 K, usando valores de k_{12} previamente ajustados com os dados experimentais da fase líquida.

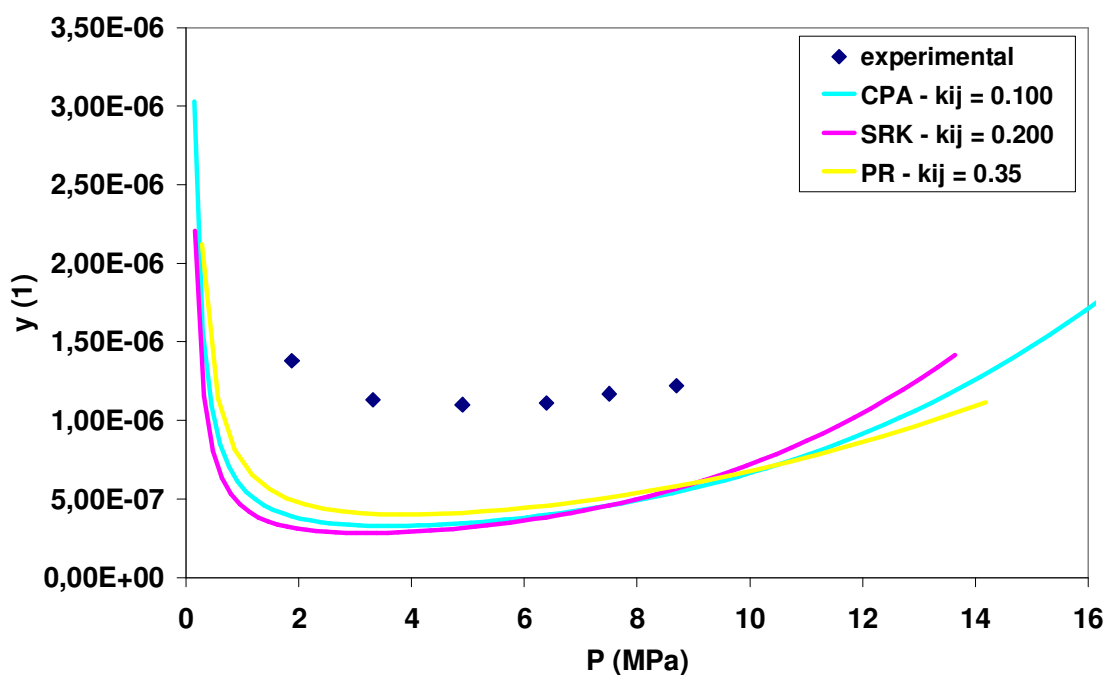


Figura 8.22: Curvas de composição da fase vapor *versus* pressão para a mistura TEG (1) – CH₄ (2) calculadas com as equações CPA, SRK e Peng-Robinson, na temperatura de 316,75 K. Valores de k_{12} ajustados para esta temperatura com os dados experimentais da fase vapor.

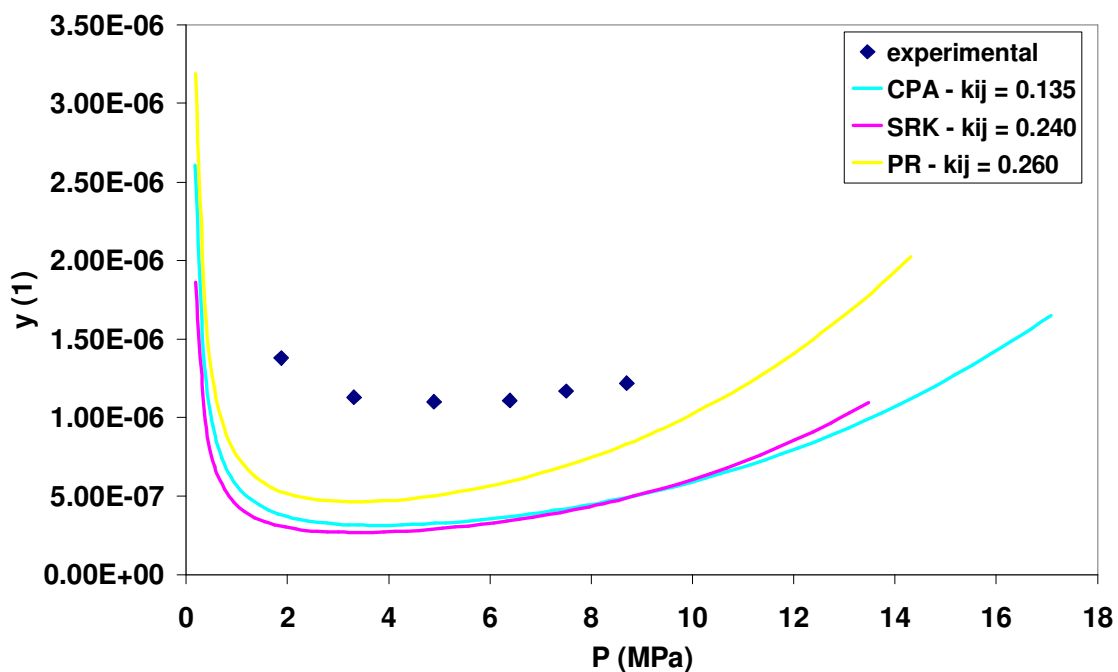


Figura 8.23: Curvas de composição da fase vapor *versus* pressão para a mistura TEG (1) – CH₄ (2) calculadas com as equações CPA, SRK e Peng-Robinson, na temperatura de 316,75 K, usando valores de k_{12} previamente ajustados com os dados experimentais da fase líquida.

Capítulo 9 – Conclusões Finais

9.1. Conclusões

Este trabalho teve como objetivo principal realizar um estudo comparativo do desempenho das equações de estado CPA, SRK e Peng-Robinson na descrição de misturas de interesse para a indústria de processamento do gás natural. Cálculos de equilíbrio líquido-vapor e/ou de solubilidade de componentes nas duas fases foram feitos para alguns sistemas binários e ternários, selecionados de acordo com sua importância nos principais processos envolvidos no tratamento do gás natural, bem como levando em consideração a disponibilidade de dados experimentais de equilíbrio para estes sistemas na literatura.

Em linhas gerais, pode-se dizer que os resultados apresentados por este trabalho mostraram que a escolha da equação de estado mais adequada para a modelagem de um sistema depende em muito da natureza química dos compostos presentes, não sendo possível recomendar uma única EdE que se apresente mais versátil para uso geral, a princípio. Verificou-se que, para determinados sistemas, não é vantajoso o uso de equações de estado que incluam efeitos de associação (como a EdE CPA e análogas), uma vez que resultados muito semelhantes foram obtidos com as equações cúbicas tradicionais. Em outros casos, no entanto, foi visto que o acréscimo dos efeitos de associação no modelo realmente melhora a descrição do sistema. Portanto, não se deve partir do princípio de que o uso de uma EdE de maior complexidade teórica e matemática irá sempre resultar num desempenho superior para qualquer tipo de sistema.

Tomando-se por base os resultados apresentados neste trabalho, podem ser enunciadas as seguintes conclusões:

1. Com relação ao sistema $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S}$, foi verificado que as EdEs CPA, SRK e Peng-Robinson apresentaram resultados muito similares, podendo-se usar qualquer uma delas para modelar adequadamente cada par de componentes deste sistema. *Portanto, recomenda-se o uso das equações SRK ou Peng-Robinson para a descrição deste sistema*, tendo em vista a maior simplicidade dos modelos envolvidos, a maior facilidade de aplicação e implementação destas equações (não necessitam da estimação de parâmetros para os puros) e a maior velocidade que estas EdEs apresentam nos cálculos de equilíbrio, devido à

menor complexidade matemática. Aparentemente, a inclusão do termo de associação na EdE CPA não acrescenta em termos de uma melhor descrição deste sistema, tendo em vista que os resultados apresentados por esta EdE foram praticamente iguais àqueles obtidos com a SRK.

2. Na predição do equilíbrio líquido-vapor para o ternário $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S}$, as equações SRK e Peng-Robinson apresentaram-se equivalentes, sendo que a SRK produziu melhores estimativas nos cálculos de composição, enquanto que a Peng-Robinson previu melhor os valores de pressão para o sistema. A EdE CPA apresentou-se muito semelhante à SRK neste caso, de modo que não se recomenda o seu uso na descrição deste ternário, devido ao maior trabalho computacional e de implementação envolvido.
3. Dentre as misturas binárias do sistema $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S}$, o par $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ apresentou-se mais difícil de ser representado com a EdE CPA, fato que foi atribuído à qualidade dos parâmetros estimados para o H_2S . A estimação de parâmetros para o ácido sulfídrico puro mostrou-se complicada, sendo difícil obter um conjunto de parâmetros que ajustasse ao mesmo tempo a curva experimental de P^{sat} e prevesse com boa exatidão seu ponto crítico. Este fato pode indicar limitações no modelo da CPA para representar adequadamente a molécula de H_2S , o que de certa forma corrobora os trabalhos recentes de Perfetti *et al.* (2008), que introduziu um termo adicional na EdE CPA para representar interações dipolo-dipolo, de modo a se obter uma melhor modelagem desta substância.
4. Com relação ao sistema $\text{TEG-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, foram obtidos bons resultados com as três equações testadas. No entanto, notou-se que as EdEs SRK e Peng-Robinson requerem o reajuste dos parâmetros k_{ij} a cada nova condição de T ou P , ao passo que a equação CPA, por outro lado, mostrou uma capacidade preditiva superior usando-se apenas um único valor médio de k_{ij} para cada par de componentes em toda a faixa de temperatura estudada. Isto representa uma vantagem significativa da CPA para uso em *softwares* de simulação. Desta forma, *recomenda-se o uso da EdE CPA na modelagem deste sistema.*

5. Os resultados obtidos com a mistura TEG-H₂O sugerem que, de maneira geral, as EdEs SRK e Peng-Robinson podem prever resultados errôneos quando aplicadas a misturas contendo água em alta concentração e em temperaturas baixas (menores do que 350 K, aproximadamente), devido ao erro de predição da P^{sat} da água nesta região apresentado por estas equações. Verificou-se que este problema pode ser contornado com o uso de parâmetros pseudocríticos reestimados para a água, usando dados experimentais de P^{sat} desta substância. Ainda assim, recomenda-se cautela neste procedimento, devendo ser aplicado somente para condições de temperatura e pressão muito inferiores ao ponto crítico da água.
6. Com relação à mistura água-metano, foi verificado que a EdE Peng-Robinson possibilitou a melhor descrição deste sistema, ao passo que a equação SRK mostrou-se inadequada na sua modelagem. A equação CPA apresentou um desempenho satisfatório, porém ligeiramente inferior à Peng-Robinson. Considerando-se o maior trabalho computacional envolvido na aplicação da EdE CPA, *recomenda-se o uso da equação Peng-Robinson na modelagem deste sistema*. Foi verificado que as três EdEs testadas tendem a apresentar resultados melhores com o aumento de temperatura, o que sugere a possível ocorrência de algum tipo de interação entre os componentes não prevista pelos modelos em condições de temperatura mais baixa.
7. Para a mistura metano-TEG, foram obtidos bons resultados usando-se as três equações de estado, embora as EdEs SRK e Peng-Robinson tenham se mostrado com baixo potencial preditivo, ao serem aplicadas usando-se apenas um único valor médio do parâmetro de interação binária dentro de toda a faixa de temperatura considerada. A equação CPA, ao contrário, apresentou um desempenho consideravelmente superior às cúbicas ao trabalhar com um valor médio de k_{12} para toda a faixa de temperatura. As três EdEs apresentaram resultados satisfatórios ao se comparar os valores de composição preditos para a fase vapor com os dados experimentais, considerando-se os baixos valores de concentração de TEG nesta fase.

8. As EdEs SRK e Peng-Robinson apresentam uma correlação linear entre os valores ajustados de k_{ij} e a temperatura do sistema para os pares de componentes da mistura TEG-CO₂-H₂O, bem como para o binário CH₄-TEG. Este fato pode ser usado para prever automaticamente os valores ajustados de k_{ij} em função de T ao se empregar estas equações na descrição deste sistema.
9. Com relação à estimação de parâmetros dos componentes puros com a EdE CPA, os resultados mostraram que *a imposição da obediência ao ponto crítico no processo de estimação é fundamental quando se trabalha com misturas envolvendo compostos em estado supercrítico ou próximo ao ponto crítico*. Foi verificado que o uso de parâmetros de substâncias puras estimados sem impor a obediência ao seu ponto crítico pode levar a erros enormes de predição nos cálculos de equilíbrio líquido-vapor de misturas. Desta forma, conclui-se que é um risco aplicar a misturas parâmetros de substâncias puras estimados com a EdE CPA sem a preocupação de fixar o ponto crítico, mesmo que estes parâmetros tenham apresentado boa concordância geral na predição da curva de P^{sat} para os componentes puros.

Uma recomendação de caráter geral, tendo por base as conclusões acima, é iniciar a modelagem de misturas de hidrocarbonetos com componentes polares com a aplicação de EdEs cúbicas convencionais (SRK ou Peng-Robinson), e verificar se estas conseguem representar adequadamente o sistema. A aplicação destas EdEs é bastante simples, rápida e direta, de modo que esta etapa não exige muito tempo para ser realizada. Modelos de maior complexidade, tais como a EdE CPA, requerem uma série de cuidados e etapas preliminares em sua implementação, além de envolver um maior dispêndio de tempo computacional na resolução de equilíbrio de fases. Dessa forma, deve-se evitar o recurso a tais modelos sem necessidade, tendo em vista que o seu uso indiscriminado e sem os cuidados necessários pode resultar tanto em gasto desnecessário de tempo quanto na obtenção de erros grosseiros nos cálculos de equilíbrio de fases devido a uma estratégia inadequada de estimação dos parâmetros ou devido a uma escolha inapropriada dos esquemas de associação para cada componente. Resultados obtidos neste trabalho mostraram que, para alguns casos, o uso de um modelo consideravelmente mais complexo não forneceu resultados substancialmente superiores ou diferentes dos obtidos com as EdEs cúbicas convencionais. Cabe lembrar

que as EdEs cúbicas, apesar de suas evidentes limitações, apresentam um uso muito mais fácil e seguro, tendo em vista a sua simplicidade de implementação. Há, no entanto, sistemas para os quais se verificou que a aplicação da EdE CPA (ou outro modelo associativo) produz uma melhora substancial na sua modelagem termodinâmica. Nestes casos, evidentemente, a implementação criteriosa deste modelo é a melhor opção. Cabe, portanto, ao engenheiro usar de bom senso e, quando necessário, realizar algumas simulações preliminares antes de optar pelo modelo de equação de estado mais adequado à descrição de um sistema.

9.2. Sugestões para trabalhos futuros

A seguir, são destacadas algumas sugestões para o aprofundamento e continuidade dos estudos apresentados neste trabalho:

1) Realização de novas medidas experimentais de equilíbrio líquido-vapor para sistemas contendo CH₄, H₂O, TEG, CO₂ e H₂S - Uma das principais dificuldades verificadas ao longo da realização do presente trabalho foi a falta de dados experimentais disponíveis na literatura para os sistemas de interesse, o que limitou em muito as possibilidades de escolha de casos para estudo. A existência de dados experimentais confiáveis disponíveis é essencial para qualquer estudo de modelagem de sistemas reais com EdEs, de modo que se torna muito difícil a realização de um trabalho mais completo de modelagem de sistemas de composição baseada em gás natural-TEG-água dispondo-se de uma quantidade tão pequena de dados experimentais publicados. Deste modo, a realização de novas medições experimentais para estes sistemas é identificada como sendo uma tarefa de maior prioridade no momento, se comparada à realização de novos trabalhos de modelagem termodinâmica.

2) Aplicação da equação PR-CPA aos sistemas estudados neste trabalho – A equação PR-CPA é uma variante do modelo CPA em que a contribuição física (não-associativa) é descrita pela EdE Peng-Robinson em lugar da SRK. Tendo-se em vista que, para alguns sistemas estudados neste trabalho, a equação Peng-Robinson mostrou-se superior à SRK (ex: metano-TEG, água-metano), seria de interesse comparar o desempenho da EdE Peng-Robinson com a equação

PR-CPA, verificando se o acréscimo do termo de associação a esta equação permite realmente uma melhora na descrição destes sistemas.

3) Realização de estudos comparativos da equação CPA-MSA com a EdE CPA para os sistemas selecionados neste trabalho – A EdE CPA-MSA, desenvolvida por Perfetti, E. *et al.* (2008), propõe uma modelagem aprimorada de compostos polares ao acrescentar um termo que descreve interações intermoleculares dipolo-dipolo, sendo particularmente indicada pelos autores à descrição de sistemas com H₂S. É interessante, portanto, comparar a descrição que esta nova EdE faz do comportamento de misturas com este componente com os resultados obtidos neste trabalho com a CPA convencional, além de aplicá-la também aos demais sistemas testados neste trabalho. Desta forma, seria possível avaliar o quanto o acréscimo deste novo termo de associação resulta na melhora da descrição dos equilíbrios de fase envolvidos.

4) Aplicar a equação CPA no cálculo de torres de absorção de água do gás natural por TEG – Os resultados deste trabalho mostraram que a EdE CPA apresenta-se vantajosa às cúbicas tradicionais na modelagem de processos envolvendo metano, água e TEG. O próximo passo, portanto, seria aplicar esta EdE na simulação de uma torre absorvedora, empregando-se dados reais de unidades para as condições de temperatura e pressão do sistema e para as vazões das correntes. A comparação dos resultados da simulação com os dados reais das plantas permitirá uma avaliação mais completa da vantagem da utilização da EdE CPA no lugar das equações cúbicas convencionais para a modelagem deste processo.

Referências Bibliográficas

- Austegard, A.; Solbraa, E.; de Koeijer, G.; Mølnvik, J. Thermodynamic models for calculating mutual solubilities in H₂O-CO₂-CH₄ mixtures. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 84, p. 781-794, 2006.
- Bierlein, J. A; Kay, W. B. Phase-equilibrium properties of system carbon dioxide-hydrogen sulfide. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.45, p. 618-624, 1953.
- Button, J.; Gubbins, K. SAFT prediction of vapour-liquid equilibria of mixtures containing carbon dioxide and aqueous monoethanolamine or diethanolamine. *Fluid Phase Equilibria*, v. 158-160, p. 175-181, 1999.
- Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. SAFT – equation-of-state solution model for associating fluids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 52, p. 31-38, 1989.
- Cutler, A. J. B.; Morrison, J. A. Excess thermodynamic functions for liquid mixtures of methane+propane. *Transactions of the Faraday Society*, v. 61, p. 429-442, 1965.
- Davalos, J.; Anderson, W. R.; Phelps, R. E.; Kidnay, A. J. Liquid-vapor equilibria at 250.00 K for systems containing methane, ethane, and carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, v. 21, p. 81-84, 1976.
- Derawi, S. O.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H. Extension of the cubic-plus-association equation of state to glycol-water cross-associating systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, p. 1470-1477, 2003a.
- Derawi, S. O.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M.; Stenby, E. H. Application of the CPA equation of state to glycol/hydrocarbons liquid-liquid equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, v. 209, p. 163-184, 2003b.
- Derawi, S. O.; Zeuthen, J.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H.; Kontogeorgis, G. M. Application of the CPA equation of state to organic acids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 225, p. 107-113, 2004.
- Douslin, D. R.; Osborn, A. Pressure measurements in 0.01-30 torr range with an inclined-piston gauge. *Journal of Scientific Instruments*, v. 42, p. 369-373, 1965.

- Eberhart, R.; Kennedy, J. Particle swarm optimization. In: *International Conference of Neural Networks*, Perth, Australia, 1995.
- Folas, G. K.; Berg, O. J.; Solbraa, E.; Fredheim, A. O.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H. High-pressure vapor-liquid equilibria of systems containing ethylene glycol, water and methane. Experimental measurements and modelling. *Fluid Phase Equilibria*, v. 251, p. 52-58, 2007a.
- Folas, G. K.; Derawi, S. O.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H.; Kontogeorgis, G. M.; Recent applications of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to industrially important systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 228-229, p. 121-126, 2005b.
- Folas, G. K.; Froyna, E. W.; Lovland, J.; Kontogeorgis, G. M.; Solbraa, E. Data and prediction of water content of high pressure nitrogen, methane and natural gas. *Fluid Phase Equilibria*, v. 252, p. 162-174, 2007b.
- Folas, G. K.; Gabrielsen, J.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H.; Kontogeorgis, G. M.; Application of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to cross-associating systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 3823-3833, 2005a.
- Folas, G. K.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H. Application of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to mixtures with polar chemicals and high pressures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 1516-1526, 2006a.
- Folas, G. K.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H. Application of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to complex mixtures with aromatic hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 1527-1538, 2006b.
- Folas, G. K.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H.; Solbraa, E. Liquid-liquid equilibria for binary and ternary systems containing glycols, aromatic hydrocarbons, and water: Experimental measurements and modeling with the CPA EoS. *J. Chem. Eng. Data*, v. 51, p. 977-983, 2006c.

- Folas, G. K.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H. Vapor-liquid, liquid-liquid and vapor-liquid-liquid equilibrium of binary and multicomponent systems with MEG. Modeling with the CPA EoS and an EoS/GE model. *Fluid Phase Equilibria*, v. 249, p. 64-74, 2006d.
- Giauque, W. F.; Blue, R. W. Hydrogen sulfide. The heat capacity and vapor pressure of solid and liquid. The heat of vaporization. A comparison of thermodynamic and spectroscopic values of the entropy. *Journal of the American Chemical Society*, v. 58, p. 831-837, 1936.
- 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.
- Hála, E.; Boublik, T.; Vojtech, F. Vapour pressures of pure substances: selected values of the temperature dependence of the vapour pressures of the vapour pressures of some pure substances in the normal and low pressure region. *Elsevier Physical Sciences Data, Amsterdam*, v. 17, 1984.
- Herskowitz, M.; Gottlieb, M. Vapor-liquid equilibrium in aqueous solutions of various glycols and poly(ethylene glycols). 1. Triethylene Glicol. *J. Chem. Eng. Data*, v. 29, p. 173-175, 1984.
- 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.
- Jerinic, D.; Schmidt, J.; Fischer, K. ; Friedel, L. Measurement of the triethylene glycol solubility in supercritical methane at pressures up to 9 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, v. 264, p. 253-258, 2007.
- Jou, F.-Y.; Deshmukh, R. D.; Otto, F. D.; Mather, A. E. Vapor-Liquid equilibria for acid gases and lower alkanes in trethylene glycol. *Fluid Phase Equilibria* , v. 36, p. 121-140, 1987.
- Kontogeorgis, G. M.; Folas, G. K.; Muro-Suñé, N.; von Solms, N.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H. Modelling of associating mixtures for applications in the oil & gas and chemical industries. *Fluid Phase Equilibria*, v. 261, p. 205-211, 2007.

- Kontogeorgis, G.; Michelsen, M.L.; Folas, G. K.; Derawi, S.; von Solms, N.; Stenby, E. H. Ten years with the CPA (Cubic-Plus-Association) equation of state. Part 1. Pure compounds and self-associating systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 4855-4868, 2006.
- Kontogeorgis, G. M.; Voutsas, E. C.; Yakoumis, I. V.; Tassios, D. P. An equation of state for associating fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, p. 4310-4318, 1996.
- Kontogeorgis, G. M.; Yakoumis, I. V.; Meijer, H.; Hendriks, E.; Moorwood, T. Multicomponent phase equilibrium calculations for water – methanol – alkane mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 158-160, p. 201-209, 1999.
- Kontogeorgis, G. M.; Yakoumis, I. V.; Vlamos, P. M. Application of the sCPA equation of state for polymer solutions. *Computational and Theoretical Polymer Science*, v. 10, p. 501-506, 2000.
- Mathias, P. M.; Copeman, T. W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilibria*, v. 13, p. 91-108, 1983.
- Müller, E. A.; Gubbins, K. E.; Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, p. 2193-2211, 2001.
- Morris, J. S.; Byers, C. H. Near-critical-region equilibria of the CH₄-CO₂-H₂S system. *Fluid Phase Equilibria*, v. 66, p. 291-308, 1991.
- Mraw, S. C.; Hwang, S-C.; Kobayashi, R.. Vapor-liquid equilibrium of the CH₄-CO₂ system at low temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, v. 23, p. 135-139, 1978.
- Parrish, WM. R.; Won, K. W.; Baltatu, M. E. Phase behavior of the triethylene glycol-water system and dehydration/regeneration design for extremely low dew point requirements. *Gas Processors Association, Proceedings of the sixty-fifth annual convention*, 1986.
- Peng, D.-Y.; Robinson, D. B. A new two-constant equation of state. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 15, p. 59-64, 1976.

- Perakis, C.; Voutsas, E.; Magoulas, K.; Tassios, D. Thermodynamic modelling of the water + acetic acid + CO₂ system: The importance of the number of association sites of water and of the nonassociation contribution for the CPA and SAFT-type models. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 932-938, 2007.
- Perakis, C.; Voutsas, E.; Magoulas, K.; Tassios, D. Thermodynamic modelling of the vapor-liquid equilibrium of the water/ethanol/CO₂ system. *Fluid Phase Equilibria*, v. 243, p. 142-150, 2006.
- Perfetti, E.; Thiery, R.; Dubessy, J. Equation of state taking into account dipolar interactions and association by hydrogen bonding. I: Application to pure water and hydrogen sulfide. *Chemical Geology*, v. 251, p. 58-66, 2008a.
- Perfetti, E.; Thiery, R.; Dubessy, J. Equation of state taking into account dipolar interactions and association by hydrogen bonding. II: Modelling liquid-vapour equilibria in the H₂O-H₂S, H₂O-CH₄ and H₂O-CO₂ systems. *Chemical Geology*, v. 251, p. 50-57, 2008b.
- Pfohl, O.; Pagel, A.; Brunner, G. Phase equilibria in systems containing o-cresol, p-cresol, carbon dioxide, and ethanol at 323.15-473.15 K and 10-35 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, v. 157, p. 53-79, 1999.
- Reamer, H. H.; Sage, B. H.; Lacey, W. N. Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the methane-hydrogen sulfide system. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 43, p. 976-981, 1951.
- Redlich, O.; Kwong, J. N. S. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chem. Rev.*, v. 44, p. 233-244, 1949.
- Ruffine, L.; Mougin, P.; Barreau, A. How to represent hydrogen sulfide within the CPA equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 7688-7699, 2006.
- Soave, G. Equilibrium constants for modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, v. 27, p. 1197-1203, 1972.

- von Solms, N.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M. Applying association theories to polar fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, p. 1803-1806, 2004.
- Steele, W. V.; Chirico, R. D.; Knipmeyer, S. E. Measurements of vapor pressure, heat capacity and density along the saturation line for epsilon-caprolactam, pyrazine, 1,2-propanediol, triethylene glycol, phenyl acetate, and diphenyl acetylene. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 47, p. 689-699, 2002.
- Stull, D. R. Vapor pressure of pure substances – organic compounds. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 39, p. 517-540, 1947.
- Suresh, S. J.; Elliott, J. R. Multiphase equilibrium – analysis via a generalized equation of state for associating mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 31, p. 2783-2794, 1992.
- Topliss, R. J.; Dimitrelis, D.; Prausnitz, J. M. Computational aspects of a non-cubic equation of state for phase-equilibrium calculations – effect of density-dependent mixing rules. *Computers & Chemical Engineering*, v. 12, p. 483-489, 1988.
- Tsuji, T.; Hiaki, T.; Hongo, M. Vapor-liquid equilibria of the three binary systems: water + tetraethylene glycol (TEG), ethanol + TEG, and 2-propanol + TEG. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, p. 1685-1691, 1998.
- Valtz, A.; Chapoy, A.; Coquelet, C.; Paricaud, P. Richon, D. Vapor-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.
- Vennix, A. J.; Leland, T. W.; Kobayashi, R. Low-temperature volumetric properties of methane. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 15, p. 238-243, 1970.
- Voutsas, E. C.; Boulougouris, G. C.; Economou, I. G.; Tassios, D. P. Water/hydrocarbon phase equilibria using the thermodynamic perturbation theory. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, p. 797-804, 2000.
- Voutsas, E. C.; Kontogeorgis, G. M.; Yakoumis, I. V.; Tassios, D. P.; Correlation of liquid-liquid equilibria for alcohol/hydrocarbon mixtures using the cpa equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 132, p. 61-75, 1997.

- Voutsas, E.; Perakis, C.; Pappa, G.; Tassios, D. An evaluation of the performance of the Cubic-Plus-Association equation of state in mixtures of non-polar, polar and associating compounds: Towards a single model for non-polymeric systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 261, p. 343-350, 2007.
- Voutsas, E. C.; Yakoumis, I. V.; Tassios, D. P. Prediction of phase equilibria in water/alcohol/alkane systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 160, p. 151-163, 1999.
- Wei, Y. S.; Sadus, R. J. Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria. *AIChE Journal*, v. 46, p. 169-196, 2000.
- Yakoumis, I. V.; Kontogeorgis, G. M.; Voutsas, E. C.; Hendriks, E. M.; Tassios, D. P. Prediction of phase equilibria in binary aqueous systems containing alkanes, cycloalkanes, and alkenes with the cubic-plus-association equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, p. 4175-4182, 1998.
- Yakoumis, I. V.; Kontogeorgis, G. M.; Voutsas, E. C.; Tassios, D. P. Vapor-liquid equilibria for alcohol/hydrocarbon systems using the CPA equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 130, p. 31-47, 1997.

Apêndice 1

Exemplos ilustrativos da aplicação da EdE CPA

Apêndice 1

Exemplos ilustrativos da aplicação da EdE CPA

Para ilustrar melhor o uso da EdE CPA, serão apresentados nesta seção alguns exemplos simples de aplicação desta equação para compostos puros modelados por diferentes esquemas de associação, demonstrando a forma como os parâmetros de associação ϵ e β são empregados em cada caso.

1) Expressão analítica da EdE CPA para um composto puro

Conforme já apresentado anteriormente, a equação CPA é descrita pela seguinte expressão analítica geral, para um sistema composto por nc componentes:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\alpha}{v(v+b)} + \frac{RT}{v} \sum_{i=1}^{nc} x_i \sum_{j=1}^{nc} \rho_j \sum_{A_j} \left[\frac{1}{X^{A_j}} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^{A_j}}{\partial \rho_i} \quad (\text{A1-1})$$

No caso de um sistema constituído por uma única substância pura (fazendo-se $nc=1$ e $x_1=1$) a expressão anterior simplifica para a forma a seguir:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\alpha}{v(v+b)} + \frac{RT}{v} \rho \sum_{A=1}^{ns} \left[\frac{1}{X^A} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^A}{\partial \rho} \quad (\text{A1-2})$$

na qual ρ representa a densidade do composto, A representa o índice dos sítios de associação presentes na molécula e ns indica o número total de sítios de associação presentes na molécula do composto.

Os parâmetros b e α para uma mistura são usualmente calculados pelas regras de mistura a seguir:

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i \quad (\text{A1-3})$$

$$\alpha = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \alpha_{ij} \quad (\text{A1-4})$$

$$\alpha_{ij} = \sqrt{\alpha_i \alpha_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{A1-5})$$

$$\alpha_i(T) = a_{0i} \left[1 + c_{1i} \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right) \right]^2 \quad (\text{A1-6})$$

No caso de um composto puro, tem-se $x_1=1$ e $nc=1$, portanto:

$$b = b_1 \quad (\text{A1-7})$$

$$\alpha = \alpha_1(T) = a_0 \left[1 + c_1 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (\text{A1-8})$$

Nestas expressões, b_1 , $\alpha_1(T)$ e c_1 representam os parâmetros b , α e c_1 , respectivamente, para o composto 1 puro. Os parâmetros a_0 e T_c também são, nesta expressão, relativos a este mesmo composto, o único componente do sistema.

Com relação aos parâmetros de associação ϵ e β , no caso de um composto puro estes são representados genericamente por ϵ^{AB} e β^{AB} , com $A=1, 2, 3 \dots ns$ e $B=1, 2, 3 \dots ns$. Para uma molécula que possui apenas um único sítio de associação ($ns=1$), tem-se sempre $A=B=1$, de forma que a auto-associação deste composto puro será descrita por apenas dois parâmetros, ϵ^{11} e β^{11} . Desta forma, estes dois parâmetros representam a energia e o volume de associação através do sítio 1. Havendo dois sítios de associação presentes na molécula (designados aqui por sítio 1 e sítio 2), os parâmetros de associação serão ϵ^{11} , ϵ^{12} , ϵ^{21} , ϵ^{22} e β^{11} , β^{12} , β^{21} e β^{22} (lembrando que, por definição, tem-se sempre $\epsilon^{21}=\epsilon^{12}$ e $\beta^{12}=\beta^{21}$). Cabe destacar que a interação entre sítios pode ser atrativa ou repulsiva, dependendo do sinal do parâmetro ϵ de cada par ($\epsilon > 0$ indicando atração e $\epsilon < 0$ indicando repulsão). O parâmetro ϵ^{AB} pode ainda receber valor nulo se o modelo considerar que os sítios A e B simplesmente não interagem entre si. O volume de associação β só pode assumir valores positivos ou nulos.

Generalizando, tem-se que para um composto puro com ns sítios associativos presentes em sua molécula, sua auto-associação pode ser representada pelas matrizes $\underline{\epsilon}$ e $\underline{\beta}$ a seguir:

$$\underline{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon^{11} & \epsilon^{12} & \dots & \epsilon^{ns1} \\ \epsilon^{21} & \epsilon^{21} & \dots & \epsilon^{2ns} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \epsilon^{ns1} & \epsilon^{ns2} & \dots & \epsilon^{nsns} \end{bmatrix} \quad (\text{A1-9})$$

$$\underline{\beta} = \begin{bmatrix} \beta^{11} & \beta^{12} & \dots & \beta^{ns1} \\ \beta^{21} & \beta^{21} & \dots & \beta^{2ns} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta^{ns1} & \beta^{ns2} & \dots & \beta^{nsns} \end{bmatrix} \quad (\text{A1-10})$$

Cabe ressaltar que ambas as matrizes $\underline{\epsilon}$ e $\underline{\beta}$ são simétricas, pela própria definição dos dois parâmetros de associação. O valor que cada termo ϵ^{AB} e β^{AB} receberá para cada par de sítios A e B dependerá diretamente do esquema de associação escolhido para modelar a molécula. Mais à frente, serão apresentados alguns exemplos.

A força ou intensidade de associação para um sistema de nc componentes é dada por:

$$\Delta^{A,B_j} = g \left[\exp\left(\frac{\epsilon^{A,B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A,B_j} \quad (\text{A1-11})$$

No caso de um único componente, a expressão anterior se reduz a

$$\Delta^{AB} = g \left[\exp\left(\frac{\epsilon^{AB}}{RT}\right) - 1 \right] b \beta^{AB} \quad (\text{A1-12})$$

Portanto, para um composto puro os valores de Δ^{AB} podem ser representados por uma matriz $ns \times ns$, de forma análoga ao que foi feito para os parâmetros ϵ e β . Nesta matriz, cada entrada Δ^{AB} será calculada pela expressão (A1-12), em função dos valores de ϵ^{AB} e β^{AB} correspondentes. A fração de moléculas não ligadas através de um sítio A qualquer será dada, para um composto puro, pela expressão:

$$X^A = \frac{1}{1 + \rho \sum_{B=1}^{ns} X^B \Delta^{AB}} \quad (\text{A1-13})$$

Nesta expressão fica clara a dependência da fração de moléculas não associadas da intensidade de associação apresentada por cada par de sítios capazes de interagir (Δ^{AB}). De maneira geral, se o composto apresenta valores de Δ^{AB} muito elevados, o denominador desta expressão tenderá a ser grande e, conseqüentemente, X^A receberá um valor próximo de zero, indicando que o composto apresenta-se praticamente todo associado através do sítio A . Inversamente, valores de Δ^{AB} próximos de zero ou negativos aumentam o valor de X^A na expressão (A1-13), ou seja, aumentam a fração de moléculas do composto que não se encontram associadas através do sítio A .

2) Composto puro modelado sem associação

No caso de um composto puro sem associação, a equação CPA reduz-se a uma equação de estado de forma idêntica à EdE SRK. Isto pode ser demonstrado de duas maneiras diferentes. Na primeira abordagem, considera-se que o composto não apresenta nenhum tipo de sítio de associação na sua estrutura molecular, ou seja, faz-se $ns=0$. Logo, não faz sentido neste contexto falar em parâmetros ϵ^{AB} e β^{AB} , uma vez que os mesmos se referem à energia e ao volume de associação entre pares de sítios de associação que, neste caso, inexistem. Partindo-se da expressão da EdE CPA para um composto puro:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\alpha}{v(v+b)} + \frac{RT}{v} \rho \sum_{A=1}^{ns} \left[\frac{1}{X^A} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^A}{\partial \rho} \quad (\text{A1-2})$$

Fazendo $ns=0$, o somatório em A se torna nulo, fazendo com que o terceiro termo da expressão acima desapareça, restando portanto uma equação da forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\alpha}{v(v+b)} \quad (\text{A1-14})$$

Numa abordagem alternativa, supõe-se que a molécula apresente ns “sítios potenciais” de associação, porém é considerado que, na prática, estes sítios não se associam entre si. Isto é feito matematicamente impondo $\epsilon^{AB}=0$ e $\beta^{AB}=0$ para cada par de sítios AB , ou seja, considerando a energia e o volume de associação nulos para cada par de sítios. Aplicando estes valores na expressão da força de associação (A1-12), tem-se:

$$\Delta^{AB} = g \left[\exp\left(\frac{\epsilon^{AB}}{RT}\right) - 1 \right] b \beta^{AB} = g [\exp(0) - 1] b 0 = 0 \quad (\text{A1-15})$$

Substituindo este resultado na (A1-13), tem-se que a fração de moléculas não ligadas através de cada sítio de associação é igual a 1:

$$X^A = \frac{1}{1 + \rho \sum_{B=1}^{ns} X^B 0} = 1 \quad (\text{A1-16})$$

Em outras palavras, todas as moléculas do composto se encontram não associadas. Como X^A é constante e igual a 1 para todos os sítios de associação, tem-se que X^A independe da densidade do sistema. Logo, $\frac{\partial X^A}{\partial \rho} = 0$ para todo sítio A, o que anula o

terceiro termo do segundo membro da (A1-2), restando uma equação de forma idêntica à EdE SRK, conforme já obtido em (A1-14). Este resultado poderia também ser obtido diretamente sem recorrer aos parâmetros ϵ^{AB} e β^{AB} , considerando-se simplesmente que, se o composto nunca se associa, automaticamente X^A será sempre igual a 1 para todo sítio A , por definição (a fração de moléculas *não conectadas* por cada sítio deve ser igual a 1, obrigatoriamente), quaisquer que sejam as condições de pressão, temperatura ou densidade do sistema. Logo, tem-se que X^A é constante para todo sítio A , de forma que $\frac{\partial X^A}{\partial \rho} = 0$ para todo A , o que leva novamente ao resultado final expresso pela (A1-14).

3) Esquema de associação 1A

No esquema de associação 1A, considera-se que o composto pode se associar através de somente um único sítio presente em sua molécula (conforme mostra a Tabela 3.1). Portanto, tem-se $ns=1$ e as matrizes (A1-9) e (A1-10) reduzem-se a dois parâmetros escalares, ϵ^{11} e β^{11} , representando respectivamente a energia e o volume de auto-associação desta molécula através de dois sítios do tipo 1. Neste esquema de associação, tipicamente empregado para representar a dimerização de ácidos carboxílicos, supõe-se que duas moléculas do mesmo composto se associam através de dois sítios idênticos, um em cada molécula (no caso dos ácidos, a união se dá pela carboxilas de cada molécula). Desta forma, ϵ^{11} recebe tipicamente um valor positivo, indicando atração entre dois sítios do tipo 1, enquanto que β^{11} também recebe um valor maior que zero, relativo à diminuição de entropia devida à formação da associação entre duas moléculas.

A força de associação entre as moléculas através de dois sítios tipo 1 será descrita por:

$$\Delta^{11} = g \left[\exp\left(\frac{\epsilon^{11}}{RT}\right) - 1 \right] b \beta^{11} \quad (\text{A1-14})$$

Considerando-se que ocorre auto-associação através deste sítio, tem-se neste caso $\epsilon^{11} > 0$ e $\beta^{11} > 0$. A fração de moléculas não ligadas através do sítio 1 será dada por:

$$X^1 = \frac{1}{1 + \rho X^1 \Delta^{11}} \quad (\text{A1-15})$$

Resolvendo a equação acima para X^1 , obtém-se o seguinte resultado:

$$X^1 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\rho\Delta^{11}}}{2\rho\Delta^{11}} \quad (\text{A1-16})$$

Neste caso simples (composto puro com um único sítio de associação) a equação (A1-15) pode ser resolvida diretamente, obtendo-se uma expressão analítica para o valor de X^1 em função de ρ e Δ^{11} . Evidentemente, para um sistema real de maior complexidade (mais de um sítio de associação, mais de um componente), normalmente a resolução analítica direta para a obtenção das frações de moléculas não ligadas não será possível, requerendo o uso de procedimentos numéricos iterativos de cálculo para a resolução de um sistema não-linear.

Concluindo, tem-se que para um composto puro modelado pelo esquema de associação 1A (apenas um único sítio associativo), a EdE CPA assume a seguinte forma final:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\alpha}{v(v+b)} + \frac{RT}{v} \rho \left[\frac{1}{X^1} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^1}{\partial \rho} \quad (\text{A1-17})$$

sendo X^1 , a fração de moléculas não ligadas pelo sítio 1, dada pela (A1-16).

4) Esquema de associação 4C

No esquema de associação 4C, os compostos são modelados supondo-se a presença de quatro sítios de associação em cada molécula, sendo dois sítios doadores de elétrons e dois sítios receptores de elétrons. Um exemplo característico deste tipo de associação é fornecido pela molécula de água, que apresenta em sua estrutura dois pares de elétrons não-ligados (no átomo de oxigênio) e dois hidrogênios disponíveis para a formação de ligações de hidrogênio. Para simplificar, o modelo supõe também que os dois sítios receptores são iguais entre si, bem como os doadores de elétrons. Mais ainda, supõe-se também que sítios de mesmo caráter não interagem entre si, ou seja: dois sítios doadores não se associam entre si, o mesmo podendo ser dito de dois sítios receptores. Portanto, a única forma de auto-associação que um composto puro modelado pelo esquema 4C pode fazer é através de uma ligação do tipo sítio doador-sítio receptor.

Para este esquema de associação, tem-se $ns=4$ (quatro sítios de associação por molécula), de forma que $\underline{\epsilon}$ e $\underline{\beta}$ serão dados por matrizes 4 x 4 (simétricas). Os sítios de associação são numerados de 1 a 4. Na convenção adotada aqui, os sítios são descritos da seguinte maneira:

Número do sítio de associação	Caráter
1	receptor de elétrons
2	receptor de elétrons
3	doador de elétrons
4	doador de elétrons

Todas as interações do tipo sítio receptor-sítio doador são consideradas iguais, o que equivale a dizer que todas recebem o mesmo valor de ϵ e β . Portanto, as matrizes (A1-9) e (A1-10) apresentam o seguinte aspecto:

$$\underline{\epsilon} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \epsilon & \epsilon \\ 0 & 0 & \epsilon & \epsilon \\ \epsilon & \epsilon & 0 & 0 \\ \epsilon & \epsilon & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A1-18})$$

$$\underline{\beta} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \beta & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \beta \\ \beta & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \beta & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A1-19})$$

onde ϵ e β representam, respectivamente, a energia e o volume da associação entre um sítio receptor e um sítio doador de elétrons deste composto. Desta forma, torna-se claro porque o esquema de associação 4C, embora pressuponha a existência de quatro sítios de associação na molécula, requer apenas um único parâmetro para a energia (ϵ) e um único parâmetro para o volume (β) de associação, respectivamente, para caracterizar a substância pura. Simplificações análogas são adotadas em outros esquemas de

associação (ex: 2B, 3B), de modo a se ter apenas um parâmetro de energia e um parâmetro de volume para caracterizar o comportamento associativo de cada molécula.

A intensidade de associação será dada por uma matriz 4x4 simétrica, sendo cada termo desta calculado a partir da expressão (A1-12). Da mesma forma que nas matrizes anteriores, a força de associação será nula entre sítios de caráter igual, e receberá um valor igual para cada par de sítios receptor-doador:

$$\Delta^{11} = g \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{11}}{RT}\right) - 1 \right] b\beta^{11} = 0 \quad (\text{A1-20a})$$

$$\Delta^{12} = \Delta^{21} = \Delta^{22} = \Delta^{33} = \Delta^{44} = \Delta^{34} = \Delta^{43} = 0 \quad (\text{A1-20b})$$

$$\Delta^{13} = \Delta^{31} = g \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{13}}{RT}\right) - 1 \right] b\beta^{13} = g \left[\exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right) - 1 \right] b\beta \quad (\text{A1-20c})$$

$$\Delta^{14} = \Delta^{41} = g \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{14}}{RT}\right) - 1 \right] b\beta^{14} = g \left[\exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right) - 1 \right] b\beta = \Delta^{13} \quad (\text{A1-20d})$$

$$\Delta^{23} = \Delta^{32} = \Delta^{24} = \Delta^{42} = \Delta^{13} \quad (\text{A1-20e})$$

Chamando de Δ o valor da força de associação de um par de sítios receptor-doador (tal como expresso na A1-20c), a matriz $\underline{\Delta}$ ficará na forma a seguir:

$$\underline{\Delta} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \Delta & \Delta \\ 0 & 0 & \Delta & \Delta \\ \Delta & \Delta & 0 & 0 \\ \Delta & \Delta & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A1-21})$$

A fração de moléculas não ligadas pelo sítio A se relaciona com a força de associação entre cada tipo de sítio presente na mesma pela expressão a seguir:

$$X^A = \frac{1}{1 + \rho \sum_{B=1}^4 X^B \Delta^{AB}} \quad (\text{A1-22})$$

Por exemplo, o valor de X^1 , fração de moléculas não conectadas através do sítio de número 1 (receptor de elétrons), será dado por:

$$X^1 = \frac{1}{1 + \rho \sum_{B=1}^4 X^B \Delta^{1B}} = \frac{1}{1 + \rho (X^1 \Delta^{11} + X^2 \Delta^{12} + X^3 \Delta^{13} + X^4 \Delta^{14})} \quad (\text{A1-23})$$

Conforme já visto, tem-se $\Delta^{11} = \Delta^{12} = 0$, de modo que a expressão anterior fica:

$$X^1 = \frac{1}{1 + \rho(X^3 \Delta^{13} + X^4 \Delta^{14})} \quad (\text{A1-24a})$$

Analogamente, tem-se para X^2 , X^3 e X^4 as expressões a seguir:

$$X^2 = \frac{1}{1 + \rho(X^3 \Delta^{23} + X^4 \Delta^{24})} \quad (\text{A1-24b})$$

$$X^3 = \frac{1}{1 + \rho(X^1 \Delta^{31} + X^2 \Delta^{32})} \quad (\text{A1-24c})$$

$$X^4 = \frac{1}{1 + \rho(X^1 \Delta^{41} + X^2 \Delta^{42})} \quad (\text{A1-24d})$$

Considerando que $\Delta^{13} = \Delta^{31} = \Delta^{23} = \Delta^{32} = \Delta^{14} = \Delta^{41} = \Delta^{24} = \Delta^{42} = \Delta$, tem-se:

$$X^1 = \frac{1}{1 + \rho\Delta(X^3 + X^4)} \quad (\text{A1-25a})$$

$$X^2 = \frac{1}{1 + \rho\Delta(X^3 + X^4)} = X^1 \quad (\text{A1-25b})$$

$$X^3 = \frac{1}{1 + \rho\Delta(X^1 + X^2)} \quad (\text{A1-25c})$$

$$X^4 = \frac{1}{1 + \rho\Delta(X^1 + X^2)} = X^3 \quad (\text{A1-25d})$$

Usando $X^2 = X^1$ e $X^3 = X^4$ nas expressões (A1-25c) e (A1-25a), se obtém:

$$X^1 = \frac{1}{1 + 2\rho\Delta X^3} \quad (\text{A1-26a})$$

$$X^3 = \frac{1}{1 + 2\rho\Delta X^1} \quad (\text{A1-26b})$$

de forma que o sistema inicial se reduz a um sistema com somente duas equações e duas incógnitas (X^1 e X^3). Resolvendo por substituição, tem-se:

$$X^1(1 + 2\rho\Delta X^3) = 1 \quad (\text{A1-27})$$

$$X^1 \left(1 + \frac{2\rho\Delta}{1 + 2\rho\Delta X^1} \right) = 1 \quad (\text{A1-28})$$

$$2\rho\Delta(X^1)^2 + X^1 - 1 = 0 \quad (\text{A1-29})$$

$$X^1 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8\rho\Delta}}{4\rho\Delta} \quad (\text{A1-30})$$

$$X^3 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8\rho\Delta}}{4\rho\Delta} = X^1 \quad (\text{A1-31})$$

$$X^2 = X^4 = X^1 \quad (\text{A1-32})$$

Para um composto puro com este esquema de associação, portanto, as frações de moléculas não ligadas através dos sítios 1, 2, 3 e 4 são iguais, um resultado já previsto antecipadamente por simples simetria, uma vez que as interações entre os sítios 1-3, 1-4, 2-3 e 2-4 foram modeladas como sendo todas idênticas. A equação de estado CPA para este composto apresenta a forma indicada a seguir:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\alpha}{v(v+b)} + \frac{RT}{v} \rho \sum_{A=1}^4 \left[\frac{1}{X^A} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^A}{\partial \rho} \quad (\text{A1-33})$$

Considerando que, neste caso, $X^1 = X^2 = X^3 = X^4$, a expressão anterior simplifica para:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\alpha}{v(v+b)} + \frac{RT}{v} 4\rho \left[\frac{1}{X^1} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^1}{\partial \rho} \quad (\text{A1-34})$$

com a variável X^1 sendo dada pela (A1-30). Substituindo X^1 na expressão acima pela (A1-30), o termo associativo da equação (A1-34) se torna uma função exclusivamente de Δ e ρ . Convém notar, no entanto, que a força de associação Δ , sendo função de g (função de distribuição radial) é também função de ρ . Este é um cuidado particularmente importante que deve ser lembrado ao se fazer a derivada $\frac{\partial X^1}{\partial \rho}$.

Apêndice 2

Referência dos dados experimentais
selecionados de equilíbrio líquido-vapor

Apêndice 2

Referência dos dados experimentais selecionados de equilíbrio líquido-vapor

Todos os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor selecionados para este trabalho estão disponíveis em meio digital, em formato de planilha eletrônica Excel, reunidos em um CD. O objetivo deste apêndice é descrever a forma como estes dados experimentais estão organizados nos arquivos, de modo a serem facilmente encontrados sempre que necessário.

Nas tabelas A2-1, A2-2 e A2-3, a seguir, estão indicadas a localização dos dados experimentais de compostos puros, misturas binárias e ternárias, respectivamente. Os arquivos estão distribuídos no CD em três pastas, denominadas de *puros*, *binários* e *ternários*, de acordo com a natureza do sistema.

Tabela A2-1. Referência de dados experimentais de pressão de vapor para os compostos puros.

Composto	Referências dos dados experimentais	Nome do arquivo (Pasta "puros" do CD)
CH ₄	.Cutler e Morrison, 1965 .Hála <i>et al.</i> , 1984 .Stull, 1947 .Vennix <i>et al.</i> , 1970	CH4.xls
CO ₂	.Hála <i>et al.</i> , 1984 .Stull, 1947	CO2.xls
H ₂ O	.Douslin e Osborn, 1965 .Hála <i>et al.</i> , 1984	H2O.xls
H ₂ S	.Bierlein e Kay, 1953 .Giauque e Blue, 1936 .Stull, 1947	H2S.xls
TEG	.Steele <i>et al.</i> , 2002	TEG.xls

Tabela A2-2. Referência dos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para os sistemas binários.

Sistema	Referências dos dados experimentais	Nome do arquivo (Pasta “binários” do CD)
CH ₄ -H ₂ S	.Reamer <i>et al.</i> , 1951	CH4-H2S.xls
CH ₄ -CO ₂	.Davalos <i>et al.</i> , 1976 .Mraw <i>et al.</i> , 1978	CH4-CO2.xls
CH ₄ -TEG – ponto de bolha	.Jou <i>et al.</i> , 1987	CH4-TEG – P-x.xls
CH ₄ -TEG – ponto de orvalho	.Jerinic <i>et al.</i> , 2008	CH4-TEG – P-y.xls
CO ₂ -H ₂ S	.Bierlein e Kay, 1953	CO2-H2S.xls
CO ₂ -H ₂ O	.Valtz <i>et al.</i> , 2004	CO2-H2O.xls
H ₂ O-CH ₄	.Folas <i>et al.</i> , 2007b	H2O-CH4.xls
TEG-CO ₂	.Jou <i>et al.</i> , 1987	TEG-CO2.xls
TEG-H ₂ O	.Tsuji <i>et al.</i> , 1998	TEG-H2O.xls

Tabela A2-3. Referência dos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para os sistemas ternários.

Sistema	Referências dos dados experimentais	Nome do arquivo (pasta “ternários” do CD)
CH ₄ -CO ₂ -H ₂ S	.Morris e Byers, 1991	CH4-CO2-H2S.xls

Apêndice 3

Resultados do cálculo de equilíbrio
líquido-vapor para o sistema $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S}$

Tabela A3-01: Resultados do cálculo de equilíbrio líquido-vapor para a mistura CH₄-CO₂-H₂S.

Erros de pressão calculada reportados como desvio percentual relativo ($(P_{\text{calculada}} - P_{\text{experimental}}) / P_{\text{experimental}} \times 100$).

Erros de composição da fase líquida reportados como desvio absoluto em módulo ($|x_{\text{calculado}} - x_{\text{experimental}}|$).

Tabela A3-01a: Valores de Pressão e composição da fase líquida calculadas com a equação CPA para a mistura CH₄-CO₂-H₂S. Valores de composição em fração molar.

Pressão experimental (bar)	Pressão CPA (bar)	% erro P	y experimental			x experimental			x CPA			erro x		
			CH ₄	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	CO ₂	H ₂ S
41,09	39,003	5,08%	0,2251	0,6264	0,1485	0,0419	0,663	0,2951	0,0459	0,6665	0,2876	0,0040	0,0035	0,0075
51,29	44,932	12,40%	0,2791	0,608	0,1129	0,0798	0,6887	0,2315	0,0688	0,7162	0,2150	0,0110	0,0275	0,0165
64,40	58,969	8,43%	0,4056	0,4825	0,1119	0,1161	0,6869	0,197	0,1419	0,6289	0,2292	0,0258	0,0580	0,0322

Tabela A3-01b: Valores de Pressão e composição da fase líquida calculadas com a equação SRK para a mistura CH₄-CO₂-H₂S. Valores de composição em fração molar.

Pressão experimental (bar)	Pressão SRK (MPa)	% erro P	y experimental			x experimental			x SRK			erro x		
			CH ₄	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	CO ₂	H ₂ S
41,09	39,201	4,60%	0,2251	0,6264	0,1485	0,0419	0,663	0,2951	0,0453	0,6685	0,2862	0,0034	0,0055	0,0089
51,29	45,145	11,98%	0,2791	0,608	0,1129	0,0798	0,6887	0,2315	0,0680	0,7175	0,2144	0,0118	0,0288	0,0171
64,40	59,289	7,94%	0,4056	0,4825	0,1119	0,1161	0,6869	0,197	0,1404	0,6305	0,2291	0,0243	0,0564	0,0321

Tabela A3-01c: Valores de Pressão e composição da fase líquida calculadas com a equação Peng-Robinson para a mistura CH₄-CO₂-H₂S.

Valores de composição em fração molar.

Pressão experimental (bar)	P SRK (MPa)	% erro P	y experimental			x experimental			x PR			erro x		
			CH ₄	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	CO ₂	H ₂ S
41,09	39,201	4,60%	0,2251	0,6264	0,1485	0,0419	0,663	0,2951	0,0474	0,6727	0,2799	0,0055	0,0097	0,0152
51,29	45,145	11,98%	0,2791	0,608	0,1129	0,0798	0,6887	0,2315	0,0707	0,7199	0,2093	0,0091	0,0312	0,0222
64,40	59,289	7,94%	0,4056	0,4825	0,1119	0,1161	0,6869	0,197	0,1475	0,6300	0,2226	0,0314	0,0569	0,0256