



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Estudo de modelos termodinâmicos para misturas envolvidas no processamento de petróleo

Autora: Júlia Viola Matzenbacher Hübner

Orientadora: Paula Bettio Staudt

Porto Alegre, julho de 15

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	viii
Lista de Símbolos	ix
Lista de Abreviaturas e Siglas	x
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Estrutura do trabalho	2
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 Misturas estudadas	4
2.1.1 Misturas de água e hidrocarbonetos	4
2.1.2 Misturas envolvendo o metano (CH ₄)	6
2.1.3 Misturas envolvendo sulfeto de hidrogênio (H ₂ S)	7
2.1.4 Misturas envolvendo o dióxido de carbono (CO ₂)	9
2.1.5 Misturas envolvendo hidrogênio (H ₂)	10
2.1.6 Misturas envolvendo fluorados (HFC's)	11
2.2 Modelos termodinâmicos	12
2.2.1 Equações de estado cúbicas	12
2.2.2 Regras de misturas	14
2.2.3 Modelos de Gibbs de Excesso	15
3 Materiais e Métodos	18
3.1 Coleta de dados de equilíbrio	18
3.2 Cálculos de equilíbrio	19
3.2.1 Diagramas de equilíbrio líquido-vapor	19
3.2.2 Diagramas de equilíbrio líquido-líquido	20
4 Resultados	22
4.1 Misturas de água e hidrocarbonetos	22
4.2 Misturas envolvendo o metano (CH ₄)	23
4.3 Misturas envolvendo sulfeto de hidrogênio (H ₂ S)	25
4.4 Misturas envolvendo o dióxido de carbono (CO ₂)	25

4.5	Misturas envolvendo o hidrogênio (H ₂)	26
4.6	Misturas envolvendo compostos fluorados (HFC's)	27
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	30
6	Referências	32
Apêndice A: Algoritmos		A1
A1.1	- Algoritmo de ponto de bolha	A1
A1.2	- Algoritmo de separação em flash	A2
Apêndice B: Diagramas de equilíbrio		A4

Agradecimentos

Cada objetivo que nos deparamos só é conquistado com dedicação e principalmente com o apoio de quem nos cerca. Por isso, gostaria de agradecer enormemente todos àqueles que participaram de alguma forma da conclusão deste trabalho e principalmente da minha formação em Engenharia Química. Primeiramente aos meus pais por toda dedicação e suporte que sempre me deram, por mérito deles essa etapa foi cumprida sem grandes obstáculos e com grande aproveitamento.

À todos os professores do departamento que distribuíram seus conhecimentos fazendo com que a nossa formação seja possível, principalmente à minha professora orientadora Paula Bettio Staudt por toda atenção e paciência sempre oferecida. Por fim, agradeço a todos os meus colegas e amigos que tornaram esses anos de faculdade mais prazerosos e divertidos.

Resumo

Durante todas as etapas do ciclo de vida do petróleo diversas misturas entre diferentes compostos são formadas. O próprio petróleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos que se encontra, geralmente, em equilíbrio com gás natural e água nas jazidas. Além dessas misturas naturais, são formadas misturas com substâncias usadas em tratamentos, como o hidrogênio no hidrotreatamento, e entre produtos, como a de hidrocarbonetos e compostos fluorados na composição de fluidos refrigerantes. Na indústria é importante conseguirmos representar o comportamento dessas misturas e, para isso, utilizam-se os modelos termodinâmicos. Neste trabalho foram escolhidos seis grupos de misturas para representar diversas etapas do processamento do petróleo, são elas: misturas de água e hidrocarbonetos, misturas envolvendo o metano, hidrogênio, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e compostos fluorados.

A predição confiável das propriedades termodinâmicas dessas misturas é essencial para o controle e a otimização de processos industriais. Na literatura existe uma variada gama de modelos termodinâmicos específicos para cada mistura, porém, para uma refinaria ou indústria petroquímica, seria interessante o uso de um modelo único, genérico e preciso para amplas faixas de temperatura e pressão.

Neste trabalho, diagramas de equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor foram construídos com o auxílio de modelos termodinâmicos. Os modelos utilizados foram as equações de estado Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong com regra de mistura de van der Waals, regras de mistura PSRK e SCMR e os modelos preditivos de Gibbs de excesso UNIFAC(PSRK), UNIFAC(Do), COSMO-SAC e F-SAC.

Após comparação dos valores encontrados com os dados experimentais coletados, observou-se que as equações de estado com regra de mistura de vdW descreveram com certa precisão praticamente todas as misturas dos sistemas líquido-vapor estudados por abrangerem uma grande faixa de temperatura e pressão. Em relação aos modelos de Gibbs de excesso utilizados, o F-SAC apresentou resultados mais coerentes.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Gráfico de solubilidade de n-heptano em água (representado por Exp S1) e água em n-heptano (representado por Exp S2). Retirado de Possani <i>et al.</i> (2014).....	4
Figura 2.2: Solubilidade mútua de benzeno (quadrado) e de tolueno (círculo) em água. Retirado de Oliveira, Coutinho e Queimada (2007).	5
Figura 2.3: Solubilidade mútua de sistemas envolvendo benzeno (diamantes), tolueno (círculo) e estireno (quadrado) em água. Retirado de Medeiros (2014).	5
Figura 2.4: Solubilidade de metano em água em diferentes temperaturas e pressões. Retirado de (Abolala e Varaminian, 2013).	7
Figura 2.5: Solubilidade de H ₂ S em água segundo (Abolala e Varaminian, 2013).....	8
Figura 2.6: Solubilidade de H ₂ S em água segundo Zoghi <i>et al.</i> (2011).....	8
Figura 2.7: Diagrama de equilíbrio de CO ₂ e água por Zoghi <i>et al.</i> (2011).	9
Figura 2.8: Diagrama de equilíbrio de CO ₂ e água por Austegard <i>et al.</i> (2006).....	9
Figura 2.9: Solubilidade de H ₂ em n-hexadecano pelo modelo proposto por Riazi e Roomi (2007) e por Peng-Robinson.	10
Figura 2.10: Diagrama de equilíbrio para as misturas R125+R290 e R125 +R227ea respectivamente. Retirado de Hou e Duan (2010a; b).....	11
Figura 2.11: Solubilidade de R32 em água em diferentes temperaturas. Retirado de (Abolala e Varaminian, 2013).....	12
Figura 2.12: Matriz de parâmetros do modelo UNIFAC(Do) descrita por (Gmehling <i>et al.</i> , 2002).....	16
Figura 2.13: Resultado dos cálculos COSMO para as moléculas de benzeno e acetona...16	
Figura 3.1: Fluxograma representativo do algoritmo de ponto de bolha com método ϕ - ϕ implementado neste trabalho.....	20
Figura 3.2: Fluxograma representativo do algoritmo de separação em um estágio (flash).....	21
Figura 4.1: Diagramas de solubilidade mútua de misturas de hidrocarboneto + água onde a solubilidade dos hidrocarbonetos em água é representada por losangos e a solubilidade de água em hidrocarbonetos e representada por círculos.	23
Figura 4.2: Diagramas de solubilidade mútua de misturas de envolvendo o metano, em que as misturas de metano com: nitrogênio estão a 130K, hidrogênio estão a 142,9K, n-pentano estão a 377,4K e icosano estão a 423,2K.	24
Figura 4.3: Diagramas de equilíbrio de misturas de envolvendo o H ₂ S, em que as misturas com: n-decano está a 277,4K e água está a 344,1K.	25
Figura 4.4: Diagramas de equilíbrio de misturas de envolvendo o CO ₂ , em que as misturas com: n-butano está a 250K, hexadecano está a 542,7K, benzeno está a 343,6K e água está à 313,2K.	26
Figura 4.5: Diagramas de solubilidade mútua de misturas de envolvendo o H ₂ , em que as misturas com: metano está a 142,9K e n-butano está à 344,1K.....	27

- Figura 4.6:** Diagramas de equilíbrio líquido-vapor para misturas envolvendo fluorados, em que as misturas de pentafluoroetano com: 2-fluoropropano está a 278,15K e propano está à 263,15K. 27
- Figura 4.7:** Estrutura molecular do pentafluoroetano com cargas induzidas superficiais calculadas pela técnica COSMO. 28
- Figura A.1:** Diagramas de solubilidade mútua de misturas de hidrocarboneto + água onde a solubilidade dos hidrocarbonetos em água é representada por diamante e a solubilidade de água em hidrocarbonetos e representada por círculo.....A4
- Figura A.2:** Diagramas de ELV de misturas de envolvendo o H₂.....A5
- Figura A.3:** Diagramas de ELV de misturas de envolvendo o H₂S.....A6
- Figura A.4:** Diagramas de ELV de misturas de envolvendo o metano.....A6

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Misturas escolhidas para a construção dos diagramas de solubilidade líquido-líquido e referências de onde foram retirados os dados experimentais utilizados neste trabalho.	18
Tabela 3.2: Misturas escolhidas para a construção dos diagramas de equilíbrio líquido-vapor à temperatura constante e referências de onde foram retirados os dados experimentais utilizados neste trabalho.	18
Tabela 3.3 (continuação): Misturas escolhidas para a construção dos diagramas de equilíbrio líquido-vapor à temperatura constante e referências de onde foram retirados os dados experimentais utilizados neste trabalho.	19
Tabela 0.1: Tabela representativa dos resultados obtidos em que relaciona os modelos utilizados com as misturas estudadas. Sendo ✓ quando o modelo representou bem todas as misturas do grupo e X quando o modelo não representou bem alguma mistura do grupo.	29

Lista de Símbolos

γ_i	γ_i	Coefficiente de atividade da espécie i
Γ_k		Coefficiente de atividade dos subgrupos k na mistura (UNIFAC)
ϕ		Coefficiente de fugacidade
y_i		Composição da substância i na fase líquida
x_i		Composição da substância i na fase vapor
R		Constante universal dos gases ideias
w		Fator acêntrico
\hat{f}_i		Fugacidade da espécie i em uma mistura
f_i		Fugacidade da espécie i pura
gE		Gibbs de excesso
n_T		Número de mols totais
a		Parâmetro de forças de atração molecular
b		Parâmetro de volume molecular
P		Pressão
P_c		Pressão crítica
K		Razão de equilíbrio
Tr		Razão entre T e Tc
T		Temperatura
T_c		Temperatura crítica
V		Volume
v		Volume molar

Lista de Abreviaturas e Siglas

R227ea	1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano
R134a	1,1,1,2-tetrafluoroetano
R152	1,1-difluoroetano
ANN	Artificial neural network
R22	Clorodifluorometano
CFC's	Clorofluorocarbonetos
COSMO	COnductor-like Screening MOdel
COSMO-RS	COnductor-like Screening MOdel for Real Solvents
COSMO-SAC	COnductor-like Screening MOdel Segment Activity Coefficient
CPA	Cubic-Plus-Association
R32	Difluorometano
ELL	Equilíbrio líquido-líquido
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
F-SAC	Functional-Segment Activity Coefficient
GCA	Group Contribution with Association
HC's	Hidrocarbonetos
HDT	Hidrotratamento
HFC's	Hidrofluorocarbonetos
HV	Huron Vidal
NB	Nasrifar–Bolland
PR	Peng-Robinson
R125	Pentafluoroetano
PC-SAFT	Perturbation Chain from of the Statistical Association Fluid Theory
PSRK	Predictive Soave-Redlich-Kwong
R290	Propano
RK	Redlich-Kwong
SCMR	Self-Consistent Mixing Rule
SRK	Soave-Redlich-Kwong
R23	Trifluorometano
UNIFAC	UNIQUAC Functional Group Activity Coefficients
UNIQUAC	UNIversal QUAsi-Chemical
VdW	Van der Waals

1 Introdução

1.1 Motivação

O petróleo bruto é uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos em que predominam os hidrocarbonetos, desde os alcanos mais simples até os aromáticos mais complexos. O restante da composição do petróleo é formado basicamente por complexos organometálicos e sais de ácidos orgânicos, em que o gás sulfídrico (H_2S) e enxofre elementar correspondem a maior parte dessa parcela. Assim, é naturalmente impossível a obtenção de amostras de petróleo com a mesma composição química, inclusive em um mesmo campo produtor.

Geralmente, o petróleo e o gás natural se encontram em equilíbrio com excesso de água nas jazidas, portanto, as frações obtidas nos processos de exploração contêm água, além de impurezas como sais e compostos ácidos. Tais impurezas tornam necessários processos de tratamentos das frações de petróleo. O agente responsável pela eliminação de compostos ácidos, como o CO_2 e o H_2S , é na maioria das vezes o hidrogênio no processo de hidrotreatamento. O procedimento responsável pela dessalinização das frações é a injeção de água, que se mistura com os sais, sólidos e água residual contidos no petróleo.

Durante todo o ciclo de vida do petróleo diversas misturas entre diferentes compostos são formadas. Além das misturas formadas naturalmente nas jazidas e as das etapas de tratamento podem ser formadas misturas entre produtos, como a de hidrocarbonetos e compostos fluorados na composição de fluidos refrigerantes. Na indústria, para aplicações de engenharia, é importante podermos representar o comportamento dessas misturas e, para isso, utilizam-se modelos termodinâmicos.

A predição confiável das propriedades termodinâmicas de uma solução é a chave para o controle e a otimização de muitos processos industriais. Porém, as substâncias, quando em misturas, apresentam um comportamento diferente de quando estão puras. Isso pode ser explicado pela interação que as moléculas de uma substância têm com moléculas de outra substância. Essa interação é usualmente diferente da interação observada entre moléculas idênticas. Neste fato reside a principal dificuldade de prever o comportamento de misturas, sendo ainda um grande desafio no meio científico.

Tal desvio, causado por uma mistura, afeta o equilíbrio de fases que é utilizado para controle de diversos processos industriais. Deste modo, a compreensão e, mais importante ainda, a predição do comportamento das misturas se tornam essenciais para o controle e a otimização desses processos. Equilíbrios líquido-líquido e líquido-vapor estão presentes em quase todos os processos de separação típicos da indústria química, inclusive nas refinarias.

Através dos anos, vários modelos foram desenvolvidos, testados e modificados para simular o comportamento de fases de misturas relacionadas ao petróleo. Os modelos mais comumente usados são as equações de estado Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK) acoplados a uma regra de mistura que determina os parâmetros da equação como uma função dos parâmetros das substâncias puras e da composição da mistura. Atualmente, os modelos baseados na energia Gibbs de excesso (g^E) têm sido muito

utilizados, pois eles corrigem as não-idealidades da fase líquida através do cálculo dos coeficientes de atividade. Estes modelos de coeficiente de atividade não são usualmente utilizados para descrever o comportamento da fase vapor, porém, é possível combinar modelos de coeficiente de atividade com equações de estado através de regras de mistura modernas. Com isso, as não-idealidades de ambas as fases em equilíbrio são corrigidas.

Há uma grande gama de modelos termodinâmicos disponíveis na literatura, dentre eles, os de maior utilidade em processos de separação são modelos preditivos, nos quais não é necessária a parametrização através de dados experimentais. Na literatura, encontram-se diversos modelos específicos para cada tipo de mistura, porém, para uma refinaria ou indústria petroquímica seria interessante o uso de um modelo único e genérico, que representasse o comportamento de todas as misturas, em amplas faixas de temperatura e pressão com uma boa precisão.

No presente trabalho, algumas misturas envolvidas com o petróleo formadas nas jazidas, nos processos de exploração, refino, tratamento e nas indústrias petroquímicas foram estudadas e, com o auxílio de modelos termodinâmicos, os diagramas de equilíbrio foram calculados e comparados com os dados experimentais. Foram escolhidos seis grupos de misturas para serem estudados: misturas envolvendo hidrocarbonetos e água, misturas envolvendo metano, misturas envolvendo sulfeto de hidrogênio, misturas envolvendo dióxido de carbono, misturas envolvendo hidrogênio e misturas envolvendo compostos fluorados. Para as simulações foram utilizadas equações de estado, regras de misturas e modelos de Gibbs de excesso.

1.2 Objetivos

Os objetivos previstos para o desenvolvimento deste trabalho foram:

- Criação de um banco de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido de misturas presentes nos grupos de misturas escolhidos;
- Utilização de diferentes modelos termodinâmicos para a construção dos diagramas de equilíbrio;
- Comparação do resultado obtido com os modelos utilizados na determinação do equilíbrio de fases para cada grupo de mistura;
- Conclusão, se possível, sobre o modelo que melhor represente todas as misturas envolvidas com o petróleo.

1.3 Estrutura do trabalho

Esta monografia está dividida em cinco capítulos, estruturados da seguinte forma:

No Capítulo 1 (este capítulo), foi apresentada a motivação e os objetivos do presente trabalho.

O Capítulo 2 é referente à revisão bibliográfica realizada para a melhor compreensão do trabalho a ser feito. A revisão foi dividida em duas partes, uma composta do estudo

das misturas escolhidas nesse trabalho e dos modelos utilizados na literatura para simular essas misturas. A segunda parte apresenta os modelos que serão utilizados e uma breve revisão para melhor entendimento do trabalho.

A metodologia desenvolvida é apresentada no Capítulo 3. Esse capítulo é dividido em duas partes, uma seção referente à coleta de dados experimentais e outra aos algoritmos utilizados para as simulações.

Os resultados obtidos pelos modelos, assim como suas discussões, são mostrados no Capítulo 4. Os resultados são apresentados em forma de diagramas líquido-líquido e líquido-vapor.

Por fim, no Capítulo 5, as conclusões do trabalho são expostas.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Misturas estudadas

2.1.1 Misturas de água e hidrocarbonetos

O petróleo está normalmente saturado com água nos reservatórios, além disso, a água é utilizada no tratamento de dessalinização do fluido. Durante a exploração, transporte e processos de refino, a água dissolvida na fase orgânica pode condensar formando gás hidratado ou gelo. A formação desses cristais pode resultar no entupimento de tubos ou corrosão de equipamentos e para evitar tais problemas, um bom conhecimento do comportamento da mistura é de grande interesse na indústria.

Por outro lado, saber a solubilidade de hidrocarbonetos em água também é importante, principalmente no que se refere a questões ambientais, para o projeto de unidades de tratamento de água e para modelar e avaliar os impactos ambientais de contaminantes orgânicos.

Modelar a solubilidade do sistema de equilíbrio hidrocarbonetos + água é complicado devido ao comportamento não ideal da mistura, o que resulta em uma solubilidade muito pequena (ordem de ppm). Diversos autores utilizaram modelos de Gibbs de excesso e equações de estado para descrever esse sistema.

A solubilidade de água em hidrocarbonetos cresce em função da temperatura monotonamente, enquanto a solubilidade de hidrocarboneto em água é muito menor e possui um valor mínimo de solubilidade difícil de ser previsto. O gráfico da Figura 2.1 apresenta a solubilidade de n-heptano e água calculada por Possani *et al.* (2014). Pode-se observar o comportamento não ideal da mistura.

Em seu trabalho, Possani *et al.* (2014) estenderam o modelo de Gibbs em excesso F-SAC utilizando um novo parâmetro para computar a energia de associação. O método proposto teve boa representatividade, incluindo a do ponto extremo de solubilidade mínima de hidrocarbonetos na fase aquosa como podemos ver na Figura 2.1.

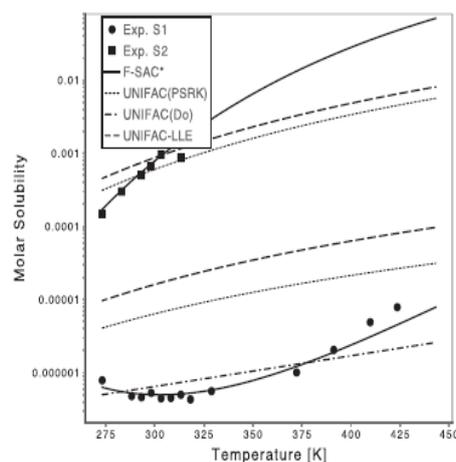


Figura 2.1: Gráfico de solubilidade de n-heptano em água (representado por Exp S1) e água em n-heptano (representado por Exp S2). Retirado de Possani *et al.* (2014).

Diversos autores utilizaram equações de estado para prever a solubilidade mútua desses sistemas. Soria *et al.* (2010) revisaram os parâmetros da equação de estado GCA melhorando a capacidade de prever o comportamento de sistemas envolvendo água, álcoois e hidrocarbonetos.

A equação de estado CPA foi vastamente utilizada para os sistemas hidrocarbonetos + água. Oliveira, Coutinho e Queimada (2007) e Medeiros (2014) previram a solubilidade mútua de misturas hidrocarboneto + água utilizando essa equação de estado. Oliveira, Coutinho e Queimada (2007) descreveram satisfatoriamente a solubilidade mútua com um único parâmetro de interação binária independente da temperatura, ajustado aos dados experimentais. Tal parâmetro se correlaciona linearmente com o número de carbonos do n-alcano. A Figura 2.2 mostra os sistemas envolvendo benzeno e tolueno descritos pelos autores. Medeiros (2014) propôs uma nova regra de misturas corrigindo o termo de dispersão água-água para incluir o efeito da hidratação de solutos hidrofóbicos e conseguir prever o valor de solubilidade mínima de hidrocarbonetos em água. A Figura 2.3, retirada do artigo, apresenta alguns sistemas analisados pelo autor.

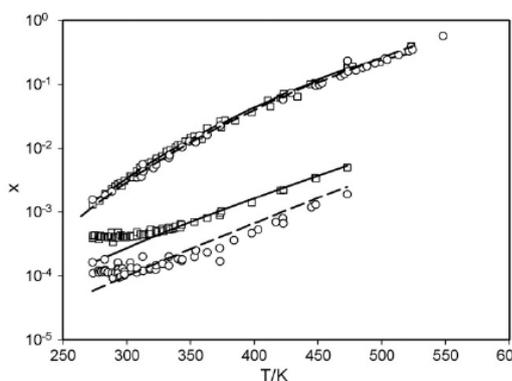


Figura 2.2: Solubilidade mútua de benzeno (quadrado) e de tolueno (círculo) em água. Retirado de Oliveira, Coutinho e Queimada (2007).

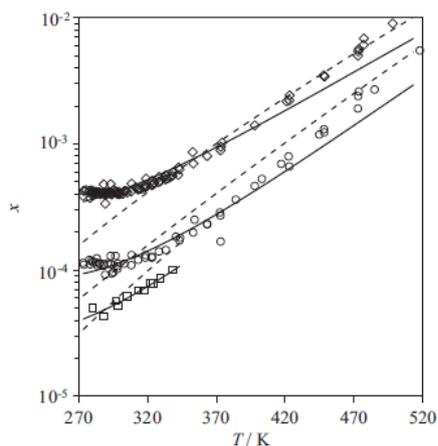


Figura 2.3: Solubilidade mútua de sistemas envolvendo benzeno (diamantes), tolueno (círculo) e estireno (quadrado) em água. Retirado de Medeiros (2014).

Klamt (2003) utilizou os dados experimentais de solubilidade mútua entre água e hidrocarbonetos feitos por (Tsonopoulos, 2001) para analisar a capacidade do modelo de Gibbs de excesso COSMO-RS de prever o coeficiente de atividade em diluição infinita. O autor conseguiu reproduzir de forma precisa as relações entre solubilidade e número de carbono das misturas utilizando o modelo.

Pereda *et al.* (2009) e Chapoy *et al.* (2004) apresentaram novos valores experimentais de solubilidade de misturas envolvendo hidrocarbonetos e água usando a técnica estática-analítica descrita por Laugier e Richon (1986). Usando os valores encontrados em seu trabalho, Pereda *et al.* (2009) ajustaram os parâmetros da equação de estado GCA e a utilizaram para modelar o equilíbrio de fases das misturas. O modelo mostrou-se capaz de prever a solubilidade mútua com pequenos desvios até mesmo no valor de solubilidade mínima de hidrocarbonetos em água. Chapoy *et al.* (2004), utilizaram a equação de estado Patel-Teja com a modificação de Valderrama para modelar o equilíbrio líquido-vapor da mistura de propano e água.

De maneira geral os modelos utilizados pelos autores, tanto as equações de estado quanto os modelos de Gibbs de excesso, foram capazes de descrever de forma precisa a solubilidade de água em hidrocarbonetos, assim como e sua dependência com a temperatura e com o número de carbono. Por outro lado, os autores encontraram algumas dificuldades em prever o valor mínimo de solubilidade de hidrocarbonetos em água sem a utilização de parâmetros de ajustes binários. Conforme descrito acima, pode-se perceber que apenas o trabalho de Possani *et al.* (2014) apresenta uma tentativa de modelagem preditiva da solubilidade mútua de água de hidrocarbonetos, enquanto os demais fazem uso de parâmetros de interação ajustados.

2.1.2 Misturas envolvendo o metano (CH_4)

O metano é a principal substância encontrada no gás natural, sendo sua participação sempre superior a 70% da composição do combustível. Entretanto, apesar de ser predominante na mistura, é sempre encontrado junto a diversos gases, como hidrocarbonetos leves, vapor d'água, nitrogênio, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio. Nos reservatórios petrolíferos, o gás natural, assim como a água, coexiste com o petróleo.

Diversos modelos são utilizados na literatura para descrever o equilíbrio líquido-gás de misturas envolvendo o metano gasoso. Fouad e Berrouk (2013) estudaram o equilíbrio líquido-vapor de misturas contidas no gás natural. Os autores compararam a capacidade das equações de estado Peng-Robinson (PR) e PC-SAFT (Perturbation Chain from of the Statistical Association Fluid Theory) de prever o comportamento das misturas envolvendo gás natural em diferentes condições. O modelo de Peng-Robinson com a regra de mistura clássica apresentou melhores resultados em sistemas contendo gás natural sem água, enquanto o PC-SAFT mostrou-se superior para sistemas contendo água e/ou metanol.

O gás natural está geralmente em contato com água nos reservatórios. Durante a produção e o transporte, a água dissolvida na fase gasosa pode formar condensados, como gelo e gás hidratado, que causam a corrosão de equipamentos ou problemas referentes aos cristais formados, como entupimento. Portanto, uma estimativa da quantidade de água na fase gasosa é de grande importância. Chapoy *et al.* (2004) realizaram medidas experimentais da solubilidade de uma mistura gasosa contendo metano (94% metano + 4% etano + 2% n-butano) em água. Os autores utilizaram a equação de estado Patel-Teja com modificações de Valderrama e com regra de mistura NDD (*non-density dependent mixing rules*) para modelar o equilíbrio líquido-vapor da mistura obtendo boas predições quando comparadas aos dados experimentais.

Em outro trabalho, Chapoy, Coquelet e Richon (2003) realizaram medidas da distribuição de vapor d'água na mistura metano/água próximo às condições da formação de hidrato. As isotermas de equilíbrio líquido-vapor e vapor-hidratado foram medidas em diversas temperaturas e foram representadas com a equação de estado de Peng-Robinson utilizando a função alfa de Trebble-Bishnoi e a regra de mistura clássica de van der Waals.

A equação de estado *Cubic-Plus-Association* (CPA) teve um especial interesse no estudo de modelos termodinâmicos em processos em que a solubilidade de gases leves em água é importante. Abolala e Varaminian (2013) utilizaram as equações de estado CPA e PC-SAFT para modelar a solubilidade de metano em água em uma vasta gama de condições. Para melhorar os resultados dos modelos, os parâmetros de interação binária das equações foram avaliados em função da dependência ou independência com a temperatura. As solubilidades determinadas pelos modelos com parâmetros de interação binária dependentes da temperatura apresentaram melhores resultados quando comparados com valores experimentais da literatura. A Figura 2.4 apresenta o gráfico feito pelo autor que mostra a precisão dos modelos utilizados.

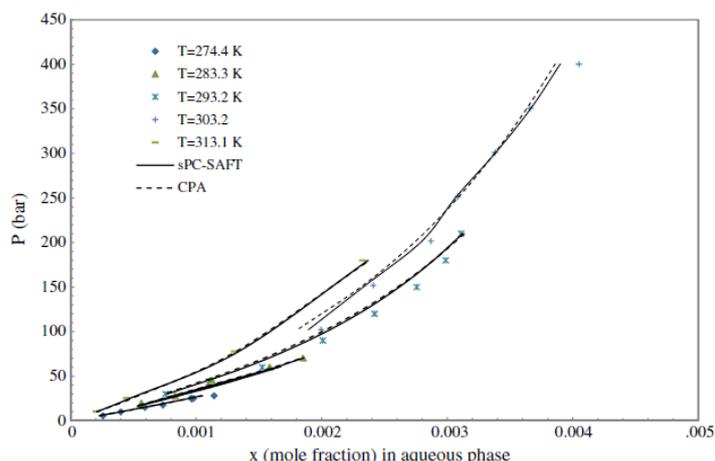


Figura 2.4: Solubilidade de metano em água em diferentes temperaturas e pressões. Retirado de (Abolala e Varaminian, 2013).

Vários autores apresentaram dados experimentais para misturas contendo metano nas décadas passadas. Peramanu, Pruden e Clarke (1998) mediram o efeito do etano na solubilidade das misturas contendo metano e observaram um aumento significativo da solubilidade do metano na presença de etano. Darwish *et al.* (1993) apresentaram dados de solubilidade para as misturas de metano com icosano, octacosano, hexatriacontano e tetratetracontano. Os autores utilizaram as equações de estado de *Soave Redlich Kwong* (SRK) e *Peng-Robinson* (PR) para analisar os dados experimentais.

2.1.3 Misturas envolvendo sulfeto de hidrogênio (H_2S)

Nos tratamentos do petróleo e gás natural, processos de purificação são necessários para a obtenção de um produto com maior valor agregado e menor impacto ambiental. Nesses processos está inclusa uma fase de tratamento para remoção de H_2S e CO_2 , compostos que acidificam os combustíveis. Consequentemente, a descrição precisa do equilíbrio de fases para esses sistemas é de extremo interesse para o projeto, simulação e otimização das unidades industriais.

Abolala e Varaminian (2013) compararam os modelos CPA e PC-SAFT para o cálculo de equilíbrio de fases da mistura de H₂S e água em uma ampla faixa de condições termodinâmicas. Os autores obtiveram uma boa aproximação para ambos os modelos com parâmetros de interação binária dependentes da temperatura. Foram utilizados valores experimentais de equilíbrio para definir os parâmetros dos modelos. A Figura 2.5, retirada do artigo, mostra a precisão dos modelos utilizados para a mistura neste trabalho.

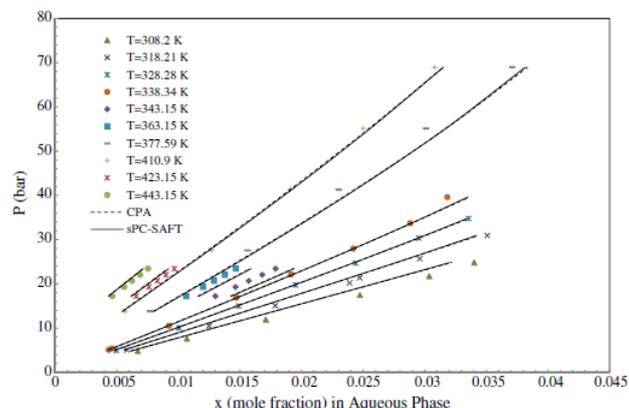


Figura 2.5: Solubilidade de H₂S em água segundo Abolala e Varaminian (2013).

Zoghi *et al.* (2011) apresentaram uma nova equação de estado para misturas envolvendo água, baseada na extensão da equação de *Peng-Robinson* adicionando a contribuição associativa ao fator de compressibilidade. Tal modelo se diferencia da equação de estado CPA por utilizar os valores experimentais das propriedades críticas e do fator acêntrico e não valores desses parâmetros ajustados. Os resultados obtidos para a solubilidade de H₂S em água foram bastante precisos, como se pode observar na Figura 2.6.

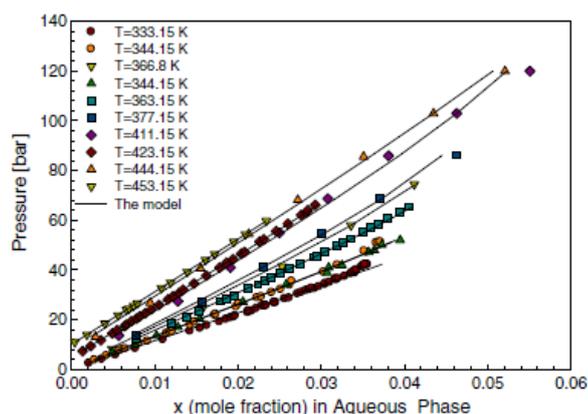


Figura 2.6: Solubilidade de H₂S em água segundo Zoghi *et al.* (2011).

Fouad e Berrouk (2013) compararam a capacidade de predição das equações de estado PR e PC-SAFT em diferentes condições, observando que PR apresenta melhores resultados para prever o comportamento de sistemas com gás natural envolvendo o H₂S.

2.1.4 Misturas envolvendo o dióxido de carbono (CO_2)

Assim como nas misturas envolvendo sulfeto de hidrogênio, processos de purificação são necessários para remoção de CO_2 e é necessário o uso de ferramentas para prever a solubilidade desse gás na fase líquida. Zoghi *et al.* (2011) modificaram a equação de estado de *Peng-Robinson* para misturas com água adicionando a contribuição associativa ao fator de compressibilidade. Os resultados obtidos para a solubilidade de CO_2 em água foram precisos, como se pode observar na Figura 2.7, retirada do artigo.

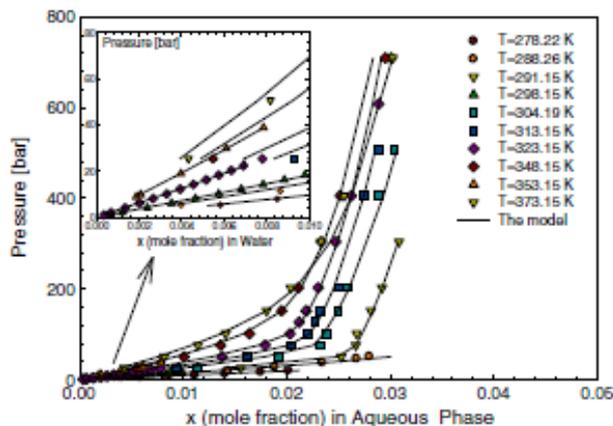


Figura 2.7: Diagrama de equilíbrio de CO_2 e água por Zoghi *et al.* (2011).

Uma das maneiras de reduzir as emissões globais de CO_2 é capturá-lo e armazená-lo em formações geológicas. Para fazer isso de forma segura e eficiente é necessário o conhecimento das propriedades das misturas envolvidas nesse processo de injeção. Austegard *et al.* (2006) analisaram alguns parâmetros de equações de estado para a mistura água + CO_2 . Os modelos SRK-VdW (*Soave Redlich Kwong* com regra de mistura de *Van der Waals*), SRK-HV (SRK- com regra de mistura de *Huron Vidal*) e CPA (*Cubic Plus Association*) foram analisados. SRK-HV foi o modelo utilizado para o cálculo da solubilidade com maior precisão para ambas as misturas, como mostrado na Figura 2.8.

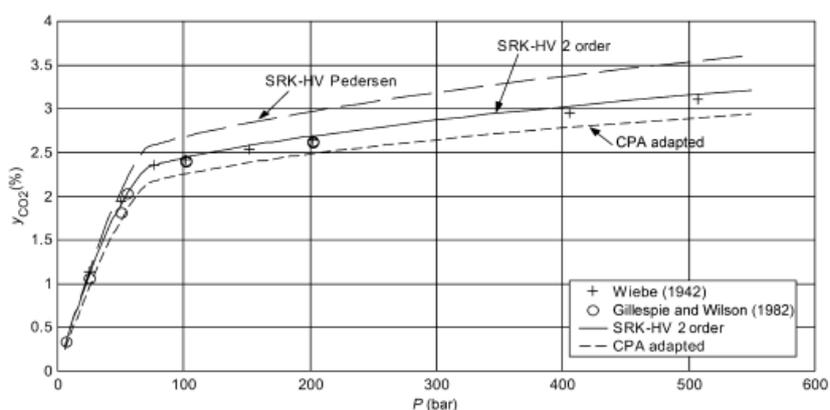


Figure 5. Solubility of CO_2 in H_2O at 30°C.

Figura 2.8: Diagrama de equilíbrio de CO_2 e água por Austegard *et al.* (2006).

As equações clássicas SRK e PR quando aplicadas com regra de mistura apropriada são precisas para prever ponto de saturação, razão gás/líquido e densidade de misturas. Leekumjorn e Krebjerg (2013) investigaram modelos capazes de simular a compressibilidade de gases e óleos em misturas de compostos de petróleo. Os autores concluíram que a equação de estado PC-SAFT é superior às cúbicas clássicas para prever o

equilíbrio de fases de um óleo com injeção de CO_2 e ainda prever a compressibilidade da mistura.

Prever a solubilidade de gases leves em hidrocarbonetos pesados é importante para a indústria de petróleo. Nasrifar e Rahmanian (2014) determinaram uma expressão analítica para os parâmetros de interação binária da equação de estado NB (*Nasrifar–Bolland*). Tal expressão foi utilizada para prever a solubilidade de diversos gases leves em hidrocarbonetos pesados obtendo resultados precisos para a maioria dos gases analisados, entretanto, a solubilidade de CO_2 em água foi menos precisa, principalmente em altas temperaturas e pressões.

Assim como nos estudos de misturas envolvendo o H_2S nota-se que é utilizado predominantemente equações de estado para descrever sistemas envolvendo o CO_2 . Tal fato se deve ao uso predominantemente de CO_2 supercrítico em altas pressões e os modelos de Gibbs de excesso não consideram a pressão no cálculo do coeficiente de atividade.

2.1.5 Misturas envolvendo hidrogênio (H_2)

As misturas derivadas do petróleo possuem contaminantes que lhes conferem propriedades indesejáveis como acidez, odor desagradável, alteração de cor e formação de substâncias poluentes. Nesses casos, o agente responsável pela eliminação de impurezas é geralmente o hidrogênio, que atua na presença de um catalisador. Este processo, chamado de hidrotreatamento (HDT), promove uma acentuada melhoria na qualidade dos produtos.

Safamirzaei e Modarress (2011) investigaram a solubilidade de hidrogênio em alcanos pesados em largas faixas de temperatura e pressão utilizando a técnica matemática ANN (*artificial neural network*). Esta técnica se mostrou superior quando comparada aos modelos clássicos, por ser baseada em ajuste de modelos com dados experimentais. Riaz e Roomi (2007) previram a solubilidade de hidrogênio em hidrocarbonetos com base na teoria das soluções regulares em diversas pressões e temperaturas. Os parâmetros de solubilidade do hidrogênio foram calculados através do tipo de solvente. O método previu a solubilidade com melhor precisão que a equação de estado de Peng-Robinson, além de ser mais simples e não utilizar propriedade críticas. A Figura 2.9 apresenta a comparação entre modelos realizada pelo autor.

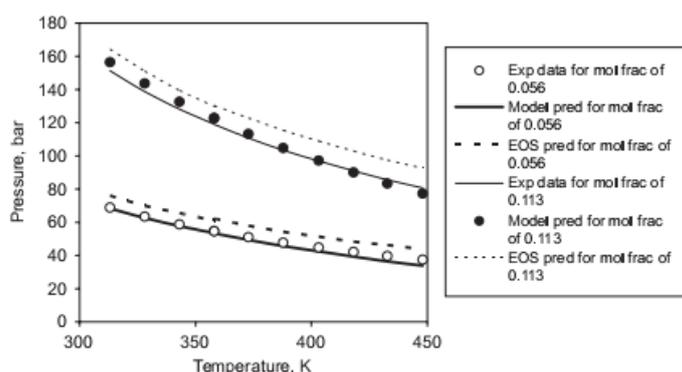


Figura 2.9: Solubilidade de H_2 em n-hexadecano pelo modelo proposto por Riaz e Roomi (2007) e por Peng-Robinson.

Em um sistema multicomponente, a solubilidade de um gás em um líquido pode ser afetada pela presença de outros componentes. Peramanu, Pruden e Clarke (1998) mediram o efeito do etano na solubilidade das misturas contendo hidrogênio e observaram que a solubilidade é pouco afetada pela presença de etano na mistura. Cai, Shaw e Chung (2001) propuseram um método indireto para a obtenção de dados experimentais de solubilidade de um gás em hidrocarbonetos pesados obtendo valores satisfatórios quando comparados a outros dados da literatura.

2.1.6 Misturas envolvendo fluorados (HFC's)

Clorofluorocarbonetos (CFC's) foram largamente utilizados como solventes, fluidos refrigerantes e propelentes. Entretanto, a produção e o uso dos CFC's têm grande potencial de destruição da camada de ozônio. Os hidrofluorocarbonetos (HFC's) e suas misturas com hidrocarbonetos (HC's) têm sido utilizados como alternativa a esses compostos por não causarem impactos ambientais. O aumento da necessidade de conhecer as propriedades dessas substâncias fez com que diversos autores utilizassem modelos para descrever misturas envolvendo HC's e HFC's.

Os dados de equilíbrio líquido-vapor dessas misturas são considerados fundamentais para avaliar o desempenho dos ciclos de refrigeração e determinar a composição ótima. Hou e Duan (2010a; b) calcularam as isotermas de equilíbrio líquido-vapor, através de um aparato de circulação descrito pelo autor, para as misturas: pentafluoroetano (R125) + propano (R290), pentafluoroetano (R125) + 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (R227ea) e difluorometano (R32) + pentafluoroetano (R125) + propano (R290). Os resultados foram correlacionados usando a equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura clássica utilizando um parâmetro de interação binária. Ambas as misturas foram representadas com boa precisão. A Figura 2.10, retirada do artigo, apresenta os diagramas de equilíbrio com os valores experimentais e os correlacionados.

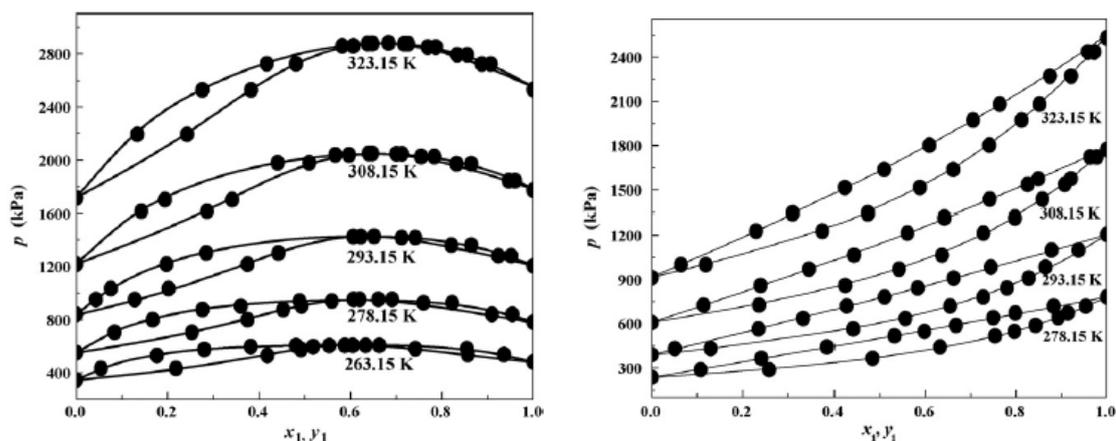


Figura 2.10: Diagrama de equilíbrio para as misturas R125+R290 e R125 +R227ea respectivamente. Retirado de Hou e Duan (2010a; b).

Miguel, Ferreira e Fonseca (2000) determinaram a solubilidade do trifluorometano, difluorometano e pentafluoroetano em água para diversos valores de temperatura. Os autores utilizaram a equação de estado de Peng-Robinson com um parâmetro ajustável para analisar os valores encontrados. A equação apresentou uma boa aproximação para os dados experimentais descritos pelo autor.

Abolala e Varaminian (2013) previram a solubilidade de HCFCs e HFCs (R22, R23, R32, R125, R134a e R152) em água pelas equações de estado CPA e PC-SAFT. Os valores obtidos foram precisos com ambos os modelos quando comparados aos valores experimentais. A Figura 2.11, retirada do artigo, mostra a aproximação da equação de Peng-Robinson para a mistura de difluorometano (R32) em água. Novamente, pode-se perceber que o uso de parâmetros de ajuste é uma prática comum da literatura para o cálculo do equilíbrio de misturas contendo fluorados.

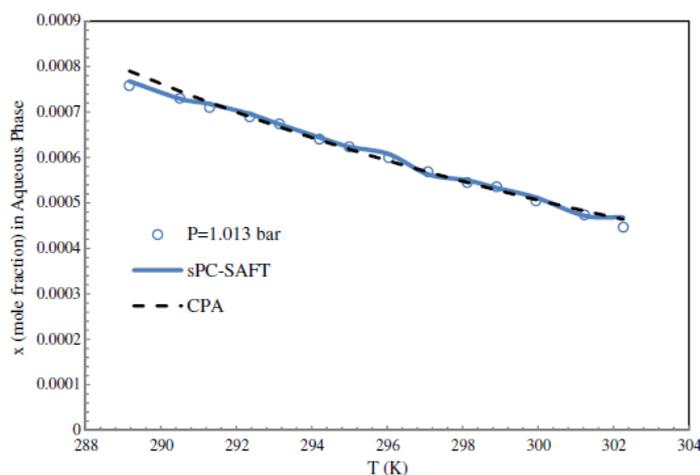


Fig. 4. Solubility of R32 [59] in water at different temperatures.

Figura 2.11: Solubilidade de R32 em água em diferentes temperaturas. Retirado de Abolala e Varaminian (2013).

2.2 Modelos termodinâmicos

A predição confiável das propriedades termodinâmicas das substâncias é a chave para o projeto e otimização de muitos processos industriais. Modelos termodinâmicos (equações de estado, regras de mistura, modelos de g^E) são ferramentas utilizadas nas indústrias, presentes em simuladores de processos, para descrever as propriedades das substâncias e misturas e para representar o comportamento real de processos. Assim, quanto maior a precisão na descrição das propriedades termodinâmicas, mais útil o modelo se torna, do ponto de vista prático. Neste trabalho, será estudada a aplicação de diferentes modelos termodinâmicos para as misturas mencionadas na Seção 2.1.

Esta Seção não tem o objetivo de fazer uma ampla revisão acerca de todos os modelos termodinâmicos aplicados pela literatura para a indústria de petróleo. Optou-se por apenas citar os modelos que serão usados nos testes e verificações deste trabalho.

2.2.1 Equações de estado cúbicas

As equações de estado relacionam as propriedades mensuráveis, pressão (P), temperatura (T) e volume (V), que caracterizam cada sistema. As equações de estado cúbicas clássicas, como van der Waals-VDW, Peng-Robinson - PR, Redlich-Kwong - RK e Soave-Redlich-Kwong - SRK, consideram as moléculas como esferas rígidas e são compostas de parâmetros baseados nos pontos críticos ou em dados experimentais das substâncias puras.

Van der Waals obteve a primeira equação para prever a existência simultânea de uma fase líquida e uma fase vapor, chamada de equação de van der Waals (VDW). Este modelo deu origem aos modelos de equações de estado conhecidas como equações cúbicas de estado. Nesse grupo, as equações mais utilizadas são Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR). Através da modificação do termo atrativo da equação de VDW, as equações propostas melhoraram significativamente a predição de propriedades de substâncias puras e a predição de diagramas de equilíbrio de misturas.

A equação de PR é dada por:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (2.1)$$

onde:

$$a = \frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c}$$

$$b = \frac{0,07780RT_c}{P_c}$$

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{Tr})]^2$$

$$m = 0,37464 + 1,54226w - 0,26992w^2$$

Já a equação SRK apresenta a forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha(T)}{v(v+b)} \quad (2.2)$$

onde:

$$a = \frac{0,42748R^2T_c^2}{P_c}$$

$$b = \frac{0,08664RT_c}{P_c}$$

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{Tr})]^2$$

$$m = 0,480 + 1,574w - 0,176w^2$$

Os parâmetros a e b das equações de PR e SRK descrevem as forças de atração molecular e volume molecular, respectivamente.

O parâmetro b pode ser determinado diretamente a partir das propriedades críticas da substância pura. No que diz respeito ao parâmetro a , além de ser função das propriedades críticas da substância, é uma função da temperatura e do fator acêntrico (w) da substância. O fator acêntrico é a diferença na pressão de vapor de uma substância e a pressão de vapor do Argônio medidas quando suas temperaturas reduzidas são iguais a 0,7.

2.2.2 Regras de misturas

As substâncias quando em misturas apresentam um comportamento diferente de quando estão puras. Isso pode ser explicado pela interação que as moléculas de uma substância têm com moléculas de outra substância. Essa interação é usualmente diferente da interação observada entre moléculas idênticas.

A maior parte das equações cúbicas de estado é desenvolvida para substâncias puras, precisando ser acoplada a uma regra de mistura para determinação dos seus parâmetros (constantes a e b , no caso das cúbicas). As regras de mistura determinam os parâmetros da equação como uma função dos parâmetros das substâncias puras e da composição da mistura, por exemplo, a regra de mistura clássica de van der Waals é escrita como segue:

$$a = \sum \sum y_i y_j a_{ij} \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad b = \sum y_i b_i$$

De modo geral, misturas envolvendo substâncias polares apresentam desvios bastante elevados da idealidade, enquanto em misturas envolvendo moléculas apolares, como hidrocarbonetos leves, observa-se um menor efeito da mistura. A precisão de uma equação de estado, quando aplicada em uma mistura, está intimamente ligada à regra de mistura utilizada. A regra de mistura clássica (van der Waals), por exemplo, é recomendada para misturas apolares, enquanto para misturas polares podemos utilizar PR e SRK associada com alguma regra de mistura baseada em g^E .

A regra de mistura PSRK (*predictive Soave-Redlich-Kwong*), descrita em Horstmann *et al.* (2005) foi criada como extensão de equação de estado SRK para ser utilizada exclusivamente com o modelo de g^E UNIFAC com matriz de parâmetros própria. A regra PSRK é especialmente utilizada para sistemas envolvendo gases leves dissolvidos. A equação que descreve esta regra de mistura é dada por:

$$\frac{a}{bRT} = \frac{1}{A_o} \left(\frac{g^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i} \right) + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad (2.3)$$

onde:

$$b = \sum_i x_i b_i$$

$$A_o = -0,64663$$

A regra de mistura SCMR, descrita por Staudt e Soares (2012) é mais abrangente que a PSRK e pode ser utilizada para acoplar qualquer equação de estado a qualquer modelo de g^E . Sua forma matemática é dada por:

$$q \equiv \frac{a}{bRT} = \frac{1}{l^{ID}} \left(\frac{G_V^E}{RT} - \sum_i x_i \ln \left(\frac{V_i - b_i}{V^{ID} - b} \right) + \sum_i x_i q_i l_i \right) \quad (2.4)$$

onde b é calculado por regra de mistura simples, da mesma forma que na PSRK.

2.2.3 Modelos de Gibbs de Excesso

Uma solução onde as substâncias que a compõe comportam-se como se estivessem puras é considerada como sendo uma solução ideal. Assim, pode-se dizer que as misturas reais, onde se observa diferença entre as interações moleculares, apresentam um desvio da idealidade. Esse desvio tem um reflexo importante no equilíbrio de fases da mistura. Na termodinâmica clássica, esse desvio da idealidade de cada componente da mistura em fase líquida é usualmente descrito através do coeficiente de atividade γ_i .

O coeficiente de atividade não é usualmente utilizado para descrever o comportamento da fase vapor. Porém, é possível combinar modelos de coeficiente de atividade com equações de estado através de regras de mistura, como as descritas na seção 2.2.2. Com isso, as não-idealidades de ambas as fases em equilíbrio são corrigidas.

Os modelos de Gibbs de excesso (g^E) não são equações de estado pois não são relações P-v-T. Ainda, esta categoria de modelos serve para calcular o desvio da idealidade da fase líquida e não tem utilidade para substâncias puras. Uma vez que os modelos de g^E não levam em conta a influência da pressão, esses modelos são indicados para representar sistemas em pressões baixas e moderadas.

Modelos de energia livre de Gibbs em excesso (g^E) são relacionados ao coeficiente de atividade γ_i pela equação abaixo:

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial (n_T g^E)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.5)$$

Neste trabalho, serão avaliados apenas modelos de g^E preditivos. Por modelos preditivos, entende-se modelos que não dependem de parâmetros de interação binária ajustados com dados experimentais. Os modelos que serão utilizados nesse trabalho são UNIFAC, COSMO-SAC e F-SAC.

UNIFAC

Baseado na metodologia UNIQUAC, Fresenslund *et al.* (1975) apresentaram um novo método baseado no conceito de contribuição de grupos, o modelo UNIFAC (UNIQUAC Functional Group Activity Coefficients), que depende apenas indiretamente dos dados experimentais. Neste modelo, a equação de g^E consiste em duas partes:

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{combinatorial} + \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{residual} \quad (2.6)$$

onde o primeiro termo descreve a contribuição devido às diferenças no tamanho e forma dos grupos; e o segundo termo é determinado pela diferença energéticas de interação entre grupos.

Ao lidar com modelos de g^E , tem-se interesse no comportamento da fase líquida, assim, a partir das relações termodinâmicas, os coeficientes de atividade da parte combinatorial e residual da equação 2.6 são calculados através das equações:

$$\ln \gamma_i (combinatorial) = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + 1 - \frac{\varphi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left(1 + \ln \frac{\varphi_i}{\theta_i} - \frac{\varphi_i}{\theta_i} \right) \quad (2.7)$$

$$\ln \gamma_i(\text{residual}) = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (2.8)$$

Ao longo dos anos, diversos trabalhos surgiram na literatura propondo modificações sobre a formulação original do modelo UNIFAC. Dentre elas, a modificação descrita por Jakob *et al.* (2006) foi bastante aceita na academia e na indústria, e será utilizada neste trabalho. Esta versão do modelo UNIFAC será chamada de UNIFAC(Do).

Nos métodos de contribuição de grupos, uma mistura é formada a partir de grupos funcionais. Tais métodos reduzem significativamente o número de parâmetros necessários para prever o comportamento de fases de misturas. No entanto, estes modelos ainda requerem uma grande quantidade de dados experimentais para que as suas matrizes sejam determinadas com os parâmetros para todas as possíveis interações. A matriz do modelo UNIFAC está ilustrada na Figura 2.12, conforme apresentado em (Gmehling *et al.*, 2002).

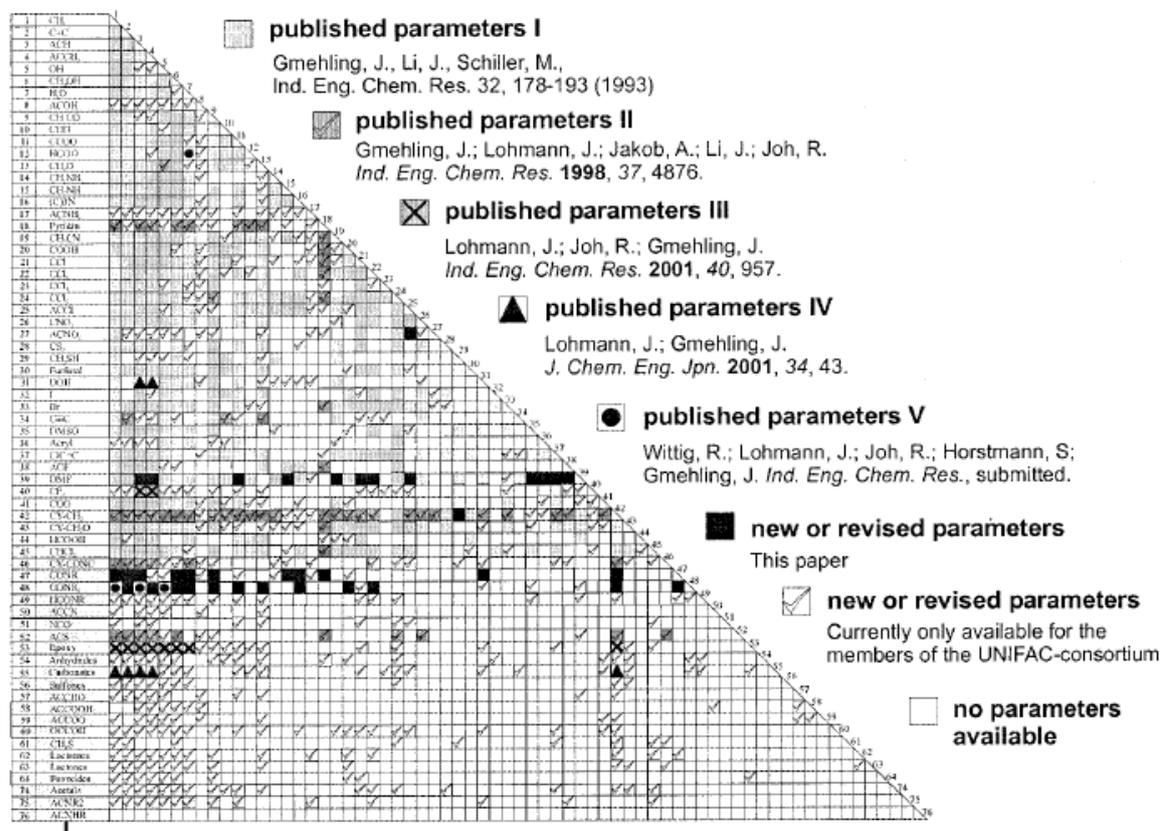


Figura 2.12: Matriz de parâmetros do modelo UNIFAC(Do) descrita por Gmehling *et al.* (2002).

COSMO-SAC

Uma alternativa aos modelos baseados em contribuição de grupos são os modelos baseados na técnica COSMO (CONductor-like Screening MOdel). Estes modelos são considerados altamente preditivos por utilizarem os cálculos de estrutura eletrônica baseados em mecânica quântica em substituição aos dados experimentais. A Figura 2.13 apresenta uma ilustração de resultados dos cálculos COSMO para a distribuição de cargas superficiais das moléculas de benzeno e acetona.

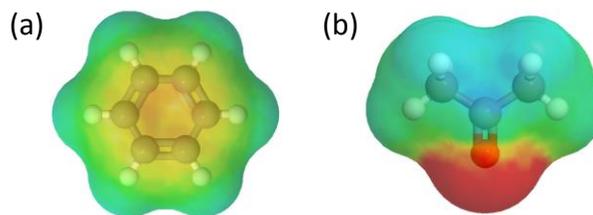


Figura 2.13: Resultado dos cálculos COSMO para as moléculas de (a) benzeno e (b) acetona.

Baseado nessa técnica, Klamt (1995) desenvolveu o modelo COSMO-RS, que em contraste com os modelos de g^E existentes, parte da solvatação das moléculas em um condutor perfeito. Posteriormente, seguindo esta teoria, Lin e Sandler (2002) propuseram uma variante para o modelo original, o qual chamaram de COSMO-SAC (COSMO - Segment Activity Coefficient) que contém pequenas diferenças na modelagem da contribuição combinatorial para γ_i .

Em princípio, os modelos COSMO podem ser usados para determinar o coeficiente de atividade de qualquer espécie em qualquer mistura. Entretanto, ainda não apresentam a precisão necessária para algumas aplicações de engenharia. Neste trabalho, será utilizado o modelo COSMO-SAC com a parametrização apresentada em Gerber e Soares (2010).

F-SAC (Functional-Segment Activity Coefficient)

O modelo F-SAC, desenvolvido por Soares e Gerber (2013), mescla as duas famílias de modelos de coeficiente de atividade mencionadas: modelos baseados em contribuição de grupos e modelos baseados na teoria COSMO. O F-SAC é baseado em contribuições de grupos, como o UNIFAC, porém a energia de interação entre os grupos vem da formulação do COSMO-SAC.

A principal diferença entre o F-SAC e o COSMO-SAC é que o modelo depende de propriedades de grupos funcionais (cargas positivas, negativas e áreas correspondentes) ajustadas com base em dados experimentais e não determinadas por pacotes de química quântica.

O F-SAC considera que cada substância pura é formada por diversos grupos funcionais e os parâmetros do modelo são as cargas aparentes de superfície de cada grupo. Com esta abordagem, temos um modelo dependendo apenas de parâmetros de grupos funcionais puros. As interações são calculadas completamente a partir dessas propriedades de puros, em contraste com os métodos de contribuição de grupos tradicionais, que utilizam pares de interação entre os grupos funcionais.

Com isso, obtém-se uma melhora de precisão quando comparado com modelos tipo COSMO-RS e menor dependência de dados experimentais quando comparado com modelos baseados em contribuição de grupos. Para informações mais detalhadas sobre o desenvolvimento do modelo F-SAC, consultar (Soares e Gerber, 2013) e (Possani *et al.*, 2014).

3 Materiais e Métodos

3.1 Coleta de dados de equilíbrio

Para comparar os resultados dos cálculos de diagramas de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido realizados neste trabalho foram coletados dados da literatura de diversas misturas dos grupos escolhidos, descritos na Seção 2.1. Na Tabela 3.1 e na Tabela 3.2 estão listadas as misturas a serem estudadas e as devidas referências de onde os dados experimentais foram retirados. Nos dados coletados de solubilidade líquido-líquido a composição da mistura varia com a temperatura, e por se tratar de uma mistura de fases líquidas, a pressão não interfere significativamente nos resultados. Para os diagramas líquido-vapor foram escolhidas misturas isotérmicas, onde variam a pressão e a composição do sistema.

Tabela 3.1: Misturas escolhidas para a construção dos diagramas de solubilidade líquido-líquido e referências de onde foram retirados os dados experimentais utilizados neste trabalho.

Misturas envolvendo água e hidrocarbonetos	Referência
Heptano + água	(Mączyński <i>et al.</i> , 2004)
Pentano + água	(Mączyński <i>et al.</i> , 2004)
Hexano + água	(Mączyński <i>et al.</i> , 2004)
Ciclohexano + água	(Mączyński <i>et al.</i> , 2004)
Octano + água	(Mączyński <i>et al.</i> , 2004)
Nonano + água	(Mączyński <i>et al.</i> , 2004)
Isooctano + água	(Mączyński <i>et al.</i> , 2004)
1,3,5 Trimetilbenzeno + água	(Shaw <i>et al.</i> , 2005)
Isopropilbenzeno + água	(Shaw <i>et al.</i> , 2005)
Octeno + água	(Shaw <i>et al.</i> , 2005)

Tabela 3.2: Misturas escolhidas para a construção dos diagramas de equilíbrio líquido-vapor à temperatura constante e referências de onde foram retirados os dados experimentais utilizados neste trabalho.

Misturas envolvendo metano	T (K)	Referência
Metano + N ₂	130	(Kidnay <i>et al.</i> , 1975)
Metano + n-Pentano	377,4	(CHERIC, 2015)
Metano + Icosano	423,2	(Darwish <i>et al.</i> , 1993)
Metano + Octacosano	348,2	(Darwish <i>et al.</i> , 1993)
Metano + Hexatriacontano	373,2	(Darwish <i>et al.</i> , 1993)
Metano + H ₂	142,9	(CHERIC, 2015)
Misturas envolvendo H₂S	T (K)	Referência
H ₂ S + água	344,1	(Selleck, Carmichael, Sage, 1952)
H ₂ S + n-Dodecano	313,2	(Feng e Mather, 1993)
H ₂ S + n-Decano	277,4	(Reamer <i>et al.</i> , 1953)

Tabela 3.3 (continuação): Misturas escolhidas para a construção dos diagramas de equilíbrio líquido-vapor à temperatura constante e referências de onde foram retirados os dados experimentais utilizados neste trabalho.

Misturas envolvendo CO₂	T (K)	Referência
CO ₂ + água	313,2	(Kiepe <i>et al.</i> , 2002)
CO ₂ + n-butano	250	(CHERIC, 2015)
CO ₂ +hexadecano	542,7	(Schwarz e Prausnitz, 1987)
CO ₂ +benzeno	343,6	(CHERIC, 2015)
Misturas envolvendo H₂	T (K)	Referência
H ₂ + Metano	142,9	(CHERIC, 2015)
H ₂ + Etano	100,15	(CHERIC, 2015)
H ₂ + n-Butano	344,1	(CHERIC, 2015)
H ₂ + n-Propano	298	(CHERIC, 2015)
H ₂ + Tolueno	461,7	(CHERIC, 2015)
Misturas envolvendo HFC's	T (K)	Referência
Pentafluoroetano + Propano	263,15	(Hou e Duan, 2010a)
Pentafluoroetano + 2-fluoropropano	278,15	(Hou e Duan, 2010a)

3.2 Cálculos de equilíbrio

3.2.1 Diagramas de equilíbrio líquido-vapor

Os cálculos dos diagramas de equilíbrio líquido-vapor (ELV) foram realizados através de um algoritmo de ponto de bolha baseado no método $\phi - \phi$. Assim, uma equação de estado foi utilizada sempre acompanhada de uma regra de mistura. O método $\phi - \phi$ resolve um problema de equilíbrio líquido-vapor relacionando os coeficientes de fugacidade de cada substância em cada fase na mistura. Sabe-se que no equilíbrio líquido-vapor as fugacidades dos componentes são iguais em ambas as fases:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (3.1)$$

onde o coeficiente de fugacidade é definido como:

$$\hat{\Phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{Py_i} \quad (3.2)$$

então:

$$Py_i \hat{\Phi}_i^v = Px_i \hat{\Phi}_i^l \quad (3.3)$$

$$y_i \hat{\Phi}_i^v = x_i \hat{\Phi}_i^l \quad (3.4)$$

Considerando K a razão de equilíbrio:

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} \quad (3.5)$$

então:

$$K_i = \frac{\hat{\Phi}_i^l}{\hat{\Phi}_i^v} \quad (3.6)$$

Na Figura 3.1 vemos o fluxograma do algoritmo utilizado para a construção dos diagramas de equilíbrio. Tal rotina foi implementada em Scilab versão 5.5.2 com cálculos dos coeficientes de fugacidade realizados pelo pacote termodinâmico do simulador iiSe. Uma interface em Java, fornecida junto com o simulador, foi utilizada para a comunicação Scilab – iiSe. O algoritmo completo implementado neste trabalho está disponível no Apêndice A.1.

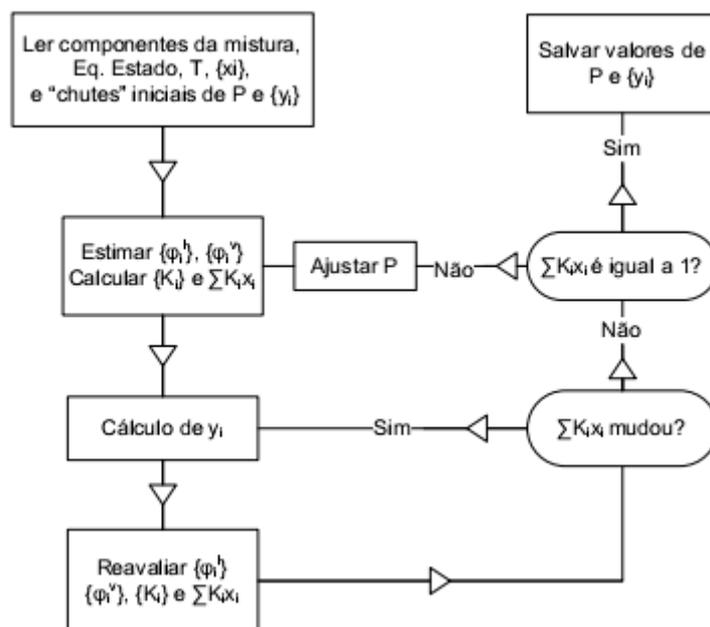


Figura 3.1: Fluxograma representativo do algoritmo de ponto de bolha com método ϕ - ϕ implementado neste trabalho.

3.2.2 Diagramas de equilíbrio líquido-líquido

Para os cálculos de equilíbrio líquido-líquido (ELL) foi utilizado um algoritmo de separação em um estágio (flash) com duas fases líquidas, representadas através do coeficiente de atividade (γ_i) de cada componente.

Dada uma mistura de composição global z em que x é a composição da fase aquosa e y é a composição da fase orgânica, o cálculo de flash consiste em resolver simultaneamente as equações de equilíbrio e de balanço material da mistura. As equações de equilíbrio são descritas por:

$$\gamma_i^{liq1} x_i^{liq1} = \gamma_i^{liq2} x_i^{liq2} \quad (3.7)$$

onde x_i^{liq1} e x_i^{liq2} são as frações molares do componente i nas fases 1 e 2, respectivamente, e podem ser calculadas usando qualquer modelo de coeficientes de atividade adequado ao ELL.

A razão de equilíbrio representada pela equação 3.5) é então calculada por:

$$K_i = \frac{x_i^{liq2}}{x_i^{liq1}} \quad (3.8)$$

e consequentemente:

$$K_i = \frac{\gamma_i^{liq1}}{\gamma_i^{liq2}} \quad (3.9)$$

Na Figura 3.2 vemos o fluxograma do algoritmo de separação em flash utilizado para o cálculo das composições das fases em equilíbrio. Novamente, a rotina foi implementada em Scilab versão 5.5.2 com cálculos dos coeficientes de atividade realizados pelo pacote termodinâmico do simulador iiSe. O algoritmo completo está localizado no Apêndice A.2.

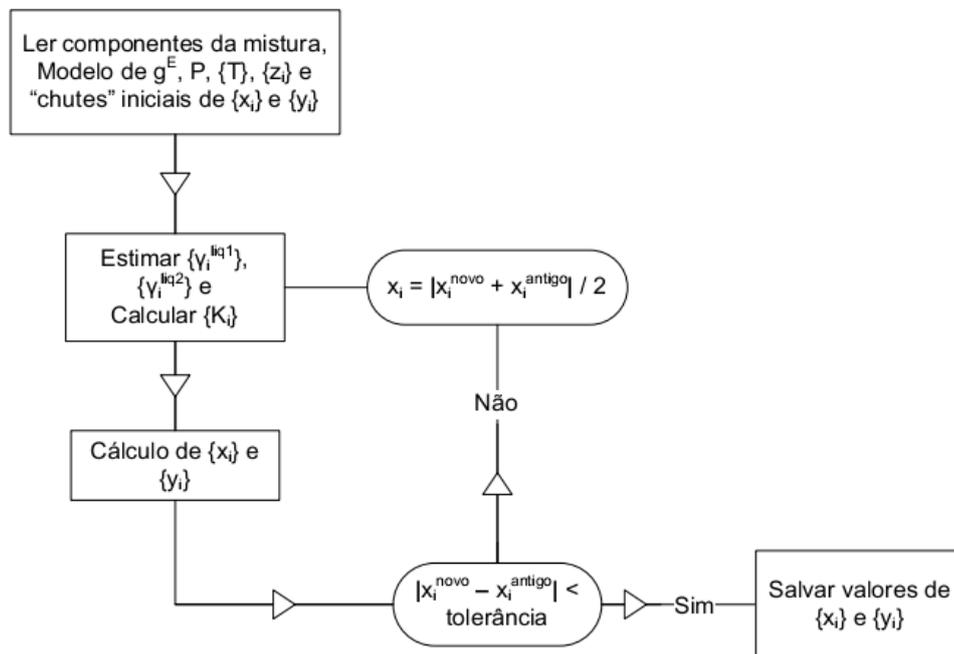


Figura 3.2: Fluxograma representativo do algoritmo de separação em um estágio (flash).

4 Resultados

Nesta seção serão apresentados os resultados e as discussões referentes ao trabalho realizado. Os diagramas de equilíbrio de fases calculados para cada tipo de mistura serão comparados com os valores experimentais coletados, apresentados na Seção 3.1. Os resultados, obtidos pelos algoritmos descritos na Seção 3.2, serão comparados utilizando como critério de precisão uma análise qualitativa das misturas, visualizando assim, pelos gráficos, qual modelo mais se aproxima dos dados experimentais.

Por questões de praticidade e espaço, apenas alguns resultados de diagramas de fases das misturas foram escolhidos para apresentação neste Capítulo. Com base nestes resultados as discussões foram realizadas. Os gráficos das demais misturas podem ser vistos no Apêndice B.

4.1 Misturas de água e hidrocarbonetos

Os resultados obtidos para o ELL das misturas de hidrocarbonetos + água estão representados nos gráficos da Figura 4.1. Foram escolhidas apenas quatro misturas das citadas na Tabela 3.1 para apresentação dos resultados nesta Seção. São elas, misturas de água com: n-hexano, n-octano, n-octeno e 1,3,5 trimetilbenzeno.

Foram utilizados modelos de Gibbs de excesso para a representação dessas misturas por se tratar de misturas entre dois líquidos. Os modelos utilizados foram: F-SAC* (F-SAC para misturas de hidrocarbonetos conforme parametrização de Possani *et al.* (2014)), UNIFAC(PSRK), UNIFAC(Do) e COSMO-SAC. Os gráficos relacionam a solubilidade molar, em escala logarítmica, com a temperatura. Ambas as solubilidades, hidrocarbonetos em água e água em hidrocarbonetos estão representadas.

Primeiramente, pode-se observar nos gráficos da Figura 4.1 que o modelo COSMO-SAC não está representado, isso ocorre devido aos grandes erros apresentados pelo modelo em que os resultados saíram da ordem de grandeza dos dados experimentais. Assim, concluiu-se que o modelo não é adequado para representar sistemas de equilíbrio para água + hidrocarbonetos. Este comportamento já era esperado, pois sabe-se que o modelo COSMO-SAC não considera nos cálculos interações de grande intensidade como as ligações de hidrogênio.

O modelo UNIFAC(PSRK), que utiliza os parâmetros de interação da regra de mistura PSRK, não apresentou bons resultados. Este resultado já era esperado, provavelmente o seu desempenho seria melhor para misturas envolvendo uma fase vapor, sendo os sistemas de hidrocarboneto + água uma limitação do modelo. Por sua vez, o modelo UNIFAC(Do) apresentou boa precisão para algumas misturas, como a 1,3,5 trimetilbenzeno + água e a isopropilbenzeno + água (Apêndice B), porém divergiu para todas as outras misturas não apresentando um resultado conclusivo. Podemos observar que as misturas às quais o modelo obteve precisão não apresentam o mínimo de solubilidade da fase aquosa.

O modelo F-SAC* representou com precisão todas as misturas estudadas, as apresentadas aqui e as apresentadas no Apêndice B, se mostrando o melhor modelo para representar sistemas de hidrocarbonetos + água. Além disso, o modelo foi o único capaz de reproduzir o valor mínimo de solubilidade da fase aquosa. Estes resultados já eram

esperados pois a parametrização utilizada possui um termo de correção para a energia da ponte de hidrogênio, o que torna o modelo capaz de considerar a energia de auto-associação da água sendo ideal para misturas do sistema hidrocarboneto e água.

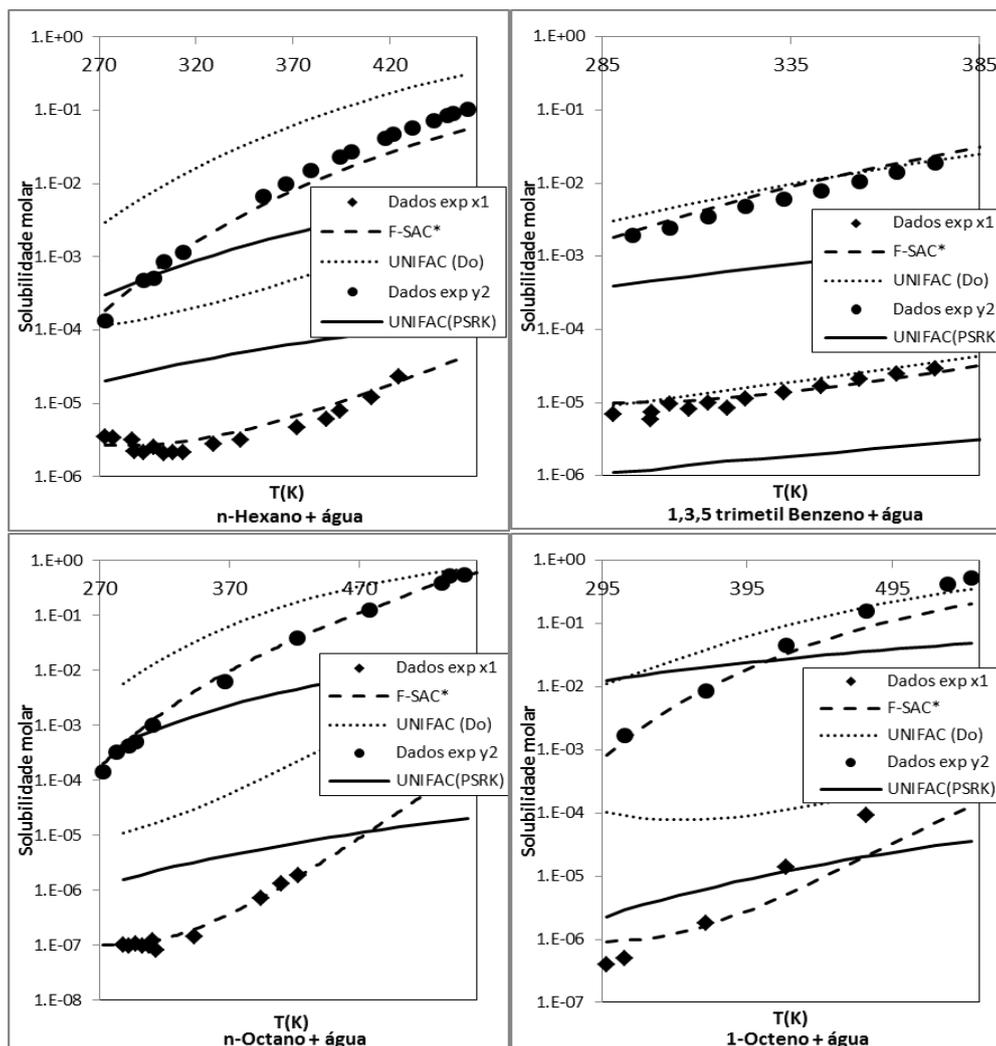


Figura 4.1: Diagramas de solubilidade mútua de misturas de hidrocarboneto + água onde a solubilidade dos hidrocarbonetos em água é representada por losangos e a solubilidade de água em hidrocarbonetos e representada por círculos.

4.2 Misturas envolvendo o metano (CH₄)

Os resultados obtidos para as misturas envolvendo metano estão representados nos gráficos da Figura 4.2. Foram escolhidas apenas quatro das misturas apresentadas na Tabela 3.2 para melhor visualização dos resultados. Os sistemas escolhidos foram misturas de metano com: nitrogênio, hidrogênio, n-pentano e icosano.

Os gráficos relacionam a pressão com a composição das fases à temperatura constante. Como se tratam de diagramas de equilíbrio líquido-vapor em altas pressões, foram utilizadas equações de estado com regras de misturas associadas a modelos de g^E . Os modelos utilizados são: PR e SRK com regra de mistura de van der Waals (indicados nas figuras como PR e SRK apenas), o modelo PSRK, que corresponde à equação SRK unida ao modelo UNIFAC com matriz de parâmetros e formulação específica da regra de

mistura PSRK, e a equação de estado SRK com a regra de mistura SCMR acoplada aos modelos F-SAC* e COSMO-SAC (indicados nos gráficos apenas como F-SAC e COSMO-SAC).

De maneira geral, os modelos representaram bem as misturas envolvendo metano. Para as misturas com gases leves, como H_2 e N_2 , todos os modelos compilados foram precisos e representaram bem os valores dos dados experimentais. Para a mistura com o H_2 os modelos F-SAC e COSMO-SAC não foram capazes de representar o equilíbrio de fases, não havendo convergência com o algoritmo implementado, como será visto na seção 4.5. Assim, concluiu-se que esses modelos não são bons para misturas envolvendo o H_2 .

Para as misturas envolvendo metano e hidrocarbonetos, o COSMO-SAC apresentou baixa precisão e PSRK apresentou divergência para a mistura com o icosano. Dentre os modelos que utilizaram g^E acoplados a equações de estado, o modelo F-SAC apresentou os melhores resultados. De maneira geral, o melhor modelo para representar as misturas envolvendo o metano foram as equações de estado com regra de mistura clássica, por se tratarem de misturas entre substâncias apolares ou pouco polares.

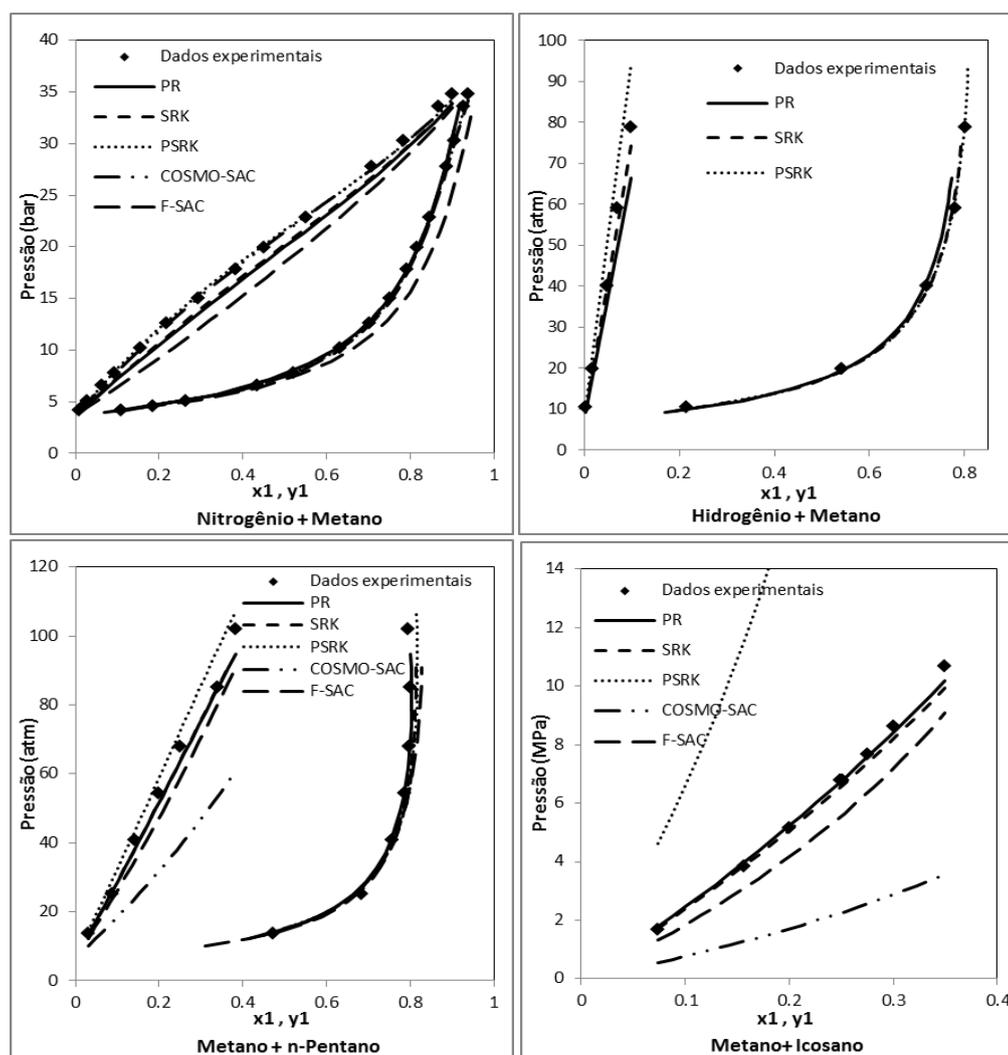


Figura 4.2: Diagramas de solubilidade mútua de misturas de envolvendo o metano, em que as misturas de metano com: nitrogênio estão a 130K, hidrogênio estão a 142,9K, n-pentano estão a 377,4K e icosano estão a 423,2K.

4.3 Misturas envolvendo sulfeto de hidrogênio (H₂S)

Os resultados obtidos para as misturas envolvendo H₂S estão representados nos gráficos da Figura 4.3. Novamente, apenas duas misturas das citadas na Tabela 3.2 estão representadas na figura: H₂S + n-decano e H₂S + água. Assim como as misturas envolvendo o metano, foram utilizadas equações de estado com regras de misturas e modelos de Gibbs de excesso para a representação das misturas.

Para a mistura de H₂S + n-decano, os modelos COSMO-SAC e PSRK e as equações de estado com regra de mistura clássica apresentaram menor precisão quando comparados ao modelo F-SAC, sendo esse o melhor modelo para representar essa mistura.

Para a mistura de H₂S + água observa-se que todos os modelos de g^E começam a divergir dos dados experimentais a partir de uma certa pressão, tal comportamento é explicado pelo fato de os modelos de g^E não apresentarem precisão a altas pressões. O modelo COSMO-SAC não apresentou resultados coerentes para essa mistura, em qualquer pressão, devido à falta de representatividade das ligações de hidrogênio no modelo. As equações de estado com vdW por sua vez, apresentam melhor precisão até em altas pressões, sendo a equação SRK com regra de mistura clássica o melhor modelo para essa mistura.

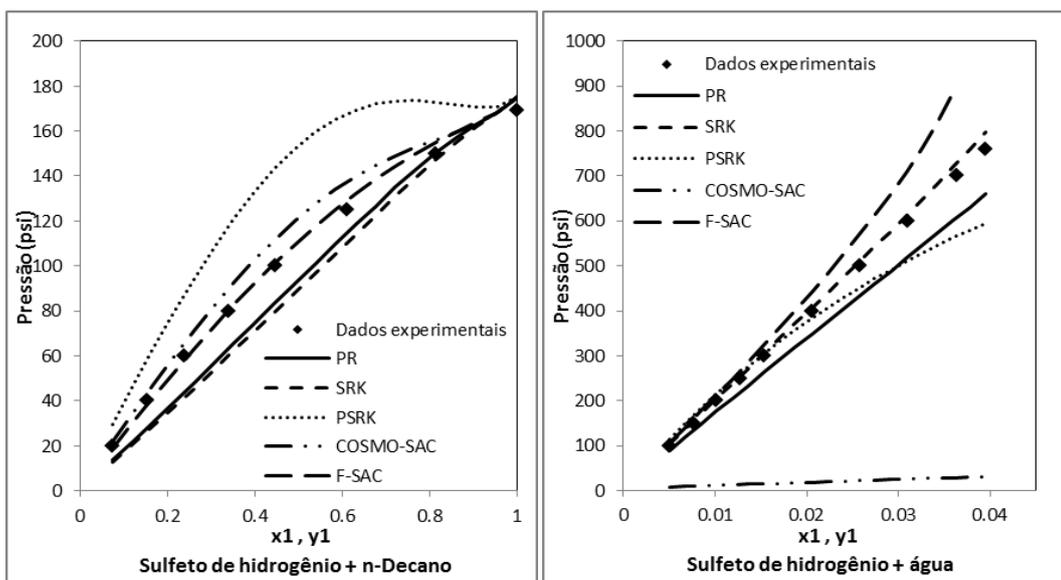


Figura 4.3: Diagramas de equilíbrio de misturas de envolvendo o H₂S, em que as misturas com: n-decano está a 277,4K e água está a 344,1K.

4.4 Misturas envolvendo o dióxido de carbono (CO₂)

Os resultados obtidos para as misturas envolvendo CO₂ estão representados nos gráficos da Figura 4.4. As misturas apresentadas são de CO₂ com: n-butano, hexadecano, benzeno e água.

Para os sistemas representados não houve um padrão entre os modelos. Para o sistema CO₂ + n-butano o modelo mais preciso foi o PSRK seguido dos modelos COSMO-SAC e F-SAC, sendo as equações de estado as menos precisas. Por outro lado, para o sistema CO₂ + hexadecano o modelo PSRK foi o menos preciso enquanto as equações de estado foram as que melhor representaram o sistema. Para o sistema CO₂ + água nenhum

modelo representou com precisão os dados experimentais coletados, sendo a equação de estado SRK com regra de mistura de vdW o modelo que mais se aproximou dos valores.

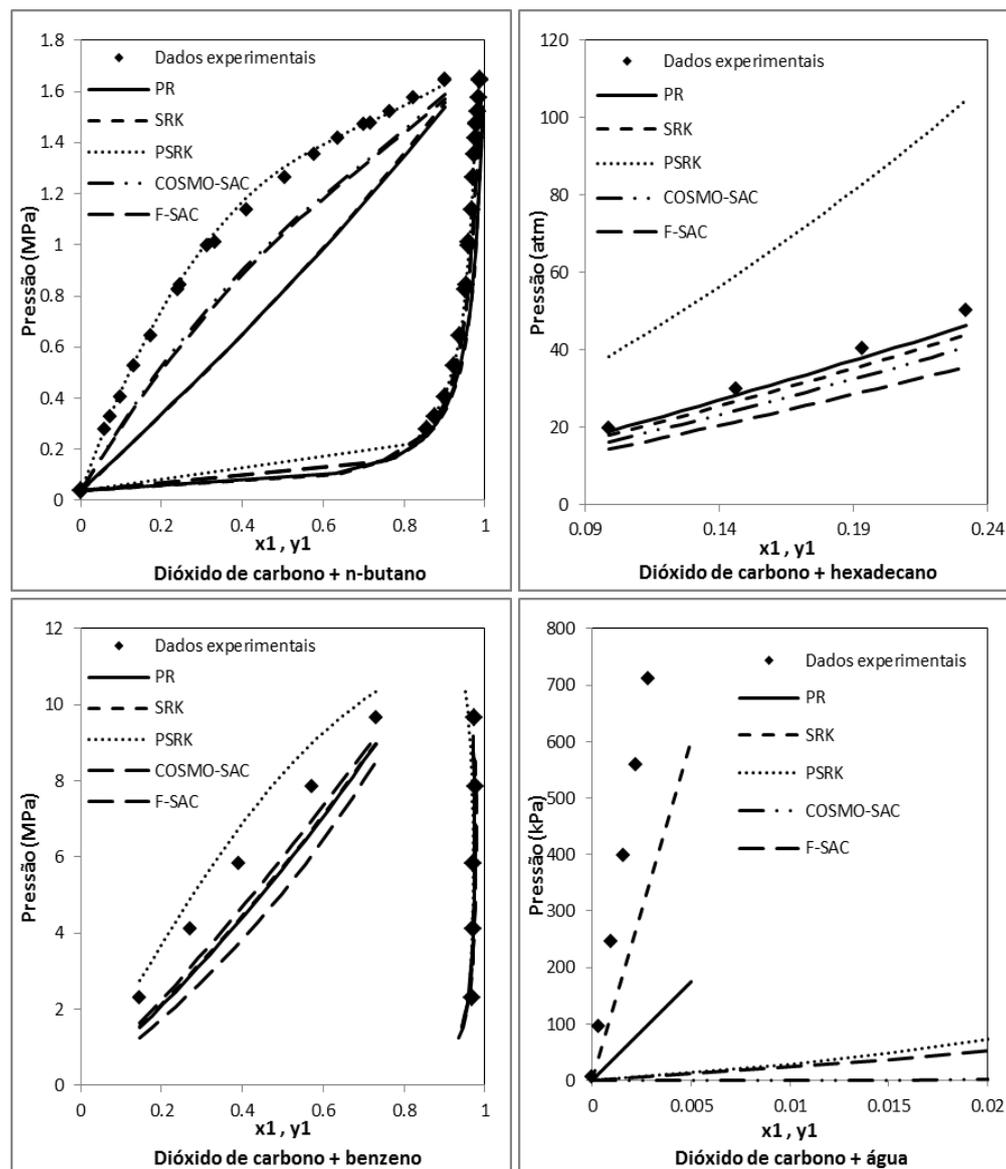


Figura 4.4: Diagramas de equilíbrio de misturas de envolvendo o CO₂, em que as misturas com: n-butano está a 250K, hexadecano está a 542,7K, benzeno está a 343,6K e água está à 313,2K.

4.5 Misturas envolvendo o hidrogênio (H₂)

Os resultados obtidos para as misturas envolvendo H₂ estão representados nos gráficos da Figura 4.5. Foram escolhidas as misturas de H₂ com metano e n-butano para representar as misturas desse grupo.

Os modelos COSMO-SAC e F-SAC não convergiram para as misturas envolvendo o H₂. Todos os demais modelos convergiram e apresentaram boa precisão para esses sistemas e aqueles presentes no Apêndice B, exceto para a mistura com o etano, o qual a equação de estado de Peng-Robinson foi capaz de representar a mistura até uma determinada pressão e os outros modelos apresentaram desvios.

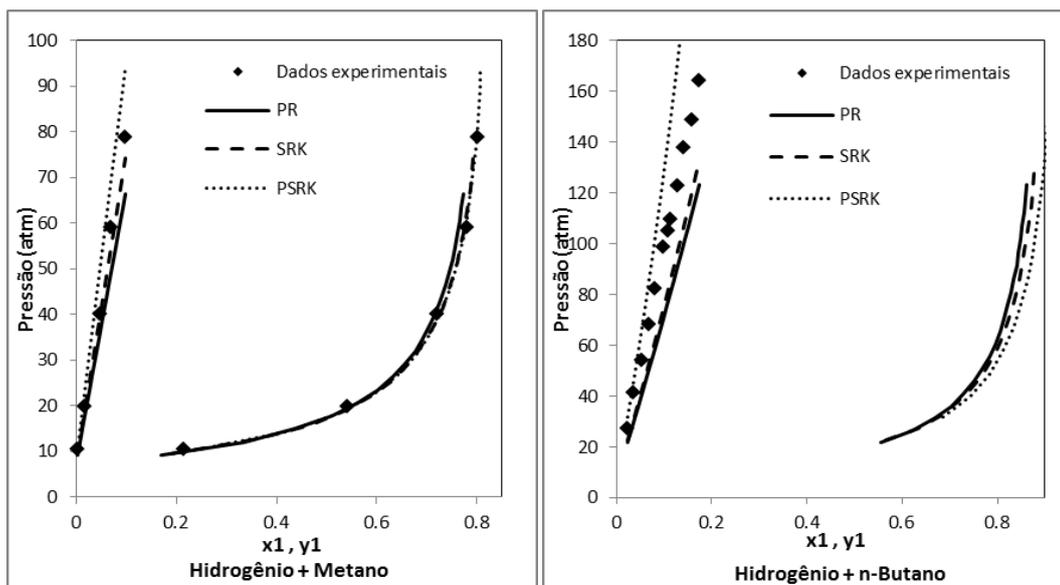


Figura 4.5: Diagramas de solubilidade mútua de misturas de envolvendo o H_2 , em que as misturas com: metano está a 142,9K e n-butano está à 344,1K.

4.6 Misturas envolvendo compostos fluorados (HFC's)

Os resultados obtidos para as misturas envolvendo fluorados estão representados nos gráficos da Figura 4.6. Não foi possível obter a representação dos modelos PSRK e F-SAC, provavelmente os modelos não possuem parametrização dos grupos envolvidos nessa mistura nas suas matrizes de parâmetros.

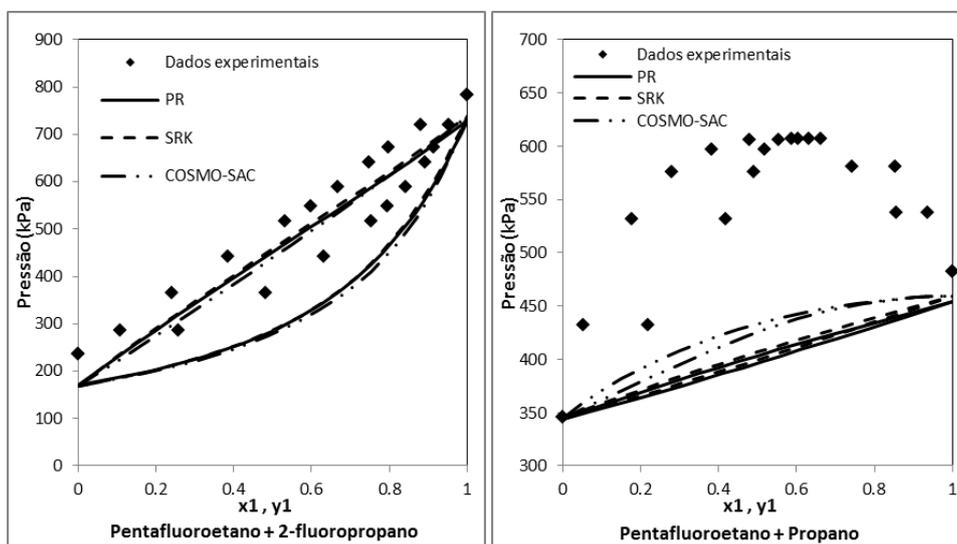


Figura 4.6: Diagramas de equilíbrio líquido-vapor para misturas envolvendo fluorados, em que as misturas de pentafluoroetano com: 2-fluoropropano está a 278,15K e propano está à 263,15K.

Para a mistura de propano e pentafluoroetano os modelos utilizados não apresentam bons resultados. Os dados experimentais sugerem formação de azeótropo na mistura enquanto os modelos não prevêem interações fortes entre os componentes da mistura. Podemos ver claramente, na Figura 4.7, que a presença dos átomos de flúor causa uma carga induzida negativa forte sobre o hidrogênio (deixando-o positivo), e apenas modelos

que conseguem prever interações fortes, como ligações de hidrogênio, são apropriados para estes sistemas.

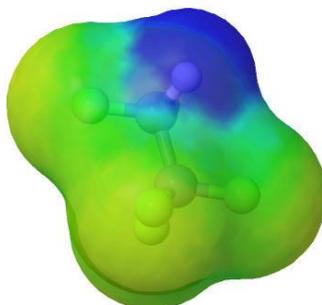


Figura 4.7: Estrutura molecular do pentafluoroetano com cargas induzidas superficiais calculadas pela técnica COSMO.

Para a mistura entre dois compostos fluorados nota-se um comportamento característico de equilíbrio líquido-vapor, porém com uma defasagem entre os dados experimentais e os resultados obtidos pela simulação. Entretanto, os modelos conseguiram representar bem o comportamento da mistura.

Pode-se concluir que o modelo COSMO-SAC foi o que mais se aproximou dos dados experimentais, apesar de baixa precisão, justamente por considerar as cargas superficiais das moléculas envolvidas na mistura.

4.7 Comparação entre os resultados

A Tabela 4.1 apresenta um resumo dos resultados obtidos e discutidos anteriormente. Nas colunas estão todos os modelos utilizados que são relacionados com as misturas escolhidas dispostas nas linhas. Através desta tabela é possível analisar quais os melhores modelos para representar todas as misturas escolhidas que são envolvidas no processamento do petróleo.

Tabela 4.1: Tabela representativa dos resultados obtidos em que relaciona os modelos utilizados com as misturas estudadas. Sendo \checkmark quando o modelo representou bem todas as misturas do grupo e **X** quando o modelo não representou bem alguma mistura do grupo.

Modelos →	PR vdW	SRK vdW	COSMO-SAC (SCMR)	F-SAC (SCMR)	UNIFAC (PSRK)	UNIFAC (Do)	COSMO-SAC	F-SAC*
Misturas ↓								
HC + H ₂ O	-	-	-	-	X	X	X	\checkmark
CH ₄	\checkmark	\checkmark	X	\checkmark	X	-	-	-
H ₂ S	\checkmark	\checkmark	X	\checkmark	X	-	-	-
CO ₂	\checkmark	\checkmark	X	\checkmark	X	-	-	-
H ₂	\checkmark	\checkmark	-	-	\checkmark	-	-	-
HFC's	X	X	X	-	-	-	-	-

Analisando a tabela, é possível concluir que as equações de estado apresentam sempre bons resultados para os equilíbrios líquido-vapor mesmo quando utilizadas com a regra de mistura clássica e sem ajuste de parâmetros de interação. Como exceção, as equações de estado não representaram bem todas as misturas envolvendo HFC's, elas conseguiram prever o comportamento da mistura envolvendo dois fluorados, porém não conseguiram representar o azeótropo da mistura com propano.

Entre os modelos de Gibbs de excesso utilizados com uma regra de mistura, o modelo F-SAC apresentou os melhores resultados, porém ele não apresentou resultados para misturas com H₂ e fluorados.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho, diagramas de equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor foram construídos com o auxílio de modelos termodinâmicos. Foram escolhidos seis grupos de misturas formadas em diversas etapas do processamento do petróleo, são elas: misturas de água e hidrocarbonetos, misturas com metano, hidrogênio, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e compostos fluorados. Os diagramas de equilíbrio obtido foram comparados com os dados experimentais coletados na literatura. O critério escolhido para análise dos resultados foi um critério quantitativo, apenas visualizando no gráfico qual modelo se aproxima mais dos valores experimentais.

Um banco de dados de equilíbrio com trinta misturas envolvendo as substâncias dos grupos escolhidos foi construído em que, dependendo do tipo de diagrama, a composição das fases varia com a pressão ou com a temperatura. Como os sistemas estudados se tratam de misturas, e misturas reais apresentam comportamento diferente do de substâncias puras, os modelos escolhidos para as simulações foram equações de estado acopladas com regras de misturas e modelos de Gibbs de excesso. Os modelos utilizados foram as equações de estado Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong com regra de mistura de van der Waals e os modelos preditivos de Gibbs de excesso UNIAC(PSRK), UNIFAC(Do), COSMO-SAC e F-SAC.

Após análise dos gráficos, observou-se que as equações de estado com regra de mistura de vdW descreveram com certa precisão praticamente todas as misturas dos sistemas líquido-vapor estudados, não apresentando grandes erros, com exceção da mistura de propano com pentafluoroetano em que ocorre a formação de um azeótropo e nenhum modelo conseguiu representá-la com precisão.

Em relação aos modelos de Gibbs de excesso utilizados, o modelo UNIFAC(PSRK) apresentou boa precisão para misturas envolvendo hidrogênio, entretanto para os outros grupos, apresentou grandes erros, sendo um modelo pouco preciso para essas misturas. O modelo não apresentou resultados para as misturas envolvendo fluorados, provavelmente por não existir parametrização dessa mistura na sua matriz de parâmetros. O modelo de Gibbs de excesso UNIFAC (Do) foi utilizado para os sistemas de equilíbrio líquido-líquido e não apresentou bons resultados para a maioria das misturas.

O modelo COSMO-SAC foi o que apresentou melhores resultados para as misturas envolvendo fluorados, entretanto, nenhum modelo foi capaz de representar com precisão essas misturas. Por se tratar de interações muito fortes entre as moléculas seria necessário utilizar um modelo adequado para interações fortes. Para as misturas envolvendo água, nota-se que o modelo apresentou grandes desvios para todas as misturas, isto pode ser explicado pela limitação do modelo de representar misturas que envolvam ligações de hidrogênio. Para as demais misturas o modelo apresentou alguma precisão, porém não foi o modelo mais preciso e, além disso, o modelo não apresentou resultados para as misturas envolvendo o hidrogênio.

Por fim, o modelo F-SAC não representou as misturas envolvendo fluorados e hidrogênio, porém foi o melhor modelo para representar a mistura envolvendo água + hidrocarbonetos, sendo o único modelo capaz de descrever o ponto mínimo de

solubilidade da fase aquosa. Para as demais misturas o modelo sempre apresentou boa precisão, não sendo observado grandes desvios dos dados experimentais.

Pode-se concluir que as equações de estado são sempre uma boa opção para a simulação de diagramas líquido-vapor por abrangerem uma grande faixa de temperatura e pressão, mesmo utilizando-as com a regra de mistura clássica sem ajuste de parâmetros binários de interação. Entre os modelos de Gibbs de excesso, o modelo F-SAC apresentou resultados mais coerentes, porém sua capacidade de predição poderia ser aprimorada incluindo informações de grupos para melhorar os resultados com H_2 e fluorados e ainda refinando sua formulação para incluir efeitos fortes de interação.

6 Referências

Abolala, M.; Varaminian, F. Modeling the solubility of light reservoir components, HCFCs and HFCs in water using the CPA and sPC-SAFT equations of state. **Journal of Molecular Liquids**, v. 187, n. 0, p. 359-367, 2013.

Austegard, A.; Solbraa, E.; Koeijer, G.; Molnvik, M. J. Thermodynamic models for calculating mutual solubilities in H₂O–CO₂–CH₄ mixtures. **Chemical Engineering Research and Design**, v.84, n.9, p.781-794, 2006.

Cai, H. Y.; Shaw, J. M.; Chung, K. H. Hydrogen solubility measurements in heavy oil and bitumen cuts. **Fuel**, v. 80, n. 8, p. 1055-1063, 2001.

Chapoy, A.; Coquelet, C.; Richon, D. Solubility measurement and modeling of water in the gas phase of the methane/water binary system at temperatures from 283.08 to 318.12K and pressures up to 34.5MPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 214, n. 1, p. 101-117, 2003.

Chapoy, A.; Mohammadi, A. H.; Richon, D; Tohidi, B. Gas solubility measurement and modeling for methane–water and methane–ethane–n-butane–water systems at low temperature conditions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 220, n. 1, p. 111-119, 2004.

Chapoy, A.; Mokraouia, S.; Valtz, A.; Richon, D.; Mohammadi, A. H.; Tohidib, B. Solubility measurement and modeling for the system propane–water from 277.62 to 368.16 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 226, n. 0, p. 213-220, 2004.

CHERIC, Chemical Engineering and Materials Research Information Center. 1995-2015. <http://www.cheric.org/research/kdb/hcvle/hcvle.php>

Darwish, N. A.; Fathikalajahi, J.; Gasem, K. A. M.; Robinson, R. L. Solubility of Methane in Heavy Normal Paraffins at Temperatures from 323 to 423 K and Pressures to 10.7 MPa. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 38, n. 1, p. 44-48, 1993.

Feng, G.-X.; Mather, A. E. Solubility of H₂S in n-dodecane **Fluid Phase Equilibria**, v. 87, n. 2, p. 341-346, 1993.

Fouad, W. A.; Berrouk, A. S. Phase behavior of sour natural gas systems using classical and statistical thermodynamic equations of states. **Fluid Phase Equilibria**, v. 356, n. 0, p. 136-145, 2013.

Fredenslund, A. A.; Jones, R. L.; Prausnitz, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, 1975.

Gerber, R. P.; Soares, R. D. P. Prediction of infinite-dilution activity coefficients using UNIFAC and COSMO-SAC variants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 16, p. 7488–7496, 2010.

Gmehling, J.; Lohmann, J.; Jakob, A.; Li, J.; Joh, R. A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3. Revision and Extension. **Industrial & Engineering Chemistry Research** v. 37, p. 4876-4882, 1998.

Horstmann, S.; Jabloniec, A.; Krafczyk, J.; Fischer, K.; Gmehling, J. PSRK group contribution equation of state: comprehensive revision and extension IV, including critical constants and α -function parameters for 1000 components. **Fluid Phase Equilibria**, v. 227, n. 2, p. 157–164, 2005.

Hou, S.-X.; Duan, Y.-Y. Isothermal vapor–liquid equilibria for the pentafluoroethane + propane and pentafluoroethane + 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 290, n. 1–2, p. 121-126, 2010a.

Hou, S.-X.; Duan, Y.-Y. Vapor–liquid equilibrium measurement and modeling for the difluoromethane + pentafluoroethane + propane ternary mixture. **Fluid Phase Equilibria**, v. 298, n. 1, p. 106-112, 2010b.

Jakob, A.; Grensemann, H.; Lohmann, J.; Gmehling, J. Further Development of Modified UNIFAC (Dortmund): Revision and Extension 5. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 23, p. 7924–7933, 2006.

Kiepe, J.; Horstmann, S.; Fischer, K.; Gmehling, J. Experimental Determination and Prediction of Gas Solubility Data for CO₂ + H₂O Mixtures Containing NaCl or KCl at Temperatures between 313 and 393 K and Pressures up to 10 MPa. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 41, p. 4393-4398, 2002.

Kidnay, A. J.; Miller, R. C.; Parrish, W. R.; Hiza, M. J. Liquid-vapour phase equilibria in the N₂-CH₄ system from 130 to 180 K. **Cryogenics**, v. 15, n. 9, p. 531-540, 1975.

Klamt, A. Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. **J. Phys. Chem.**, v. 99, p. 2224-2235, 1995.

Klamt, A. Prediction of the mutual solubilities of hydrocarbons and water with COSMO-RS. **Fluid Phase Equilibria**, v. 206, p. 223-235, 2003.

Laugier, S.; Richon, D. New apparatus to perform fast determinations of mixture vapor-liquid equilibria up to 10Mpa and 423K. **Rev. Sci. Instrum**, v. 57, n. 3, p. 469-472, 1986.

Leekumjorn, S.; Krejbjerg, K. Phase behavior of reservoir fluids: Comparisons of PC-SAFT and cubic EOS simulations. **Fluid Phase Equilibria**, v. 359, n. 0, p. 17-23, 2013.

Lin, S. T.; Sandler, S. A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, n. 5, p. 899-913, 2002.

Mączyński, A.; Wiśniewska-Goćłowska, B.; Góral, M. Recommended Liquid–Liquid Equilibrium Data. Part 1. Binary Alkane–Water Systems. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 33, n. 2, p. 549 – 555, 2004.

Medeiros, M. Mutual solubilities of water and hydrocarbons from the Cubic plus Association equation of state: A new mixing rule for the correlation of observed minimum hydrocarbon solubilities. **Fluid Phase Equilibria**, v. 368, n. 0, p. 5-13, 2014.

Miguel, A. A. F.; Ferreira, A. G. M.; Fonseca, I. M. A. Solubilities of some new refrigerants in water. **Fluid Phase Equilibria**, v. 173, n. 1, p. 97-107, 2000.

Nasrifar, K.; Rahmanian, N. High-pressure solubility of light gases in heavy n-alkanes from a predictive equation of state: Incorporating Henry's law constant into binary interaction parameter. **Fluid Phase Equilibria**, v. 381, n. 0, p. 95-101, 2014.

Oliveira, M. B.; Coutinho, J. A. P.; Queimada, A. J. Mutual solubilities of hydrocarbons and water with the CPA EoS. **Fluid Phase Equilibria**, v. 258, n. 1, p. 58-66, 2007.

Peramanu, S.; Pruden, B. B.; Clarke, P. F. High-Pressure Solubilities of Hydrogen and Methane in Toluene in the Presence of Ethane and Eicosane. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 43, n. 5, 1998.

Pereda, S; Awan, J. A.; Mohammadi, A. H.; Valtz, A; Coquelet, C.; Brignole, E. A.; Richon, D. Solubility of hydrocarbons in water: Experimental measurements and modeling using a group contribution with association equation of state (GCA-EoS). **Fluid Phase Equilibria**, v. 275, n. 1, p. 52-59, 2009.

Possani, L.F.K.; Simões, R.L.; Staudt, P.B.; Soares, R. de P.; Mutual solubilities of hydrocarbon–water systems with F-SAC. **Fluid Phase Equilibria**, v. 384, p. 122-133, 2014.

Reamer, H. H.; Selleck, F. T.; Sage, B. H.; Lacey, W. N. Phase equilibria in hydrocarbon systems - Volumetric and Phase Behavior of Decane–Hydrogen Sulfide System. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 45, n. 8, p. 1810-1812, 1953.

Riazi, M. R.; Roomi, Y. A. A method to predict solubility of hydrogen in hydrocarbons and their mixtures. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 23, p. 6649-6658, 2007.

Safamirzaei, M.; Modarress, H. Hydrogen solubility in heavy n-alkanes; modeling and prediction by artificial neural network. **Fluid Phase Equilibria**, v. 310, n. 1–2, p. 150-155, 2011.

Selleck, F.T.; Carmichael, L. T.; Sage, B.H. Phase Behavior in the Hydrogen Sulfide-Water System. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 44, n. 9, p. 2219-2226, 1952.

Schwarz, B. J.; Prausnitz, J. M. Solubilities of Methane, Ethane, and Carbon Dioxide in Heavy Fossil-Fuel Fractions. **Industrial & Engineering Chemistry**, v.26, p. 2360-2366, 1987.

Soares, R. P.; Gerber, R. P. Functional-Segment Activity Coefficient Model. 1. Model Formulation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 11159–11171, 2013.

Soria, T.M.; Sanchez, F.A.; Pereda, S.; Bottini S.B. Modeling alcohol + water + hydrocarbon mixtures with the group contribution with association equation of state GCA-EoS. **Fluid Phase Equilibria**, v. 296, n. 2, p. 116-124, 2010.

Shaw, D. G.; Maczynski, A.; Goral, M.; Wisniewska-Gocłowska, B.; Skrzecz, A.; Owczarek, I.; Blazej, K.; Haulait-Pirson, M-C.; Hefter, G. T.; Kapuku, F.; Maczynska, Z.; Szafranski, A. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 81. Hydrocarbons with Water and Seawater—Revised and Updated. Part 8. C 9 Hydrocarbons with Water. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 34, p. 2262-2337, 2005.

Staudt, P. B.; Soares, R. P. A self-consistent Gibbs excess mixing rule for cubic equations of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 334, p. 76-88, 2012.

Tsonopoulos, C. Thermodynamic analysis of the mutual solubilities of hydrocarbons and water. **Fluid Phase Equilibria**, v. 186, p. 185-206, 2001.

Zoghi, A. T.; Feyzi, F.; Zarrinpashneh, S.; Alavi, F. Solubility of light reservoir gasses in water by the modified Peng-Robinson plus association equation of state using experimental critical properties for pure water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 78, n. 1, p. 109-118, 2011.

Apêndice A: Algoritmos

A1.1 - Algoritmo de ponto de bolha:

```

thermo = IISEClient.getThermo();

mix = 1;
liq = 1;
vap = 2;

comps = ['carbon dioxide', 'n-hexadecane'];
ncomps = size(comps, 'c')
thermo.configureMixture(mix, comps);

//thermo.configurePhase(liq, thermo.Liquid, mix, 'PR');
//thermo.configurePhase(vap, thermo.Vapour, mix, 'PR');

//thermo.configurePhase(liq, thermo.Liquid, mix, 'SRK');
//thermo.configurePhase(vap, thermo.Vapour, mix, 'SRK');

//thermo.configurePhase(liq, thermo.Liquid, mix, 'SRK', 'PSRK', 'UNIFAC(PSRK)');
//thermo.configurePhase(vap, thermo.Vapour, mix, 'SRK', 'PSRK', 'UNIFAC(PSRK)');

//thermo.configurePhase(liq, thermo.Liquid, mix, 'SRK', 'SCMR', 'COSMO-SAC');
//thermo.configurePhase(vap, thermo.Vapour, mix, 'SRK', 'SCMR', 'COSMO-SAC');

thermo.configurePhase(liq, thermo.Liquid, mix, 'PR', 'SCMR', 'F-SAC*');
thermo.configurePhase(vap, thermo.Vapour, mix, 'PR', 'SCMR', 'F-SAC*');

T = 269.7;   Tunit = 'C';
P = 19.83;   Punit = 'atm';

// Vetores para armazenamento de dados
x_vet=ones(21,1);
y_vet=ones(21,1);
P_vet=ones(21,1);
j=0.099;
y=[1 0];

for i=1:21; // Loop para varredura das composições do líquido para cálculo iterativo das
composições do vapor
    x1=j; // Composição do componente 1 no líquido
    x2=1-j; // Composição do componente 2 no líquido
    x=[x1,x2]; // Vetor composição

    thermo.setPhaseState(liq, T, P, x, Tunit, Punit);
    thermo.setPhaseState(vap, T, P, y, Tunit, Punit);

    // Estimativa inicial para a composição
    fugliq = thermo.getPhaseProperty(liq, thermo.FugacityCoefficient, '');
    fugvap = thermo.getPhaseProperty(vap, thermo.FugacityCoefficient, '');
    K = [fugliq(1,1)/fugvap(1,1), fugliq(1,2)/fugvap(1,2)];
    y = [K(1,1)*x1/(K(1,1)*x1+K(1,2)*x2), K(1,2)*x(1,2)/(K(1,1)*x(1,1)+K(1,2)*x(1,2))];
    soma = K(1,1)*x(1,1)+K(1,2)*x(1,2);

    fugliq = thermo.getPhaseProperty(liq, thermo.FugacityCoefficient, '');
    fugvap = thermo.getPhaseProperty(vap, thermo.FugacityCoefficient, '');
    K2 = [fugliq(1,1)/fugvap(1,1), fugliq(1,2)/fugvap(1,2)];
    soma2 = K(1,1)*x(1,1)+K(1,2)*x(1,2);

    e = 1-soma2; // Erro inerente à estimativa
    dif = soma-soma2; // Diferença entre os dois somatórios

    while (abs(e)>0.001) // Corrige o somatório até atingir-se a tolerância
        P = P*(1-e);
        thermo.setPhaseState(liq, T, P, x, Tunit, Punit);
        thermo.setPhaseState(vap, T, P, y, Tunit, Punit);

        fugliq = thermo.getPhaseProperty(liq, thermo.FugacityCoefficient, '');
        fugvap = thermo.getPhaseProperty(vap, thermo.FugacityCoefficient, '');
        K = [fugliq(1,1)/fugvap(1,1), fugliq(1,2)/fugvap(1,2)];
        y = [K(1,1)*x(1,1)/(K(1,1)*x(1,1)+K(1,2)*x(1,2)),
        K(1,2)*x(1,2)/(K(1,1)*x(1,1)+K(1,2)*x(1,2))];
        soma = K(1,1)*x(1,1)+K(1,2)*x(1,2);

```

A2 Estudo de modelos termodinâmicos para misturas envolvidas no processamento de petróleo

```
fugliq = thermo.getPhaseProperty(liq, thermo.FugacityCoefficient, '');
fugvap = thermo.getPhaseProperty(vap, thermo.FugacityCoefficient, '');
K2 = [fugliq(1,1)/fugvap(1,1), fugliq(1,2)/fugvap(1,2)];
soma2 = K(1,1)*x(1,1)+K(1,2)*x(1,2);

dif = soma-soma2;

while (dif<>0)
    y = [K(1,1)*x(1,1)/(K(1,1)*x(1,1)+K(1,2)*x(1,2)),
K(1,2)*x(1,2)/(K(1,1)*x(1,1)+K(1,2)*x(1,2))];
    soma = K(1,1)*x(1,1)+K(1,2)*x(1,2);

    fugliq = thermo.getPhaseProperty(liq, thermo.FugacityCoefficient, '');
    fugvap = thermo.getPhaseProperty(vap, thermo.FugacityCoefficient, '');
    K2 = [fugliq(1,1)/fugvap(1,1), fugliq(1,2)/fugvap(1,2)];
    soma2 = K(1,1)*x(1,1)+K(1,2)*x(1,2);

    dif = soma-soma2; // Atualiza a avaliação do somatório
end

e = 1-soma2; // Atualiza o erro
end

// Armazena os valores finais da iteração
x_vet(i,1)=x(1,1);
y_vet(i,1)=y(1,1);
P_vet(i,1)=P;
j=j+0.05; // Atualiza a composição do líquido
end
```

A1.2 - Algoritmo de separação em flash:

```
thermo = IISEClient.getThermo();

mix = 1;
liq1 = 1; // fase aquosa com composição x
liq2 = 2; // fase organica com composição y

// Configure the mixture with the desired components.
comps = ['n-nonane', 'water'];
ncomps = size(comps, 'c');
thermo.configureMixture(mix, comps);

thermo.configurePhase(liq1, thermo.Liquid|thermo.ActPureFugPvapIdeal, mix, 'SRK', [], 'E-SAC*');
thermo.configurePhase(liq2, thermo.Liquid|thermo.ActPureFugPvapIdeal, mix, 'SRK', [], 'E-SAC*');

//thermo.configurePhase(liq1, thermo.Liquid|thermo.ActPureFugPvapIdeal, mix, 'SRK', [], 'COSMO-SAC');
//thermo.configurePhase(liq2, thermo.Liquid|thermo.ActPureFugPvapIdeal, mix, 'SRK', [], 'COSMO-SAC');

//thermo.configurePhase(liq1, thermo.Liquid|thermo.ActPureFugPvapIdeal, mix, 'SRK', [], 'UNIFAC(Do)');
//thermo.configurePhase(liq2, thermo.Liquid|thermo.ActPureFugPvapIdeal, mix, 'SRK', [], 'UNIFAC(Do)');

//thermo.configurePhase(liq1, thermo.Liquid|thermo.ActPureFugPvapIdeal, mix, 'SRK', 'PSRK', 'UNIFAC(PSRK)');
//thermo.configurePhase(liq2, thermo.Liquid|thermo.ActPureFugPvapIdeal, mix, 'SRK', 'PSRK', 'UNIFAC(PSRK)');

x_vet=ones(21,2);
y_vet=ones(21,2);
T_vet=ones(21,1);

P = 0.5; Punit = 'MPa';
T = 288.2; Tunit = 'K';

for i=1:21;

z = [0.2, 0.8]; // Composição de entrada
x = [0.001, 0.999]; // fase aquosa
y = [0.99, 0.01]; // fase organica
```

```
err = 1;
tol = 1e-6;
v=0.5;
while (abs(err)>tol)

    thermo.setPhaseState(liq1, T, P, x, Tunit, Punit); // fase aquosa
    thermo.setPhaseState(liq2, T, P, y, Tunit, Punit); // fase organica
    actliq1 = thermo.getPhaseProperty(liq1, thermo.ActivityCoefficientLn, '');
    actliq2 = thermo.getPhaseProperty(liq2, thermo.ActivityCoefficientLn, '');

    K = exp(actliq1)/exp(actliq2);
    errV = 1.0;
    while abs(errV) > tol
        errV = 1- sum(z.*K./(1+v.*(K-1)));
        y = z.*K./(1+v.*(K-1))
        disp(errV)
        v = v*(1-errV);
    end
    xNew = y./K;
    err = xNew - x;
    disp(err);
    x = (xNew+x)/2;
end
T_vet(i,1)=T
x_vet(i,1)=x(1,1);
x_vet(i,2)=x(1,2);
y_vet(i,1)=y(1,1);
y_vet(i,2)=y(1,2);

T=T+6.08

end
```

Apêndice B: Diagramas de equilíbrio

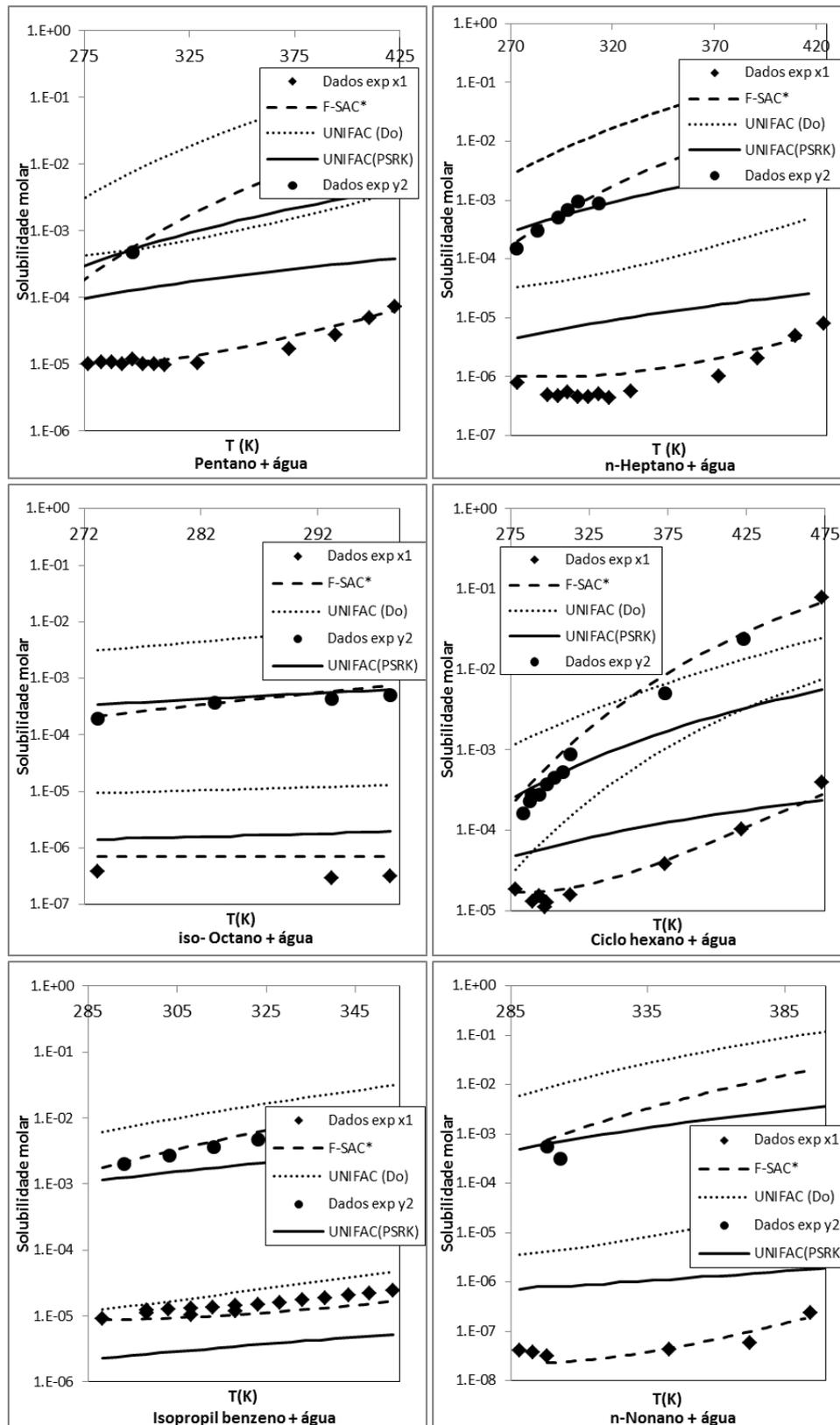


Figura A.1: Diagramas de solubilidade mútua de misturas de hidrocarboneto + água onde a solubilidade dos hidrocarbonetos em água é representada por diamante e a solubilidade de água em hidrocarbonetos e representada por círculo.

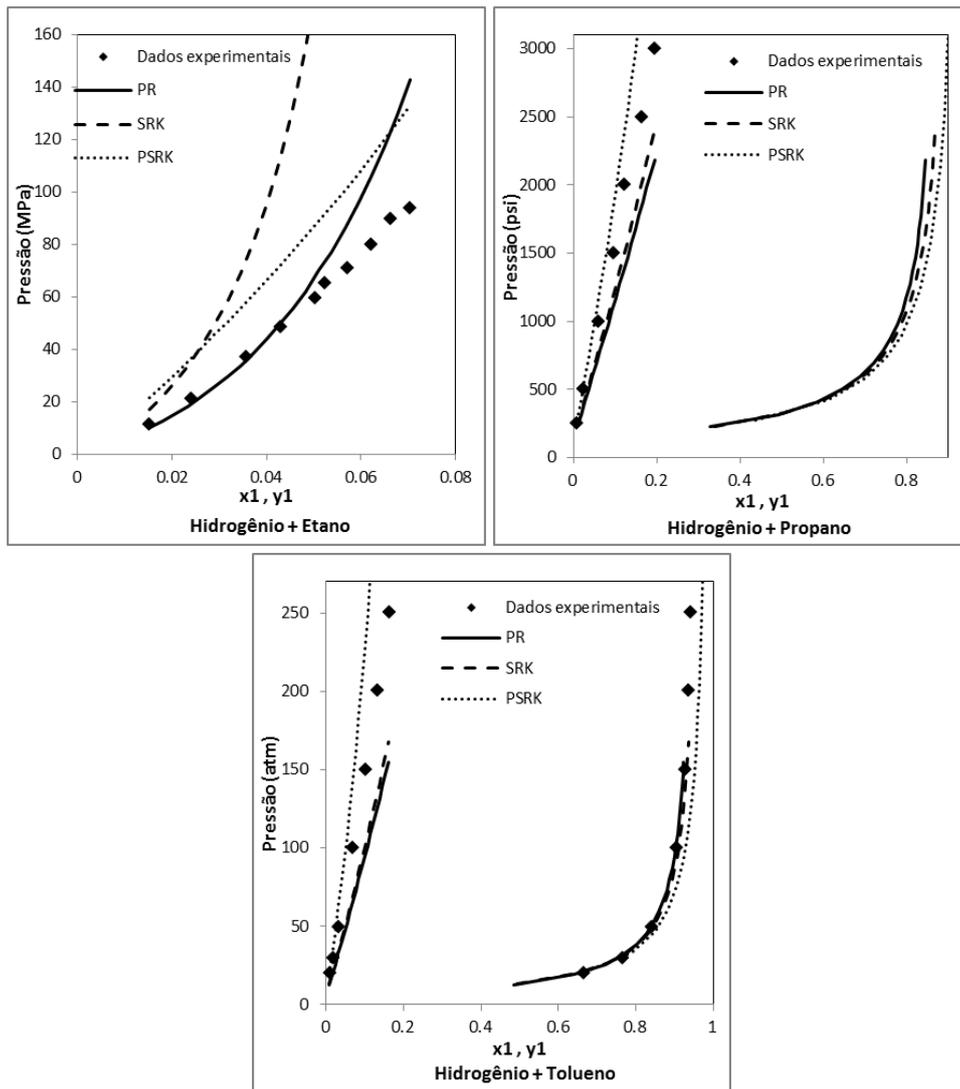


Figura A.2: Diagramas de ELV de misturas de envolvendo o H₂, em que a misturas está a 461,7K.

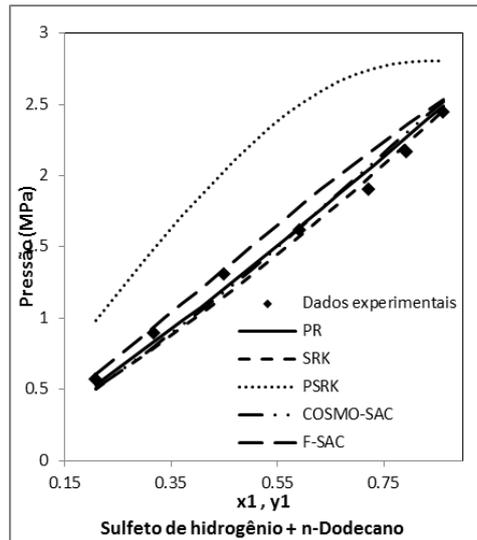


Figura A.3: Diagramas de ELV de misturas de envolvendo o H_2S , em que as misturas está a 313,2K.

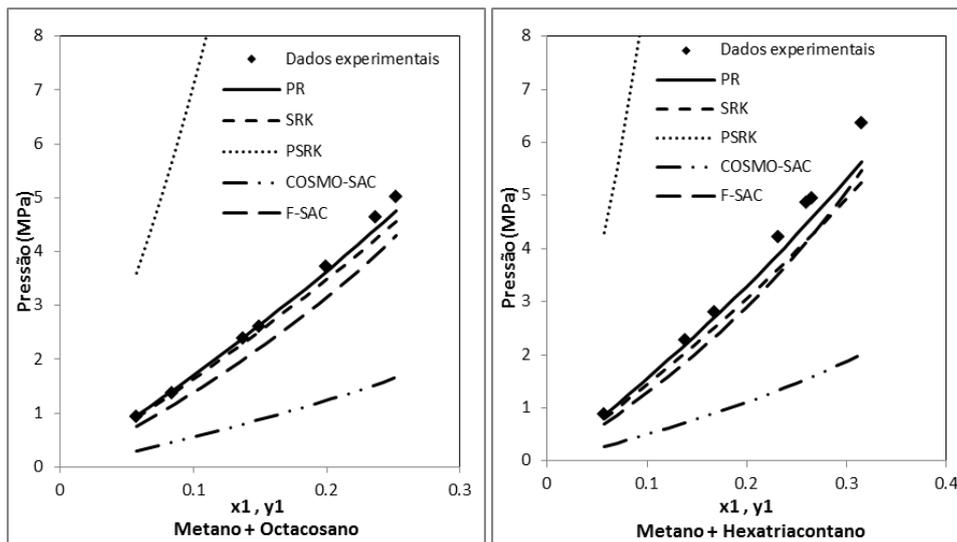


Figura A.4: Diagramas de ELV de misturas de envolvendo o metano, em que as misturas com: Octacosano está a 348,2K e hexatriacontano está à 373,2K.