

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Avaliação da Equação de Estado GERG-
2008 para o Gás Natural**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Luis Fernando Baladão

Porto Alegre

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Avaliação da Equação de Estado GERG- 2008 para o Gás Natural

Luis Fernando Baladão

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Linha de Pesquisa: Projeto, Simulação, Modelagem, Controle e Otimização de Processos

Orientador:
Prof. Dr. Pedro Rafael Bolognese Fernandes

Porto Alegre

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Avaliação da Equação de Estado GERG-2008 para o Gás Natural*, elaborado por Luis Fernando Baladão, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. André Rodrigues Muniz – PPGEQ/UFRGS

Prof. Dr. Eduardo Cassel- PUCRS

Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares – PPGEQ/UFRGS

“Nunca use a falta de motivação como desculpa. Na vida, muitas coisas têm que ser realizadas através do compromisso, e não da motivação”.

Lenildo Silva

Agradecimentos

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Departamento de Engenharia Química, por todo o suporte e estrutura disponíveis para a realização deste trabalho. A CAPES pela disponibilização da bolsa e suporte financeiro.

Ao meu orientador, Pedro, pelo ensino, incentivo, paciência e parceria ao longo desse trabalho.

Aos amigos e colegas Alexandre Carvalho, Ana Cardinale, Bárbara Ely, Bernardo San Pedro Lunardi, Bruno Éttori Bueno, Carolina Gomes, Caroline Borges Agustini, Cassandra Santos, Cristiana Winter, Dirléia Lima, Eduardo Ribas, Felipe Linhares, Gabriela de Jesus, Gabriela Stoll, Guilherme Braganholo Flôres, Henrique Mezzomo, Janice Souza Hamm, João Paulo Bender, Juliano Sebben, Luciano Barros Zini, Luiz Felipe Kosler Possani, Martim Hammes, Matheus Daniel Piezoran, Natasha Sievers, Neumara Bender, Rafael Nolibus Almeida, Renata Teles e Santiago Ortiz que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

A minha família, principalmente minha mãe, que sempre me incentivou e que me ajudou muito a chegar onde estou hoje.

Resumo

O conhecimento preciso das propriedades termodinâmicas de gases naturais e outras misturas formadas por componentes do gás natural é de grande importância para o projeto, a simulação e a otimização dos processos envolvendo essa matéria-prima. Processamento, transporte, armazenamento e liquefação de gás natural são exemplos de aplicações técnicas em que é necessário o cálculo das propriedades termodinâmicas de uma variedade de misturas dos componentes presentes de gás natural.

Neste trabalho, foram realizados testes computacionais para avaliar a precisão do cálculo de propriedades termodinâmicas através da equação de estado GERG-2008 em relação aos dados experimentais de misturas envolvendo o gás natural (cálculo da pressão e massa específica). Estes resultados foram comparados com as da tradicional equação de estado de Peng-Robinson. A fim de verificar os resultados obtidos, foi feita uma análise qualitativa do número de raízes volumétricas da equação de estado GERG-2008. Por fim, foi realizado o estudo de alternativas de cálculo do equilíbrio líquido-vapor (ELV) através da GERG-2008, verificando qual método de resolução é o mais adequado para a aplicação da equação: igualdade das fugacidades ou minimização da energia de Gibbs. O método mais adequado foi determinado através da comparação dos valores das composições das fases, da fração de vapor e tempo computacional.

A equação de estado GERG-2008 obteve menor desvio em relação aos dados experimentais, em termos do erro relativo percentual médio em comparação à equação de estado de Peng Robinson (utilizando a regra de mistura clássica de Lorentz Berthelot), tanto para o cálculo de pressão quanto da massa específica, para as fases líquida (homogênea e no estado saturado) e gasosa. A média do erro no cálculo da massa específica na fase gasosa foi de 0,2% para a equação GERG-2008 e de 2% para a equação de Peng-Robinson. Já para o estado de líquido saturado e fase líquida, a média do desvio foi de 0,1% para a equação GERG-2008 e 10% para a equação de Peng-Robinson. Com temperaturas acima de 200 K, a equação de estado GERG-2008 fornece apenas uma raiz volumétrica para pressão e temperaturas dadas, mas para temperaturas menores, em função da mistura, foi observado que a GERG-2008 pode apresentar até cinco raízes volumétricas, incluindo valores negativos de pressão. Finalmente, no cálculo de ELV foi verificado que o cálculo de flash pelo método de Rachford-Rice com a equação de estado GERG-2008 fornece melhores resultados do que a minimização da energia de Gibbs, sendo menos eficiente, porém, que a equação de estado de Peng-Robinson em relação ao tempo computacional. Isto ocorre, pois no cálculo do flash-RR com a equação de estado GERG-2008, há um laço interno no cálculo das massas específicas das fases, o que torna a resolução do flash mais lenta do que aquele com uma equação cúbica.

Abstract

The precise knowledge of thermodynamic properties of natural gas and other mixtures formed by natural gas components are of great importance for the basic engineering and performance of technical processes. Processing, transporting, storage and liquefaction of natural gas are examples of technical applications that require thermodynamic properties of various mixtures of the components present in natural gas.

In this work, the GERG-2008 equation of state was evaluated in terms of deviation in relation to the experimental data of natural gas mixtures and compared with the Peng Robinson equation of state (using the classical mixing rule Lorentz Berthelot). The number of volumetric roots of GERG-2008 equation of state was also qualitatively analyzed. Finally, study was conducted the vapor-liquid equilibrium (VLE) calculation determine which resolution method is the most appropriate with GERG-2008: equality of fugacities or minimization of the Gibbs energy. The comparison was done on the basis of the resulting compositions of the phases, the vapor fraction and computational time.

The GERG-2008 equation of state obtained best results than the Peng Robinson equation of state with regard to mean relative error for pressure and density in both liquid (homogeneous and saturated state) and gas phases. The deviation of density in the gas phase was 0.2% for GERG-2008 and 2% for Peng Robinson equation of state. For the compressed and saturated liquid the deviation was 0.1% for GERG-2008 and 10% for Peng-Robinson equation. At temperatures above 200 K, GERG-2008 equation of state displays a single density root for given pressure and temperature, but at lower temperatures, depending on the mixture, up to five volumetric roots were observed, and even negative pressure values. Finally, for the VLE calculation with the GERG-2008, it was verified that the Rachford-Rice flash formulation gives better results than minimum Gibbs energy approach. However, the flash-RR calculation of Peng Robinson equation of state obtained better efficiency with respect to computational time, since the calculation of the flash-RR with GERG-2008, relies on an inner loop for the calculation of the phase densities, what makes the resolution of the flash-RR slower.

Sumário

Sumário	xiv
1. Introdução	1
1.1 Gás Natural	1
1.2 Gás Natural no mundo	2
1.3 Gás Natural no Brasil	3
1.4 Objetivos e Estrutura da Dissertação	5
2. Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica	7
2.1 Equações de Estado.....	7
2.1.1 Equações de estado cúbicas	8
2.2 GERG 2008: Equação de Estado Referência para Gases Naturais e outras Misturas	9
2.3 Descrição Matemática da GERG-2008.....	11
2.4 Cálculo de propriedades.....	14
2.5 Cálculo de equilíbrio líquido-vapor	15
2.6 Intervalos de validade e estimativas de desvio	15
2.6.1 Faixa de validade normal	16
2.6.2 Faixa de validade ampliada e cálculo de propriedades além dessa faixa.....	17
3. Análise da equação de estado GERG-2008	18
3.1 Cálculo da pressão e da massa específica pela equação de estado GERG-2008	18
3.2 Cálculo da pressão e da massa específica pela equação de estado de Peng-Robinson	20
3.3 Precisão da equação de estado GERG-2008	22
3.3.1 Cálculo de p e ρ na fase gasosa e líquida para misturas binárias.....	23
3.3.2 Cálculo de p e ρ na fase gasosa para misturas multicomponentes.....	25
3.3.3 Cálculo de p e ρ para o líquido saturado para algumas misturas	28
3.4 Análise do número de raízes volumétricas da equação de estado GERG-2008	30
4. Aplicação para o cálculo de Equilíbrio Líquido-Vapor	37
4.1 Cálculo dos coeficientes de fugacidade pela equação de estado GERG-2008	38
4.2 Cálculo dos coeficientes de fugacidade pela equação de estado de Peng-Robinson	41
4.2.1 Fase gasosa.....	41
4.2.2 Fase líquida	41
4.3 Minimização da Energia de Gibbs	42
4.4 Resolução do ELV usando o coeficiente de fugacidade	43
4.5 Resolução do ELV através do mínimo da Energia de Gibbs	45
5. Comparação das estratégias para o cálculo de Equilíbrio Líquido-Vapor	47
5.1 Estratégias de resolução para o cálculo de ELV	47
5.2 Comparação das estratégias para misturas binárias	49
5.3 Comparação das estratégias para misturas multicomponentes	51

6. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	55
6.1 Sugestões para trabalhos futuros	56
Referências Bibliográficas	58
Apêndice A.....	61
A.1 Apêndice A1	61
A.2 Apêndice A2	64
A.3 Apêndice A3	65
A.4 Apêndice A4	67
A.5 Apêndice A5	75
A.6 Apêndice A6	79
A.7 Apêndice A7	83
A.8 Apêndice A8	86
Apêndice B.....	90
B.1 Apêndice B1	90
B.2 Apêndice B2	123
Lista de Figuras.....	xvi
Lista de Tabelas	xvii
Nomenclatura	xx

Lista de Figuras

Figura 1.1: Produção e Consumo de gás natural no mundo, em bilhões de metros cúbicos (FONTE: BP, 2014).	2
Figura 1.2: Projeção do consumo de gás natural em relação a outras fontes de energia de 1990 a 2040 (FONTE: EIA, 2013).	3
Figura 1.3: Participação do gás natural na matriz energética no Brasil em 2010 (FONTE: ABEGÁS, 2010).	4
Figura 3.1: Isotermas da mistura A1 (CH_4+N_2) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.	31
Figura 3.2: Isotermas da mistura B1 (CH_4+N_2) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.	31
Figura 3.3: Isoterma (100 K) da mistura B1 (CH_4+N_2) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.	32
Figura 3.4: Isoterma (125 K) da mistura B1 (CH_4+N_2) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.	32
Figura 3.5: Isotermas da mistura C1 ($\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_6$) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.	33
Figura 3.6: Isoterma (125 K) da mistura C1 ($\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_6$) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.	33
Figura 3.7: Isoterma (150 K) da mistura C1 ($\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_6$) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.	34
Figura 3.8: Isoterma (105 K) da mistura G2 ($\text{CH}_4+\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_6$) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.	34
Figura 3.9: Isoterma (110 K) da mistura G2 ($\text{CH}_4+\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_6$) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.	35
Figura 3.10: Isoterma (115 K) da mistura G2 ($\text{CH}_4+\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_6$) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.	35
Figura 3.11: Isoterma (120 K) da mistura G2 ($\text{CH}_4+\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_6$) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.	35
Figura 3.12: Isoterma (125 K) da mistura G2 ($\text{CH}_4+\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_6$) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.	36
Figura A.1: Código computacional para o cálculo da pressão da equação de estado GERG-2008.	63
Figura A.2: Código computacional para o cálculo da pressão para a equação de estado de Peng-Robinson.	64
Figura A.3: Código computacional para o cálculo da massa específica para a equação de estado de Peng-Robinson.	66
Figura A.4: Código computacional para o cálculo do coeficiente de fugacidade para a equação de estado GERG-2008.	74
Figura A.5: Código computacional para o cálculo do fator K para a equação de estado de Peng-Robinson.	78
Figura A.6: Código computacional para o cálculo do flash-RR para a equação de estado GERG-2008.	82
Figura A.7: Código computacional do cálculo do flash-RR para a equação de estado de Peng-Robinson.	85
Figura A.8: Código computacional para o cálculo da energia de Gibbs para a equação de estado GERG-2008.	89

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Lista dos 21 componentes do gás natural e as equações de estado de misturas para o modelo GERG-2008 (FONTE: KUNZ; WAGNER, 2012).....	10
Tabela 2.2: Lista das misturas binárias para as funções de desvio específica ou generalizada desenvolvidas (FONTE: KUNZ; WAGNER, 2012).....	13
Tabela 3.1: Parâmetros de interação binária dos componentes considerados da equação de estado de Peng-Robinson.	22
Tabela 3.2: Propriedades críticas e fatores acêntricos para os componentes considerados para a equação de estado de Peng-Robinson.	22
Tabela 3.3: Composições da mistura metano e nitrogênio na fase gasosa (FONTE: CHAMORRO <i>et al.</i> ,2006).....	23
Tabela 3.4: Composições da mistura metano e nitrogênio nas fases líquida (homogênea e estado saturado) e gasosa (FONTE: STRATY; DILLER, 1980).	23
Tabela 3.5: Composições da mistura metano e etano nas fases líquida (homogênea e estado saturado) e gasosa (FONTE, HAYNES <i>et al.</i> ,1985).	23
Tabela 3.6: Erro relativo percentual médio (ERPM) no cálculo da pressão utilizando a equação de estado GERG-2008 e a equação de estado de Peng-Robinson e precisão dos dados experimentais.....	24
Tabela 3.7: Erro relativo médio (ERPM) no cálculo da massa específica utilizando a equação de estado GERG-2008 e a equação de estado de Peng-Robinson.....	25
Tabela 3.8: Composições das misturas multicomponentes na fase gasosa (FONTE: MAGEE <i>et al.</i> , 1997).	25
Tabela 3.9: Composições das misturas multicomponentes na fase gasosa (FONTE: HWANG <i>et al.</i> , 1997).	26
Tabela 3.10: Erro relativo percentual médio (ERPM) no cálculo da pressão utilizando a equação de estado GERG-2008.	26
Tabela 3.11: Erro relativo percentual médio (ERPM) no cálculo da pressão utilizando a equação de estado GERG-2008. Equipamento: Aparelho de Burnett [Bu] e Picnômetro [Pcn] para medição da massa específica.	26
Tabela 3.12: Erro relativo percentual médio (ERPM) no cálculo da massa específica utilizando a equação de estado GERG-2008.	27
Tabela 3.13: Erro relativo percentual médio (ERPM) no cálculo da massa específica utilizando a equação de estado GERG-2008. Equipamento: Aparelho de Burnett [Bu] e Picnômetro [Pcn] para medição da massa específica.	28
Tabela 3.14: Composições das misturas no estado de líquido saturado (FONTE: HIZA <i>et al.</i> , 1977).....	28
Tabela 3.15: Composições das misturas no estado de líquido saturado (FONTE: HIZA; HAYNES, 1980).....	28
Tabela 3.16: Erro relativo percentual médio (ERPM) no cálculo da pressão utilizando a equação de estado GERG-2008 e a equação de estado de Peng-Robinson.....	29
Tabela 3.17: Erro relativo percentual médio (ERPM) no cálculo da massa específica estudadas utilizando a equação de estado GERG-2008 e a equação de estado de Peng-Robinson.....	30
Tabela 5.1: Testes para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor.	48
Tabela 5.2: Misturas binárias utilizadas para a resolução das estratégias de cálculo de ELV.....	49
Tabela 5.3: Dados de temperatura e pressão das misturas binárias apresentadas.	49
Tabela 5.4: Resultados dos testes para o cálculo de ELV para a mistura M1.....	50
Tabela 5.5: Resultados dos testes para o cálculo de ELV para a mistura M2.....	50

Tabela 5.6: Resultados dos testes para o cálculo de ELV para a mistura M3.	50
Tabela 5.7: Resultados dos testes para o cálculo de ELV para a mistura M4.	50
Tabela 5.8: Resultados dos testes para o cálculo de ELV para a mistura M5.	50
Tabela 5.9: Tempo computacional dos testes (s).	51
Tabela 5.10: Misturas multicomponentes utilizadas para os testes das estratégias do cálculo de ELV.	52
Tabela 5.11: Dados de temperatura e pressão das misturas multicomponentes apresentadas.	52
Tabela 5.12: Resultados dos testes para o cálculo de ELV para a mistura N1.	52
Tabela 5.13: Resultados dos testes para o cálculo de ELV para a mistura N2.	52
Tabela 5.14: Resultados dos testes para o cálculo de ELV na fase líquida para a mistura N3.	53
Tabela 5.15: Resultados dos testes para o cálculo de ELV na fase vapor e fração de vapor para a mistura N3.	53
Tabela 5.16: Resultados dos testes para o cálculo de ELV para a mistura N4.	53
Tabela 5.17: Tempo computacional dos testes (s).	53
Tabela B.1: Parâmetros críticos e massas molares dos 21 componentes considerados.	90
Tabela B.2: Coeficiente $n_{oi,k}^o$ da função α_{oi}^o para os 21 componentes considerados.	91
Tabela B.3: Coeficiente $g_{oi,k}^o$ da função α_{oi}^o para os 21 componentes considerados.	92
Tabela B.4: Coeficiente e expoente $n_{oi,k}$ para a função α_{oi}^r para $k = 1-4$	93
Tabela B.5: Coeficiente e expoente $n_{oi,k}$ para a função α_{oi}^r para $k = 5-8$	94
Tabela B.6: Coeficiente e expoente $n_{oi,k}$ para a função α_{oi}^r para $k = 9-12$	95
Tabela B.7: Coeficiente e expoente $n_{oi,k}$ para a função α_{oi}^r para $k = 13-16$	96
Tabela B.8: Coeficiente e expoente $n_{oi,k}$ para a função α_{oi}^r para $k = 17-20$	97
Tabela B.9: Coeficiente e expoente $n_{oi,k}$ para a função α_{oi}^r para $k = 21-24$	98
Tabela B.10: Coeficiente e expoente $c_{oi,k}$ para a função α_{oi}^r para $k = 1-24$	99
Tabela B.11: Coeficiente e expoente $d_{oi,k}$ para a função α_{oi}^r para $k = 1-24$	100
Tabela B.12: Coeficiente e expoente $t_{oi,k}$ para a função α_{oi}^r para $k = 1-8$	101
Tabela B.13: Coeficiente e expoente $t_{oi,k}$ para a função α_{oi}^r para $k = 9-16$	102
Tabela B.14: Coeficiente e expoente $t_{oi,k}$ para a função α_{oi}^r para $k = 17-24$	103
Tabela B.15: Parâmetro F_{ij} da função α^r para todos os pares das misturas binárias ($j = 1-7$).	104
Tabela B.16: Parâmetro F_{ij} da função α^r para todos os pares das misturas binárias ($j = 8-14$).	105
Tabela B.17: Parâmetro F_{ij} da função α^r para todos os pares das misturas binárias ($j = 15-21$).	106
Tabela B.18: Parâmetro binário $\beta_{v,ij}$ da função reduzida da massa específica ($j = 1-7$).	107
Tabela B.19: Parâmetro binário $\beta_{v,ij}$ da função reduzida da massa específica ($j = 8-14$).	108
Tabela B.20: Parâmetro binário $\beta_{v,ij}$ da função reduzida da massa específica ($j = 15-21$).	109
Tabela B.21: Parâmetro binário $\gamma_{v,ij}$ da função reduzida da massa específica ($j = 1-7$).	110
Tabela B.22: Parâmetro binário $\gamma_{v,ij}$ da função reduzida da massa específica ($j = 8-14$).	111
Tabela B.23: Parâmetro binário $\gamma_{v,ij}$ da função reduzida da massa específica ($j = 15-21$).	112
Tabela B.24: Parâmetro binário $\beta_{T,ij}$ da função reduzida da temperatura ($j = 1-7$).	113
Tabela B.25: Parâmetro binário $\beta_{T,ij}$ da função reduzida da temperatura ($j = 8-14$).	114
Tabela B.26: Parâmetro binário $\beta_{T,ij}$ da função reduzida da temperatura ($j = 15-21$).	115
Tabela B.27: Parâmetro binário $\gamma_{T,ij}$ da função reduzida da temperatura ($j = 1-7$).	116
Tabela B.28: Parâmetro binário $\gamma_{T,ij}$ da função reduzida da temperatura ($j = 8-14$).	117
Tabela B.29: Parâmetro binário $\gamma_{T,ij}$ da função reduzida da temperatura ($j = 15-21$).	118
Tabela B.30: Coeficientes e Expoentes da função α_{ij}^r para a mistura binária metano e nitrogênio.	119
Tabela B.31: Coeficientes e Expoentes da função α_{ij}^r para a mistura binária metano e dióxido de carbono.	119
Tabela B.32: Coeficientes e Expoentes da função α_{ij}^r para a mistura binária metano e etano.	120
Tabela B.33: Coeficientes e Expoentes da função α_{ij}^r para a mistura binária metano e propano.	120

Tabela B.34: Coeficientes e Expoentes da função α_{ij}^r para a mistura binária nitrogênio e dióxido de carbono.	121
Tabela B.35: Coeficientes e Expoentes da função α_{ij}^r para a mistura binária nitrogênio e etano.	121
Tabela B.36: Coeficientes e Expoentes da função α_{ij}^r para a mistura binária metano e hidrogênio.	121
Tabela B.37: Coeficientes e Expoentes da função α_{ij}^r para as misturas binárias metano–n-butano, metano–isobutano, etano–propano, etano–n-butano, etano–isobutano, propano–n-butano, propano–isobutano e n-butano–isobutano.	122
Tabela B.38: Relação das variáveis usadas na dissertação com as variáveis usadas no software Matlab 7.8.0 (R2009a) para a equação de estado GERG-2008.	123
Tabela B.39: Relação das variáveis usadas na dissertação com as variáveis usadas no software Matlab 7.8.0 (R2009a) para a equação de estado de Peng Robinson.	124

Nomenclatura

Lista de símbolos

a	Energia Livre de Helmholtz	
a_{ii}	Representa o Termo das Forças de Atração entre as Moléculas da Equação de Estado de Peng-Robinson	
a_M	Representa o Termo das Forças de Atração entre as Moléculas na Regra de Mistura da Equação de Estado de Peng-Robinson	
A	Termo da Equação de Estado de Peng-Robinson	$\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot \text{MPa}^{-2}$
A_{eq}	Restrição de Igualdade (Vetor de Entrada)	
b_i	Covolume da Equação de Estado de Peng-Robinson	L/mol
b_M	Covolume na Regra de Mistura da Equação de Estado de Peng-Robinson	L/mol
B	Termo da Equação de Estado de Peng-Robinson	$\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$
B_{eq}	Restrição de Igualdade (Vetor com o Resultado da Restrição)	
Bu	Aparelho de Burnett	
$c_{oi,k}$	Expoente da Função α^r_{oi}	
c_p	Capacidade Térmica a Pressão Constante	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
c_p^0	Capacidade Térmica a Pressão Constante para o Gás Ideal	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
C_{eq}	Restrição de Não-Linearidade	
c_v	Capacidade Térmica a Volume Constante	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$d_{oi,k}$	Expoente da Função α^r_{oi}	
$d_{ij,k}$	Expoente da Função α^r_{ij}	
$DFUN$	Derivada da Função de Rachford-Rice	
exp	Exponencial	
f_i	Fugacidade do Componente i	MPa
$f_{i,M}$	Fugacidade do Componente i na Mistura	MPa
F	Vazão de Alimentação Molar	mol/L
F_{ij}	Parâmetro de Iteração Binária da Função α^r	
FUN	Função de Rachford-Rice	
g	Energia de Gibbs	$\text{MPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
gl	Energia de Gibbs para a Fase Líquida	$\text{MPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
g_v	Energia de Gibbs para a Fase Vapor	$\text{MPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
h	Entalpia	$\text{MPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
k_{ij}	Parâmetro de Iteração Binária da Equação de Estado de Peng-Robinson	
K	Fator K	

K	Kelvin	
$K_{Exp,i}$	Termo da Função α^r_{oi} e da sua Derivada	
$K_{Exp,ij}$	Termo da Função α^r_{ij} e da sua Derivada	
K_i	Fator K para o Componente i	
$K_{Pol,i}$	Termo da Função α^r_{oi} e da sua Derivada	
$K_{Pol,ij}$	Termo da Função α^r_{ij} e da sua Derivada	
L	Litro	
Liq	Líquido	
m^3	Metros Cúbicos	
m_i	Termo que Depende do Fator Acêntrico (ω_i)	
min	Mínimo	
MPa	Mega Pascal	
n	Número de Mols	mol
n_i	Número de Mols do Componente i	mol
$n^o_{oi,k}$	Coeficiente da Função α^o_{oi} para um Componente i	
$n_{oi,k}$	Coeficiente da Função α^r_{oi}	
$n_{ij,k}$	Coeficiente da Função α^r_{ij}	
$n_{L,i}$	Número de Mols na Fase Líquida para o Componente i	mol
$n_{L,M}$	Número de Mols na Fase Líquida da Mistura	mol
$n_{V,i}$	Número de Mols na Fase Vapor para o Componente i	mol
$n_{V,i}$	Número de Mols na Fase Vapor da Mistura	mol
n_{TLiq}	Número Total de Mols na Fase Líquida	mol
n_{TVap}	Número Total de Mols na Fase Vapor	mol
n_Z	Número de Mols na Alimentação	mol
n_Z	Número de Mols na Alimentação para o componente i	mol
N	Número de Experimentos no cálculo do ERPM	
N	Número Total de Componentes Presentes na Mistura	
p	Pressão para a Equação de Estado GERG-2008	MPa
P	Pressão para a Equação de Estado de Peng-Robinson	MPa
P_{ci}	Pressão Crítica do Componente i para a Equação de Estado de Peng-Robinson	MPa
$P_{máx}$	Pressão Máxima	MPa
Pcn	Picnômetro	
R	Constante dos Gases	MPa.L.mol ⁻¹ .K ⁻¹ ou J. mol ⁻¹ .K ⁻¹
R^*	Constante Usada por Jaeschke e Schley no Cálculo da Razão R*/R	MPa.L.mol ⁻¹ .K ⁻¹ ou J. mol ⁻¹ .K ⁻¹
RR	Rachford-Rice	

s	Entropia	MPa.L.mol ⁻¹ .K ⁻¹
$t_{oi,k}$	Expoente da Função α_{oi}^r	
$t_{ij,k}$	Expoente da Função α_{ij}^r	
T	Temperatura	K
$T_{c,i}$	Temperatura Crítica do Componente i para a Equação de Estado GERG-2008	K
T_{ci}	Temperatura Crítica do Componente i para a Equação de Estado de Peng-Robinson	K
$T_r(x_M)$	Temperatura Reduzida da Mistura	K
u	Energia Interna	MPa.L.mol ⁻¹
v	Volume Específico Molar	L/mol
v	Vetor das Variáveis de Decisão	
v_i	Volume Específico Molar para um Componente i da Equação de Estado de Peng-Robinson	L/mol
V	Volume	L
Vap	Vapor	
x	Composição Molar da Fase Líquida	
x_i	Composição Molar da Alimentação do Componente i	
x_M	Composição Molar da Mistura na Alimentação para a Equação de Estado GERG-2008	
x_M	Composição Molar da Fase Líquida na Mistura	
X	Composição Molar da Fase Líquida	
y	Composição Molar da Fase Vapor	
y_M	Composição Molar na Fase Vapor na mistura	
Y	Composição Molar da Fase Vapor	
z	Composição Molar da Mistura na Alimentação para o Cálculo de Flash-PT	
Z	Fator de Compressibilidade	
Z^{Liq}	Fator de Compressibilidade na Fase Líquida	
Z^{Vap}	Fator de Compressibilidade na Fase Vapor	

Lista de Símbolos Gregos

α	Energia Livre de Helmholtz Reduzida
α^0	Representa as Propriedades da Mistura do Gás Ideal da Energia Livre de Helmholtz na Equação de Estado GERG-2008
α_{oi}^0	Forma Adimensional da Energia Livre de Helmholtz no Estado de Gás Ideal para um componente i
α_{τ}^0	Derivada da Energia Livre de Helmholtz para o Gás Ideal em relação à Temperatura Reduzida da Mistura

α_{τ}^0	Segunda Derivada da Energia Livre de Helmholtz para o Gás Ideal em relação à Temperatura Reduzida da Mistura	
α^r	Representa a parte residual da Energia Livre de Helmholtz na Equação de Estado GERG-2008	
α_{oi}^r	Parte Residual da Energia Livre de Helmholtz Reduzida para um Componente i	
α_{ij}^r	Parte Residual da Energia Livre de Helmholtz Reduzida para uma Função de Desvio Específica ou Generalizada	
α_{δ}^r	Derivada da Função α^r em relação à Massa Específica Reduzida da Mistura	
α_{τ}^r	Derivada da Função α^r em relação à Temperatura Reduzida da Mistura	
α_{τ}^r	Segunda Derivada da Função α^r em relação à Temperatura Reduzida da Mistura	
$\alpha_{\delta\tau}^r$	Segunda Derivada da Função α^r em relação à Massa Específica Reduzida da Mistura e a Temperatura Reduzida da Mistura	
β	Fração de Vapor Global	
$\beta_{ij,k}$	Expoente da Função α_{ij}^r	
$\beta_{v,ij}$	Parâmetro de Iteração Binária da Função Massa Específica Reduzida da Mistura	
$\beta_{T,ij}$	Parâmetro de Iteração Binária da Função Temperatura Reduzida da Mistura	
$\gamma_{ij,k}$	Expoente da Função α_{ij}^r	
$\gamma_{v,ij}$	Parâmetro de Iteração Binária da Função Massa Específica Reduzida da Mistura	
$\gamma_{T,ij}$	Parâmetro de Iteração Binária da Função Temperatura Reduzida da Mistura	
δ	Massa Específica Reduzida da Mistura	
∂	Derivada Parcial	
Δ	Delta	
$\varepsilon_{ij,k}$	Expoente da Função α_{ij}^r	
$\eta_{ij,k}$	Expoente da Função α_{ij}^r	
λ_{exp}	Valor do Experimento	
λ_{mod}	Valor do Modelo	
μ_i	Potencial Químico do Componente i	
ρ	Massa Específica	mol/L
$\rho_{c,i}$	Massa Específica Crítica do Componente i para a Equação de Estado GERG-2008	mol/L
ρ_l	Massa Específica para a Fase Líquida	mol/L
ρ_v	Massa Específica para a Fase Vapor	mol/L
$\rho_r(x_M)$	Massa Específica Reduzida da Mistura	mol/L
τ	Inverso da Temperatura Reduzida da Mistura	
$\mathcal{G}_{oi,k}^o$	Parâmetro da Função α_{oi}^0 para um componente i	
φ_i	Coefficiente de Fugacidade do Componente i	
$\varphi_{i,M}$	Coefficiente de Fugacidade do Componente i na Mistura	
ω_i	Fator Acêntrico para um Componente i da Equação de Estado de Peng-Robinson	

Lista de Siglas

ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
ERPM	Erro Relativo Percentual Médio
GA	Gás Associado
GERG	Groupe Européen de Recherches Gazières
GNA	Gás Não Associado

Capítulo 1

Introdução

A crescente demanda energética alinhada às questões ambientais implica no aumento da necessidade de fontes de energia menos poluentes que o petróleo e o carvão. O gás natural, apesar de ser uma fonte não renovável, vem consolidando sua presença na matriz energética mundial devido às recentes descobertas de reservas de petróleo e as possibilidades de exploração de fontes de gás não convencionais. Além disto, o gás natural é, dentre os combustíveis não renováveis mais utilizados no mundo, aquele de menor impacto ambiental.

O conhecimento preciso das propriedades termodinâmicas de gases naturais e das misturas formadas por componentes do gás natural é de grande importância para a engenharia básica e de processos. O processamento, transporte, armazenamento e liquefação de gás natural são exemplos de aplicações técnicas em que é necessário o cálculo das propriedades termodinâmicas de uma variedade de misturas dos componentes presentes de gás natural.

1.1 Gás Natural

O gás natural é uma mistura multicomponente de composição muito variável tendo o metano como componente principal e outros componentes característicos, tais como nitrogênio, dióxido de carbono, etano, propano e hidrocarbonetos mais pesados.

Atualmente, o gás natural é usado para aquecimento, geração de energia elétrica, como combustível em automóveis (GNV) e como matéria-prima na indústria petroquímica. Pela necessidade de satisfazer normas cada vez severas de emissões ambientais, bem como por razões econômicas, o gás natural é considerado uma boa alternativa em relação ao petróleo e carvão, por apresentar uma queima mais limpa do que estes.

O gás natural pode ser classificado de duas formas: associado (GA) ou não associado (GNA); convencional ou não convencional. O gás associado é aquele que, no reservatório, se encontra dissolvido no petróleo ou sob a forma de uma capa de gás. O gás não associado é aquele que está livre do óleo e da água no reservatório. Gás natural convencional é aquele encontrado no subsolo, depósitos ou reservatórios isolados por rochas impermeáveis, e pode ou não ser associado ao petróleo enquanto que o não convencional é aquele cuja extração é mais complexa e menos atrativa economicamente, conceito que varia no tempo e de reservatório para reservatório (MAIS GÁS BRASIL, 2014).

1.2 Gás Natural no mundo

De acordo com a British Petroleum (BP), o consumo mundial de gás natural foi de 3347,6 bilhões de metros cúbicos em 2013 e cresce em média 2,6% ao ano, tendo como maiores consumidores os EUA (22% do total) e a Rússia (12% do total). Em termos globais, o gás natural representa 23,7% do consumo de energia no mundo (dados de 2013). Já a produção apresenta crescimento médio anual de 2,5% nos últimos 10 anos. A produção mundial no ano de 2013 foi de 3369,9 bilhões de metros cúbicos, sendo que os EUA (687, 6 bilhões de metros cúbicos) manteve-se como o maior produtor de gás natural no mundo, mas tanto a Rússia (604,8 bilhões de metros cúbicos) como a China (117,1 bilhões de metros cúbicos) registraram aumento na produção nos últimos anos. A Figura 1.1 a seguir mostra a tendência de consumo e produção de gás natural (bilhões de metros cúbicos) de 1988 a 2013.

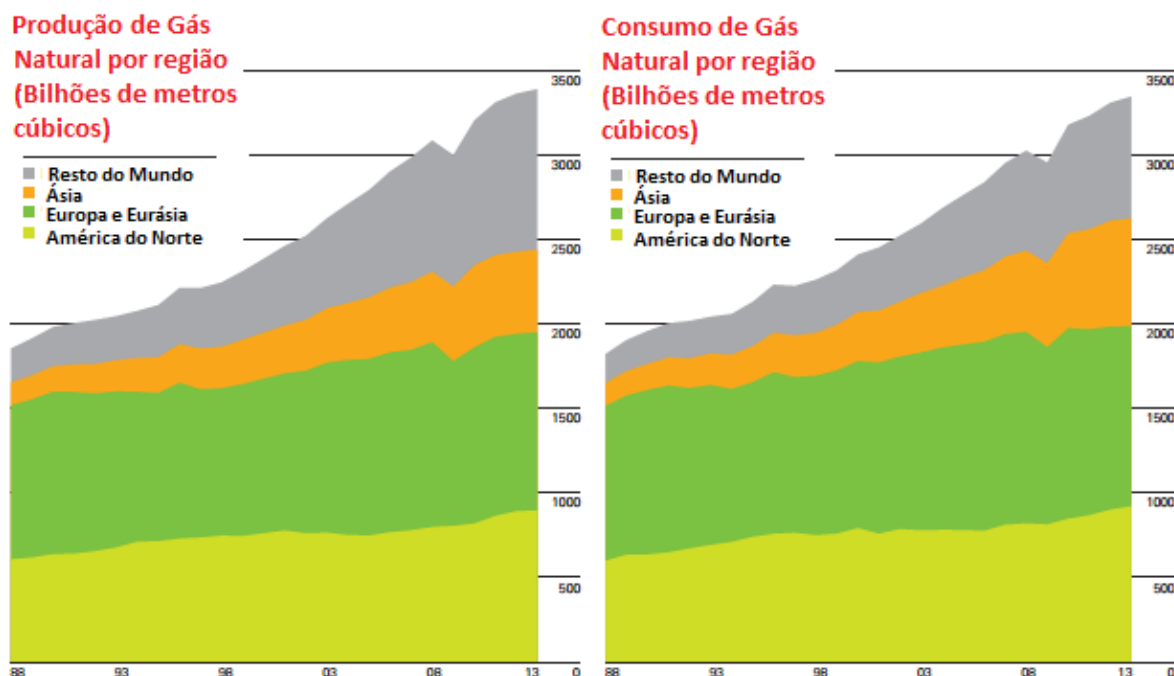


Figura 1.1: Produção e Consumo de gás natural no mundo, em bilhões de metros cúbicos (FONTE: BP, 2014).

De acordo com os dados de 2013 do *U.S Energy Information Administration* (EIA), o gás

natural é o combustível fóssil que mais cresce em consumo, a uma taxa de 1,7% ao ano. Segundo a agência, o aumento da oferta de gás natural, com o aumento da produção de xisto, ajudará a atender a alta da demanda. A Figura 1.2 apresenta a projeção de consumo de gás natural (1990-2040) em relação a outras fontes de energia.

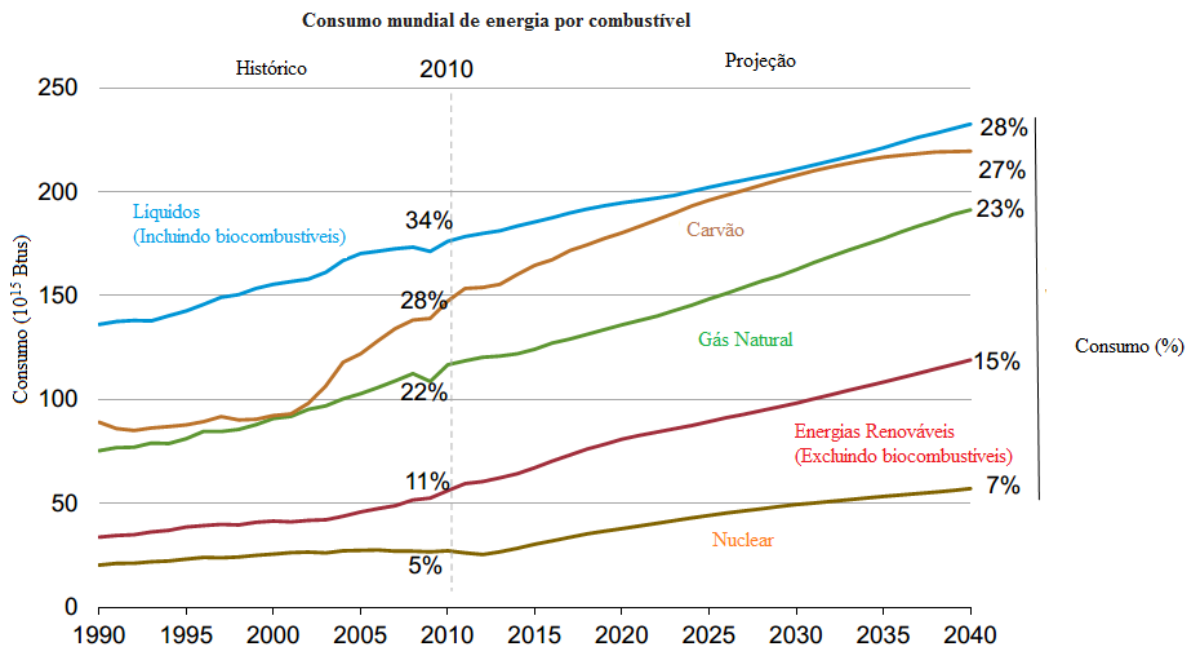


Figura 1.2: Projeção do consumo de gás natural em relação a outras fontes de energia de 1990 a 2040 (FONTE: EIA, 2013).

1.3 Gás Natural no Brasil

De acordo com a Associação Brasileira de Empresas Distribuidoras de Gás Canalizado (ABEGÁS), o consumo de gás natural no Brasil vem crescendo a uma média anual de 12,5% desde a entrada em operação do gasoduto Bolívia-Brasil, em 1999, inicialmente em função da adoção do combustível no setor industrial.

No período de 2012 a 2014, o consumo de gás na geração de eletricidade duplicou, em virtude do período hidrológico desfavorável, com o consequente acionamento do parque de usinas termelétricas a gás natural. A mudança no perfil de consumo de gás natural, atualmente baseado em um setor que não oferece garantias firmes de consumo, tem gerado discussões e preocupações com relação ao custo e disponibilidade da oferta, uma vez que o Brasil tem importado volumes crescentes de Gás Natural Liquefeito (GNL), em contratos de curtíssimo prazo.

Já a produção de gás natural no país apresentou um crescimento médio consistente de 6,1% ao ano ao longo dos últimos 5 anos. Do volume total produzido (82,9 milhões de m³/dia), 98,4% estão concentrados em dez concessionárias, sendo que a Petrobras responde por 81% do total.

Estima-se que, em 2020 o Brasil terá mais de 3,2 milhões de consumidores de gás natural, um crescimento de 67,3% em relação a 2010. Além disso, a participação do gás natural na matriz energética, que em 2010 era de 10,3%, deve chegar a 15,5% em 2030.

A Figura 1.3 apresenta a participação do Gás Natural na matriz energética do Brasil.

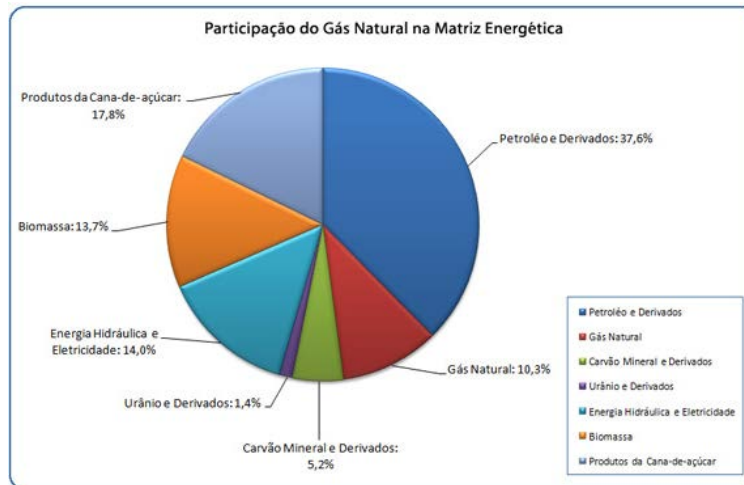


Figura 1.3: Participação do gás natural na matriz energética no Brasil em 2010 (FONTE: ABEGÁS, 2010).

Devido à importância econômica do gás natural no mundo, é importante o conhecimento de métodos de cálculo de propriedades termodinâmicas que permitam a realização de cálculos precisos envolvendo o mesmo na engenharia de processos, tais como projetos e a simulação de unidades.

A determinação das propriedades do gás natural pode ser obtida a partir de uma equação de estado que retrate o comportamento do gás para várias condições de pressão, volume específico (ou massa específica) e temperatura. A equação de estado, também chamada de relação $p\nu T$, relaciona as variáveis de estado pressão (p), volume específico (ν) ou massa específica (ρ) e temperatura (T) permitindo a obtenção de qualquer variável em função de duas variáveis de um determinado estado.

As equações de estado mais empregadas na indústria de gás natural são as desenvolvidas por Soave-Redlich-Kwong em 1972 e Peng-Robinson em 1976, pois oferecem melhores resultados que a lei clássica dos gases ideais principalmente quando sujeitos à altas pressões e baixas temperaturas. Estas equações de estado estimam o comportamento de gases a quaisquer pressões e temperaturas inclusive próximas de seu ponto crítico, pois consideram as forças de interação intermoleculares.

1.4 Objetivos e Estrutura da Dissertação

Uma vez que, normalmente a complexidade matemática de um modelo está relacionada com o desvio obtido, este estudo buscou avaliar um modelo sofisticado, a equação de estado GERG-2008, desenvolvida por Kunz e Wagner (2012), para o cálculo de propriedades termodinâmicas de misturas de gás natural. Esta equação, além de obter baixos desvios, apresenta como vantagem o fato de ser uma equação de estado fundamental, a qual permite o cálculo de qualquer propriedade termodinâmica. O objetivo principal desse trabalho é avaliar a equação de estado GERG-2008 para misturas binárias e multicomponentes típicas do gás natural. Para atingir o objetivo principal, definiram-se os objetivos específicos descritos a seguir:

1. Determinação da precisão da equação de estado GERG-2008 no cálculo de propriedades termodinâmicas (massa específica e pressão) e comparar a um modelo de fácil implementação e resolução, no caso a tradicional equação cúbica de Peng-Robinson (1976);
2. Estudo do comportamento da equação de estado GERG-2008 através da análise das raízes volumétricas;
3. Calcular o equilíbrio líquido-vapor para misturas do gás natural.

A estrutura dessa dissertação é dividida em 6 capítulos.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica de algumas equações de estado utilizadas no cálculo de propriedades termodinâmicas para o gás natural. Apresenta também a modelagem utilizada pelos autores Kunz e Wagner (2012) no cálculo das propriedades termodinâmicas para a equação de estado GERG-2008. Também são apresentadas as faixas de temperaturas e pressões utilizadas no cálculo das propriedades termodinâmicas para a equação de estado GERG-2008, juntamente com as funções reduzidas e de desvio.

No Capítulo 3 são apresentadas as equações utilizadas para o cálculo das propriedades termodinâmicas através da equação de estado GERG-2008 assim como para a equação cúbica de Peng-Robinson. Em seguida são realizadas algumas análises da equação de estado GERG-2008, tais como a determinação da precisão (ERPM) da equação através de resultados obtidos para o cálculo da pressão (p) e da massa específica (ρ) para algumas misturas nas fases gasosa, líquida e no estado de líquido saturado, além do comportamento da equação em algumas faixas de temperatura e pressão. Também será realizada uma análise gráfica do número de raízes volumétricas em diversas condições.

No Capítulo 4 são abordadas as formulações visando o cálculo de propriedades termodinâmicas para o equilíbrio líquido-vapor (flash P-T) através das equações de estado GERG-2008 e Peng-Robinson: igualdade das fugacidades e minimização da energia de Gibbs.

No Capítulo 5 é realizada uma avaliação computacional das estratégias através da resolução de cálculos de equilíbrio líquido-vapor para algumas binárias e multicomponentes de gás natural.

Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões referentes ao trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão mostradas algumas equações de estado usadas no cálculo das propriedades termodinâmicas para o gás natural. Também são abordadas as principais informações encontradas na literatura sobre a equação de estado GERG-2008 envolvendo a descrição matemática dessa equação, o cálculo de propriedades termodinâmicas tanto na fase homogênea como para o equilíbrio líquido-vapor e as faixas de temperatura e pressão válidas para o modelo.

2.1 Equações de Estado

Muitos problemas de engenharia e aplicações em geral envolvem a necessidade de prever propriedades de uma dada substância na fase líquida e gasosa, sejam elas puras ou misturas. No caso deste trabalho, um dos objetivos específicos é a determinação da precisão do modelo (equação de estado GERG-2008) nos cálculos das propriedades termodinâmicas massa específica (ρ) e pressão (p) nas fases líquida (homogênea e estado saturado) e vapor para algumas misturas binárias e multicomponentes típicas do gás natural. Neste contexto, as equações de estado pVT desempenham um papel fundamental.

Diferentes tipos de equações de estado podem ser aplicados na indústria de gás natural. O uso de certa equação depende da região do espaço termodinâmico onde o cálculo das propriedades termodinâmicas é requerido.

Existem na literatura muitas equações de estado pVT de grande utilidade prática, por descreverem bem o comportamento de substâncias puras ou misturas na fase gasosa. Entretanto, quando as equações de estado são utilizadas para a fase líquida, grandes desvios em relação aos dados experimentais são verificados, devido às maiores interações entre as moléculas na fase líquida do que em fase gasosa. As equações de estado mais conhecidas são as cúbicas, que apresentam grande capacidade de modelagem para diversos sistemas.

2.1.1 Equações de estado cúbicas

Para uma descrição precisa do comportamento pVT de fluidos ao longo de grandes intervalos de temperatura e pressão, necessita-se de uma equação de estado mais abrangente. Tal equação deve ser suficientemente geral para ser usadas para líquidos, bem como para gases e vapores. Além disso, ela não deve ser complexa a modo de levar dificuldades numéricas ou analíticas quando de sua utilização.

Devido à simplicidade matemática das equações de estado do tipo cúbicas, elas são geralmente empregadas para a modelagem de sistemas constituídos por gases naturais e outras substâncias fracamente polares. A primeira equação cúbica de estado empírica capaz de prever a presença simultânea de uma fase líquida e de uma fase vapor foi proposta por J.D van der Waals (1873). Esta equação tem a seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.1)$$

onde o parâmetro a mede as forças atrativas entre as moléculas e o termo b é relativo ao tamanho das moléculas. Foi demonstrado por Van Konynenburg e Scott (1980) que a equação de van der Waals prediz qualitativamente o equilíbrio das fases em misturas binárias, no entanto quantitativamente, não é suficientemente precisa para efeitos nos cálculos de propriedades críticas e equilíbrio líquido-vapor. Devido a isso, muitos trabalhos foram desenvolvidos visando melhorar a predição desta equação para as relações pVT . Entre esses, os mais conhecidos e utilizados são os modelos de Redlich-Kwong (1949), Redlich-Kwong modificada por Soave (1972) e Peng-Robinson (1976). Estas equações foram propostas como modificações ou ajustes à equação de van der Waals de modo a minimizar ou eliminar por completo as deficiências citadas. A Equação 2.2 apresenta o modelo proposto por Redlich-Kwong (RK), a Equação 2.3, o modelo de Redlich-Kwong modificada por Soave (SRK) e a Equação 2.4, o modelo de Peng-Robinson (PR).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)T^{0.5}} \quad (2.2)$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (2.3)$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (2.4)$$

O parâmetro b das equações cúbicas pode ser determinado diretamente a partir das propriedades críticas da substância. O parâmetro a das Equações 2.2, 2.3 e 2.4 também é uma função das propriedades críticas da substância, mas ao contrário do mesmo nas equações de van der Waals e RK, nos modelos SRK e PR este parâmetro também é função da temperatura e do fator acêntrico da substância. No decorrer dos anos, muitas modificações foram

propostas para as equações cúbicas, tanto no termo atrativo quanto no termo repulsivo (WEI E SABUS, 2000).

Para a melhoria dos cálculos das propriedades termodinâmicas na fase líquida, foi estudado um método para diminuir os desvios em relação aos dados experimentais. O método de translação no volume proposto por Martin (1967) e Peneloux *et.al* (1982) é usado para melhorar a predição das misturas nas fases líquida (homogênea e estado saturado) para equações de estado cúbicas. Peneloux *et al.* (1967) usou uma translação linear no volume na equação de estado Redlich-Kwong modificado por Soave para melhorar as previsões da massa específica de líquidos de fluidos não polares e polares. Tsai e Chen (1998) aplicaram a translação no volume na equação de estado de Peng-Robinson para os cálculos de equilíbrio líquido-vapor (*ELV*) para compostos não polares e polares com boas estimativas de desvio no cálculo da massa específica de líquidos para 15 misturas. Ahlers e Gmehling (2001) aplicaram o método de translação no volume na equação de estado de Peng-Robinson para obtenção de baixos desvios no cálculo da massa específica de líquidos para componentes puros e compararam os resultados com as equações de estado de Peng-Robinson e Redlich-Kwong modificada por Soave. Lin e Duan (2005) aplicaram um método de translação no volume para fluidos não polares, polares e hidrocarbonetos. Foi obtido um desvio médio em relação aos dados experimentais no cálculo da massa específica na fase líquida (homogênea e estado saturado) de 1% para fluidos puros e de 0,5 a 2% para misturas binárias. Esses desvios são menores que os obtidos pelas tradicionais equações de estado cúbicas ($\pm 10\%$ para a equação de estado de Peng-Robinson).

2.2 GERG 2008: Equação de Estado Referência para Gases Naturais e outras Misturas

A equação de estado GERG-2008 (KUNZ; WAGNER, 2012) é uma relação termodinâmica fundamental multiparamétrica e de base empírica, desenvolvida a partir de uma expansão da equação de estado GERG-2004 (KUNZ *et al.*, 2007). Em adição aos 18 componentes considerados pela GERG-2004, a equação de estado GERG-2008 também considera outros três componentes (n-nonano, n-decano e sulfeto de hidrogênio). Estes componentes adicionais compõem os 21 componentes listados na Tabela 2.1. Assim, a equação de estado GERG-2008 é válida em qualquer combinação arbitrária ou concentração.

Tabela 2.1: Lista dos 21 componentes do gás natural e as equações de estado de misturas para o modelo GERG-2008 (FONTE: KUNZ; WAGNER, 2012)¹.

Substância pura	Referência usada para a equação de estado	Faixa de Validade		Número de Termos
		Temperatura T/K	Pressão P _{máx} /MPa	
Principais Componentes				
Metano	Klimeck (2000)	90 a 623	300	24
Nitrogênio	Klimeck (2000)	63 a 700	300	24
Dióxido de Carbono	Klimeck (2000)	216 ^b a 900	300	24
Etano	Klimeck (2000)	90 a 623	300	24
Componentes Secundários				
Propano	Span e Wagner (2003)	85 a 623	100	12
n-Butano	Span e Wagner (2003)	134 a 693	70	12
Isobutano	Span e Wagner (2003)	113 a 573	37	12
n-Pentano	Span e Wagner (2003)	143 a 573	70	12
Isopentano	Lemmon e Span (2006)	112 a 500	35	12
n-Hexano	Span e Wagner (2003)	177 a 548	100	12
n-Heptano	Span e Wagner (2003)	182 a 523	100	12
n-Octano	Span e Wagner (2003)	216 a 548	100	12
n-Nonano	Lemmon e Span (2006)	219 a 600	800	12
n-Decano	Lemmon e Span (2006)	243 a 645	800	12
Outros Componentes				
Hidrogênio ^c	Kunz <i>et al.</i> (2007)	14 a 700	300	14
Oxigênio	Span e Wagner (2003)	54 a 303	100	12
Monóxido de Carbono	Lemmon e Span (2006)	68 a 400	100	12
Água	Kunz <i>et al.</i> (2007)	273 a 1273	100	16
Sulfeto de Hidrogênio	Lemmon e Span (2006)	187 a 760	170	12
Hélio ^c	Kunz <i>et al.</i> (2007)	2,2 a 543	100	12
Argônio	Span e Wagner (2003)	83 a 520	100	12

O cálculo das propriedades termodinâmicas de misturas multicomponentes através da equação de estado GERG-2008 é baseado em equações desenvolvidas para misturas binárias. Neste sentido, a equação de estado GERG-2008 abrange um total de 210 misturas binárias.

Para as misturas dos 18 componentes considerados pela equação de estado GERG-2004, a GERG-2008 produz praticamente os mesmos resultados do que a equação anterior e também possuem o mesmo formalismo matemático, somente o número de termos de cada parcela na equação é diferente (KUNZ; WAGNER, 2012).

¹ As referências tabeladas correspondem às equações para a parte residual da energia livre de Helmholtz das substâncias puras consideradas. Para todos os componentes, as equações de Jaeschke e Schley (1995) para a capacidade de calor isobárica no estado do gás ideal foram usadas para se obter a expressão da energia livre de Helmholtz do gás ideal. ^b A equação pode ser extrapolada a partir da temperatura do ponto triplo até 90K¹. ^c Representa equilíbrio de hidrogênio. ^d Representam hélio-4. O limite de temperatura inferior à equação de estado é o ponto lambda em que ocorre a transição de hélio I para hélio II.

2.3 Descrição Matemática da GERG-2008

A equação de estado GERG-2008 para gases naturais e outras misturas de componentes de gás natural é uma aproximação multi-fluido explícita na energia livre de Helmholtz molar reduzida:

$$\alpha(\rho, T, x_M) \equiv \frac{a(\rho, T, x_M)}{RT} = \alpha^o(\rho, T, x_M) + \alpha^r(\delta, \tau, x_M) \quad (2.5)$$

onde o termo α^o representa a propriedade da mistura de gás ideal para uma dada massa específica molar (ρ), temperatura (T) e composição molar da mistura (x_M), de acordo com a seguinte expressão:

$$\alpha^o(\rho, T, x_M) = \sum_{i=1}^N x_i [\alpha_{oi}^o(\rho, T) + \ln x_i] \quad (2.6)$$

Na Equação 2.6, a forma adimensional da energia livre de Helmholtz, no estado de gás ideal do componente i é dada por

$$\begin{aligned} \alpha_{oi}^o(\rho, T) = & \ln\left(\frac{\rho}{\rho_{c,i}}\right) + \frac{R^*}{R} \left[n_{oi,1}^o + n_{oi,2}^o \frac{T_{c,i}}{T} + n_{oi,3}^o \ln\left(\frac{T_{c,i}}{T}\right) + \sum_{k=4,6} n_{oi,k}^o \ln\left(\left| \sinh\left(\mathcal{G}_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T}\right) \right| \right) \right] \\ & - \sum_{k=5,7} n_{oi,k}^o \ln\left(\left| \cosh\left(\mathcal{G}_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T}\right) \right| \right) \end{aligned} \quad (2.7)$$

onde $\rho_{c,i}$ e $T_{c,i}$ são os parâmetros críticos dos componentes puros, e R é a constante de gás molar ($R = 8,314472 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Este valor corresponde ao padrão internacional aceito para R no momento em que as equações GERG-2004 e GERG-2008 foram desenvolvidas (MOHR *et al.*, 2008). As equações para α_{oi}^o são resultados da integração de c_p^o nas equações de Jaeschke e Schley (1995), que usaram uma constante molar diferente do que a usada no modelo de mistura desenvolvida para o gás. A relação R^*/R com $R^* = 8,314510 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, usado por Jaeschke e Schley (1995), leva em conta essa diferença e, portanto, leva à solução exata nas equações de c_p^o . O coeficiente $n_{oi,k}^o$ e o parâmetro $\mathcal{G}_{oi,k}^o$ da Equação 2.7 são listados no Apêndice B para os 21 componentes.

A parte residual da energia livre de Helmholtz reduzida da mistura (α^r) é dada pela expressão

$$\alpha^r(\delta, \tau, x_M) = \sum_{i=1}^N x_i \alpha_{oi}^r(\delta, \tau) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij} \alpha_{ij}^r(\delta, \tau) \quad (2.8)$$

onde δ é a densidade reduzida da mistura e τ é o inverso da temperatura reduzida da mistura:

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_r(x_M)} \quad e \quad \tau = \frac{T_r(x_M)}{T} \quad (2.9)$$

o valor N é utilizado para indicar o número de componentes da mistura, até o máximo de 21.

A Equação 2.8 considera o comportamento residual da mistura em função das variáveis reduzidas (δ e τ). O primeiro somatório nesta equação é a contribuição da energia livre de Helmholtz residual das substâncias puras ponderadas pelas frações molares x_i é dada pela equação:

$$\alpha_{oi}^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{K_{Pol,i}} n_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}} + \sum_{k=K_{Pol,i}+1}^{K_{Pol,i}+K_{Exp,i}} n_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}} \exp(-\delta^{c_{oi,k}}) \quad (2.10)$$

onde $n_{oi,k}$ é o coeficiente e $d_{oi,k}$, $t_{oi,k}$, e $c_{oi,k}$ são expoentes para todos os componentes considerados. A estrutura matemática da Equação 2.10 é idêntica para todos os componentes de GERG-2008.

O duplo somatório na Equação 2.8 representa a função “desvio” (*departure function*), $\Delta\alpha^r(\delta, \tau, x_M)$, que é a soma sobre todas as funções binárias de desvio, específicas ou generalizadas, $\Delta\alpha_{ij}^r(\delta, \tau, x_M)$, desenvolvida para as respectivas misturas binárias (KUNZ; WAGNER, 2012).

A finalidade de uma função de desvio é melhorar a precisão do modelo de mistura na descrição das propriedades termodinâmicas de misturas não ideais. Este conceito foi desenvolvido de forma independente por Tillner-Roth (1993) e Lemmon (1996).

A função α_{ij}^r da Equação 2.8, que é a parte da função de desvio que depende somente das variáveis reduzidas da mistura δ e τ , é dada por

$$\alpha_{ij}^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{K_{Pol,ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} + \sum_{k=K_{Pol,ij}+1}^{K_{Pol,ij}+K_{Exp,ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} \exp[-\eta_{ij,k}(\delta - \varepsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k}(\delta - \gamma_{ij,k})] \quad (2.11)$$

e foi desenvolvida para algumas misturas binárias específicas. Essa função foi desenvolvida por Tillner Roth (1993) e pode ser aplicado com misturas binárias para as quais uma boa quantidade de dados experimentais esteja disponível. Já para o grupo de misturas binárias onde a quantidade de dados experimentais é limitada, é utilizada a função de desvio generalizada (LEMMON; JACOBSEN, 1999), na qual o segundo somatório da Equação 2.10 é desprezado. Para uma mistura binária na função de desvio específica, o fator F_{ij} na Equação 2.8 é definido como 1. F_{ij} é igual à zero para as misturas binárias para as quais as funções de desvio não

foram desenvolvidas. Os coeficientes $n_{ij,k}$ e os expoentes $d_{ij,k}$, $t_{ij,k}$, $\eta_{ij,k}$, $\varepsilon_{ij,k}$, $\beta_{ij,k}$, e $\gamma_{ij,k}$ são particulares de cada função de desvio considerada na equação de estado GERG-2008 (KUNZ; WAGNER, 2012).

Baseado nos termos polinomiais e no termo exponencial, as funções de desvio específicas foram desenvolvidas para misturas binárias de metano-nitrogênio, metano-dióxido de carbono, metano-etano, metano-propano, nitrogênio-dióxido de carbono, e nitrogênio-etano e serão mostradas na Tabela 2.2 junto com as misturas binárias usadas para as funções de desvio generalizadas.

Tabela 2.2: Lista das misturas binárias para as funções de desvio específica ou generalizada desenvolvidas (FONTE: KUNZ; WAGNER, 2012).

Mistura Binária	Tipo de Função de Desvio	Número de Termos
Metano-Nitrogênio	Específica binária	9
Metano-Dióxido de Carbono	Específica binária	6
Metano-Etano	Específica binária	12
Metano-Propano	Específica binária	9
Metano-n-Butano	Generalizada	10
Metano-Isobutano	Generalizada	10
Metano-Hidrogênio	Específica binária	4
Nitrogênio-Dióxido de Carbono	Específica binária	6
Nitrogênio-Etano	Específica binária	6
Etano-Propano	Generalizada	10
Etano-n-Butano	Generalizada	10
Etano-Isobutano	Generalizada	10
Propano-n-Butano	Generalizada	10
Propano-Isobutano	Generalizada	10
n-Butano-Isobutano	Generalizada	10

As variáveis reduzidas da mistura, δ e τ , são calculadas a partir da Equação 2.9, por meio das funções reduzidas da massa específica da mistura e da temperatura da mistura dependentes da composição:

$$\frac{1}{\rho_r(x_M)} = \sum_{i=1}^N x_i^2 \frac{1}{\rho_{c,i}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 2x_i x_j \beta_{v,ij} \gamma_{v,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{v,ij}^2 x_i + x_j} \frac{1}{8} \left(\frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}} \right)^3 \quad (2.12)$$

$$T_r(x_M) = \sum_{i=1}^N x_i^2 T_{c,i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 2x_i x_j \beta_{T,ij} \gamma_{T,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{T,ij}^2 x_i + x_j} (T_{c,i} T_{c,j})^{0,5} \quad (2.13)$$

Os parâmetros binários $\beta_{v,ij}$ e $\gamma_{v,ij}$ na Equação 2.12, e $\beta_{T,ij}$ e $\gamma_{T,ij}$ na Equação 2.13 são ajustados com dados para misturas binárias.

Os parâmetros binários ajustáveis β e γ ($\beta_{v,ij}$ e $\gamma_{v,ij}$ na Equação 2.12, e $\beta_{T,ij}$ e $\gamma_{T,ij}$ na Equação 2.13) permitem formas simétricas e assimétricas arbitrárias para as funções reduzidas (KUNZ *et al.*, 2007).

Quando todos os parâmetros binários das Equações 2.12 e 2.13 são unitários, as funções reduzidas com os parâmetros ajustáveis transformam-se em regras de mistura quadrática usando as regras de combinação de Lorentz e Berthelot para os parâmetros críticos dos componentes puros.

2.4 Cálculo de propriedades

Por se tratar de uma equação fundamental, as propriedades termodinâmicas de uma mistura (ou substância pura) podem ser obtidas através da combinação de diferentes derivadas parciais da Equação 2.5. As propriedades termodinâmicas de misturas homogêneas de gás, de líquido e para a região supercrítica podem ser obtidas a partir das derivadas com relação à massa específica e à temperatura. Além disso, derivadas mais complexas com relação à composição da mistura, ou seja, o número de mols (n_i) e as frações molares (x_i) têm de ser empregadas para os cálculos de equilíbrio de fases. Por exemplo, para gases, líquidos homogêneos e na região supercrítica, a energia interna (u), a entalpia (h), e a entropia (s), a capacidade térmica a pressão constante (c_p) e a capacidade térmica a volume constante (c_v) podem ser determinadas a partir das seguintes equações:

$$\frac{u(\delta, \tau, x_M)}{RT} = \tau(\alpha_\tau^o + \alpha_\tau^r) \quad (2.14)$$

$$\frac{h(\delta, \tau, x_M)}{RT} = 1 + \tau(\alpha_\tau^o + \alpha_\tau^r) + \delta\alpha_\delta^r \quad (2.15)$$

$$\frac{s(\delta, \tau, x_M)}{R} = \tau(\alpha_\tau^o + \alpha_\tau^r) - \alpha^o - \alpha^r \quad (2.16)$$

$$\frac{c_p(\delta, \tau, x_M)}{R} = -\tau^2(\alpha_{\tau\tau}^o + \alpha_{\tau\tau}^r) + \frac{(1 + \delta\alpha_\delta^r - \delta\tau\alpha_{\delta\tau}^r)^2}{1 + 2\delta\alpha_\delta^r + \delta^2\alpha_{\delta\delta}^r} \quad (2.17)$$

$$\frac{c_v(\delta, \tau, x_M)}{R} = -\tau^2(\alpha_{\tau\tau}^o + \alpha_{\tau\tau}^r) \quad (2.18)$$

com as derivadas α^o e α^r dadas de acordo com as Equações 2.6 e 2.8 onde

$$\alpha_\delta^r = \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \delta} \right)_{\tau, x_M}, \quad \alpha_\tau^r = \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \tau} \right)_{\delta, x_M} \quad e \quad \alpha_\tau^o = \left(\frac{\partial \alpha^o}{\partial \tau} \right)_{\delta, x_M} \quad (2.19)$$

2.5 Cálculo de equilíbrio líquido-vapor

O equilíbrio termodinâmico entre duas ou mais fases em contato se estabelece quando não existe mais fluxo líquido de calor e de massa entre as mesmas. Para o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura sem reação química consistindo de N componentes, devem ser satisfeitas as seguintes condições do equilíbrio de fases:

$$T' = T'' = T \quad (\text{Temperatura}) \quad (2.20)$$

$$p' = p'' = p_s \quad (\text{Pressão}) \quad (2.21)$$

$$\mu_i' = \mu_i'' \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{Potencial Químico}) \quad (2.22)$$

onde (') indica a fase líquida e (") indica a fase de vapor. Para o cálculo do equilíbrio de fases, a fugacidade f_i e o coeficiente de fugacidade φ_i do componente i são muitas vezes utilizados ao invés do potencial químico. A Equação 2.22 pode então ser substituída por uma das equações seguintes:

$$f_i' = f_i'' \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.23)$$

$$\frac{\varphi_i'}{\varphi_i''} = \frac{x_i''}{x_i'} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.24)$$

A proporção x_i''/x_i' é definida como o fator K do componente i :

$$K_i = \frac{x_i''}{x_i'} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.25)$$

Por sua vez, fugacidade (f_i) do componente i pode ser calculada através da Equação 2.5 por

$$f_i = x_i \rho RT \exp\left(\frac{\partial n \alpha^r}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} \quad (2.26)$$

2.6 Intervalos de validade e estimativas de desvio

Segundo Kunz e Wagner (2012), a equação de estado GERG-2008 pode ser aplicada em amplas faixas de temperatura, pressão e composição, e é válida para as fases gasosa e líquida, para a região supercrítica e para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor (ELV). A faixa de validade completa do modelo é dividida em três regiões: a faixa normal de validade, a

faixa ampliada de validade e a extrapolação para temperaturas e pressões além da faixa de validade estendida.

A estimativa dos desvios para o desenvolvimento e avaliação da equação de estado GERG-2008 é baseada em dados experimentais encontrados na literatura.

2.6.1 Faixa de validade normal

A faixa normal de validade da equação de estado GERG-2008 abrange as faixas de temperatura e pressão

$$\begin{aligned} 90 \text{ K} &\leq T \leq 450 \text{ K} \\ P &\leq 35 \text{ MPa} \end{aligned}$$

Este intervalo corresponde ao uso da equação em aplicações técnicas usuais e avançadas com gases naturais e misturas semelhantes, por exemplo, o transporte por tubulações, a armazenagem de gás natural e processos com gás natural liquefeito.

Segundo Kunz e Wagner (2012), o desvio da equação de estado GERG-2008 para o cálculo da massa específica na fase gasosa é de 0,1% no intervalo de temperatura de 250 a 450 K a pressões até 35 MPa. Esta estimativa de desvio é válida para vários tipos de gases naturais, incluindo gases naturais ricos em nitrogênio, rico em dióxido de carbono, rico em etano, rico em hidrogênio (misturas de gás hidrogênio naturais), gases naturais que contêm frações relativamente altas ou quantidades consideráveis de gás propano e hidrocarbonetos mais pesados, monóxido de carbono ou oxigênio, e muitas outras misturas.

Conforme os autores, na fase líquida, a pressões até 40 MPa, o desvio da equação para a massa específica é de cerca de 0,1 a 0,5% em muitas misturas binárias e multicomponentes, por exemplo, misturas de GNL e misturas de hidrocarbonetos mais pesados .

Além disso, o mesmo desvio é esperado para a massa específica no estado de líquido saturado para diferentes misturas na faixa de temperatura de 100 a 140 K, que é de considerável importância para os processos com gás natural liquefeito. Neste intervalo de temperatura, para muitas misturas, a comparação da massa específica experimental na fase líquida e estado de líquido saturado mostra que o desvio está na faixa de 0,1 a 0,3%. Para gases naturais com frações molares de dióxido de carbono de 0,14 e mais, desvios sistemáticos superiores a 0,3% são observadas em alguns estados.

2.6.2 Faixa de validade ampliada e cálculo de propriedades além dessa faixa

A ampliada faixa de validade abrange as faixas de temperatura e pressão

$$\begin{aligned} 60 \text{ K} &\leq T \leq 700 \text{ K} \\ P &\leq 70 \text{ Mpa} \end{aligned}$$

O desvio da equação da massa específica na fase gasosa, a temperaturas e pressões fora da faixa normal de validade está estimada em cerca de 0,2 a 0,5 %. Para certas misturas, esta faixa de validade abrange temperaturas de $T > 700 \text{ K}$ e pressões de $P > 70 \text{ MPa}$. Por exemplo, a equação descreve com baixos desvios os dados da massa específica na fase gasosa para o ar de $\pm 0,1$ a $0,2\%$ em temperaturas até 900 K e pressões até 90 MPa . Os dados experimentais medidos fora da faixa normal de validade geralmente não permitem boas estimativas de desvio para outras propriedades termodinâmicas.

Segundo os autores, a equação pode ser razoavelmente utilizada fora do intervalo de validade. Por exemplo, os dados de massa específica (com valores de desvio questionável) para certas misturas binárias são descritos a $\pm 0,5$ a 1% a pressões de até 100 MPa (KUNZ; WAGNER, 2012).

Capítulo 3

Análise da equação de estado GERG-2008

Neste capítulo serão apresentadas as equações usadas para o cálculo das propriedades termodinâmicas a partir da equação de estado GERG-2008, assim como a equação de estado cúbica de Peng-Robinson para comparação. São feitas algumas análises da equação GERG-2008, tais como a precisão da equação através de resultados obtidos para o cálculo da pressão (p) e da massa específica (ρ) para algumas misturas nas fases gasosa, líquida e líquido saturado, além do comportamento da equação em algumas faixas de temperatura e pressão atribuídas. Também é feita uma análise gráfica do número de raízes volumétricas em diversas condições.

3.1 Cálculo da pressão e da massa específica pela equação de estado GERG-2008

A partir da Equação 2.5, todas as propriedades termodinâmicas podem ser obtidas pela combinação das derivadas parciais do potencial em termos de suas variáveis canônicas (T , v , x_M). A pressão está relacionada com a energia livre de Helmholtz reduzida pela seguinte definição:

$$p(T, v, x_M) = - \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_{T, x_M} \quad (3.1)$$

Uma vez que a equação de estado GERG-2008 emprega como variáveis independentes T , ρ , x_M , a relação se torna

$$p(T, v, x_M) = \rho^2 \left(\frac{\partial a}{\partial \rho} \right)_{T, x_M} \quad (3.2)$$

Deste modo, nas regiões de gás, líquido homogêneo e região supercrítica, a pressão p pode ser determinada a partir da seguinte expressão:

$$\frac{p(\delta, \tau, x_M)}{\rho RT} = 1 + \delta \alpha_\delta^r \quad (3.3)$$

sendo δ a massa específica reduzida da mistura, τ o inverso da temperatura reduzida da mistura (Equação 2.9) e α_δ^r é definida como:

$$\alpha_\delta^r = \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \delta} \right)_{\tau, x_M} = \sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{\partial \alpha_{oi}^r}{\partial \delta} \right)_\tau + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}^r}{\partial \delta} \right)_\tau \quad (3.4)$$

A derivada da parte residual da energia livre de Helmholtz adimensional para um componente i em relação às variáveis reduzidas da mistura é apresentada a seguir:

$$\left(\frac{\partial \alpha_{oi}^r}{\partial \delta} \right)_\tau = \sum_{k=1}^{K_{Pol,i}} n_{oi,k} d_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}-1} \tau^{t_{oi,k}} + \sum_{k=K_{Pol,i}+1}^{K_{Pol,i}+K_{Exp,i}} n_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}-1} (d_{oi,k} - c_{oi,k} \delta^{c_{oi,k}}) \tau^{t_{oi,k}} \exp(-\delta^{c_{oi,k}}) \quad (3.5)$$

Por sua vez, a derivada da função $\alpha_{ij}^r(\delta, \tau)$, em relação às variáveis reduzidas da mistura é:

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}^r}{\partial \delta} \right)_\tau = \sum_{k=1}^{K_{Pol,ij}} n_{ij,k} d_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}-1} \tau^{t_{ij,k}} + \sum_{k=K_{Pol,ij}+1}^{K_{Pol,ij}+K_{Exp,ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}-1} \tau^{t_{ij,k}} \exp\left(-\eta_{ij,k} (\delta - \varepsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k} (\delta - \gamma_{ij,k})\right) \left[\frac{d_{ij,k}}{\delta} - 2\eta_{ij,k} (\delta - \varepsilon_{ij,k}) - \beta_{ij,k} \right] \quad (3.6)$$

O parâmetro F_{ij} , os coeficientes $n_{oi,k}$ e $n_{ij,k}$, os expoentes $d_{oi,k}$, $t_{oi,k}$, $c_{oi,k}$, $d_{ij,k}$, $t_{ij,k}$, $\eta_{ij,k}$, $\varepsilon_{ij,k}$, $\beta_{ij,k}$, $\gamma_{ij,k}$ e os termos $K_{Pol,i}$, $K_{Exp,i}$, $K_{Pol,ij}$, $K_{Exp,ij}$ são apresentados no apêndice B para os componentes do gás natural.

Os códigos computacionais da equação de estado GERG-2008 foram implementados no software Matlab 7.8.0 (R2009a). O MATLAB é um software interativo de alto desempenho voltado para o cálculo numérico que permite a análise de dados, o desenvolvimento de algoritmos e a criação de modelos e aplicações. A massa específica para a equação de estado GERG-2008 é determinada através da função $fzero$ do software Matlab 7.8.0 (R2009a), onde terá que ser atribuído um chute inicial para a fase líquida e para a fase vapor. O código computacional para o cálculo da pressão pela equação de estado GERG-2008 foi implementado no software Matlab 7.8.0 (R2009a) e será mostrado no apêndice A.

3.2 Cálculo da pressão e da massa específica pela equação de estado de Peng-Robinson

Mesmo com o desenvolvimento de diversas equações de estado específicas para o cálculo de propriedades do GN, a equação de estado de Peng-Robinson (1976) é uma das equações largamente utilizadas nas indústrias de gás natural (PRATT, 2001), pois oferecem melhores resultados que a lei clássica dos gases ideais principalmente quando estes estão sujeitos a altas pressões e baixas temperaturas. Esta equação de estado estima o comportamento de gases a quaisquer pressões e temperaturas inclusive perto do seu ponto crítico, pois consideram as forças de interação intermoleculares. A modificação na equação de estado de Peng-Robinson para diminuir os desvios em relação aos dados experimentais na fase líquida através de um método de translação no volume (LIN E DUAN, 2005) não foi utilizada nesse trabalho, pois o objetivo é comparar a GERG-2008 com uma equação tradicional. A equação de Peng-Robinson para uma substância pura pode ser escrita como:

$$P = \frac{RT}{(v_i - b_i)} - \frac{a_{ii}}{(v_i(v_i + b_i) + b_i(v_i - b_i))} \quad (3.7)$$

onde a_{ii} estão relacionadas às forças de atração entre as moléculas dados pelas Equações 3.8 e 3.9 respectivamente

$$a_{ii} = \frac{0,45724(R^2 T_{ci}^2)}{P_{ci}} \left(1 + m_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right) \right)^2 \quad (3.8)$$

$$m_i = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \quad (3.9)$$

sendo ω_i o fator acêntrico do componente i , b_i o covolume do componente i que pode ser calculado a partir das propriedades críticas (T_{ci} e P_{ci}) como mostrados na Equação 3.10.

$$b_i = 0,07780 \frac{(RT_{ci})}{P_{ci}} \quad (3.10)$$

Para o cálculo das propriedades de mistura a equação de estado Peng-Robinson se torna:

$$P = \frac{RT}{(v - b_M)} - \frac{a_M}{(v(v + b_M) + b_M(v - b_M))} \quad (3.11)$$

a_M e b_M são calculados pelas regras de misturas descritas nas equações a seguir:

$$a_M = \sum_i^n \sum_j^n y_i y_j \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (3.12)$$

$$b_M = \sum_i^n y_i b_i \quad (3.13)$$

onde y_i é a fração molar do componente i da mistura. A partir da equação de Peng-Robinson explícita na pressão, é necessária a resolução em um procedimento externo para obter a massa específica em função da pressão, temperatura e composição da mistura. Foi utilizada a forma explícita no fator de compressibilidade (Z) para o cálculo da massa específica dada pelas Equações 3.7 e 3.11.

$$Z^3 + Z^2 (B - 1) + Z(A - 3B^2 - 2B) + B^3 + B^2 - AB = 0 \quad (3.14)$$

com

$$A = \frac{a_M P}{R^2 T^2} \quad (3.15)$$

$$B = \frac{b_M P}{RT} \quad (3.16)$$

As raízes foram obtidas através da função *roots* do software Matlab 7.8.0 (R2009a). A equação para o fator de compressibilidade $Z(p, T)$ tem como respostas 3 raízes que podem ser reais ou complexas dependendo dos termos A e B . A teoria do equilíbrio de fases determina que o fator de compressibilidade para a fase vapor corresponde a maior raiz real encontrada, e para fase líquida é a menor raiz real encontrada (PRATT, 2001).

Os componentes considerados para os cálculos foram o metano, nitrogênio, etano, propano, n-butano e isobutano, uma vez que somente estes compostos estavam presentes nos dados experimentais disponíveis. Os parâmetros de interação binária (k_{ij}) utilizados foram obtidos a partir do software Aspen Plus. Na Tabela 3.1 são mostrados os valores de k_{ij} , e na Tabela 3.2 são mostrados os valores de P_c , T_c e ω para os componentes considerados no cálculo de ρ .

Tabela 3.1: Parâmetros de interação binária dos componentes considerados da equação de estado de Peng-Robinson.

Componente i/j	Metano	Nitrogênio	Etano	Propano	n-Butano	Isobutano
Metano	0,0000	0,0311	-0,0026	0,0140	0,0133	0,0256
Nitrogênio	0,0311	0,0000	0,0515	0,0852	0,0800	0,1033
Etano	-0,0026	0,0515	0,0000	0,0011	0,0096	-0,0067
Propano	0,0140	0,0852	0,0011	0,0000	0,0033	-0,0078
n-Butano	0,0133	0,0800	0,0096	0,0033	0,0000	-0,0004
Isobutano	0,0256	0,1033	-0,0067	-0,0078	-0,0004	0,0000

Tabela 3.2: Propriedades críticas e fatores acêntricos para os componentes considerados para a equação de estado de Peng-Robinson.

Componente	P _c (MPa)	T _c (K)	ω
Metano	4,60	190,56	0,1150
Nitrogênio	3,40	126,20	0,0390
Etano	4,88	305,32	0,0995
Propano	4,25	369,83	0,1523
n-Butano	3,80	425,12	0,2002
Isobutano	3,65	408,20	0,1830

Os códigos computacionais para a equação de estado de Peng-Robinson foram implementados no software Matlab 7.8.0 (R2009a). Os códigos computacionais do cálculo da pressão e massa específica pela equação de estado de Peng-Robinson são mostrados no apêndice B.

3.3 Precisão da equação de estado GERG-2008

Para a realização da análise de precisão, primeiramente parte-se da equação de estado GERG-2008 (Equação 2.5) para o cálculo de propriedades termodinâmicas. Será analisada a precisão do cálculo da pressão $p(\rho, T, x_M)$ e da massa específica $\rho(p, T, x_M)$ para algumas misturas binárias nas fases gasosa, líquida, misturas multicomponentes na fase gasosa e misturas no estado de líquido saturado em relação aos dados experimentais através do erro relativo percentual médio (ERPM).

$$ERPM(\%) = 100/(N) * \sum (|\lambda_{exp} - \lambda_{mod}| / \lambda_{exp}) \quad (3.17)$$

onde N é número de experimentos, λ_{exp} é o valor experimental e λ_{mod} é o valor obtido do modelo. Para todas as misturas que serão apresentadas, será mostrada a precisão dos dados experimentais.

Foi utilizada a equação de estado de Peng-Robinson para o cálculo da pressão (Equação 3.11) e para o cálculo da massa específica (Equação 3.14) para fazer uma comparação da precisão com a equação de estado GERG-2008 no cálculo da pressão e massa específica (Equação 3.3).

3.3.1 Cálculo de p e ρ na fase gasosa e líquida para misturas binárias

A partir da equação de estado GERG-2008, foram realizados alguns testes para misturas para o cálculo da pressão $p=p(\rho, T)$ e da massa específica $\rho=\rho(p, T)$ nas fases gasosa, líquida (homogênea e no estado saturado). A seleção dos dados experimentais foi feita através do mesmo critério que Kunz e Wagner (2012), ou seja, trabalhar com os dados experimentais que foram utilizados no desenvolvimento da equação de estado GERG-2008. As Tabelas 3.3, 3.4 e 3.5 apresentam as composições encontradas na literatura.

Tabela 3.3: Composições da mistura metano e nitrogênio na fase gasosa (FONTE: CHAMORRO *et al.*, 2006).

Mistura	A1	A2
x(CH ₄)	0,89944	0,79998
x(N ₂)	0,10016	0,20002

Tabela 3.4: Composições da mistura metano e nitrogênio nas fases líquida (homogênea e estado saturado) e gasosa (FONTE: STRATY; DILLER, 1980).

Mistura	B1	B2	B3
x(CH ₄)	0,49884	0,31659	0,71373
x(N ₂)	0,50116	0,68341	0,28627

Tabela 3.5: Composições da mistura metano e etano nas fases líquida (homogênea e estado saturado) e gasosa (FONTE, HAYNES *et al.*, 1985).

Mistura	C1	C2	C3
x(CH ₄)	0,68526	0,50217	0,3425
x(C ₂ H ₆)	0,31474	0,49783	0,6575

Para as misturas das Tabelas 3.3, 3.4 e 3.5 foram feitos vários testes utilizando o cálculo da pressão para obtenção da precisão através do erro relativo percentual médio (ERPM) da equação GERG-2008. Os resultados são apresentados na Tabela 3.6, assim como a precisão experimental.

Tabela 3.6: Erro relativo percentual médio (ERPM) no cálculo da pressão utilizando a equação de estado GERG-2008 e a equação de estado de Peng-Robinson e precisão dos dados experimentais.

Mistura	Faixa de Temperatura (K)	ERPM GERG-2008 (%)	ERPM Peng-Robinson (%)	Dados Experimentais	Precisão dos Dados Experimentais (%)
A1	240-400	0,20	1,72	108	± 0,001
A2	240-400	0,18	1,69	129	± 0,001
B1	75-300	1,02	77,40	363	± 0,010
B2	75-300	1,91	53,22	112	± 0,010
B3	75-300	4,61	105,78	106	± 0,010
C1	100-320	0,43	25,82	144	± 0,010
C2	100-320	1,01	42,25	164	± 0,010
C3	100-320	0,71	42,45	106	± 0,010

As misturas na fase gasosa A1 e A2 (CH_4+N_2) foram testadas para a equação de estado GERG-2008 na faixa de temperaturas de 240 a 400 K e pressões até 20 MPa e foi avaliado que o ERPM foi obtido na faixa de 0,15 a 0,2%. Também foi feito o mesmo teste utilizando a equação de estado de Peng-Robinson e o ERPM ficou na faixa de 1,65 a 1,75%, mostrando que na fase gasosa os dois modelos funcionam muito bem. Para as misturas no estado nas fases líquida (homogênea e estado saturado) e gasosa B1, B2 e B3 (CH_4+N_2) na faixa de temperatura de 75 a 300 K e pressões até 30 MPa, foram encontrados ERPM na faixa de 1 a 5% para a equação de estado GERG-2008 e para a equação de Peng-Robinson o ERPM ficou na faixa de 50 a 105 % mostrando que a equação de Peng-Robinson não representa bem misturas no estado de líquido saturado e fase líquida. A mesma conclusão vale para as misturas C1, C2 e C3 ($\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_6$) nas fases líquida (homogênea e estado saturado) e gasosa na faixa de temperatura de 100 a 320 K e pressões de até 35 MPa, foi obtido ERPM na faixa de 0,40 a 1,05% para a equação de estado GERG-2008. Para a equação de Peng-Robinson o ERPM ficou na faixa 25 a 43 %. Uma vez que a precisão experimental se situa na faixa de 0,001 a 0,01%, a comparação entre os resultados de ambas equações de estado é significativo.

Com as misturas mostradas nas Tabelas 3.3, 3.4 e 3.5 foram feitas as mesmas análises de precisão através do ERPM, porém calculando a massa específica. Foi realizada uma comparação do valor de ERPM encontrado entre a equação de estado GERG-2008 e Peng-Robinson. Como foi citado na seção 3.1, foi utilizada a função *fzero* do software Matlab 7.8.0 (R2009a) para o cálculo da massa específica da equação de estado GERG-2008. O chute inicial da fase gasosa (que será o mesmo em todas as misturas em que os dados experimentais estão na fase gasosa) será o gás ideal ($\rho=p/RT$) e para a fase líquida (que será o mesmo em todas as misturas em que os dados experimentais estão na fase líquida ou no estado de líquido saturado), será utilizado $\rho=30$ mol/L.

Para as misturas na fase gasosa (A1 e A2), o ERPM para a equação de estado GERG-2008 ficou na faixa de 0,20 a 0,25%, semelhante ao que foi obtido por Kunz e Wagner (2012). Os mesmos testes foram feitos com Peng-Robinson e o ERPM ficou entre 1,70 a 1,85%. Para as misturas nas fases líquida (homogênea e no estado saturado) e gasosa (B1, B2 e B3), o ERPM para a equação de estado GERG-2008 ficou na faixa de 0,15 a 0,35%, mostrando uma

ótima precisão em relação à equação de estado de Peng-Robinson que obteve um ERPM na faixa de 6,20 a 6,45%. A mesma conclusão é válida para as misturas nas fases líquida (homogênea e estado saturado) e gasosa (C1, C2 e C3) onde foi obtido um ERPM para a equação de estado GERG-2008 entre 0,15 a 0,95% e para a equação de Peng-Robinson 3,30 a 3,65%. A Tabela 3.7 a seguir apresenta os resultados do ERPM para todas as misturas apresentadas.

Tabela 3.7: Erro relativo médio (ERPM) no cálculo da massa específica utilizando a equação de estado GERG-2008 e a equação de estado de Peng-Robinson.

Mistura	Faixa de Temperatura (K)	ERPM GERG-2008 (%)	ERPM Peng-Robinson (%)	Dados Experimentais	Precisão dos Dados Experimentais (%)
A1	240-400	0,24	1,72	108	± 0,015
A2	240-400	0,20	1,84	129	± 0,015
B1	75-300	0,17	6,43	363	± 0,100
B2	75-300	0,31	6,24	112	± 0,100
B3	75-300	0,35	6,41	106	± 0,100
C1	100-320	0,17	3,32	144	± 0,010
C2	100-320	0,95	3,64	164	± 0,010
C3	100-320	0,63	3,31	106	± 0,010

3.3.2 Cálculo de p e ρ na fase gasosa para misturas multicomponentes

Foram realizados testes para a avaliação da precisão para algumas misturas encontradas na literatura para cálculo da pressão $p=p(\rho,T)$ e da massa específica $\rho=\rho(p,T)$ na fase gasosa da equação de estado GERG-2008. Neste caso não foi utilizado a equação de Peng-Robinson por que não foi estimado o parâmetro k_{ij} para todas as misturas, somente aquelas da Tabela 3.1. As Tabelas 3.8 e 3.9 apresentam as composições encontradas na literatura.

Tabela 3.8: Composições das misturas multicomponentes na fase gasosa (FONTE: MAGEE et al., 1997).

Mistura	D1	D2	D3	D4	D5
$x(\text{CH}_4)$	0,9650	0,90644	0,81299	0,81203	0,85898
$x(\text{N}_2)$	0,00269	0,03134	0,13575	0,05703	0,01007
$x(\text{CO}_2)$	0,00589	0,00466	0,00994	0,07592	0,01498
$x(\text{C}_2\text{H}_6)$	0,01815	0,04553	0,03294	0,04306	0,08499
$x(\text{C}_3\text{H}_8)$	0,00405	0,00833	0,00637	0,00894	0,02296
$x(\text{n-C}_4\text{H}_{10})$	0,00102	0,00156	0,00100	0,00155	0,00347
$x(\text{i-C}_4\text{H}_{10})$	0,00099	0,00100	0,00101	0,00148	0,00351
$x(\text{n-C}_5\text{H}_{12})$	0,00032	0,00045	0,00000	0,00000	0,00053
$x(\text{i-C}_5\text{H}_{12})$	0,00047	0,00030	0,00000	0,00000	0,00051
$x(\text{n-C}_6\text{H}_{14})$	0,00063	0,00040	0,00000	0,00000	0,00000

Tabela 3.9: Composições das misturas multicomponentes na fase gasosa (FONTE: HWANG et al., 1997).

Mistura	E1	E2	E3	E4	E5
x(CH ₄)	0,81299	0,81203	0,85898	0,96580	0,90644
x(N ₂)	0,13535	0,05703	0,01007	0,00269	0,03134
x(CO ₂)	0,00994	0,07592	0,01498	0,00569	0,00466
x(C ₂ H ₆)	0,03294	0,04306	0,08499	0,01815	0,04553
x(C ₃ H ₈)	0,00637	0,00894	0,02296	0,00405	0,00833
x(n-C ₄ H ₁₀)	0,00100	0,00155	0,00347	0,00102	0,00156
x(i-C ₄ H ₁₀)	0,00101	0,00148	0,00351	0,00099	0,00100
x(n-C ₅ H ₁₂)	0,00000	0,00000	0,00053	0,00032	0,00045
x(i-C ₅ H ₁₂)	0,00000	0,00000	0,00051	0,00047	0,00030
x(n-C ₆ H ₁₄)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00063	0,00040

Para as misturas das Tabelas 3.8 e 3.9, foram realizados testes no cálculo da pressão para obtenção do ERPM da equação GERG-2008. As Tabelas 3.10 e 3.11 apresentam os resultados dos ERPM para as misturas apresentadas.

Tabela 3.10: Erro relativo percentual médio (ERPM) no cálculo da pressão utilizando a equação de estado GERG-2008.

Mistura	Faixa de Temperatura (K)	ERPM GERG-2008 (%)	Dados Experimentais	Precisão dos Dados Experimentais (%)
D1	225-350	0,17	66	± 0,020
D2	225-350	0,38	67	± 0,020
D3	225-350	0,07	66	± 0,020
D4	225-350	0,02	71	± 0,020
D5	225-350	0,08	65	± 0,020

Tabela 3.11: Erro relativo percentual médio (ERPM) no cálculo da pressão utilizando a equação de estado GERG-2008. Equipamento: Aparelho de Burnett [Bu] e Picnômetro [Pcn] para medição da massa específica.

Mistura	Faixa de Temperatura (K)	ERPM GERG-2008 [Bu] (%)	ERPM GERG-2008 [Pcn] (%)	Dados Experimentais	Precisão dos Dados Experimentais (%)
E1	250-325-[Bu] e	0,06	0,15	78-[Bu]	± 0,00002-[Bu]
	250-350-[Pcn]			100-[Pcn]	± 0,34515-[Pcn]
E2	250-325-[Bu] e	0,02	1,22	85-[Bu]	± 0,00002-[Bu]
	250-350-[Pcn]			100-[Pcn]	± 0,36040-[Pcn]
E3	250-325-[Bu] e	0,02	0,36	61-[Bu]	± 0,00002-[Bu]
	250-350-[Pcn]			97-[Pcn]	± 0,23251-[Pcn]
E4	250-325-[Bu] e	0,03	0,37	75-[Bu]	± 0,00002-[Bu]
	250-350-[Pcn]			91-[Pcn]	± 0,42174-[Pcn]
E5	250-325-[Bu] e	0,02	0,31	78-[Bu]	± 0,00002-[Bu]
	250-350-[Pcn]			66-[Pcn]	± 0,42720-[Pcn]

As misturas (D1, D2, D3, D4 e D5) foram testadas para a equação de estado GERG-2008 para uma faixa de temperatura de 225 a 350 K e pressões de até 35 MPa. Os resultados para o ERPM para estas misturas ficaram na faixa de 0,02 a 0,38%, mostrando que apesar da equação de estado GERG-2008 trabalhar somente com parâmetros binários, ela funciona muito bem para misturas multicomponentes. As misturas (E1, E2, E3, E4 e E5) foram testadas para a equação GERG-2008 para faixas de temperaturas de 250 a 325 K e pressões até 11 MPa (utilizando o aparelho de Burnett para determinação da massa específica experimental) e para faixas de temperatura de 250 a 350 K e pressões até 70 MPa (utilizando o Picnômetro para determinação da massa específica experimental). Os resultados do ERPM para estas misturas ficaram na faixa de 0,02 a 0,06% (aparelho de Burnett) e 0,15 a 1,22% (Picnômetro).

Com as misturas das Tabelas 3.8 e 3.9 foram feitas as mesmas análises dos desvios médios em relação aos dados experimentais usando o ERPM, mas para o cálculo da massa específica utilizando a equação de estado GERG-2008.

Para as misturas da Tabela 3.8, o ERPM ficou na faixa de 0,03 a 0,32% para a equação de estado GERG-2008. A mesma conclusão vale para as misturas da Tabela 3.9 onde o ERPM para massa específica que foram medidos pelo aparelho de Burnett ficou na faixa de 0,02 a 0,06%. Já o ERPM onde os dados experimentais para a massa específica foram medidos pelo Picnômetro ficou na faixa de 0,07 a 0,22%.

Os resultados da precisão tanto no cálculo da pressão quanto no cálculo da massa específica para as misturas das Tabelas 3.8 e 3.9 ficaram baixos, mostrando que independente de como é obtida a massa específica experimental, o modelo consegue obter bons resultados de ERPM. As Tabelas 3.12 e 3.13 a seguir apresentam os resultados de ERPM para as misturas apresentadas.

Tabela 3.12: Erro relativo percentual médio (ERPM) no cálculo da massa específica utilizando a equação de estado GERG-2008.

Mistura	Faixa de Temperatura (K)	ERPM GERG-2008 (%)	Dados Experimentais	Precisão dos Dados Experimentais (%)
D1	225-350	0,16	66	± 0,025
D2	225-350	0,32	67	± 0,025
D3	225-350	0,04	66	± 0,025
D4	225-350	0,03	71	± 0,025
D5	225-350	0,06	65	± 0,025

Tabela 3.13: Erro relativo percentual médio (ERPM) no cálculo da massa específica utilizando a equação de estado GERG-2008. Equipamento: Aparelho de Burnett [Bu] e Picnômetro [Pcn] para medição da massa específica.

Mistura	Faixa de Temperatura (K)	ERPM GERG-2008 [Bu] (%)	ERPM GERG-2008 [Pcn] (%)	Dados Experimentais	Precisão dos Dados Experimentais (%)
E1	250-325-[Bu] e 250-350-[Pcn]	0,06	0,07	78-[Bu] 100-[Pcn]	$\pm 0,025$ -[Bu] $\pm 0,114$ -[Pcn]
E2	250-325-[Bu] e 250-350-[Pcn]	0,02	0,10	85-[Bu] 100-[Pcn]	$\pm 0,025$ -[Bu] $\pm 0,100$ -[Pcn]
E3	250-325-[Bu] e 250-350-[Pcn]	0,03	0,22	61-[Bu] 97-[Pcn]	$\pm 0,025$ -[Bu] $\pm 0,100$ -[Pcn]
E4	250-325-[Bu] e 250-350-[Pcn]	0,03	0,22	75-[Bu] 91-[Pcn]	$\pm 0,025$ -[Bu] $\pm 0,100$ -[Pcn]
E5	250-325-[Bu] e 250-350-[Pcn]	0,04	0,19	78-[Bu] 66-[Pcn]	$\pm 0,025$ -[Bu] $\pm 0,100$ -[Pcn]

3.3.3 Cálculo de p e ρ para o líquido saturado para algumas misturas

Foram realizados alguns testes para avaliação da precisão de misturas no cálculo da pressão $p=p(\rho, T)$ e da massa específica $\rho=\rho(p, T)$ no estado de líquido saturado para a equação de estado GERG-2008. As Tabelas 3.14 e 3.15 apresentam as misturas encontradas na literatura.

Tabela 3.14: Composições das misturas no estado de líquido saturado (FONTE: HIZA et al., 1977).

Mistura	F1	F2	F3	F4
$x(\text{CH}_4)$	0,95248	0,69651	0,35457	0,49325
$x(\text{N}_2)$	0,04752	0,30349	0,00000	0,00000
$x(\text{C}_2\text{H}_6)$	0,00000	0,00000	0,64543	0,50675

Tabela 3.15: Composições das misturas no estado de líquido saturado (FONTE: HIZA; HAYNES, 1980).

Mistura	G1	G2	G3	G4
$x(\text{CH}_4)$	0,34242	0,34140	0,80600	0,81300
$x(\text{N}_2)$	0,00000	0,33800	0,04900	0,04250
$x(\text{C}_2\text{H}_6)$	0,31372	0,32060	0,04680	0,04750
$x(\text{C}_3\text{H}_8)$	0,34386	0,00000	0,04820	0,04870
$x(\text{n-C}_4\text{H}_{10})$	0,00000	0,00000	0,00000	0,02420
$x(\text{i-C}_4\text{H}_{10})$	0,00000	0,00000	0,05000	0,02410

Para as misturas das Tabelas 3.14 e 3.15 foram realizados vários testes no cálculo da pressão da equação de estado GERG-2008. As misturas F1, F2, F3 e F4 foram testadas para a equação de estado GERG-2008 numa faixa de temperatura de 105 a 140 K. Os resultados do ERPM para estas misturas ficaram na faixa de 55 a 2450% mostrando que a equação onde se tem a pressão na forma explícita não é boa para representar misturas na região de saturação. Os mesmos testes foram realizados utilizando a equação de estado de Peng-Robinson e os resultados do ERPM ficaram na faixa de 6700 a 105000%. Com as misturas G1, G2, G3, G4 na faixa de temperatura de 105 a 125 K foram realizados os mesmos testes utilizando a equação de estado GERG-2008 e os resultados do ERPM ficaram na faixa de 77 a 2430%. Para essas misturas, não há valores de precisão em relação aos dados experimentais. Os mesmos testes foram realizados para a equação de estado de Peng-Robinson e o ERPM ficou na faixa de 12800 a 78200%.

Este erro elevado nos desvios médios da equação de estado GERG-2008 para o estado saturado deve ao fato de que, numa dada temperatura, a pressão é muito sensível em relação à massa específica ($\partial p / \partial \rho$ é muito grande) e, portanto, pequenas variações desta em relação às condições de equilíbrio líquido-vapor, causada por erros experimentais ou desvios sistemáticos do próprio modelo, originam uma grande discrepância na pressão calculada. A análise sobre esse fato será feita na próxima seção. Para a equação de Peng-Robinson já era esperado um erro considerável, devido ao fato dessa equação não representar bem os dados na fase líquida. A Tabela 3.16 a seguir apresentam os resultados dos ERPM das misturas apresentadas.

Tabela 3.16: Erro relativo percentual médio (ERPM) no cálculo da pressão utilizando a equação de estado GERG-2008 e a equação de estado de Peng-Robinson.

MISTURA	Faixa de Temperatura (K)	ERPM GERG-2008 (%)	ERPM Peng-Robinson (%)	Dados Experimentais	Precisão dos dados Experimentais
F1	105-140	102,88	6709,19	8	± 0,020
F2	105-140	55,06	3276,50	5	± 0,010
F3	105-140	2450,24	55691,87	6	± 0,127
F4	105-140	210,78	45937,29	8	± 0,008
G1	105-125	2428,92	78122,00	6	-
G2	105-125	320,20	3622,88	3	-
G3	105-125	77,47	12474,49	4	-
G4	105-125	457,73	12806,41	4	-

Foram realizados os mesmos testes para os desvios médios (ERPM) da equação de estado GERG-2008 no cálculo da massa específica para as misturas apresentadas anteriormente nas Tabelas 3.14 e 3.15. Para as misturas F1, F2, F3, F4 foram testados numa faixa de temperatura de 105 a 140 K. Os resultados do ERPM utilizando a equação de estado GERG-2008 ficaram na faixa de 0,02 a 0,1%. Foram realizados os mesmos testes utilizando a equação de Peng-Robinson e os valores do ERPM ficaram na faixa de 9 a 13%. Para as misturas G1, G2, G3, G4 foram testados nas faixas de temperatura de 105 a 120 K. Os resultados do ERPM utilizando a equação de estado GERG-2008 ficaram na faixa de 0,03 a 0,5%. Foram realizados os mesmos testes utilizando a equação de Peng-Robinson e os

resultados do ERPM ficaram na faixa de 6 a 11%. A Tabela 3.17 a seguir apresenta os resultados dos ERPM das misturas apresentadas.

Tabela 3.17: Erro relativo percentual médio (ERPM) no cálculo da massa específica estudadas utilizando a equação de estado GERG-2008 e a equação de estado de Peng-Robinson.

Mistura	Faixa de Temperatura (K)	ERPM GERG-2008 (%)	ERPM Peng-Robinson (%)	Dados Experimentais	Precisão dos dados Experimentais (%)
F1	105-140	0,10	11,66	8	± 0,006
F2	105-140	0,09	12,87	5	± 0,010
F3	105-140	0,10	9,08	6	± 0,007
F4	105-140	0,02	9,82	8	± 0,020
G1	105-125	0,13	6,88	6	± 0,050
G2	105-125	0,48	11,73	3	± 0,050
G3	105-125	0,03	10,66	4	± 0,050
G4	105-125	0,20	10,59	4	± 0,050

Fazendo uma breve comparação está bem claro que resolver a equação de estado GERG-2008 para a massa específica é bem mais vantajoso visto que a busca utilizando a função *fzero* do Matlab nos traz maior precisão (cálculo do ERPM), ou seja, a função *fzero* nos traz na maioria das vezes a raiz correta, mesmo sabendo que ela pode não ser a única raiz do problema, diferente da pressão que não dá a raiz correspondente para o cálculo da pressão no estado de líquido saturado. A realização do cálculo da pressão e da massa específica é necessária devido ao fato de o cálculo para a massa específica ser diferente do cálculo da pressão por que é utilizada uma estimativa inicial. Outro problema foi que no cálculo da pressão em muitas simulações (estado de líquido saturado), apresentar valores de ERPM muito ruins. Por isso será realizado o estudo das raízes no cálculo da pressão pela equação de estado GERG-2008.

3.4 Análise do número de raízes volumétricas da equação de estado GERG-2008

Verificando as equações do modelo para o cálculo da pressão e cálculo da massa específica, observa-se que pode ocorrer mais de uma raiz no problema, visto que as equações 3.5 e 3.6 são implícitas em ρ e transcendentais.

Deste modo, nesta seção será feita uma análise computacional da equação de estado GERG-2008 através de isotermas no gráfico p X ρ e verificando em determinadas faixas de temperatura o comportamento da equação e o número de raízes para algumas misturas. Foram utilizadas nas análises às misturas A1, B1, C1 e G2 vistas anteriormente para estudar o comportamento da equação de estado GERG-2008 nas fases gasosa e líquida (homogênea e no estado saturado).

Na mistura A1 (CH_4+N_2), que está na fase gasosa foram realizados os testes para 5 isotermas para a avaliação do gráfico ($p \times \rho$), onde a pressão (p) está em MPa e a massa específica molar (ρ) está em mol/L . Na Figura 3.1 é visto o comportamento da equação de estado GERG-2008 para a análise do número de raízes da mistura A1.

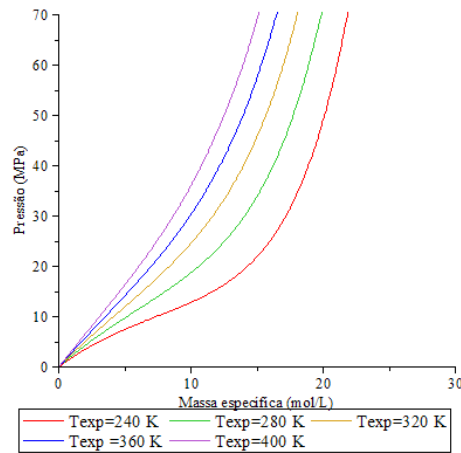


Figura 3.1: Isotermas da mistura A1 (CH_4+N_2) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.

Na Figura 3.1 é observada que, para as faixas de temperatura mostradas, pode ser obtida apenas uma raiz (a pressão conforme o modelo).

Para a mistura B1 (CH_4+N_2), que está nas fases líquida (homogênea e no estado saturado) e gasosa foram realizados testes para 6 isotermas para avaliação do número de raízes através do gráfico ($p \times \rho$). Nas Figuras 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5 a seguir é observado o comportamento das isotermas da equação de estado GERG-2008.

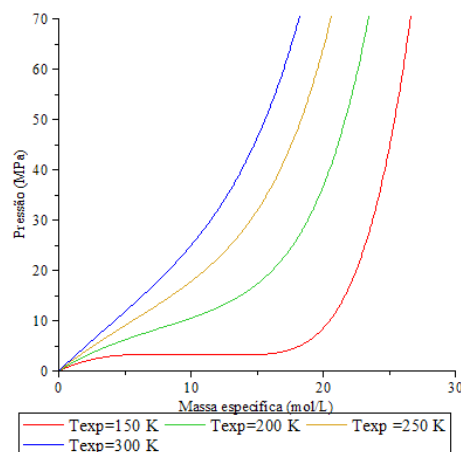


Figura 3.2: Isotermas da mistura B1 (CH_4+N_2) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.

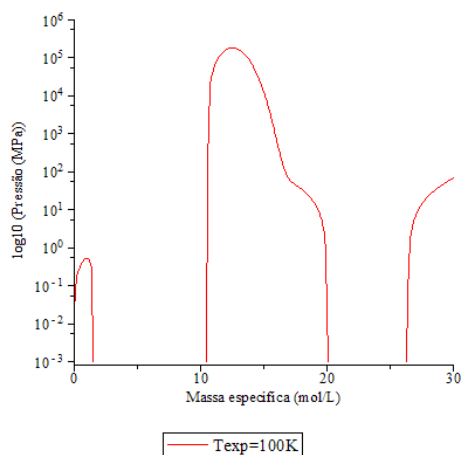


Figura 3.3: Isoterma (100 K) da mistura B1 (CH_4+N_2) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.

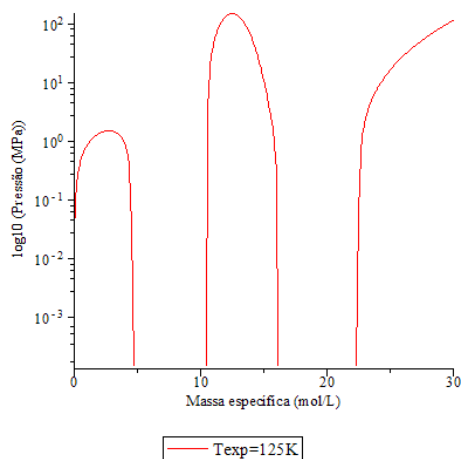


Figura 3.4: Isoterma (125 K) da mistura B1 (CH_4+N_2) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.

Analisando a Figura 3.2, nas faixas de temperatura apresentadas foi observado que para cada massa específica é obtida uma pressão (fase gasosa), que será a solução do modelo. Diferentemente, nas Figuras 3.3, 3.4 que apresenta o gráfico ($p \times \rho$) em escala logarítmica, para as isotermas apresentadas, se percebe regiões com pelo menos cinco raízes volumétricas, e também valores de pressão negativos. É possível perceber quanto é sensível à equação ($T \leq 150$ K), pois numa faixa de massa específica experimental de 10 a 15 mol/L a pressão do modelo pode variar bruscamente, apresentando valores muito elevados. Também é observado que para uma mesma pressão há cinco raízes (de massa específica que satisfazem a equação de estado). Uma vez que pelo cálculo iterativo no Matlab é possível apenas determinar uma raiz por vez, esta podendo não ser a solução do problema, dependendo da estimativa inicial.

Para a mistura C1 ($\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_6$) nas fases líquida e gasosa, ocorreu a mesma situação que com a mistura B1, demonstrando que a equação de estado GERG-2008 gera mais de uma raiz volumétrica além de gerar valores de pressão negativos. A única diferença é que as isotermas começam a gerar mais de uma raiz a partir da faixa de temperatura de ($T \leq 200$ K),

como será visto na Figura 3.5. Nas Figuras 3.5, 3.6 e 3.7 a seguir, será apresentado o comportamento das isotermas para faixas de massa específicas atribuídas.

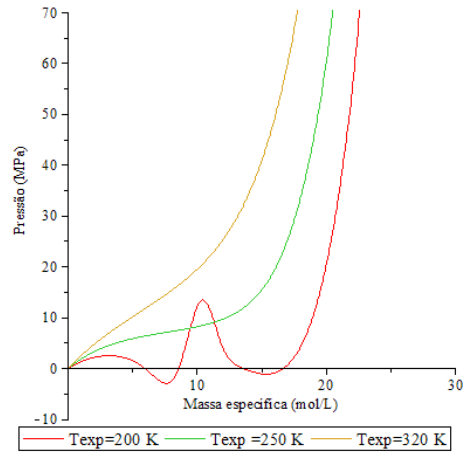


Figura 3.5: Isotermas da mistura C1 ($\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_6$) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.

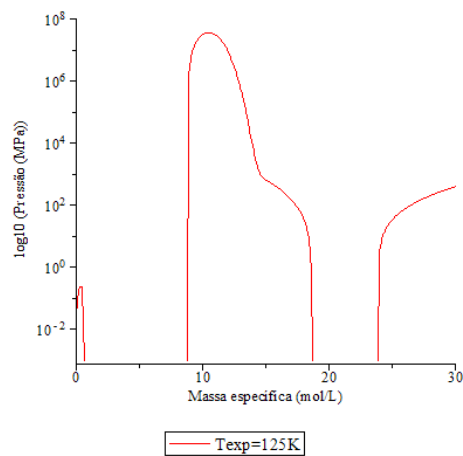


Figura 3.6: Isoterma (125 K) da mistura C1 ($\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_6$) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.

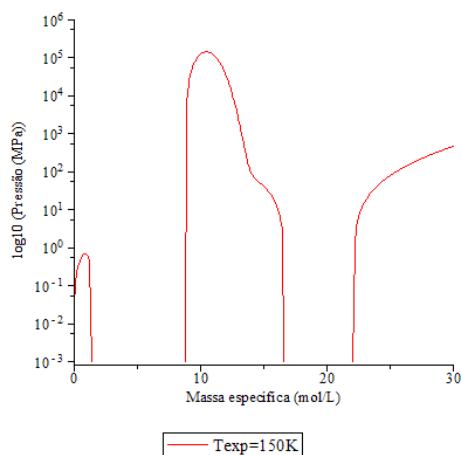


Figura 3.7: Isoterma (150 K) da mistura C1 ($\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_6$) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.

Na mistura G2 ($\text{CH}_4+\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_6$) no estado de líquido saturado a baixas temperaturas ($105 \text{ K} < T < 125 \text{ K}$), observa-se que a equação de estado GERG-2008 tem uma grande sensibilidade a massa específica em baixas temperaturas (sendo que este comportamento varia de acordo com a mistura) e que a equação de estado GERG-2008 no cálculo da pressão e massa específica não me atribui todas as raízes do problema. As Figuras 3.8, 3.9, 3.10, 3.11 e 3.12 a seguir representam para cada isoterma o comportamento da equação de estado GERG-2008 para a mistura G2.

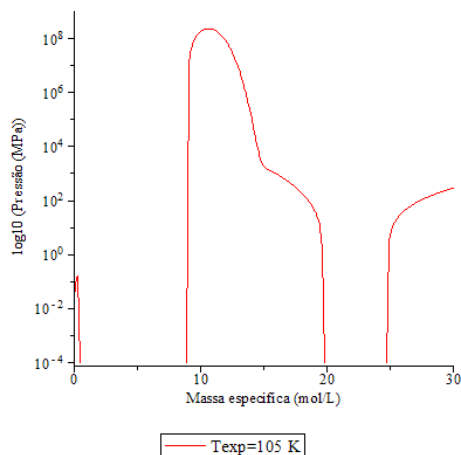


Figura 3.8: Isoterma (105 K) da mistura G2 ($\text{CH}_4+\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_6$) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.

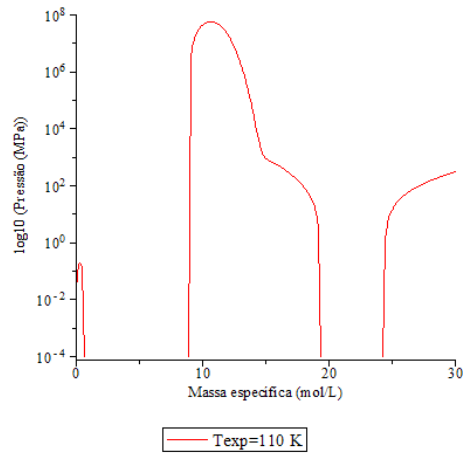


Figura 3.9: Isoterma (110 K) da mistura G2 (CH₄+N₂+C₂H₆) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.

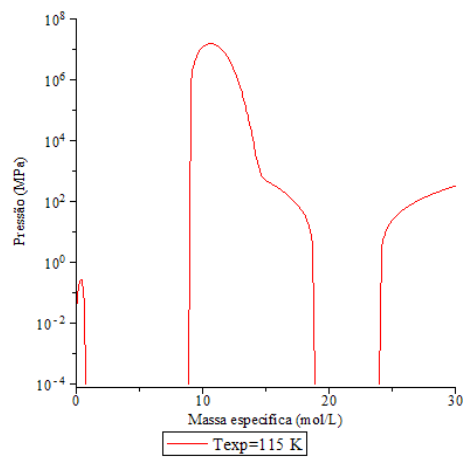


Figura 3.10: Isoterma (115 K) da mistura G2 (CH₄+N₂+C₂H₆) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.

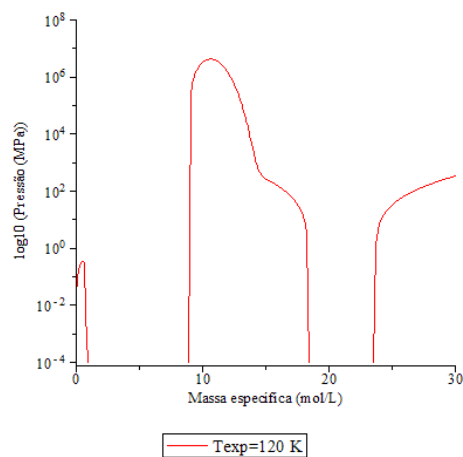


Figura 3.11: Isoterma (120 K) da mistura G2 (CH₄+N₂+C₂H₆) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.

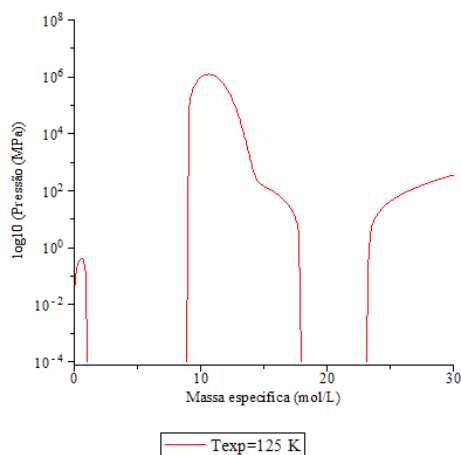


Figura 3.12: Isoterma (125 K) da mistura G2 ($\text{CH}_4+\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_6$) no cálculo da pressão numa faixa de massa específica molar de 0 a 30 mol/L para a equação de estado GERG-2008.

Verifica-se que a equação de estado GERG-2008 apresenta bons resultados no cálculo da massa específica, independentemente da fase na qual está a mistura, e os resultados obtidos (ERPM) são muito semelhantes aos resultados que Kunz e Wagner obtiveram. Porém apesar da baixa sensibilidade, o cálculo da massa específica para uma dada pressão pode apresentar mais de uma solução (até 5 raízes conforme ilustrado na Figura 3.5 para a isoterma de 200 K). Para o cálculo da pressão, a maioria dos resultados está de acordo com o que foi obtido pelo cálculo da massa específica, a não ser temperaturas mais baixas, dependendo da mistura. Com isto, a equação de estado GERG-2008 apresenta melhor precisão, corroborando o que é mostrado em Kunz e Wagner (2012), em relação ao cálculo de propriedades termodinâmicas para misturas de gás natural com equações de estado cúbicas tradicionais.

O cálculo iterativo empregado nesse trabalho não determina mais de uma raiz no cálculo da massa específica para uma dada pressão, porém nesse caso são obtidos os melhores resultados. Deste modo, o mais adequado é resolver os cálculos para misturas no estado de líquido saturado usando equações de equilíbrio líquido-vapor.

Capítulo 4

Aplicação para o cálculo de Equilíbrio Líquido-Vapor

Os métodos para o cálculo do equilíbrio químico e de fases de acordo com sua formulação e resolução podem ser divididos em dois grandes grupos:

- *Métodos convencionais de função de iteração;*
- *Métodos de minimização da energia de Gibbs.*

Os métodos de função de iteração são baseados na conservação da massa e na igualdade das fugacidades, porém a solução nem sempre converge para a mínima energia de Gibbs, conforme apresentado por Heidemann (1974). Esta falha se deve aos procedimentos computacionais e não à inconsistência física do método. O métodos de função de iteração, em geral, conseguem descrever de maneira satisfatória os dados experimentais de equilíbrio, como demonstrado nos trabalhos de Mohs et al. (2011), Yu et al. (2003) e Thomsen et al. (1997). Porém, é necessário ser conhecido ou ser determinado, antecipadamente, o número de fases, a uma determinada T e P.

O método de minimização da energia de Gibbs apresenta maiores vantagens por considerar além da conservação das massas e igualdade das fugacidades, também a energia de Gibbs mínima do sistema (COSTA, 2009).

Neste capítulo serão abordadas as formulações para o cálculo de propriedades termodinâmicas para equilíbrio líquido-vapor (ELV) através da equação de estado GERG-2008 e da equação estado de Peng Robinson. Um das formas utilizadas será o cálculo do ELV através da condição de igualdade dos coeficientes de fugacidade (flash-PT). Outra formulação mostrada será através da minimização da energia de Gibbs. Também serão mostradas estratégias de resolução do ELV usando ambas abordagens.

4.1 Cálculo dos coeficientes de fugacidade pela equação de estado GERG-2008

A Equação 2.26 depende da derivada de $n\alpha^r$ em função do número de mols e também do fator de compressibilidade (Z). Este é obtido através da Equação 2.5

$$Z(\delta, \tau, x_M) = 1 + \delta\alpha_\delta^r \quad (4.1)$$

onde δ é a massa específica reduzida da mistura e α_δ^r é a derivada da parte residual da energia livre de Helmholtz (Equação 3.4).

A derivada em relação ao número de mols ($n\alpha^r$) é obtida através dessa equação:

$$\left(\frac{\partial n\alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \alpha^r + n \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \quad (4.2)$$

onde α^r é a parte residual da energia livre de Helmholtz, já mostrada na Equação 2.8.

A parte residual da energia livre de Helmholtz reduzida adimensional para um componente i em relação às variáveis reduzidas da mistura e a função de desvio $\alpha_{ij}^r(\delta, \tau)$, em relação às variáveis reduzidas da mistura, foram mostradas nas Equações 2.10 e 2.11:

A equação da derivada de α^r em relação ao número de mols do componente i é dada por (KUNZ; WAGNER, 2012):

$$n \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \delta \alpha_\delta^r \left[1 - \frac{1}{\rho_r(x_M)} n \left(\frac{\partial \rho_r(x_M)}{\partial n_i} \right)_{n_j} \right] + \tau \alpha_\tau^r \frac{1}{T_r(x_M)} n \left(\frac{\partial T_r(x_M)}{\partial n_i} \right)_{n_j} + \alpha_{x_i}^r - \sum_{k=1}^N x_k \alpha_{x_k}^r \quad (4.3)$$

As funções δ , τ , $\rho_r(x_M)$ e $T_r(x_M)$ já foram mostradas nas Equações 2.9, 2.12 e 2.13. A função α_τ^r é definida como:

$$\alpha_\tau^r = \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \tau} \right)_{\delta, x_M} = \sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{\partial \alpha_{oi}^r}{\partial \tau} \right)_{\delta} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}^r}{\partial \tau} \right)_{\delta} \quad (4.4)$$

A derivada da parte residual da energia livre de Helmholtz adimensional para um componente i em relação à temperatura reduzida é dada como:

$$\left(\frac{\partial \alpha_{oi}^r}{\partial \tau} \right)_{\delta} = \sum_{k=1}^{K_{Pol,i}} n_{oi,k} d_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}-1} + \sum_{k=K_{Pol,i}+1}^{K_{Pol,i}+K_{Exp,i}} n_{oi,k} t_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}-1} \exp(-\delta^{c_{oi,k}}) \quad (4.5)$$

Por sua vez, a derivada da função de desvio α_{ij}^r (δ , τ), em relação à temperatura reduzida da mistura é:

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}^r}{\partial \tau}\right)_{\delta} = \sum_{k=1}^{K_{Pol,ij}} n_{ij,k} t_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}-1} + \sum_{k=K_{Pol,ij}+1}^{K_{Pol,ij}+K_{Exp,ij}} n_{ij,k} t_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}-1} \exp\left(-\eta_{ij,k}(\delta - \varepsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k}(\delta - \gamma_{ij,k})\right) \quad (4.6)$$

Os parâmetros F_{ij} , o coeficiente $n_{ij,k}$, os expoentes $d_{ij,k}$, $t_{ij,k}$, $\eta_{ij,k}$, $\varepsilon_{ij,k}$, $\beta_{ij,k}$, $\gamma_{ij,k}$ e os índices $K_{Pol,i}$, $K_{Exp,i}$, $K_{Pol,ij}$, $K_{Exp,ij}$ são fornecidos por Kunz e Wagner (2012) e são mostrados no apêndice B.

As derivadas da massa específica reduzida e da temperatura reduzida em relação ao número de mols do componente i são apresentadas a seguir:

$$n \left(\frac{\partial \rho_r(x_M)}{\partial n_i} \right)_{n_j} = \left(\frac{\partial \rho_r(x_M)}{\partial x_i} \right)_{x_j} - \sum_{k=1}^N x_k \left(\frac{\partial \rho_r(x_M)}{\partial x_k} \right)_{x_j} \text{ com } \left(\frac{\partial \rho_r(x_M)}{\partial x_i} \right)_{x_j} = -\rho_r^2(x_M) \left(\frac{\partial \left(\frac{1}{\rho_r(x_M)} \right)}{\partial x_i} \right)_{x_j} \quad (4.7)$$

e

$$n \left(\frac{\partial T_r(x_M)}{\partial n_i} \right)_{n_j} = \left(\frac{\partial T_r(x_M)}{\partial x_i} \right)_{x_j} - \sum_{k=1}^N x_k \left(\frac{\partial T_r(x_M)}{\partial x_k} \right)_{x_j} \quad (4.8)$$

As derivadas da massa específica reduzida e temperatura reduzida em função da composição são representadas por:

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{1}{\rho_r(x_M)} \right)}{\partial x_i} \right)_{x_j} = 2x_i \frac{1}{8} \left(\frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}} \right)^3 + \sum_{k=1}^{i-1} 2\beta_{v,ki} \gamma_{v,ki} \frac{1}{8} \left(\frac{1}{\rho_{c,k}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} \right)^3 \left(\frac{\partial f_{v,ki}(x_k, x_i)}{\partial x_i} \right) + \sum_{k=i+1}^N 2\beta_{v,ik} \gamma_{v,ik} \frac{1}{8} \left(\frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,k}^{1/3}} \right)^3 \left(\frac{\partial f_{v,ik}(x_i, x_k)}{\partial x_i} \right) \quad (4.9)$$

e

$$\left(\frac{\partial T_r(x_M)}{\partial x_i}\right)_{x_j} = 2x_i(T_{c,i}T_{c,j})^{0,5} + \sum_{k=1}^{i-1} 2\beta_{T,ki}\gamma_{T,ki}(T_{c,k}T_{c,i})^{0,5} \left(\frac{\partial f_{T,ki}(x_k, x_i)}{\partial x_i}\right) + \sum_{k=i+1}^N 2\beta_{T,ik}\gamma_{T,ik}(T_{c,k}T_{c,i})^{0,5} \left(\frac{\partial f_{ik}(x_i, x_k)}{\partial x_i}\right) \quad (4.10)$$

As derivadas de $f_{v,ki}(x_k, x_i)$, $f_{v,ik}(x_i, x_k)$, $f_{T,ki}(x_k, x_i)$ e $f_{T,ik}(x_i, x_k)$ são respectivamente:

$$\left(\frac{\partial f_{v,ki}(x_k, x_i)}{\partial x_i}\right) = x_k \frac{x_k + x_i}{\beta_{v,ki}^2 x_k + x_i} + x_k x_i \frac{1}{\beta_{v,ki}^2 x_k + x_i} \left(1 - \frac{x_k + x_i}{\beta_{v,ki}^2 x_k + x_i}\right) \quad (4.11)$$

$$\left(\frac{\partial f_{v,ik}(x_i, x_k)}{\partial x_i}\right) = x_k \frac{x_i + x_k}{\beta_{v,ik}^2 x_i + x_k} + x_i x_k \frac{1}{\beta_{v,ik}^2 x_i + x_k} \left(1 - \beta_{v,ik}^2 \frac{x_i + x_k}{\beta_{v,ik}^2 x_i + x_k}\right) \quad (4.12)$$

$$\left(\frac{\partial f_{T,ki}(x_k, x_i)}{\partial x_i}\right) = x_k \frac{x_k + x_i}{\beta_{T,ki}^2 x_k + x_i} + x_k x_i \frac{1}{\beta_{T,ki}^2 x_k + x_i} \left(1 - \frac{x_k + x_i}{\beta_{T,ki}^2 x_k + x_i}\right) \quad (4.13)$$

e

$$\left(\frac{\partial f_{T,ik}(x_i, x_k)}{\partial x_i}\right) = x_k \frac{x_i + x_k}{\beta_{T,ik}^2 x_i + x_k} + x_i x_k \frac{1}{\beta_{T,ik}^2 x_i + x_k} \left(1 - \beta_{T,ik}^2 \frac{x_i + x_k}{\beta_{T,ik}^2 x_i + x_k}\right) \quad (4.14)$$

As constantes críticas ρ_c , T_c e os parâmetros binários $\beta_{v,ki}$, $\beta_{v,ik}$, $\beta_{T,ki}$, $\beta_{T,ik}$, $\gamma_{v,ki}$, $\gamma_{v,ik}$, $\gamma_{T,ki}$, $\gamma_{T,ik}$ são mostrados no apêndice B. Abaixo serão mostradas as relações entre os parâmetros binários.

$$\gamma_{v,ik} = \gamma_{v,ki}, \gamma_{T,ik} = \gamma_{T,ki} \quad e \quad \beta_{v,ik} = \frac{1}{\beta_{v,ki}}, \beta_{T,ik} = \frac{1}{\beta_{T,ki}} \quad (4.15)$$

Considerou-se que os parâmetros binários com índices idênticos terão valores $\beta_{v,ii}=1$, $\gamma_{v,ii}=0$, $\beta_{T,ii}=1$, $\gamma_{T,ii}=0$.

Já α'_{xi} é a derivada da função reduzida em relação ao componente i na mistura. É dada pela seguinte expressão:

$$\left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial x_i}\right) = \alpha'_{x_i} = \alpha'_{oi} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N x_k F_{ik} \alpha'_{ik} \quad (4.16)$$

Finalmente, o coeficiente de fugacidade para a equação de estado GERG-2008 fica:

$$\ln \varphi_i = \left(\frac{\partial n \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \ln(1 + \delta \alpha_\delta^r) \quad (4.17)$$

Esse modelo foi implementado no software matemático Matlab 7.8.0 (R2009a) e todas as equações serão mostradas no apêndice A.

4.2 Cálculo dos coeficientes de fugacidade pela equação de estado de Peng-Robinson

4.2.1 Fase gasosa

O coeficiente de fugacidade de misturas é definido como

$$\varphi_{i,M} = \frac{f_{i,M}}{y_{i,M} P} \quad (4.18)$$

Para a equação de Peng-Robinson, o coeficiente de fugacidade da fase vapor é dado por:

$$\ln \varphi_{i,VapM} = \frac{b_i}{b_M} (Z^{Vap} - 1) - \ln \left(Z^{Vap} - \frac{b_M P}{RT} \right) + \sqrt{8} \frac{a_M}{b_M RT} \left(\frac{2Z^{Vap} + \frac{b_M P}{RT} (2 + \sqrt{8})}{2Z^{Vap} + \frac{b_M P}{RT} (2 - \sqrt{8})} \right) \quad (4.19)$$

$$\left(\frac{b_i}{b_M} - 2 \frac{(a_{ii})^{\frac{1}{2}}}{a_m} \left((1 - k_{ij}) y (a_{ii})^{\frac{1}{2}} \right) \right)$$

onde y é a fração de vapor da mistura e Z^{Vap} é o fator de compressibilidade da fase vapor. Os outros parâmetros da equação 4.19 foram apresentados na seção 3.2 desta dissertação.

4.2.2 Fase líquida

A fugacidade de um componente em uma mistura na fase líquida pode ser calculada com base no coeficiente de fugacidade ou no coeficiente de atividade. Quando a equação de estado representa bem o comportamento da mistura líquida, a fugacidade de um componente i pode ser calculada através da mesma, empregando a compressibilidade da fase líquida (Z^{Liq}). Este é tipicamente o caso de misturas de hidrocarbonetos ou misturas de hidrocarbonetos com gases dissolvidos (N_2 , O_2 , CO_2 , H_2S e outros). O coeficiente de fugacidade da fase líquida é:

$$\ln \varphi_{i,LiqM} = \frac{b_i}{b_M} (Z^{Liq} - 1) - \ln \left(Z^{Liq} - \frac{b_M P}{RT} \right) + \sqrt{8} \frac{a_M}{b_M RT} \left(\frac{2Z^{Liq} + \frac{b_M P}{RT} (2 + \sqrt{8})}{2Z^{Liq} + \frac{b_M P}{RT} (2 - \sqrt{8})} \right) \quad (4.20)$$

$$\left(\frac{b_i}{b_M} - 2 \frac{(a_{ii})^{\frac{1}{2}}}{a_m} \left((1 - k_{ij}) x (a_{ii})^{\frac{1}{2}} \right) \right)$$

onde x é a fração molar da fase líquida. Os demais parâmetros da equação 4.20 foram apresentados na seção 3.2 desta dissertação.

O código computacional para o cálculo do coeficiente de fugacidade para a equação de estado de Peng-Robinson foi implementado no software Matlab 7.8.0 (R2009a) e será mostrado no apêndice A.

4.3 Minimização da Energia de Gibbs

A partir da equação 2.1 e das equações 2.11 e 2.12, é obtida a equação da energia de Gibbs para a equação de estado GERG-2008 para uma fase com o inverso da temperatura reduzida (τ), massa específica reduzida (δ) e composição da alimentação (z).

$$\frac{g(\delta, \tau, z)}{RT} = 1 + \alpha^0 + \alpha^r + \delta \alpha_\delta^r \quad (4.21)$$

Considerando uma mistura de líquido e vapor em equilíbrio com n componentes, a energia de Gibbs molar pode ser calculada como:

$$g(\rho, T) = \beta g_v(\rho_v, T, y_M) + (1 - \beta) g_l(\rho_l, T, x_M) \quad (4.22)$$

onde x_M é a composição do líquido presente na mistura, y_M é a composição de vapor na mistura, ρ_l é a massa específica na fase líquida, ρ_v é a massa específica na fase vapor, β é a fração de vapor, g_v é a energia de Gibbs molar da fase vapor e g_l é a energia de Gibbs para a fase líquida, calculadas pela equação de estado GERG-2008 (Equação 4.21).

A solução do problema de equilíbrio corresponde às composições molares de vapor e líquido e a fração de vapor que minimizam a energia de Gibbs para dados T e P , ou seja

$$\min_{x, y, \beta} g = \beta g_v(\rho_v, T, z) + (1 - \beta) g_l(\rho_l, T, z) \quad (4.23)$$

Sujeita as seguintes restrições:

$$\left\{ \begin{array}{l} x \in R = \{ (x_1, \dots, x_n) \in \mathbb{R}^n; 0 < x_i < 1 \} \\ y \in R = \{ (y_1, \dots, y_n) \in \mathbb{R}^n; 0 < y_i < 1 \} \\ \beta \in R = \{ \beta \in \mathbb{R}^n; 0 < \beta < 1 \} \\ \sum x_i = 1 \\ \sum y_i = 1 \end{array} \right.$$

Outra maneira de formular o problema é através dos números de mols dos componentes na mistura ao invés das frações molares e da fração de vapor. A energia de Gibbs molar também pode ser definida como

$$g(\rho, T) = n_{TVap} g_v(\rho_v, T, n_{v,M}) + n_{TLiq} g_l(\rho_l, T, n_{l,M}) \quad (4.24)$$

onde n_{TVap} é o somatório do número total de mols da fase vapor, n_{TLiq} é o somatório do número de mols da fase líquida, $n_{v,M}$ é o número de mols da fase vapor na mistura e $n_{l,M}$ é o número de mols da fase líquida da mistura.

A solução do problema de equilíbrio corresponde ao número de mols do componente na fase vapor e líquido que minimizam a energia de Gibbs, ou seja

$$\min_{n_l, n_v} g = n_{TVap} g_v(\rho_v, T, n_z) + n_{TLiq} g_l(\rho_l, T, n_z) \quad (4.25)$$

Sujeita as seguintes restrições:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_L \in R = \{ (n_{L,1}, \dots, n_{L,n}) \in \mathbb{R}^n; 0 < n_{L,i} < n_{Z,i} \} \\ n_V \in R = \{ (n_{V,1}, \dots, n_{V,n}) \in \mathbb{R}^n; 0 < n_{V,i} < n_{Z,i} \} \\ \sum n_{L,i} + n_{V,i} = n_{Z,i} \end{array} \right.$$

Para calcular as energias de Gibbs das fases, é necessário o cálculo das massas específicas internamente ao cálculo da energia de Gibbs. As massas específicas serão calculadas iterativamente pela função *fsolve* do Matlab, estipulando como chute inicial na fase vapor o próprio gás ideal e para a fase líquida o valor de 30 mol/L, típico para misturas de gás natural.

4.4 Resolução do ELV usando o coeficiente de fugacidade

A partir da equação para o coeficiente de fugacidade para equação de estado GERG-2008 visto na seção 4.1, as composições molares na fase líquida e vapor em equilíbrio e a fração de vapor foram determinados iterativamente através de um flash (P, T) . A partir da igualdade dos coeficientes de fugacidade

$$\frac{\varphi_i'}{\varphi_i''} = \frac{x_i''}{x_i'} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (4.26)$$

onde (') indica a fase líquida e (") indica a fase de vapor. A proporção x_i'' sobre x_i' é definida como o fator K do componente i :

$$K_i = \frac{x_i''}{x_i'} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (4.27)$$

Além da igualdade dos coeficientes de fugacidade, têm de ser satisfeitas as condições de conservação de massa de acordo com a expressão:

$$x_i = (1 - \beta)x_i' + \beta x_i'' \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (4.28)$$

onde a fração de vapor global é dada por

$$\beta = \frac{n''}{n} = \frac{n''}{n' + n''} \quad (4.29)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1, \quad \sum_{i=1}^N x_i' = 1, \quad e \quad \sum_{i=1}^N x_i'' = 1 \quad (4.30)$$

Substituindo a equação 4.27 no balanço material da equação 4.28, as frações molares da fase líquida e vapor ficam:

$$x_i' = \frac{x_i}{1 - \beta + \beta K_i} \quad e \quad x_i'' = \frac{K_i x_i}{1 - \beta + \beta K_i} \quad (4.31)$$

Assim, as frações molares das fases, x' e x'' , podem ser calculadas a partir dos fatores K , da fração de vapor β e da composição global x .

As relações de equilíbrio de fases e as condições adicionais formam um conjunto de equações não lineares, que tem de ser resolvido numericamente. Ao longo das últimas décadas, muitos algoritmos para a solução do problema de equilíbrio de fases baseados em equações de estado para as misturas têm sido propostos. Um levantamento de tais métodos é dado por Heidemann (1983). Aspectos computacionais de um número de algoritmos iterativos para resolver em duas fases e as condições de equilíbrio de múltiplas fases são apresentadas por Michelsen e Mollerup (2004).

A primeira etapa desse método consiste calcular o fator K inicial através da razão dos coeficientes de fugacidade, que será calculado pela equação de estado GERG-2008 (Equação 4.17) através de um chute inicial da composição (alimentação), das massas específicas da fase líquida ($\rho=30$ mol/L) e da fase vapor (gás ideal), temperatura e pressão. Neste caso as massas

específicas serão calculadas pela função *fsolve* do Matlab. Também será calculado pela equação de estado de Peng-Robinson (Equações 4.19 e 4.20) através do chute inicial da composição (alimentação), pressão e temperatura. Esses dados de entrada (menos as massas específicas) serão retirados do software VRTherm. Nesse caso, foi estipulado condições para que a mistura ficasse na região de equilíbrio. O fator K inicial é calculado

$$K = \frac{\ln(\phi_i^v)}{\ln(\phi_i^l)} \quad (4.32)$$

A partir do K inicial, é realizado o cálculo iterativo para identificar se a mistura está em equilíbrio (neste caso já se sabe que tem duas fases devido os dados de entrada serem simulados no software VRTherm). Isto é realizado a partir das equações de Rachford-Rice (RACHFORD; RICE, 1952).

$$FUN = \sum y_i - x_i = \sum \frac{z(K-1)}{(1-\beta + \beta K)} \quad (4.33)$$

e

$$DFUN = -\frac{z(K-1)^2}{(1-\beta + \beta K)^2} \quad (4.34)$$

onde FUN é a função de Rachford-Rice e $DFUN$ é a derivada da função Rachford-Rice, β é a fração de vapor e z é composição da alimentação. A FUN está sujeita a seguinte restrição

$$\sum y_i - x_i = 0 \quad (4.35)$$

Será utilizado o método de Newton para a determinação das composições e fração de vapor com tolerância desejada (10^{-6}).

O calculo é repetido iterativamente até a convergência das composições. Esse algoritmo foi implementado no software Matlab 7.8.0 (R2009a) tanto para a equação de estado GERG-2008 quanto para a equação de estado de Peng Robinson e será apresentado no apêndice A.

4.5 Resolução do ELV através do mínimo da Energia de Gibbs

Através do cálculo do mínimo da energia de Gibbs em função da composição molar (Equação 4.23), serão determinadas as composições molares das fases vapor e líquido e a fração de vapor. Esse problema será resolvido através de um método de otimização.

Foi utilizada a função *fmincon* do Matlab, que é um método de busca do mínimo com restrições e que utiliza o método de Nelder-Mead. Esse método consiste na busca direta, ou seja, não é preciso o uso de derivadas, mas somente os dados da função objetivo. A função *fmincon* utiliza por padrão uma tolerância de 10^{-6} .

As restrições de igualdade do problema são:

$$\sum x_i = 1 \text{ e } \sum y_i = 1 \quad (4.36)$$

No Matlab essas restrições são representadas na forma

$$Aeq.v = beq \quad (4.37)$$

No caso *Aeq* é uma matriz dos coeficientes, *beq* é um vetor com o valor das restrições e *v* é o vetor das variáveis de decisão.

A restrição de não linearidade ($Ceq(v) = 0$) é o próprio balanço de massa.

$$\beta y + (1 - \beta)x - z = 0 \quad (4.38)$$

A solução do mínimo da energia de Gibbs em função do número de mols (Equação 4.25) é semelhante, alterando-se apenas para o balanço de massa para uma restrição de igualdade.

$$\sum n_{L,i} + n_{V,i} = n_{Z,i} \quad (4.39)$$

Capítulo 5

Comparação das estratégias para o cálculo de Equilíbrio Líquido-Vapor

Neste capítulo será realizada uma análise das estratégias de resolução para cálculos de equilíbrio líquido-vapor. Através da equação de estado GERG-2008, será feita uma comparação entre todas as estratégias abordadas no Capítulo 4 para misturas binárias e multicomponentes.

5.1 Estratégias de resolução para o cálculo de ELV

No Capítulo 4 foram mostradas as estratégias para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor. Neste capítulo, será feita uma análise para verificar qual será a melhor estratégia para o cálculo de equilíbrio utilizando a equação de estado GERG-2008. Os cálculos serão realizados num computador HP (Intel (R) Core (TM) i5-2400) do laboratório LACOMP (DEQUI). Os testes foram divididos em 2 grupos, o primeiro correspondendo a estratégia de solução baseada na igualdade dos coeficientes de fugacidade (seção 4.4) e o segundo a minimização da energia de Gibbs (seção 4.5). Na Tabela 5.1 serão mostrados os grupos.

Tabela 5.1: Testes para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor.

Teste 1a	Igualdade dos coeficientes de fugacidade para a equação de estado de Peng-Robinson (flash-RR).
Teste 1b	Igualdade dos coeficientes de fugacidade para a equação de estado GERG-2008 (flash-RR).
Teste 2a	Minimização da energia livre de Gibbs utilizando a equação de Estado GERG-2008 em função da composição molar $x_0 y_0 = (z)$ $\beta_0 = 0,5$
Teste 2b	Minimização da energia de Gibbs utilizando a equação de estado GERG-2008 em função da composição molar $x_0 y_0 = (x \text{ e } y \text{ do teste 1b})$ $\beta_0 = (\beta \text{ do teste 1b})$
Teste 2c	Minimização da energia de Gibbs utilizando a equação de Estado GERG-2008 em função do número de mols

Os testes 1a e 1b serão realizados com o objetivo de comparar as equações de estado em relação aos valores calculados para as composições das fases e a fração de vapor. Já os testes 2a, 2b e 2c serão realizados com duas finalidades, a primeira de verificar qual o melhor chute inicial (2a x 2b) no cálculo das composições das fases e fração de vapor e a segunda para ver se o cálculo da minimização da energia de Gibbs em função do número de mols (teste 2c) obterá melhores resultados nos cálculos das composições das fases e fração de vapor que a minimização da energia de Gibbs em função da composição molar (testes 2a e 2b).

No teste 2a foi estipulado como chute inicial a própria composição da alimentação (z), tanto para a composição de líquido quanto para a composição de vapor e fração de vapor igual a 0,5. Para o teste 2b o chute inicial será o próprio resultado do teste 1b (para verificar se a otimização chegará à mesma solução do teste 1b). No teste 2c o chute inicial corresponde à distribuição uniforme dos componentes entre as fases.

Os dados de composição das fases e fração de vapor usados para comparação com as outras estratégias foram retirados do software VRTherm, devido a falta de dados de ELV confiáveis para as misturas que serão apresentadas. O VRTherm é um software capaz de determinar propriedades termodinâmicas e propriedades físicas de misturas complexas permitindo a simulação de equipamentos. O VRTherm conta com um banco de dados com cerca de 2000 componentes puros, contemplando os principais substâncias envolvidas em processos químicos e petroquímicos (VRTech, 2014). Será utilizado a estado de Peng-Robinson para os cálculos das composições e fração de vapor de um flash-RR com o software VRTherm. No balanço de massa do flash-RR (VRTherm e testes 1a, 1b, 2a e 2b) foi considerado que a vazão de alimentação é de 1 mol/L e que o número total de mols do teste 1c

vale 1 mol. Os resultados a serem comparados no flash-RR e da minimização da energia de Gibbs são as composições da fase líquida (x), fase vapor (y) e fração de vapor (β). Outra comparação entre os testes será o tempo computacional, ou seja, quanto tempo cada cálculo necessita para chegar aos dados de equilíbrio. O tempo computacional será determinado no software Matlab 7.8.0 (R2009a) através da função *tic toc*.

Para o teste 1a foram considerados os componentes, metano, nitrogênio, etano, propano, n-butano, n-pentano e n-hexano, para os quais os valores de k_{ij} serão os mesmo da Tabela 3.1, exceto para os pares dos componentes não elencados no Capítulo 3, que terão valores de k_{ij} considerados igual a 0.

5.2 Comparação das estratégias para misturas binárias

Foram escolhidas algumas misturas binárias para a realização dos testes com cada estratégia. Na Tabela 5.2 serão mostradas as mesmas.

Tabela 5.2: Misturas binárias utilizadas para a resolução das estratégias de cálculo de ELV.

	CH ₄	N ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
M1	0,50217	0,00000	0,49783	0,00000
M2	0,49884	0,50116	0,00000	0,00000
M3	0,31659	0,68341	0,00000	0,00000
M4	0,49637	0,00000	0,00000	0,50363
M5	0,95248	0,04752	0,00000	0,00000

Para cada mistura binária foi realizado um teste a uma temperatura e pressão especificada. Na Tabela 5.3 serão mostrados os dados de temperatura e pressão para cada mistura da Tabela 5.2.

Tabela 5.3: Dados de temperatura e pressão das misturas binárias apresentadas.

	Temperatura (K)	Pressão (MPa)
M1	170	0,5
M2	130	1,0
M3	115	1,0
M4	250	1,0
M5	163	2,0

Para cada mistura foi realizado o cálculo de equilíbrio (todos os testes). Todos os resultados dos testes serão comparados com os resultados do simulador VRTherm. Nas Tabelas 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 a seguir serão mostrados os resultados de todos os testes mencionados e mais o resultado do simulador VRTherm para cada mistura binária.

Tabela 5.4: Resultados dos testes para o cálculo de ELV para a mistura M1.

	X_{CH_4}	$X_{C_2H_6}$	Y_{CH_4}	$Y_{C_2H_6}$	β
VRTherm	0,2012	0,7988	0,9180	0,0820	0,4199
Teste 1a	0,2040	0,7960	0,9196	0,0804	0,4166
Teste 1b	0,1774	0,8226	0,9178	0,0822	0,4387
Teste 2a	0,5022	0,4978	0,3553	0,0006	0,0000
Teste 2b	0,1836	0,8164	0,9162	0,0838	0,4348
Teste 2c	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,5022

Tabela 5.5: Resultados dos testes para o cálculo de ELV para a mistura M2.

	X_{CH_4}	X_{N_2}	Y_{CH_4}	Y_{N_2}	β
VRTherm	0,8161	0,1839	0,3809	0,6391	0,6970
Teste 1a	0,8621	0,1379	0,3730	0,6270	0,7427
Teste 1b	0,8459	0,1541	0,3745	0,6255	0,7362
Teste 2a	0,7187	0,2813	0,4348	0,5652	0,7744
Teste 2b	0,8485	0,1515	0,3748	0,6252	0,7381
Teste 2c	0,8482	0,1518	0,3751	0,6249	0,7385

Tabela 5.6: Resultados dos testes para o cálculo de ELV para a mistura M3.

	X_{CH_4}	X_{N_2}	Y_{CH_4}	Y_{N_2}	β
VRTherm	0,5140	0,4860	0,1017	0,8983	0,4789
Teste 1a	0,6576	0,3424	0,1182	0,8818	0,6322
Teste 1b	0,5635	0,4365	0,1151	0,8849	0,5506
Teste 2a	0,5054	0,4946	0,0938	0,9062	0,4588
Teste 2b	0,5635	0,4365	0,1171	0,8829	0,5532
Teste 2c	0,4737	0,5268	0,0000	1,0000	0,3317

Tabela 5.7: Resultados dos testes para o cálculo de ELV para a mistura M4.

	X_{CH_4}	$X_{C_3H_8}$	Y_{CH_4}	$Y_{C_3H_8}$	β
VRTherm	0,0727	0,9273	0,7573	0,2427	0,6189
Teste 1a	0,0685	0,9315	0,7596	0,2404	0,6191
Teste 1b	0,0506	0,9494	0,7562	0,2438	0,6317
Teste 2a	0,1287	0,8713	0,8611	0,1389	0,5020
Teste 2b	0,0624	0,9376	0,7556	0,2444	0,6261
Teste 2c	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,4964

Tabela 5.8: Resultados dos testes para o cálculo de ELV para a mistura M5.

	X_{CH_4}	X_{N_2}	Y_{CH_4}	Y_{N_2}	β
VRTherm	0,9750	0,0250	0,9135	0,0865	0,3657
Teste 1a	0,9797	0,0203	0,9172	0,0828	0,4358
Teste 1b	0,9775	0,0225	0,9121	0,0879	0,3825
Teste 2a	0,9845	0,0155	0,9204	0,0796	0,4995
Teste 2b	0,9780	0,0220	0,9112	0,0888	0,3818
Teste 2c	0,9848	0,0224	0,9071	0,0929	0,3769

A análise do tempo computacional será mostrada na Tabela 5.9 a seguir para as misturas binárias apresentadas.

Tabela 5.9: Tempo computacional dos testes (s).

	Teste 1a	Teste 1b	Teste 2a	Teste 2b	Teste 2c
Tempo Computacional (M1)	0,02	4,53	230,44	88,65	44,51
Tempo Computacional (M2)	0,01	4,21	106,60	60,45	141,57
Tempo Computacional (M3)	0,01	6,94	126,15	75,48	153,99
Tempo Computacional (M4)	0,01	4,71	124,63	146,84	57,00
Tempo Computacional (M5)	0,01	2,50	118,57	91,22	139,01

Analisando-se os resultados das composições molares e da fração de vapor, é observado que os testes 1a e 1b, juntamente com as simulações feitas no software VRTherm, apresentam resultados bem semelhantes (exceto a mistura M3 onde os resultados apresentaram uma diferença em relação aos testes 1a e 1b). Para os testes 2a e 2c não se encontrou bons resultados para a maioria das misturas, o que significa que um chute inicial trivial na maioria das vezes não será efetivo. Por outro lado, o teste 2b, utilizando como chute inicial a própria resposta do teste 1b, gerou bons resultados, pois os valores das composições e fração de vapor ficaram próximos aos do teste 1b, que é a melhor estratégia de resolução nos cálculos de ELV, visto que no Capítulo 3 foi comprovado que a precisão da equação de estado GERG-2008 no cálculo das propriedades termodinâmicas pressão e massa específica é maior que Peng-Robinson.

Em relação ao tempo computacional, está evidente que a estratégia do cálculo do flash-RR (testes 1a e 1b) obteve resultados mais eficientes que para a estratégia do cálculo pela minimização da energia de Gibbs (testes 2a, 2b e 2c). O tempo computacional do cálculo do flash-RR utilizando a equação de estado de Peng Robinson foi mais eficiente ao cálculo do flash-RR utilizando a equação de estado GERG-2008. Isto se deve ao fato que dentro do código do flash-RR com a equação de estado GERG-2008, o cálculo da massa específica é feito iterativamente para as duas fases, o que torna o a resolução do flash-RR mais lenta, visto que a equação de estado GERG-2008 não é uma equação polinomial como Peng Robinson.

5.3 Comparação das estratégias para misturas multicomponentes

Foram escolhidas algumas misturas multicomponentes para a realização dos testes com as estratégias apresentadas, mostradas na Tabela 5.10 a seguir.

Tabela 5.10: Misturas multicomponentes utilizadas para os testes das estratégias do cálculo de ELV.

	CH ₄	N ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	n-C ₅ H ₁₂	n-C ₆ H ₁₄
N1	0,34242	0,00000	0,31372	0,34386	0,00000	0,00000	0,00000
N2	0,85260	0,04840	0,04830	0,05070	0,00000	0,00000	0,00000
N3	0,80000	0,04000	0,04000	0,03000	0,03000	0,03000	0,03000
N4	0,80284	0,00000	0,09902	0,09814	0,00000	0,00000	0,00000

Para cada mistura multicomponente na Tabela 5.10 foi realizado um teste a uma temperatura e pressão especificada, conforme mostrado na Tabela 5.11.

Tabela 5.11: Dados de temperatura e pressão das misturas multicomponentes apresentadas.

	Temperatura (K)	Pressão (MPa)
N1	250	1,5
N2	160	1,0
N3	200	4,0
N4	170	1,0

Nas Tabelas 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16 a seguir serão mostrados os resultados dos testes.

Tabela 5.12: Resultados dos testes para o cálculo de ELV para a mistura N1.

	X _{CH4}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	Y _{CH4}	Y _{C2H6}	Y _{C3H8}	β
VRTherm	0,0877	0,3313	0,5810	0,5848	0,2970	0,1182	0,5124
Teste 1a	0,0845	0,3315	0,5840	0,5856	0,2970	0,1174	0,5147
Teste 1b	0,0693	0,3361	0,5946	0,5879	0,2936	0,1184	0,5266
Teste 2a	0,3141	0,3330	0,3526	0,3706	0,2942	0,3352	0,5016
Teste 2b	0,0669	0,3472	0,5860	0,5901	0,2836	0,1262	0,5266
Teste 2c	0,0000	0,3367	0,6633	0,7110	0,2890	0,0000	0,4816

Tabela 5.13: Resultados dos testes para o cálculo de ELV para a mistura N2.

	X _{CH4}	X _{N2}	X _{C2H6}	X _{C3H8}	Y _{CH4}	Y _{N2}	Y _{C2H6}	Y _{C3H8}	β
VRTherm	0,5610	0,0051	0,1996	0,2343	0,9324	0,0602	0,0069	0,0005	0,7851
Teste 1a	0,5440	0,0041	0,2080	0,2438	0,9328	0,0599	0,0068	0,0005	0,7936
Teste 1b	0,5203	0,0038	0,2194	0,2565	0,9336	0,0593	0,0066	0,0005	0,8039
Teste 2a	0,8526	0,0484	0,0483	0,0507	0,8526	0,0484	0,0843	0,0507	0,5266
Teste 2b	0,5179	0,0117	0,2029	0,2675	0,9309	0,0570	0,0121	0,0000	0,8105
Teste 2c	0,5372	0,0000	0,2258	0,2370	0,9384	0,0616	0,0000	0,0000	0,7861

Tabela 5.14: Resultados dos testes para o cálculo de ELV na fase líquida para a mistura N3.

	X_{CH_4}	X_{N_2}	$X_{C_2H_6}$	$X_{C_3H_8}$	$X_{n-C_4H_{10}}$	$X_{n-C_5H_{12}}$	$X_{n-C_6H_{14}}$
VRTherm	0,5979	0,0107	0,0835	0,0746	0,0777	0,0779	0,0780
Teste 1a	0,5852	0,0103	0,0858	0,0771	0,0801	0,0807	0,0808
Teste 1b	0,5495	0,0070	0,0930	0,0845	0,0882	0,0889	0,0890
Teste 2a	0,7991	0,0410	0,0362	0,0266	0,0265	0,0316	0,0389
Teste 2b	0,5709	0,0000	0,0878	0,0891	0,0741	0,0891	0,0891
Teste 2c	0,5642	0,0000	0,1089	0,0820	0,0820	0,0820	0,0820

Tabela 5.15: Resultados dos testes para o cálculo de ELV na fase vapor e fração de vapor para a mistura N3.

	Y_{CH_4}	Y_{N_2}	$Y_{C_2H_6}$	$Y_{C_3H_8}$	$Y_{n-C_4H_{10}}$	$Y_{n-C_5H_{12}}$	$Y_{n-C_6H_{14}}$	β
VRTherm	0,9261	0,0583	0,0129	0,0022	0,0004	0,0001	0,0000	0,6158
Teste 1a	0,9268	0,0575	0,0129	0,0022	0,0004	0,0001	0,0000	0,6288
Teste 1b	0,9273	0,0568	0,0131	0,0023	0,0004	0,0001	0,0000	0,6631
Teste 2a	0,8009	0,0390	0,0438	0,0334	0,0335	0,0284	0,0211	0,4998
Teste 2b	0,9164	0,0603	0,0157	0,0076	0,0000	0,0000	0,0000	0,6631
Teste 2c	0,9367	0,0410	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,6328

Tabela 5.16: Resultados dos testes para o cálculo de ELV para a mistura N4.

	X_{CH_4}	$X_{C_2H_6}$	$X_{C_3H_8}$	Y_{CH_4}	$Y_{C_2H_6}$	$Y_{C_3H_8}$	β
VRTherm	0,4143	0,2770	0,3087	0,9815	0,0172	0,0013	0,6849
Teste 1a	0,3988	0,2844	0,3168	0,9817	0,0170	0,0014	0,6932
Teste 1b	0,3459	0,3092	0,3449	0,9821	0,0166	0,0014	0,7183
Teste 2a	0,7297	0,1358	0,1345	1,0000	0,0000	0,0000	0,2706
Teste 2b	0,3833	0,2820	0,3347	0,9674	0,0272	0,0054	0,7183
Teste 2c	0,0000	0,5023	0,4977	1,0000	0,0000	0,0000	0,8028

Também foi calculado o tempo computacional para cada teste. Na Tabela 5.17 a seguir, será mostrado o tempo computacional dos testes para as misturas multicomponentes apresentadas.

Tabela 5.17: Tempo computacional dos testes (s).

	Teste 1a	Teste 1b	Teste 2a	Teste 2b	Teste 2c
Tempo Computacional (N1)	0,01	5,73	290,27	194,51	155,19
Tempo Computacional (N2)	0,01	10,10	82,85	123,69	178,65
Tempo Computacional (N3)	0,02	16,54	1166,71	177,12	166,43
Tempo Computacional (N4)	0,01	8,56	70,02	81,16	45,08

Analisando-se os resultados das composições molares e da fração de vapor global, é observado que os testes 1a e 1b, com as simulações feitas no software VRTherm apresentam resultados bem semelhantes (exceto a mistura N3 na fase líquida). É observado que para o teste 2a não houve bons resultados para a maioria das misturas, o que significa que um chute inicial trivial na maioria das vezes não permitirá bons resultados. Já para o teste 2c, os resultados das composições molares e a fração de vapor ficaram semelhantes aos testes 1a e 1b e 2b. O teste 2b ficou com o resultado semelhante ao teste 1b, mostrando que um bom chute inicial é fundamental para a solução do problema.

Em relação ao tempo computacional, novamente se evidencia que a estratégia do cálculo do flash-RR (testes 1a e 1b) obteve resultados mais eficientes que para a estratégia do cálculo pela minimização da energia de Gibbs (testes 2a, 2b e 2c). O aumento no número de componentes teve algum impacto no tempo computacional, por exemplo, no teste 2a para a mistura N3, houve uma discrepância no valor do tempo computacional (1166,71 segundos). Para o teste 1b, o tempo computacional para misturas multicomponentes chega a ser três vezes maior do que para misturas binárias.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Neste capítulo são apresentadas as conclusões referentes aos resultados obtidos nos testes apresentados no Capítulo 3 (cálculos de pressão e massa específica) e no Capítulo 5 (cálculos de equilíbrio líquido-vapor).

O objetivo no presente trabalho foi a avaliação da equação de estado GERG-2008 com relação à sua precisão em relação aos dados experimentais nos cálculos das propriedades termodinâmicas, assim como o estudo da aplicação da mesma para cálculos de equilíbrio líquido-vapor. Nos testes realizados, pode-se afirmar que a equação de estado GERG-2008 foi mais precisa em relação a dados experimentais da literatura no cálculo de propriedades termodinâmicas (pressão e massa específica) do que uma equação de estado tradicional (Peng-Robinson) para todas as misturas estudadas, tanto na fase líquida quanto vapor em amplas faixas de temperatura. A média do ERPM no cálculo da massa específica na fase gasosa foi de 0,2% para a equação GERG-2008 e de 2% para a equação de Peng-Robinson. Já para o estado de líquido saturado e fase líquida, a média do ERPM é de 0,1% para a equação GERG-2008 e 10% para a equação Peng-Robinson. Observou-se também que cálculos da pressão na fase de líquido saturado apresentam menor precisão para as duas equações de estado do que para o cálculo da pressão na fase gasosa e líquida e também da massa específica, em ambas as fases. Este fato está ligado à grande sensibilidade da pressão em relação à massa específica da equação na região de saturação, de forma que os erros podem ser bastante grandes, o que não ocorre com o cálculo da massa específica. É, portanto, mais adequado determinar as propriedades na região de saturação através dos cálculos de equilíbrio líquido-vapor.

Devido à forma complexa da equação, apresentando termos exponenciais e polinomiais, a análise das condições exatas nas quais está situação ocorre é difícil. Tal fato torna a aplicação da GERG-2008 na simulação de processos mais problemática, já que é

necessário o emprego de algum algoritmo que determine todas as raízes da equação para um dado estado termodinâmico e de uma etapa adicional de seleção da raiz correta, o que pode não ser trivial.

Em relação aos cálculos de equilíbrio líquido-vapor, a estratégia utilizando a igualdade das fugacidades através do método flash-RR, para as equações de estado de Peng-Robinson e GERG-2008 (testes 1a e 1b), se mostrou mais adequada para resolução de cálculos de ELV tanto para misturas binárias quanto multicomponentes. Tal afirmação se baseia no fato de que os resultados de tais testes foram melhores do que os da estratégia pela minimização da energia de Gibbs (testes 2a e 2c), exceto o teste 2b, o qual utilizou como chute inicial a própria solução do teste 1b, o que obviamente, não é prático. Os resultados dos testes 1a e 1b, assim como o resultado da simulação no software VRTherm, foram bastante semelhantes, mas os resultados do flash-RR com a equação de estado GERG-2008 são por hipótese mais confiáveis devido aos resultados do Capítulo 3. Os resultados dos testes 2a e 2c não convergiram para a solução com diversas misturas devido à estimativa inicial ser trivial. Já utilizando como estimativa inicial a resolução do teste 1b, foram obtidos os resultados corretos (teste 2b).

Em relação ao tempo computacional, o cálculo de ELV através do método flash-RR se mostrou também a melhor estratégia, visto que os resultados foram mais eficientes em relação aos do cálculo pela minimização da energia de Gibbs. O cálculo do flash-RR pela equação de estado de Peng-Robinson obteve mais eficiência, pois a resolução empregando GERG-2008 exige o cálculo iterativo da massa específica para as fases de líquido e vapor em um laço interno, o que torna a resolução do problema de equilíbrio mais lenta.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

Como foi visto durante o trabalho, a necessidade de cálculo da massa específica em função da temperatura e pressão para a equação de estado GERG-2008 a torna a menos adequada para a simulação de processos. Uma possibilidade a fim de melhorar o tempo computacional nos cálculos de flash-PT seria o estudo das formulações modificadas do problema de equilíbrio que permitam a resolução mais eficiente, assim como o estudo dos algoritmos numéricos mais adequados para este tipo de cálculo. Outra modificação, mais simples, poderia envolver o uso de alguma correlação para a estimativa inicial da fase líquida empregada na resolução iterativa.

Outra possibilidade de estudo seria a proposição de métodos para tornar a equação de estado GERG-2008 menos dependente de dados experimentais para o seu ajuste. Isto decorre pelo fato de que a quantidade de dados experimentais disponíveis é muito pequena para várias misturas, especialmente multicomponente, já que alguns poucos laboratórios no mundo mantêm equipamentos precisos o suficiente para estabelecer a base experimental para o desenvolvimento de equações de estado de referência (SPAN; WAGNER; LEMMON; JACOBSEN, 2001).

A obtenção dos parâmetros de interação binária envolvidos no cálculo das regras de mistura é bastante complicada devido à quantidade de dados experimentais necessários. Isto torna a extensão da equação de estado pela adição de um novo componente muito trabalhosa, pois o número de parâmetros a serem estimados corresponde ao de todos os pares possíveis com a nova substância.

Assim, um dos avanços possíveis é de se trabalhar com regras de mistura que não precisem de parâmetros de interação binária empíricos. Este fato equivale a transformar um modelo não-preditivo em um modelo preditivo, o que possibilitaria o desenvolvimento de equações de estado análogas à GERG-2008 para outras misturas que não as de gás natural.

Referências Bibliográficas

AHLERS, J. J.; GMEHLING, J. *Fluid Phase Equilib.* 191 (2001) 177–188.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS EMPRESAS DISTRIBUIDORAS DE GÁS CANALIZADO (ABEGÁS). *Gás Natural no Brasil- Desafios e oportunidades de negócio. Setembro, (2014)*. Disponível em <http://www.abegas.org.br/Site/>.

BRITISH PETROLEUM (BP). *BP Statistical Review of World Energy June 2014*. London, (2014). Disponível em <http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/Energy-economics/statistical-review-2014/BP-statistical-review-of-world-energy-2014-full-report.pdf>.

CHAMORRO, C. R.; SEGOVIA, J. J.; MARTÍN, M. C.; VILLAMAÑÁN, M. A.; ESTELATURIBE, J. F.; TRUSLER, J. P. M. *Measurement of the (pressure, density, temperature) relation of two (methane + nitrogen) gas mixtures at temperatures between 240 and 400 K and pressures up to 20 MPa using an accurate single-sinker densimeter*. *J. Chem. Thermodyn.* 38, 916–922, 2006.

COSTA, G. M. N. *Estabilidade de Fases em Processos Industriais de Polimerização de Eteno a Alta pressão*. Salvador: Escola politécnica UFBA, 342p Tese (Doutorado), 2009.

HAYNES, W. M.; McCARTY, R. D.; EATON, B. E.; HOLSTE, J. C. *Isochoric (p , V_m , x , T) measurements on (methane + ethane) from 100 to 320 K at pressures to 35 MPa*. *J. Chem. Thermodyn.* 17, 209–232, 1985.

HEIDEMANN, R. A. *Computation of high pressure phase equilibria*. *Fluid Phase Equilib.* 14, 55–78, 1983.

HEIDEMANN, R. A. *Three Phase Equilibria Using Equation of State*. *AICHE J.*, vol. 29, p.847. 1974.

HIZA, M. J.; HAYNES, W. M.; PARRISH, W. R. *Orthobaric liquid densities and excess volumes for binary mixtures of low molar-mass alkanes and nitrogen between 105 and 140 K*. *J. Chem. Thermodyn.* 30, 873–896, 1977.

HIZA, M. J.; HAYNES, W. M. *Orthobaric liquid densities and excess volumes for multi-component mixtures of low molar-mass alkanes and nitrogen between 105 and 125 K*. *J. Chem. Thermodyn.* 1980, 12,1–10, 1980.

HWANG, C.A.; SIMON, P. P.; HOU, H.; HALL, K. R.; HOLSTE, J. C.; MARSH, K. N. *Burnett and pycnometric (p , V_m , T) measurements for natural gas mixtures*. *J. Chem. Thermodyn.* 1997, 29, 1455–1472, 1997.

JAESCHKE, M.; SCHLEY, P. *Ideal-gas thermodynamic properties for natural-gas applications*. Int. J. Thermophys, 16, 1381–1392, 1995.

KLIMECK, R. *Entwicklung einer Fundamentalgleichung für Erdgase für das Gas- und Flüssigkeitsgebiet sowie das Phasengleichgewicht*. Ph.D. Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Germany, 2000.

KUNZ, O.; WAGNER, W. *The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004*. Journal of chemical & engineering data, 57, 3032–3091, 2012.

KUNZ, O.; KLIMECK, R.; WAGNER, W.; JAESCHKE, M. *The GERG-2004 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures; GERG TM15, (2007); Fortschr.-Ber. VDI, Reihe 6, Nr. 557, VDI Verlag: Düsseldorf, (2007)*. Also available as GERG Technical Monograph 15, 2007.

LEMMON, E. W. *A generalized model for the prediction of the thermodynamic properties of mixtures including vapor-liquid equilibrium*. Ph.D. Dissertation, University of Idaho, Moscow, ID, 1996.

LEMMON, E. W.; JACOBSEN, R. T. *A generalized model for the thermodynamic properties of mixtures*. Int. J. Thermophys, 20, 825–835, 1999.

LEMMON, E. W.; SPAN, R. *Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids*. J. Chem. Eng. Data, 51, 785–850, 2006.

LIN, H.; DUAN, Y.Y. *Empirical correction to the Peng–Robinson equation of state for the saturated region*. Fluid Phase Equilib. 233 (2005) 194–203.

MAGEE, J. W.; HAYNES, W. M.; HIZA, M. J. *Isochoric (p , ρ , T) measurements for five natural gas mixtures from $T = (225 \text{ to } 350) \text{ K}$ at pressures to 35 MPa*. J. Chem. Thermodyn. 1997, 29, 1439–1454, 1997.

MAIS GÁS BRASIL. *Tipos: Gás natural convencional ou não-convencional*. Fevereiro (2015). Disponível em <http://www.maisgasbrasil.com.br/gasnatural/tipos>.

MARTIN, J.J. Ind. Eng. Chem. 59 (1967) 34–52.

MICHELTSEN, M. L.; MOLLERUP, J. M. *Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects*; Tie-Line Publications: Holte, 2004.

MOHR, P. J.; TAYLOR, B. N.; NEWELL, D. B. *CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 37, 1187–1284, 2008.

MOHS, A.; DECKER, S.; GMEHLING, J. *The Solid-Liquid Equilibrium of the Binary System H_2O -DMSO and the Influence of Salt ($NaCl$, KCl) on the Thermodynamic Behavior Correlation Using a Revised LIQUAC Model*. Fluid Phase Equil. vol.304; p.12–20, 2011.

PENELOUX, A.; RAUZY, E.; FREZE, R. Fluid Phase Equilib. 8 (1982) 7–23.

- PENG, D.Y.; ROBINSON, D. B. *A new two-constant equation of state*. Ind. Eng. Chem. Fundam, 15, 59–64, 1976.
- PRATT, R.M. *Thermodynamic properties involving derivatives. Using the Peng-Robinson Equation of State*. CHe Division. p.112-11, 2001.
- RACHFORD, H; RICE, J. *Procedure for use of electronic digital computers in calculation flash vaporization hydrocarbon equilibrium*. Trans Soc Pet Eng.;195:327, 1952.
- SPAN, R.; WAGNER, W. *Equations of state for technical applications. II. Results for nonpolar fluids*. Int. J. Thermophys, 24, 41–109, 2003.
- SPAN, R.; WAGNER, W.; LEMMON, E.W.; JACOBSEN, R.T. *Multiparameter equations of state-recent trends and future challenges*. Fluid Phase Equilibria. 183–184, 1-20, 2001.
- STRATY, G. C.; DILLER, D. E. *(p, V, T) of compressed and liquefied (nitrogen + methane)*. J. Chem. Thermodyn, 12, 937–953, 1980.
- THOMSEN, K.; RASMUSSEN, P.; GANI, R. *Simulation and Optimization of Fraction Crystallization Processes*. Chem. Eng. Science, vol.53, p.1551–1564, 1997.
- TILLNER-ROTH, R. *Die thermodynamischen Eigenschaften von R152a, R134a und ihren Gemischen Messungen und Fundamentalgleichungen*; Forschungsberichte des Deutschen Kälte-und Klimatechnischen Vereins (DKV), Nr. 41: Stuttgart, 1993.
- TSAI, J.C; CHEN, Y.P. *Empirical correction to the Peng–Robinson equation of state for the saturated region*. Fluid Phase Equilibria. 145 (1998) 193–215.
- U.S ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION (EIA). *International Energy Outlook 2013*, Disponível em http://www.eia.gov/pressroom/presentations/sieminski_07252013.pdf.
- VAN KONYNENBURG, P.H.; SCOTT, R.L., Phil. Trans. of the Royal Society (London), Vol. 298, 1980.
- VRTech. *VRTerm Propriedades Termodinâmicas*. Disponível em http://www.vrtech.com.br/pt_br/vrtherm.
- WEI, Y. S.; SADUS, R. J. *Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria*. AIChE Journal, v.46, p. 169-196, 2000.
- YU, Y.X.; GAO, G.H; DARIDON, J.L; LAGOURETTE, B. *Prediction of Solid-Liquid Equilibria in Mixed Electrolyte Aqueous Solution by the Modified Mean Spherical Approximation*. Fluid Phase Equilib. vol. 206, p.205-214, 2003.

Apêndice A

A.1 Apêndice A1

02/04/15 15:41 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado 2014\MATLAB...\Pressure.m 1 of 3

```
function p = Pressure(rho,T,x)
% Cálculo da Pressão pela Equação de Estado GERG-2008
% Este trabalho foi desenvolvido em parceria com o grupo GIMSCOP, onde
% Luis Fernando Baladão modificou o código implementado por Francielle
% Leonardelli Bertotto (13/06/2013).
% Essa implementação foi baseada no artigo "The GERG-2008 Wide-Range Equation of State
for Natural Gases and
% Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004", publicada na revista Journal
% of Chemical Engineering Data, 2012, V. 57, pp. 3032-3091 pelos autores
% O.Kunz e W.Wagner.
%
% Variáveis de Entrada:
% rho: Massa Específica [mol/L]
% T: Temperatura [K]
% x: Vetor da fração molar
% Variáveis de Saída:
% Pressão: p [MPa]
% Constantes e outros Parâmetros:
% R: Constante dos Gases [MPa.L/mol.K]
% tau: Inverso da Temperatura Reduzida da Mistura
% delta: Massa Específica Reduzida da Mistura

% Constantes
N = 21; % Número de Componentes
R = 0.008314472;

% Parâmetros
[rho_c,T_c,beta_v,gama_v,beta_t,gama_t,no_oi,nuo_oi,n_oi,d_oi,t_oi,c_oi,Kpol_i,Kexp_i,
n_ij,d_ij,t_ij,eta_ij,epsilon_ij,beta_ij,gamma_ij,Kpol_ij,Kexp_ij,F_ij] =
gerg2008_pars_1;

% Massa Específica Reduzida da Mistura e Temperatura Reduzida da Mistura -
% Equações 16 e 17 do Artigo de O.Kunz e W.Wagner(2012).
% Obs: rho_r e T_r são escalares
rho_r = 0;
for i = 1:N-1
    for j = i+1:N
        if x(i) > 1e-6 && x(j) > 1e-6
            rho_r = rho_r + 2*x(i)*x(j)*beta_v(i,j)*gama_v(i,j)*(x(i)+x(j))/(beta_v(i,
j)^2*x(i)+x(j))*(1/8)*(1/rho_c(i)^(1/3)+1/rho_c(j)^(1/3))^3;
        end
    end
end;
rho_r = rho_r + sum(x.^2./rho_c);
rho_r = 1/rho_r;

T_r = 0;
for i = 1:N-1
    for j = i+1:N
        if x(i) > 1e-6 && x(j) > 1e-6
            T_r = T_r + 2*x(i)*x(j)*beta_t(i,j)*gama_t(i,j)*(x(i)+x(j))/((beta_t(i,j)
^2*x(i)+x(j))*sqrt(T_c(i)*T_c(j)));
        end
    end
end
T_r = T_r + sum(x.^2.*T_c);
```

02/04/15 15:41 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado 2014\MATLAB...\Pressure.m 2 of 3

```

% Cálculo das variáveis reduzidas:
delta = rho/rho_r;
tau = T_r/T;

% alphas_oi_der é a derivada parcial da parte residual da Energia Livre de Helmholtz
Reduzida em relação a Massa Especifica Reduzida da
% Mistura - Tabela B7 do artigo de O.Kunz e W.Wagner(2012).
% Obs: alphas_oi_der é o vetor linha com mesmo tamanho do vetor x.
alphas_oi_der = zeros(21,1);
for i = 1:N
    if x(i) > 1e-6
        temp = 0;
        for k = 1:Kpol_i(i)
            temp = temp + n_oi(i,k)*d_oi(i,k)*(delta^(d_oi(i,k)-1))*(tau^t_oi(i,k));
        end
        for k = Kpol_i(i)+1:Kpol_i(i)+Kexp_i(i)
            temp = temp + n_oi(i,k)*(delta^(d_oi(i,k)-1))*(d_oi(i,k)-c_oi(i,k)*
(delta^c_oi(i,k)))*(tau^t_oi(i,k))*exp(-delta^c_oi(i,k));
        end
        alphas_oi_der(i) = temp;
    end
end

% alphas_ij_der é a derivada parcial da Parte Residual da Energia Livre de Helmholtz
Reduzida para uma Função de Desvio Especifica ou Generalizada
% em relação a Massa Especifica Reduzida da Mistura -Tabela B8 do artigo de O.Kunz e W.
Wagner(2012).
% Obs: alphas_ij_der é uma matriz 21x21.
alphas_ij_der = zeros(21,21);
temp = 0;
for i = 1:N-1
    for j = i+1:N
        if x(i) > 1e-6 && x(j) > 1e-6
            temp = 0;
            for k = 1:Kpol_ij{i,j}
                temp = temp + n_ij{i,j}(k)*d_ij{i,j}(k)*delta^(d_ij{i,j}(k)-1)*tau^
(t_ij{i,j}(k));
            end
            for k = Kpol_ij{i,j}+1:Kpol_ij{i,j}+Kexp_ij{i,j}
                temp = temp + n_ij{i,j}(k)*delta^d_ij{i,j}(k)*tau^t_ij{i,j}(k)*exp(-
eta_ij{i,j}(k)*(delta - epsilon_ij{i,j}(k))^2 - beta_ij{i,j}(k)*(delta - gamma_ij{i,j}
(k)))*((d_ij{i,j}(k)/delta)-2*eta_ij{i,j}(k)*(delta - epsilon_ij{i,j}(k)) - beta_ij{i,
j}(k));
            end
            alphas_ij_der(i,j) = temp;
        end
    end
end

% A função alpharr calcula a derivada parcial da parte residual da Energia Livre de
Helmholtz em Relação a Massa Especifica Reduzida da Mistura
% da Equação de Estado GERG-2008- Tabela B5 do artigo de O.Kunz e W.Wagner(2012).
% Obs: alphas_der é escalar

```

02/04/15 15:41 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado 2014\MATLAB...\Pressure.m 3 of 3

```
alphan_derijr = 0;
for i = 1:N-1
    for j = i+1:N
        if x(i) > 1e-6 && x(j) > 1e-6
            alphan_derijr = alphan_derijr + x(i)*x(j)*F_ij(i,j)*alphan_ij_der(i,j);
        end
    end
end
alphan_deroir = 0;
for i = 1:N
    if x(i) > 1e-6
        alphan_deroir = alphan_deroir + (x(i)*alphan_oi_der(i));
    end
end

alpharr= alphan_derijr+alphan_deroir;

% Cálculo da pressão da Equação de Estado GERG-2008.
p= (1 + delta*alpharr)*rho*R*T;
```

Figura A.1: Código computacional para o cálculo da pressão da equação de estado GERG-2008.

A.2 Apêndice A2

02/04/15 13:44 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado 2014\MATLA...\press pr2.m 1 of 1

```
function P = press_pr2(rho,T,y)

% Cálculo da Pressão pela Equação de Estado de Peng-Robinson
% Este trabalho foi desenvolvido em parceria com o grupo GIMSCOP e foi
% implementado por Luis Fernando Baladão.

% Variáveis de Entrada:
% rho: Massa Específica [mol/L]
% T: Temperatura [K]
% y: Vetor da fração molar
% Variáveis de Saída:
% Pressão: P [MPa]
% Constantes e Parâmetros da Regra de Mistura:
% R: Constante dos Gases [MPa.L/mol.K]
% Tc: Temperatura Crítica [K]
% Pc: Pressão Crítica [MPa]
% w: Fator Acêntrico
% kij: Parâmetro de Interação Binária
% a: Representa o Termo das Forças de Atração entre as Moléculas da Equação
% de Estado de Peng-Robinson
% b: Covolume da Equação de Estado de Peng-Robinson

% Sistema (nesta ordem):
% 1 - Metano;
% 2 - Nitrogênio
% 3 - Etano;
% 4 - Propano;
% 5 - n-Butano
% 6 - Isobutano
% Esta função utiliza parâmetros de interação binária.

% Parâmetros
R= 0.008314472;

Tc = [190.564 126.192 305.32 369.83 425.12 407.817];
Pc = [4.6001155 3.3943875 4.883865 4.2455175 3.7996875 3.64777]; %
w = [0.0115 0.039 0.0995 0.1523 0.2002 0.183];
kij = [0 0.0311 -0.0026 0.014 0.0133 0.0256;0.0311 0 0.0515 0.0852 0.08 0.1033;-0.0026
0.0515 0 0.0011 0.0096 -0.0067;0.014 0.0852 0.0011 0 0.0033 -0.0078;0.0133 0.08 0.0096
0.0033 0 -0.0004;0.0256 0.1033 -0.0067 -0.0078 -0.0004 0];

% Calcula os Parâmetros das Regras de Mistura
Tr=T./Tc;
m=0.37464+1.54226.*w-0.26992.*w.^2;
ai=0.45724*(R^2)*(Tc.^2).*power((1+m.*(1-sqrt(Tr))),2)./Pc;
bi=0.07780*R*Tc./Pc;
b=sum(bi.*y);
aij=sqrt(ai'*ai);
a=sum(sum((y'*y).*aij.*(1-kij)));
% Calcula a Pressão pela Equação de Estado de Peng-Robinson.
P=(R*T/((1/rho)-b))-a/((1/rho)*((1/rho)+b)+b*((1/rho)-b));
```

Figura A.2: Código computacional para o cálculo da pressão para a equação de estado de Peng-Robinson.

A.3 Apêndice A3

02/04/15 18:01 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado 2014\MAT...\density_pr2.m 1 of 2

```
function dens = density_pr2(P,T,y)

% Cálculo da Massa Específica pela Equação de Estado de Peng-Robinson
% Este trabalho foi desenvolvido em parceria com o grupo GIMSCOP e foi
% implementado por Luis Fernando Baladão.

% Variáveis de Entrada:
% P: Pressão [MPa]
% T: Temperatura [K]
% y: Vetor da fração molar
% Variáveis de Saída:
% dens: Massa Específica [mol/L]
% Constantes e Parâmetros da Regra de Mistura:
% R: Constante dos Gases [MPa.L/mol.K]
% Tc: Temperatura Crítica [K]
% Pc: Pressão Crítica [MPa]
% w: Fator Acêntrico
% kij: Parâmetro de Interação Binária
% a: Representa o Termo das Forças de Atração entre as Moléculas da Equação
% de Estado de Peng-Robinson
% b: Covolume da Equação de Estado de Peng-Robinson

% Sistema (nesta ordem):
% 1 - Metano;
% 2 - Nitrogênio
% 3 - Etano;
% 4 - Propano;
% 5 - n-Butano
% 6 - Isobutano
% Esta função utiliza parâmetros de interação binária.

% Parâmetros e conversão de unidades
R = 0.008314472; %MPa.L/mol.K - still the same!
Tc = [190.56 126.2 305.32 369.83 425.12 408.2]; % K
Pc = [4.6001155 3.3943875 4.883865 4.2455175 3.7996875 3.6477]; % MPa
w = [0.0115 0.039 0.0995 0.1523 0.2002 0.183];
kij = [0 0.0311 -0.0026 0.014 0.0133 0.0256;0.0311 0 0.0515 0.0852 0.08 0.1033;-0.0026
0.0515 0 0.0011 0.0096 -0.0067;0.014 0.0852 0.0011 0 0.0033 -0.0078;0.0133 0.08 0.0096
0.0033 0 -0.0004;0.0256 0.1033 -0.0067 -0.0078 -0.0004 0];
% Se ff = -1, os parâmetros são calculados pela Equação de Estado de Peng-Robinson(PR)
e se ff = 1 os parâmetros são calculados pela Equação de Estado Soave-Redlich-Kwong
(SRK).
% Fixar opções:
root = 'all';
ff = -1;
y = y';

% PR
if ff == -1,
    U = 2;
    W = -1;
    omega1 = 0.07780;
    omega2 = 0.45724*(R.^2.*Tc.^2./Pc);
    fw = 0.37464+1.59226.*w-0.26992.*w.^2;

% SRK
```

02/04/15 18:01 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado 2014\MAT...\density pr2.m 2 of 2

```

elseif ff == 1,
    U = 1;
    W = 0;
    omega1 = 0.08664;
    omega2 = 0.42748*(R.^2.*Tc.^2./Pc);
    fw = 0.48+1.574.*w-0.176.*w.^2;
end

if nargin < 10 | isempty(root) == 1
    root = 'all';
end

% Calcula os Parâmetros das Regras de Mistura
NC = length(y);
K1 = sqrt(U^2-4*W);
K2 = U+K1;
K3 = U-K1;
bi = omega1*R.*Tc./Pc;
ai = omega2.*(1+fw.*(1-(T./Tc).^ (1/2))).^2;
aij0 = (ai'*ai).^ (1/2);
aij = aij0.*(1-kij);
Bm = sum(bi.*y);
Am = sum(sum((y'*y).*aij));
A = Am*P/(R^2*T^2);
B = Bm*P/(R*T);
C2 = -(1+B-U*B);
C1 = A+W*B^2-U*B-U*B^2;
C0 = -W*B^3-W*B^2-A*B;
zall = rootspedro([1 C2 C1 C0]);
zval = rootest(zall);
nvalroots = length(zval);

% Escolhendo a raiz adequada ...
%if nvalroots == 1
%    warning('A equação de estado não prevê duas raízes reais');
%end;
switch root
case 'vapor'
    Z = max(zval);
case 'liquid'
    Z = min(zval);
case 'all'
    Z = zval;
otherwise
    Z = [];
    disp('Não calcula a raiz.')
end

% Cálculo do volume específico e da massa específica pela Equação de Estado GERG-2008.
v = R*T*Z/P; % L/mol
dens = 1./v;
for i = 1:length(dens)
    disp(['A massa específica é ' num2str(dens(i)) ' mol/L']);
end

```

Figura A.3: Código computacional para o cálculo da massa específica para a equação de estado de Peng-Robinson.

A.4 Apêndice A4

02/04/15 15:41 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado ...\Fugacitycoefficient.m 1 of 8

```
function Incoefug = Fugacitycoefficient(rho,T,x)

% Cálculo do Logaritmo do Coeficiente de Fugacidade pela Equação de Estado GERG-2008
% Este trabalho foi desenvolvido em parceria com o grupo GIMSCOP, e foi
% implementado por Luis Fernando Baladão.

% Essa implementação foi baseada no artigo "The GERG-2008 Wide-Range Equation of State
for Natural Gases and
% Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004", publicada na revista Journal
% of Chemical Engineering Data, 2012, V. 57, pp. 3032-3091 pelos autores
% O.Kunz e W.Wagner.
%
% Variáveis de Entrada:
% rho: Massa Específica [mol/L]
% T: Temperatura [K]
% x: Vetor da fração molar
% Variáveis de Saída:
% Pressão: p [MPa]
% Constantes e outros Parâmetros:
% R: Constante dos Gases [MPa.L/mol.K]
% tau: Inverso da Temperatura Reduzida da Mistura
% delta: Massa Específica Reduzida da Mistura

% Constantes
N = 21; % Número de Componentes
RR = [(0.001*8.314510)/(0.001*8.314472)]; % R*/R;
R = 0.008314472;

% Parâmetros
[rho_c,T_c,beta_v,gama_v,beta_t,gama_t,no_oi,nuo_oi,n_oi,d_oi,t_oi,c_oi,Kpol_i,Kexp_i,
n_ij,d_ij,t_ij,eta_ij,epsilon_ij,beta_ij,gamma_ij,Kpol_ij,Kexp_ij,F_ij] =
gerg2008_pars_1;

% Massa Específica Reduzida da Mistura e Temperatura Reduzida da Mistura -
% Equações 16 e 17 do Artigo de O.Kunz e W.Wagner(2012).
% Obs: rho_r e T_r são escalares
rho_r = 0;
for i = 1:N-1
    for j = i+1:N
        if x(i) > 1e-6 && x(j) > 1e-6
            rho_r = rho_r + 2*x(i)*x(j)*beta_v(i,j)*gama_v(i,j)*(x(i)+x(j))/(beta_v(i,
j)^2*x(i)+x(j))* (1/8)*(1/rho_c(i)^(1/3)+1/rho_c(j)^(1/3))^3;
        end
    end
end
rho_r = rho_r + sum(x.^2./rho_c);
rho_r = 1/rho_r;

T_r = 0;
for i = 1:N-1
    for j = i+1:N
        if x(i) > 1e-6 && x(j) > 1e-6
            T_r = T_r + 2*x(i)*x(j)*beta_t(i,j)*gama_t(i,j)*(x(i)+x(j))/(beta_t(i,j)
^2*x(i)+x(j))*sqrt(T_c(i)*T_c(j));
        end
    end
end
```

02/04/15 15:41 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado ... \Fugacitycoefficient.m 2 of 8

```

    end
end
T_r = T_r + sum(x.^2.*T_c);

% Cálculo das variáveis reduzidas:
delta = rho/rho_r;
tau = T_r/T;

% Cálculo da Energia Livre de Helmholtz adimensional para o Gás Ideal - Equação 12 do
Artigo de O.Kunz e W.Wagner(2012).
% Obs: alphas_oi é o vetor linha com mesmo tamanho do vetor x.
arg1 = abs(sinh(nuo_oi(:,4).*T_c/T));
arg2 = abs(sinh(nuo_oi(:,6).*T_c/T));
for i = 1:N
    if abs(arg1(i)) < 1e-12;
        arg1(i) = 1;
    end
    if abs(arg2(i)) < 1e-12;
        arg2(i) = 1;
    end
end
alphas_oi = log(rho./rho_c)+RR*(no_oi(:,1) + no_oi(:,2).*T_c/T + no_oi(:,3).*log(T_c/T)
+ no_oi(:,4).*log(arg1) + ...
    no_oi(:,6).*log(arg2) - no_oi(:,5).*log(cosh(nuo_oi(:,5).*T_c/T)) - no_oi(:,7).*log
(cosh(nuo_oi(:,7).*T_c/T)));

% Alpha em função do rho
% Parte Residual da Energia Livre de Helmholtz Reduzida para um Componente i - Equação
14 do Artigo de O.Kunz e W.Wagner(2012).
% Obs: alphas_oi é o vetor linha com mesmo tamanho do vetor x.
alphas_oi = zeros(21,1);
for i = 1:N
    temp = 0;
    for k = 1:Kpol_i(i)
        temp = temp + n_oi(i,k)*delta^d_oi(i,k)*tau^t_oi(i,k);
    end
    for k = Kpol_i(i)+1:Kpol_i(i)+Kexp_i(i)
        temp = temp + n_oi(i,k)*delta^d_oi(i,k)*tau^t_oi(i,k)*exp(-delta^c_oi(i,k));
    end
    alphas_oi(i) = temp;
end

% alphas_ij é parte Residual da Energia Livre de Helmholtz Reduzida da Mistura para uma
Função de Desvio Específica ou Generalizada - Equação 15 do Artigo de O.Kunz e W.Wagner
(2012).
% Obs: alphas_ij é uma matriz 21x21.
alphas_ij = zeros(21,21);
temp = 0;
for i = 1:N-1
    for j = i+1:N
        temp = 0;
        for k = 1:Kpol_ij{i,j}
            temp = temp + n_ij{i,j}(k)*delta^d_ij{i,j}(k)*tau^t_ij{i,j}(k);
        end
        for k = Kpol_ij{i,j}+1:Kpol_ij{i,j}+Kexp_ij{i,j}
            temp = temp + n_ij{i,j}(k)*delta^d_ij{i,j}(k)*tau^t_ij{i,j}(k)*exp(-eta_ij

```

02/04/15 15:41 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado ... \Fugacitycoefficient.m 3 of 8

```
{i,j}(k)*(delta - epsilon_ij{i,j}(k))^2 - beta_ij{i,j}(k)*(delta - gamma_ij{i,j}(k)));
    end
    alphas_ij(i,j) = temp;
end
end

% A função alphas calcula a parte residual da Energia Livre de Helmholtz em relação a
% Massa Específica Reduzida da Mistura da Equação de Estado
% GERG-2008- Equação 10 do Artigo de O.Kunz e W.Wagner(2012).
% Obs: alphas é escalar
alphas_ij = 0;
for i = 1:N-1
    for j = i+1:N
        alphas_ij = alphas_ij + x(i)*x(j)*F_ij(i,j)*alphas_ij(i,j);
    end
end
alphas_o = 0;
for i = 1:N
    alphas_o = alphas_o + sum(x(i)*alphas_oi(i));
end
alphas=alphas_o+alphas_ij;

% alphas_o Representa as Propriedades da Mistura do Gás Ideal da Energia Livre de
% Helmholtz na Equação de Estado GERG-2008 - Equação 9 do Artigo de
% O.Kunz e W.Wagner(2012).
% Obs: alphas_o é escalar
alphas_o1=0;
for i = 1:N
    if x(i) > 1e-6
        alphas_o1 = sum(x.*(alphas_o1));
    end
end
alphas_o2=0;
for i = 1:N
    if x(i) > 1e-6
        alphas_o2 = alphas_o2 + x(i)*log(x(i));
    end
end
alphas_o=alphas_o1+alphas_o2;

% alphas_oi_der é a derivada parcial da parte residual da Energia Livre de Helmholtz
% Reduzida em relação a Massa Específica Reduzida da
% Mistura - Tabela B7 do artigo de O.Kunz e W.Wagner(2012).
% Obs: alphas_oi_der é o vetor linha com mesmo tamanho do vetor x.
alphas_oi_der = zeros(21,1);
for i = 1:N
    temp = 0;
    for k = 1:Kpol_i(i)
        temp = temp + n_oi(i,k)*d_oi(i,k)*(delta^(d_oi(i,k)-1))*(tau^t_oi(i,k));
    end
    for k = Kpol_i(i)+1:Kpol_i(i)+Kexp_i(i)
        temp = temp + n_oi(i,k)*(delta^(d_oi(i,k)-1))*(d_oi(i,k)-c_oi(i,k))*(delta^c_oi
(i,k))*(tau^t_oi(i,k))*exp(-delta^c_oi(i,k));
    end
    alphas_oi_der(i) = temp;
end
end
```

02/04/15 15:41 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado ... \Fugacitycoefficient.m 4 of 8

```

% alphas_ij_der é a derivada parcial da Parte Residual da Energia Livre de Helmholtz
Reduzida para uma Função de Desvio Específica ou Generalizada
% em relação a Massa Específica Reduzida da Mistura -Tabela B8 do artigo de O.Kunz e W.
Wagner(2012).
% Obs: alphas_ij_der é uma matriz 21x21.
alphas_ij_der = zeros(21,21);
temp = 0;
for i = 1:N-1
    for j = i+1:N
        temp = 0;
        for k = 1:Kpol_ij{i,j}
            temp = temp + n_ij{i,j}(k)*d_ij{i,j}(k)*delta^(d_ij{i,j}(k)-1)*tau^t_ij{i,
j}(k);
        end
        for k = Kpol_ij{i,j}+1:Kpol_ij{i,j}+Kexp_ij{i,j}
            temp = temp + n_ij{i,j}(k)*delta^d_ij{i,j}(k)*tau^t_ij{i,j}(k)*exp(-eta_ij
{i,j}(k)*(delta - epsilon_ij{i,j}(k))^2 - beta_ij{i,j}(k)*(delta - gamma_ij{i,j}(k)))*
((d_ij{i,j}(k)/delta)-2*eta_ij{i,j}(k)*(delta - epsilon_ij{i,j}(k)) - beta_ij{i,j}(k));
        end
        alphas_ij_der(i,j) = temp;
    end
end

% A função alpharr calcula a derivada parcial da parte residual da Energia Livre de
Helmholtz em Relação a Massa Específica Reduzida da Mistura
% da Equação de Estado GERG-2008- Tabela B5 do artigo de O.Kunz e W.Wagner(2012).
% Obs: alphas_der é escalar
alphas_derijr = 0;
for i = 1:N-1
    for j = i+1:N
        if x(i) > 1e-6 && x(j) > 1e-6
            alphas_derijr = alphas_derijr + x(i)*x(j)*F_ij(i,j)*alphas_ij_der(i,j);
        end
    end
end
alphas_deroir = 0;
for i = 1:N
    if x(i) > 1e-6
alphas_deroir = alphas_deroir + (x(i)*alphas_oi_der(i));
    end
end

alpharr= alphas_derijr+alphas_deroir;

% Alpha em função do tau
% alphas_oi_der é a derivada parcial da parte residual da Energia Livre de Helmholtz
Reduzida em relação ao Inverso da Temperatura Reduzida da
% Mistura - Tabela B7 do artigo de O.Kunz e W.Wagner(2012).
% Obs: alphas_oi_der é o vetor linha com mesmo tamanho do vetor x.
alphas_oi_der = zeros(21,1);
for i = 1:N
    temp = 0;
    for k = 1:Kpol_i(i)
        temp = temp + n_oi(i,k)*t_oi(i,k)*(delta^(d_oi(i,k)))*(tau^(t_oi(i,k)-1));
    end
end

```

02/04/15 15:41 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado ... \Fugacitycoefficient.m 5 of 8

```

    for k = Kpol_i(i)+1:Kpol_i(i)+Kexp_i(i)
        temp = temp + n_oi(i,k)*t_oi(i,k)*(delta^(d_oi(i,k)))*(tau^(t_oi(i,k)-1))*exp(-
delta^(c_oi(i,k)));
    end
    alphas_oi_der(i) = temp;
end

% alphas_ij_der é a derivada parcial da Parte Residual da Energia Livre de Helmholtz
Reduzida para uma Função de Desvio Específica ou Generalizada
% em relação ao Inverso da Temperatura Reduzida da Mistura -Tabela B8 do artigo de O.
Kunz e W.Wagner(2012).
% Obs: alphas_ij_der é uma matriz 21x21.
alphas_ij_der = zeros(21,21);
temp = 0;
for i = 1:N-1
    for j = i+1:N
        temp = 0;
        for k = 1:Kpol_ij{i,j}
            temp = temp + n_ij{i,j}(k)*t_ij{i,j}(k)*delta^(d_ij{i,j}(k))*tau^(t_ij{i,j}
(k)-1);
        end
        for k = Kpol_ij{i,j}+1:Kpol_ij{i,j}+Kexp_ij{i,j}
            temp = temp + n_ij{i,j}(k)*t_ij{i,j}(k)*delta^(d_ij{i,j}(k))*tau^(t_ij{i,j}
(k)-1)*exp(-eta_ij{i,j}(k)*(delta - epsilon_ij{i,j}(k))^2 - beta_ij{i,j}(k)*(delta -
gamma_ij{i,j}(k)));
        end
        alphas_ij_der(i,j) = temp;
    end
end

% A função alphas_der calcula a derivada parcial da parte residual da Energia Livre de
Helmholtz em Relação ao Inverso da Temperatura Reduzida da Mistura
% da Equação de Estado GERG-2008- Tabela B5 do artigo de O.Kunz e W.Wagner(2012).
% Obs: alphas_der é escalar
alphas_derijr = 0;
for i = 1:N-1
    for j = i+1:N
        if x(i) > 1e-6 && x(j) > 1e-6
            alphas_derijr = alphas_derijr + x(i)*x(j)*F_ij(i,j)*alphas_ij_der(i,j);
        end
    end
end
alphas_deroir = 0;
for i = 1:N
    if x(i) > 1e-6
        alphas_deroir = alphas_deroir + (x(i)*alphas_oi_der(i));
    end
end

alphas_der = alphas_derijr+alphas_deroir;

% Derivada da Massa Específica Reduzida e da Temperatura Reduzida em relação a fração
molar do componente i
% Equações retiradas da Tabela B.9 do artigo de O.Kunz e W.Wagner(2012).

% diffrho_v

```

02/04/15 15:41 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado ... \Fugacitycoefficient.m 6 of 8

```

diffrho_v=zeros(21,1);
for i = 1:N
    temp=0;
    for j = 1:i-1
        if x(i) > 1e-6 | x(j) > 1e-6
            temp = temp + 2*beta_v(j,i)*gama_v(j,i)*(1/8)*((1/(rho_c(j)^(1/3)))+(1/(rho_c(i)^(1/3))))^3*x(j)*(((x(j)+x(i))/(beta_v(j,i)^2*x(j)+x(i))))+((x(j)*x(i))/(beta_v(j,i)^2*x(j)+x(i)))*(1-(((x(j)+x(i))/(beta_v(j,i)^2*x(j)+x(i)))));
        end
    end

    for j = i+1:N
        if x(i) > 1e-6 | x(j) > 1e-6
            temp = temp + 2*beta_v(i,j)*gama_v(i,j)*(1/8)*((1/(rho_c(i)^(1/3)))+(1/(rho_c(j)^(1/3))))^3*x(j)*(((x(i)+x(j))/(beta_v(i,j)^2*x(i)+x(j))))+((x(i)*x(j))/(beta_v(i,j)^2*x(i)+x(j)))*(1-(beta_v(i,j)^2)*(((x(i)+x(j))/(beta_v(i,j)^2*x(i)+x(j)))));
        end
    end
    diffrho_v(i)=temp;
end
diffrho=zeros(21,1);
for i = 1:N

    diffrho(i)=diffrho_v(i)+(2*(x(i))/rho_c(i));
end
% diffT_t
diffT_t=zeros(21,1);
for i = 1:N
    temp=0;
    for j = 1:i-1
        if x(i) > 1e-6 | x(j) > 1e-6
            temp = temp + 2*beta_t(j,i)*gama_t(j,i)*sqrt(T_c(j)*T_c(i))*x(j)*(((x(j)+x(i))/(beta_t(j,i)^2*x(j)+x(i))))+((x(j)*x(i))/(beta_t(j,i)^2*x(j)+x(i)))*(1-(((x(j)+x(i))/(beta_t(j,i)^2*x(j)+x(i)))));
        end
    end

    for j = i+1:N
        if x(i) > 1e-6 | x(j) > 1e-6
            temp = temp + 2*beta_t(i,j)*gama_t(i,j)*sqrt(T_c(i)*T_c(j))*x(j)*(((x(i)+x(j))/(beta_t(i,j)^2*x(i)+x(j))))+((x(i)*x(j))/(beta_t(i,j)^2*x(i)+x(j)))*(1-(beta_t(i,j)^2)*(((x(i)+x(j))/(beta_t(i,j)^2*x(i)+x(j)))));
        end
    end
    diffT_t(i)=temp;
end

diffT=zeros(21,1);
for i = 1:N

    diffT(i) = diffT_t(i) + (2*x(i)*T_c(i));
end

% Derivada da função da Massa Específica Reduzida e da Temperatura Reduzida em relação
ao número de mols do componente i
% Equação retirada da Tabela B.4 do artigo de O.Kunz e W.Wagner(2012).

```

02/04/15 15:41 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado ...\Fugacitycoefficient.m 7 of 8

```

% diffrho_n
diffrho_n=zeros(21,1);
for i=1:N
    diffrho_n(i)=- (rho_r)^2*diffrho(i);
end
% diffrho_nk
diffrho_nk=0;
for i=1:N
    if x(i)>1e-6
        diffrho_nk=diffrho_nk+ sum(-(rho_r)^2*x(i)*diffrho(i));
    end
end
diffrho_ni=zeros(21,1);
for i=1:N
    diffrho_ni(i)=diffrho_n(i)-diffrho_nk;
end
% diffT_n
diffT_n=zeros(21,1);
for i=1:N
    if x(i)>1e-6
        diffT_n=diffT(i);
    end
end
% diffT_nk
diffT_nk=0;
for i=1:N
    if x(i)>1e-6
        diffT_nk=diffT_nk+x(i)*diffT(i);
    end
end
diffT_ni=zeros(21,1);
for i=1:N
    diffT_ni(i)=diffT(i)-diffT_nk;
end

% Cálculo da parte residual da Energia Livre de Helmholtz em relação a fração molar do
componente i
% Equação retirada da Tabela B.4 do artigo de O.Kunz e W.Wagner(2012).
% alpha_k

alpha_k=zeros(21,1);
for i=1:N
    temp=0;
    for j=1:N
        if x(i) > 1e-6 && x(j) > 1e-6
            temp=temp+(x(i)*F_ij*alphan_ij(i,j));
        end
    end
    alpha_k=temp;
end

% alpha_xk

alpha_xk=zeros(21,1);
for i= 1:N

```

02/04/15 15:41 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado ... \Fugacitycoefficient.m 8 of 8

```

    alpha_xk(i)=alpha_k+alphan_oi(i);
end

% alpha_rek
alpha_rek=0;

for i=1:N
    alpha_rek=alpha_rek+sum(x(i)*alpha_xk(i));
end

% Cálculo do número de mols multiplicado pela derivada parcial da parte residual da
Energia Livre de Helmholtz em relação ao número de mols do componente i
% Equação retirada da Tabela B.4 do artigo de O.Kunz e W.Wagner(2012).
% ndiffalpha_r
ndiffalpha_r=zeros(21,1);
for i=1:N
    ndiffalpha_r(i)=ndiffalpha_r(i)+((delta*alpharr)*(1-(1/rho_r)*diffrho_ni(i)))+
((tau*alphanr)/(T_r))*diffT_ni(i)+alpha_xk(i)-alpha_rek;
end

% Cálculo da derivada parcial da parte residual da Energia Livre de Helmholtz em
relação ao número de mols do componente i
% Equação retirada da Tabela B.4 do artigo de O.Kunz e W.Wagner(2012).
% diffn_i
diffn_i=zeros(21,1);
for i=1:N

diffn_i(i)= diffn_i(i)+ alphan+ndiffalpha_r(i);
end

% Cálculo do Logaritmo do Coeficiente de Fugacidade pela Equação de Estado GERG-2008
lncoefug=zeros(21,1);
for i=1:N
    lncoefug(i)= (diffn_i(i))-log(1+delta*alpharr);
end

```

Figura A.4: Código computacional para o cálculo do coeficiente de fugacidade para a equação de estado GERG-2008.

A.5 Apêndice A5

02/04/15 18:24 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado 2014\MATLAB...\Kval_GN1.m 1 of 4

```
function [K,hl,Hv,HE,HRm]=Kval_GN1(x,y,P,T,mode,order)
% Cálculo do fator K pela Equação de Estado de Peng-Robinson
% Este trabalho foi desenvolvido em parceria com o grupo GIMSCOP e foi
% implementado por Luis Fernando Baladão.

% Variáveis de Entrada:
% x: Vetor da Fração Molar da Fase Líquida
% y: Vetor da fração molar da Fase Vapor
% Pressão: P [MPa]
% T: Temperatura [K]
% Variáveis de Saída:
% K: Fator K
% hl: Entalpia do Líquido [cal/mol]
% Hv: Entalpia do Vapor [cal/mol]
% Constantes e Parâmetros da Regra de Mistura:
% R: Constante dos Gases [MPa.L/mol.K]
% Tc: Temperatura Crítica [K]
% Pc: Pressão Crítica [MPa]
% w: Fator Acêntrico
% kij: Parâmetro de Interação Binária
% a: Representa o Termo das Forças de Atração entre as Moléculas da Equação
% de Estado de Peng-Robinson
% b: Covolume da Equação de Estado de Peng-Robinson

% Sistema (nesta ordem):
% 1 - Metano;
% 2 - Etano
% 3 - Propano;
% 4 - n-Butano
% 5 - n-Pentano
% 6 - n-Hexano
% 7 - Nitrogênio

% As informações de cada vetor correspondem em cada coluna
% aos compostos listados, exceto para os coeficientes de
% calor específico e pressão de vapor, cujas linhas correspondem
% a cada substância. Ref. aos arquivos GIENITH e PRESVAP para mais
% informações.

if nargin == 5
    [Tc,Pc,w,kij] = SysPar_GN1({'Tc','Pc','w','kij'});
elseif nargin == 6
    [Tc,Pc,w,kij] = SysPar_GN1({'Tc','Pc','w','kij'},order);
end

%
%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Cálculo do logaritmo do coeficiente de fugacidade para as fases líquida e
% vapor

[lnfii_l,HRm_l] = peng_srk(T,P,x,Tc,Pc,w,kij,-1,mode,'liquid');
[lnfii_v,HRm_v] = peng_srk(T,P,y,Tc,Pc,w,kij,-1,mode,'vapor');

% Fator K:
lnK = lnfii_l - lnfii_v;
```

02/04/15 18:24 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado 2014\MATLAB...\Kval GN1.m 2 of 4

```

K=exp(lnK)';

if mode==2
    %HGI = gienth(T,Cpcoef,delta_Hf)';
    % Entalpia do líquido:
    %hl = [ ];
    % Entalpia do vapor:
    %Hv = (sum(y'.*HGI)+HRm');
    error('Methods not implemented yet!')
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%      Calculo do logaritmo do coeficiente de fugacidade da
fase vapor %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

function [lnphii,HR] = peng_sr_k(T,P,y,Tc,Pc,w,kij,ff,mode,root)

% Peng_sr_k calcula os coeficientes de fugacidade, as entalpias residuais
% da mistura gasosa e suas derivadas na temperatura e composição
% através das equações de estado (EOS) Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong.
% As unidades de saída são K para temperaturas e cal/mol para entalpias.
% Chamada: peng_sr_k_p2(T,P,y,Tc,Pc,w,kij,ff)
% Variáveis de Entrada:
% T: Temperatura [K]
% P: Pressão [MPa]
% y: É um vetor linha com as frações molares da fase vapor
% kij: É uma matriz quadrada contendo os parâmetros de interação
% w: É o fator acêntrico de Pitzer
% Variáveis de Saída:
% lnphii: logaritmo dos coeficientes de fugacidade
% HR: Entalpia Residual [cal/mol]
% Constantes e Parâmetros da Regra de Mistura:
% R: Constante dos Gases [MPa.L/mol.K]
% Tc: Temperatura Crítica [K]
% Pc: Pressão Crítica [MPa]
% w: Fator Acêntrico
% kij: Parâmetro de Interação Binária
% a: Representa o Termo das Forças de Atração entre as Moléculas da Equação
% de Estado de Peng-Robinson
% b: Covolume da Equação de Estado de Peng-Robinson
% Se ff = -1, os parâmetros são calculados pela Equação de Estado de Peng-Robinson
(PR) e se ff = 1 os parâmetros são calculados pela Equação de Estado Soave-Redlich-
Kwong(SRK).

R = 0.08205*0.001;

% PR
if ff == -1,
    U = 2;
    W = -1;
    omegal = 0.07780;
    omega2 = 0.45724*(R.^2.*Tc.^2./Pc);
    fw = 0.37464+1.59226.*w-0.26992.*w.^2;

```

02/04/15 18:24 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado 2014\MATLAB...\Kval GN1.m 3 of 4

```

% SRK
elseif ff == 1,
    U = 1;
    W = 0;
    omega1 = 0.08664;
    omega2 = 0.42748*(R.^2.*Tc.^2./Pc);
    fw = 0.48+1.574.*w-0.176.*w.^2;
end

if nargin < 10 | isempty(root) == 1
    root = 'all';
end

% Calcula os Parâmetros das Regras de Mistura
NC = length(y);
K1 = sqrt(U^2-4*W);
K2 = U+K1;
K3 = U-K1;
bi = omega1*R.*Tc./Pc;
ai = omega2.*(1+fw.*(1-(T./Tc).^ (1/2))).^2;
aij0 = (ai'*ai).^ (1/2);
aij = aij0.*(1-kij);
Bm = sum(bi.*y);
Am = sum(sum((y'*y).*aij));
A = Am*P/(R^2*T^2);
B = Bm*P/(R*T);
C2 = -(1+B-U*B);
C1 = A+W*B^2-U*B-U*B^2;
C0 = -W*B^3-W*B^2-A*B;
zall = rootspedro([1 C2 C1 C0]);
zval = rootest(zall);
%zval = cubicroots([1 C2 C1 C0]);
nvalroots = length(zval);

% Escolhendo a raiz adequada ...
%if nvalroots == 1
%    warning('A equação de estado não prevê duas raízes reais');
%end;
switch root
case 'vapor'
    Z = max(zval);
case 'liquid'
    Z = min(zval);
case 'all'
    Z = zval;
otherwise
    Z = [];
    disp('No EOS root choice. ')
end

if mode == 2
    % Entalpia residual:
    daidT = -fw.*(omega2.*ai./Tc./T).^ (1/2);
    daijdT = aij/2.*(multilc(daidT./ai)+multilc((daidT./ai)'));
    dadT = sum(sum((y'*y).*daijdT));

```

02/04/15 18:24 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado 2014\MATLAB...\Kval GN1.m 4 of

```

HR = (T.*dadT-Am).*1./Bm./K1.*log((2.*Z+B.*K3)/(2.*Z+B.*K2))+R.*T.*(1-Z);
HR = -24.20106*HR; % conversão para cal/mol
elseif mode == 1
    HR = [];
end

% Coeficiente de fugacidade:
deltai = (2.*ai.^(1/2)./Am).*((1-kij)*(y.*ai.^(1/2)))';
lnphii = ((bi./Bm)*(Z-1)-log(Z-B)+A./B./K1.*log((2.*Z+B.*K2)/(2.*Z+B.*K3)).*((bi./Bm)-
deltai));

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Cálculo da Entalpia para o Gás Ideal
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

function enthalp = gienth(T,Cpcoef,delta_Hf)

% Gienth é a função que calcula a entalpia, para uma dada temperatura,
% do gás ideal cujo calor específico a pressão constante é dado
% pela expansão A + B*T + C*T + D*T .
% Variáveis de Entrada:
% T: Temperatura [K]
% Cpcoef: São os coeficientes A , B e C (matriz).% A matriz de Cpcoef deve ter ordem
ncx4, onde nc é o número
% de compostos; assim, coeficientes nulos devem ser preenchidos [J/mol]
% delta_Hf: O valor delta_Hf é a entalpia padrão de formação
% do componente como gás ideal a 298.15K [J/mol].
% Parametros de saída:
% enthalp: Entalpia [cal/mol]
% Outros parâmetros:
% Cp é dado em J/(mol.K)
% Opt permite que o resultado seja dado em vetor coluna (default é
% vetor linha).

T0 = 298.15; % em K.
delta_1 = Cpcoef(:,1)*(T-T0);
delta_2 = Cpcoef(:,2)*((T^2)-(T0^2))/2;
delta_3 = Cpcoef(:,3)*((T^3)-(T0^3))/3;
delta_4 = Cpcoef(:,4)*((T^4)-(T0^4))/4;

test = size(delta_Hf);
if test(1) == 1
    delta_Hf = delta_Hf';
end;
enthalp = (delta_1+delta_2+delta_3+delta_4+delta_Hf)';
enthalp = 0.23885*enthalp; % conversão para cal/mol

```

Figura A.5: Código computacional para o cálculo do fator K para a equação de estado de Peng-Robinson.

A.6 Apêndice A6

02/04/15 18:49 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado 2014\MAT...\flashptgerg.m 1 of 4

```
function [X,Y,beta,COUNTERO,COUNTERIAV] = flashptgerg(p,T,x)

% Cálculo do Flash-PT pela Equação de Estado GERG-2008
% Este trabalho foi desenvolvido em parceria com o grupo GIMSCOP, e foi
% implementado por Luis Fernando Baladão.

% Variáveis de Entrada:
% Pressão: p [MPa]
% T: Temperatura [K]
% x: Vetor da fração molar
% Variáveis de Saída:
% X: Vetor da fração molar da fase líquida
% Y: Vetor da fração molar da fase vapor
% beta: Fração de vapor
% Constantes e outros Parâmetros:
% R: Constante dos Gases [MPa.L/mol.K]

% Algumas opções do algoritmo
NC = length(x);
NAC = 3;
USEFAC = 0;
ITMAXO = 100;
ITMAXI = 100;
tol = 0.000001;
COUNTERIAV = 0;

% Cálculo inicial do fator k
% Chute inicial da Massa Específica - Baseado no gás ideal (Fase vapor)
R = 0.008314472;
rhoguessv = (p/(R*T)); % mol/L
rhov = densityv(p,T,x,rhoguessv);

% Chute inicial da Massa Específica - Baseado nos dados experimentais
% para fase líquida e estado de líquido saturado
rhoguessl=30; % mol/L
rhol = densityl(p,T,x,rhoguessl);

% Cálculo inicial dos logaritmos dos coeficientes de fugacidade das fases
lnfi_liq = Fugacitycoefficient(rhol,T,x);
lnfi_vap = Fugacitycoefficient(rhov,T,x);

lnK = lnfi_liq - lnfi_vap;
% Fator K
K=exp(lnK);

% Testando os limites para o loop interno!
% beta = 0.0;
FUN1 = RACHFORDRICE(x, K, 0, NC);
% beta = 1.0;
FUN2 = RACHFORDRICE(x, K, 1, NC);

% Esse laço interno verifica se a mistura está na região de ELV.
```

02/04/15 18:49 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado 2014\MAT...\flashptgerg.m 2 of 4

```

if ((FUN1 < 0) & (FUN2 > 0))
%   warning('Problem conditions outside two-phase region')
    X = []; Y = []; T = []; beta=[];COUNTERO=[]; COUNTERIAV=[];
    return
end

% Acelerador de Convergência
beta_min = 0.;
beta_max = 1.0;
beta = (beta_min + beta_max)/2;

% Loop principal
erroro = 1.; COUNTERO = 0; COUNTERAC = 1;
while (erroro > tol)
    if (COUNTERO >= ITMAXO)
        % Quitting
        FAIL = 1;
        return
    else
        FAIL = 0;
    end
    if (COUNTERAC > NAC)
        if (USEFAC == 1)
            % Entrando no passo de aceleração de convergência.
            D1 = 0.0; D2 = 0.0;
            for I = 1:NC
                D1 = D1 + (RE(I,3) - RE(I,2))^2;
                D2 = D2 + (RE(I,2) - RE(I,1))*(RE(I,3) - RE(I,2));
            end
            lambda = D1/D2;
            if ((lambda < 1) & (lambda > 0.1))
                for I = 1:NC
                    K(1,I) = exp(RE(I,3) + (RE(I,3) - RE(I,2))*lambda/(1 - lambda));
                end
            end
            COUNTERAC = 1;
        end
    end
    errori = 1.;
    COUNTERI = 0;
    KOLD = K;

% Cálculo da fração de vapor pelo método iterativo (Newton)
while (errori > tol & COUNTERI < ITMAXI)
    [FUN, DFUN]= RACHFORDRICE(x, K, beta, NC);
FUN=0; DFUN=0;
FUN = sum(x.*(K - 1)./(1 - beta + beta.*K));
DFUN = sum(-x.*(K - 1).^2./(1 - beta + beta.*K).^2);
%     if (FUN < 0.0)
%         beta_max = beta;
%     end
%     if (FUN > 0.0)
%         beta_min = beta;
%     end
%     step = FUN/DFUN;
%     diff = beta - step;

```

02/04/15 18:49 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado 2014\MAT...\flashptgerg.m 4 of 4

```
%  
%  
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
  
function [FUN, DFUN] = RACHFORDRICE(x, K, beta, NC)  
% Avaliação da função de Rachford-Rice e sua derivada  
% Variáveis de Entrada:  
% x: Vetor da Fração molar  
% K: Fator K  
% beta: Fração de Vapor  
% Variáveis de Saída  
% FUN: Função de Rachford-Rice  
% DFUN: Derivada da função de Rachford-Rice  
  
FUN = sum(x.*(K - 1)./(1 - beta + beta.*K));  
DFUN = sum(-x.*(K - 1).^2./(1 - beta + beta.*K).^2);  
% K=K';  
[FUN, DFUN];
```

Figura A.6: Código computacional do cálculo do flash-RR para a equação de estado GERG-2008.

A.7 Apêndice A7

02/04/15 18:58 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado 2014\MATLAB2...\flashpt.m 1 of 3

```
function [X,Y,beta,COUNTERO,COUNTERIAV] = flashpt(P,T,z,parname,propname,order)

% Cálculo do Flash-PT pela Equação de Estado GERG-2008
% Este trabalho foi desenvolvido em parceria com o grupo GIMSCOP, e foi
% implementado por Luis Fernando Baladão.

% Variáveis de Entrada:
% Pressão: P [MPa]
% T: Temperatura [K]
% z: Vetor da fração molar
% Variáveis de Saída:
% X: Vetor da fração molar da fase líquida
% Y: Vetor da fração molar da fase vapor
% beta: Fração de vapor
% Constantes e outros Parâmetros:
% R: Constante dos Gases [MPa.L/mol.K]

% Algumas opções do algoritmo
NC = length(z);
if nargin < 7 | isempty(order) == 1
    order = [1:NC];
end
NAC = 3;
USEFAC = 0;
ITMAXO = 100;
ITMAXI = 100;
tol = 0.000001;
COUNTERIAV = 0;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Parâmetros %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
[TC,PC,OM] = feval(parname,({'Tc','Pc','w'}),order);

% Cálculo inicial do fator K
for I = 1:NC
    K(1,I) = exp(log(PC(I)/P) + 5.373*(1 + OM(I))*(1 - TC(I)/T));
end

% Testando limits para o loop interno!
% beta = 0.0
FUN1 = RACHFORDRICE(z, K, 0, NC);
% beta = 1.0
FUN2 = RACHFORDRICE(z, K, 1, NC);

% Esse laço interno verifica se a mistura está na região de ELV.
if ((FUN1 < 0) & (FUN2 > 0))
    warning('Problem conditions outside two-phase region')
    X = []; Y = []; T = [];
    return
end
% Entrando nos calculos principais !
beta_min = 0.;
beta_max = 1.0;
beta = (beta_min + beta_max)/2;
```

02/04/15 18:58 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado 2014\MATLAB2...\flashpt.m 2 of 3

```

% Acelerador de Convergência
erroro = 1.; COUNTERO = 0; COUNTERAC = 1;
while (erroro > tol)
    if (COUNTERO >= ITMAXO)
        % Quitting
        FAIL = 1;
        return
    else
        FAIL = 0;
    end
    if (COUNTERAC > NAC)
        if (USEFAC == 1)
            % Entrando no passo de aceleração de convergência.
            D1 = 0.0; D2 = 0.0;
            for I = 1:NC
                D1 = D1 + (R(I,3) - R(I,2))^2;
                D2 = D2 + (R(I,2) - R(I,1))*(R(I,3) - R(I,2));
            end
            lambda = D1/D2;
            if ((lambda < 1) & (lambda > 0.1))
                for I = 1:NC
                    K(1,I) = exp(R(I,3) + (R(I,3) - R(I,2))*lambda/(1 - lambda));
                end
            end
            COUNTERAC = 1;
        end
    end
    errori = 1.;
    COUNTERI = 0;
    KOLD = K;

    % Cálculo da fração de vapor pelo método iterativo (Newton)

    while (errori > tol & COUNTERI < ITMAXI)
        [FUN, DFUN]= RACHFORDRICE(z, K, beta, NC);
        FUN=0; DFUN=0;
        FUN = sum(z.*(K - 1)./(1 - beta + beta.*K));
        DFUN = sum(-z.*(K - 1).^2./(1 - beta + beta.*K).^2);
        %     if (FUN < 0.0)
        %         beta_max = beta;
        %     end
        %     if (FUN > 0.0)
        %         beta_min = beta;
        %     end
        %     step = FUN/DFUN;
        %     diff = beta - step;
        %     if ((diff < beta_min) | (diff > beta_max))
        %         betan = (beta_max + beta_min)/2;
        %     else
        %         betan = diff;
        %     end
        betan = beta - (FUN / DFUN);
        % Calculando o erro
        errori = abs((betan - beta)/beta);
        beta = betan;
        COUNTERI = COUNTERI + 1;
    end
end

```

02/04/15 18:58 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado 2014\MATLAB2...\flashpt.m 3 of 3

```

end
%disp(['Saindo do loop interno com ' num2str(COUNTERI) ' iterações'])
% Cálculo das composicoes com o valor dado de beta pelo método
% iterativo (Substituições Sucessivas)
X = z./(1 - beta + beta*K);
Y = K.*X;
% Avaliando as fugacidades
K = feval(propname,X,Y,P,T,1,order)';
% Atualizando as composições com o novo valor de beta
for I = 1:NC
    ERRK(I) = abs((log(K(I)) - log(KOLD(I)))/log(KOLD(I)));
    R(I, COUNTERAC) = log(K(I));
end
erroro = max(ERRK);
% Atualizando contador de iterações
COUNTERO = COUNTERO + 1;
COUNTERAC = USEFAC*COUNTERAC + 1;
COUNTERIAV = (COUNTERO - 1)*COUNTERIAV/COUNTERO + COUNTERI/COUNTERO;
end

if FAIL == 1
    warning('Algoritmo terminado devido ao numero de iteracoes')
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% HELPER FUNCTIONS
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%
%
%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

function [FUN, DFUN] = RACHFORDRICE(z, K, beta, NC)

% Avaliação da função de Rachford-Rice e sua derivada
% Variáveis de Entrada:
% x: Vetor da Fração molar
% K: Fator K
% beta: Fração de Vapor
% Variáveis de Saída
% FUN: Função de Rachford-Rice
% DFUN: Derivada da função de Rachford-Rice

FUN = sum(z.*(K - 1)./(1 - beta + beta*K));
DFUN = -sum(z.*(K - 1).^2./(1 - beta + beta*K).^2);

```

Figura A.7: Código computacional do cálculo do flash-RR para a equação de estado de Peng-Robinson.

A.8 Apêndice A8

02/04/15 19:07 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado 2014\MA...\Gibbsenergyd.m 1 of 4

```
function G = Gibbsenergyd(rho,T,x)
% Cálculo da Energia de Gibbs pela Equação de Estado GERG-2008
% Este trabalho foi desenvolvido em parceria com o grupo GIMSCOP, e foi
% implementado por Luis Fernando Baladão.
% Essa implementação foi baseada no artigo "The GERG-2008 Wide-Range Equation of State"
for Natural Gases and
% Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004", publicada na revista Journal
% of Chemical Engineering Data, 2012, V. 57, pp. 3032-3091 pelos autores
% O.Kunz e W.Wagner.
%
% Variáveis de Entrada:
% rho: Massa Específica [mol/L]
% T: Temperatura [K]
% x: Vetor da fração molar
% Variáveis de Saida:
% Energia de Gibbs : G [MPa*L/mol]
% Constantes e outros Parâmetros:
% R: Constante dos Gases [MPa.L/mol.K]
% tau: Inverso da Temperatura Reduzida da Mistura
% delta: Massa Específica Reduzida da Mistura
N = 21; % Número de Componentes
RR = [(0.001*8.314510)/(0.001*8.314472)]; % R*/R
R = 0.008314472;
% Parâmetros
[rho_c,T_c,beta_v,gama_v,beta_t,gama_t,no_oi,nuo_oi,n_oi,d_oi,t_oi,c_oi,Kpol_i,Kexp_i,
n_ij,d_ij,t_ij,eta_ij,epsilon_ij,beta_ij,gamma_ij,Kpol_ij,Kexp_ij,F_ij] =
gerg2008_pars_1;

% Massa Específica Reduzida da Mistura e Temperatura Reduzida da Mistura -
% Equações 16 e 17 do Artigo de O.Kunz e W.Wagner(2012).
% Obs: rho_r e T_r são escalares
rho_r = 0;
for i = 1:N-1
    for j = i+1:N
        if x(i) > 1e-6 && x(j) > 1e-6
            rho_r = rho_r + 2*x(i)*x(j)*beta_v(i,j)*gama_v(i,j)*(x(i)+x(j))/(beta_v(i,
j)^2*x(i)+x(j))*(1/8)*(1/rho_c(i)^(1/3)+1/rho_c(j)^(1/3))^3;
        end
    end
end
rho_r = rho_r + sum(x.^2./rho_c);
rho_r = 1/rho_r;

T_r = 0;
for i = 1:N-1
    for j = i+1:N
        if x(i) > 1e-6 && x(j) > 1e-6
            T_r = T_r + 2*x(i)*x(j)*beta_t(i,j)*gama_t(i,j)*(x(i)+x(j))/((beta_t(i,j)
^2*x(i)+x(j))*sqrt(T_c(i)*T_c(j)));
        end
    end
end
T_r = T_r + sum(x.^2.*T_c);

% Cálculo das variáveis reduzidas:
delta = rho/rho_r;
```

02/04/15 19:07 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado 2014\MA...\Gibbsenergyd.m 2 of 4

```

tau = T_r/T;

% Cálculo da Energia Livre de Helmholtz adimensional para o Gás Ideal - Equação 12 do
Artigo de O.Kunz e W.Wagner(2012).
% Obs: alpha_oi é o vetor linha com mesmo tamanho do vetor x.
arg1 = abs(sinh(nuo_oi(:,4).*T_c/T));
arg2 = abs(sinh(nuo_oi(:,6).*T_c/T));
for i = 1:N
    if abs(arg1(i)) < 1e-12;
        arg1(i) = 1;
    end
    if abs(arg2(i)) < 1e-12;
        arg2(i) = 1;
    end
end
alpha_oi = log(rho./rho_c)+RR*(no_oi(:,1) + no_oi(:,2).*T_c/T + no_oi(:,3).*log(T_c/T)
+ no_oi(:,4).*log(arg1) + ...
    no_oi(:,6).*log(arg2) - no_oi(:,5).*log(cosh(nuo_oi(:,5).*T_c/T)) - no_oi(:,7).*log
(cosh(nuo_oi(:,7).*T_c/T)));

% Alpha em função do rho
% Parte Residual da Energia Livre de Helmholtz Reduzida para um Componente i - Equação
14 do Artigo de O.Kunz e W.Wagner(2012).
% Obs: alphas_oi é o vetor linha com mesmo tamanho do vetor x.
alphar_oi = zeros(21,1);
for i = 1:N
    temp = 0;
    for k = 1:Kpol_i(i)
        temp = temp + n_oi(i,k)*delta^d_oi(i,k)*tau^t_oi(i,k);
    end
    for k = Kpol_i(i)+1:Kpol_i(i)+Kexp_i(i)
        temp = temp + n_oi(i,k)*delta^d_oi(i,k)*tau^t_oi(i,k)*exp(-delta^c_oi(i,k));
    end
    alphar_oi(i) = temp;
end

% alphas_ij é parte Residual da Energia Livre de Helmholtz Reduzida da Mistura para uma
Função de Desvio Especifica ou Generalizada - Equação 15 do Artigo de O.Kunz e W.Wagner
(2012).
% Obs: alphas_ij é uma matriz 21x21.
alphar_ij = zeros(21,21);
temp = 0;
for i = 1:N-1
    for j = i+1:N
        temp = 0;
        for k = 1:Kpol_ij{i,j}
            temp = temp + n_ij{i,j}(k)*delta^d_ij{i,j}(k)*tau^t_ij{i,j}(k);
        end
        for k = Kpol_ij{i,j}+1:Kpol_ij{i,j}+Kexp_ij{i,j}
            temp = temp + n_ij{i,j}(k)*delta^d_ij{i,j}(k)*tau^t_ij{i,j}(k)*exp(-eta_ij
{i,j}(k)*(delta - epsilon_ij{i,j}(k))^2 - beta_ij{i,j}(k)*(delta - gamma_ij{i,j}(k)));
        end
        alphar_ij(i,j) = temp;
    end
end
end

```

02/04/15 19:07 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado 2014\MA...\Gibbsenergyd.m 3 of 4

```
% Now adding all up

% A função alphas calcula a parte residual da Energia Livre de Helmholtz em relação a
% Massa Específica Reduzida da Mistura da Equação de Estado
% GERG-2008- Equação 10 do Artigo de O.Kunz e W.Wagner(2012).
% Obs: alphas é escalar
alpharij = 0;
for i = 1:N-1
    for j = i+1:N
        alpharij = alpharij + x(i)*x(j)*F_ij(i,j)*alpha_ij(i,j);
    end
end
alpharo = 0;
for i = 1:N
    alpharo = alpharo + sum(x(i)*alpha_oi(i));
end
alpha=alpharo+alpharij;

% alphao Representa as Propriedades da Mistura do Gás Ideal da Energia Livre de
% Helmholtz na Equação de Estado GERG-2008 - Equação 9 do Artigo de
% O.Kunz e W.Wagner(2012).
% Obs: alphao é escalar
alphao1=0;
for i = 1:N
    if x(i) > 1e-6
        alphao1 = sum(x.*(alphao_oi));
    end
end
alphao2=0;
for i = 1:N
    if x(i) > 1e-6
        alphao2 = alphao2 + x(i)*log(x(i));
    end
end
alphao=alphao1+alphao2;

% alpha_oi_der é a derivada parcial da parte residual da Energia Livre de Helmholtz
% Reduzida em relação a Massa Específica Reduzida da
% Mistura - Tabela B7 do artigo de O.Kunz e W.Wagner(2012).
% Obs: alpha_oi_der é o vetor linha com mesmo tamanho do vetor x.
alpha_oi_der = zeros(21,1);
for i = 1:N
    temp = 0;
    for k = 1:Kpol_i(i)
        temp = temp + n_oi(i,k)*d_oi(i,k)*(delta^(d_oi(i,k)-1))*(tau^t_oi(i,k));
    end
    for k = Kpol_i(i)+1:Kpol_i(i)+Kexp_i(i)
        temp = temp + n_oi(i,k)*(delta^(d_oi(i,k)-1))*(d_oi(i,k)-c_oi(i,k))*(delta^c_oi
(i,k))*(tau^t_oi(i,k))*exp(-delta^c_oi(i,k));
    end
    alpha_oi_der(i) = temp;
end

% alpha_ij_der é a derivada parcial da Parte Residual da Energia Livre de Helmholtz
% Reduzida para uma Função de Desvio Especifica ou Generalizada
% em relação a Massa Específica Reduzida da Mistura -Tabela B8 do artigo de O.Kunz e W.
```


02/04/15 19:07 G:\2013 2014 E 2015\Mestrado\Mestrado 2014\MA...\Gibbsenergyd.m 4 of 4

```

Wagner(2012).
% Obs: alphas_ij_der é uma matriz 21x21.
alphas_ij_der = zeros(21,21);
temp = 0;
for i = 1:N-1
    for j = i+1:N
        temp = 0;
        for k = 1:Kpol_ij{i,j}
            temp = temp + n_ij{i,j}(k)*d_ij{i,j}(k)*delta^(d_ij{i,j}(k)-1)*tau^t_ij{i,
j}(k);
        end
        for k = Kpol_ij{i,j}+1:Kpol_ij{i,j}+Kexp_ij{i,j}
            temp = temp + n_ij{i,j}(k)*delta^d_ij{i,j}(k)*tau^t_ij{i,j}(k)*exp(-eta_ij
{i,j}(k)*(delta - epsilon_ij{i,j}(k))^2 - beta_ij{i,j}(k)*(delta - gamma_ij{i,j}(k)))*
((d_ij{i,j}(k)/delta)-2*eta_ij{i,j}(k)*(delta - epsilon_ij{i,j}(k)) - beta_ij{i,j}(k));
        end
        alphas_ij_der(i,j) = temp;
    end
end

% A função alpharr calcula a derivada parcial da parte residual da Energia Livre de
Helmholtz em Relação a Massa Específica Reduzida da Mistura
% da Equação de Estado GERG-2008- Tabela B5 do artigo de O.Kunz e W.Wagner(2012).
% Obs: alphas_der é escalar
alphas_derijr = 0;
for i = 1:N-1
    for j = i+1:N
        if x(i) > 1e-6 && x(j) > 1e-6
            alphas_derijr = alphas_derijr + x(i)*x(j)*F_ij(i,j)*alphas_ij_der(i,j);
        end
    end
end
alphas_deroir = 0;
for i = 1:N
    if x(i) > 1e-6
        alphas_deroir = alphas_deroir + (x(i)*alphas_oi_der(i));
    end
end

alpharr= alphas_derijr+alphas_deroir;

% Cálculo da Energia de Gibbs
G = R*T*(1 + alphas + alphas_der + delta*alpharr);

```

Figura A.8: Código computacional para o cálculo da energia de Gibbs para a equação de estado GERG-2008.

Apêndice B

B.1 Apêndice B1

A seguir serão mostrados os parâmetros da equação de estado GERG-2008 fornecidos por Kunz e Wagner para o cálculo da pressão, massa específica, coeficiente de fugacidade, energia livre de Gibbs e para o cálculo do flash-RR.

Tabela B.1: Parâmetros críticos e massas molares dos 21 componentes considerados.

Componente (<i>i</i>)	Fórmula Molecular	Nº identificação	$\rho_{c,i}$ (mol.L ⁻¹)	$T_{c,i}$ (K)	m_i (g.mol ⁻¹)
Metano	CH_4	1	10,13934272	190,5640	16,042460
Nitrogênio	N_2	2	11,18390000	126,1920	28,013400
Dióxido de Carbono	CO_2	3	10,62497870	304,1282	44,009500
Etano	C_2H_6	4	6,870854540	305,3220	30,069040
Propano	C_3H_8	5	5,000043088	369,8250	44,095620
n-Butano	$n-C_4H_{10}$	6	3,920016792	425,1250	58,122200
Isobutano	$i-C_4H_{10}$	7	3,860142940	407,8170	58,122200
n-Pentano	$n-C_5H_{12}$	8	3,215577588	469,7000	72,148780
Isopentano	$i-C_5H_{12}$	9	3,271000000	460,3500	72,148780
n-Hexano	$n-C_6H_{14}$	10	2,705877875	507,8200	86,175360
n-Heptano	$n-C_7H_{16}$	11	2,315324434	540,1300	100,20194
n-Octano	$n-C_8H_{18}$	12	2,056404127	569,3200	114,22852
n-Nonano	$n-C_9H_{20}$	13	1,810000000	594,5500	128,25510
n-Decano	$n-C_{10}H_{22}$	14	1,640000000	617,7000	142,28168
Hidrogênio	H_2	15	14,94000000	33,19000	2,0158800
Oxigênio	O_2	16	13,63000000	154,5950	31,998800
Monóxido de Carbono	CO	17	10,85000000	132,8600	28,010100
Água	H_2O	18	17,87371609	647,0960	18,015280
Sulfeto de Hidrogênio	H_2S	19	10,19000000	373,1000	34,080880
Hélio	He	20	17,39900000	5,195300	4,0026020
Argônio	Ar	21	13,40742966	150,6870	39,948000

Tabela B.2: Coeficiente $n^o_{oi,k}$ da função α^o_{oi} para os 21 componentes considerados.

$n^o_{oi,k}$	k						
	1	2	3	4	5	6	7
$n^o_{o1,k}$	19,597508817	-83,9596678920	3,000880	0,76315	0,00460	8,74432	-4,46921
$n^o_{o2,k}$	11,083407489	-22,2021024280	2,500310	0,13732	-0,14660	0,90066	0,00000
$n^o_{o3,k}$	11,925152758	-16,1187622640	2,500020	2,04452	-1,06044	2,03366	0,01393
$n^o_{o4,k}$	24,675437527	-77,4253137600	3,000263	4,33939	1,23722	13,19740	-6,01989
$n^o_{o5,k}$	31,602908195	-84,4632843820	3,029390	6,60569	3,19700	19,19210	-8,37267
$n^o_{o6,k}$	20,884143364	-91,6384780260	3,339440	9,44893	6,89406	24,46180	14,78240
$n^o_{o7,k}$	20,413726078	-94,4676200360	3,067140	8,97575	5,25156	25,14230	16,13880
$n^o_{o8,k}$	14,536611217	-89,9195483190	3,000000	8,95043	21,83600	33,40320	0,00000
$n^o_{o9,k}$	15,449907693	-101,298172792	3,000000	11,7618	20,11010	33,16880	0,00000
$n^o_{o10,k}$	14,345969349	-96,1657223670	3,000000	11,6977	26,81420	38,61640	0,00000
$n^o_{o11,k}$	15,063786601	-97,3452523490	3,000000	13,7266	30,47070	43,55610	0,00000
$n^o_{o12,k}$	15,864687161	-97,3706675550	3,000000	15,6865	33,80290	48,17310	0,00000
$n^o_{o13,k}$	16,313913248	-102,160247463	3,000000	18,0241	38,12350	53,34150	0,00000
$n^o_{o14,k}$	15,870791919	-108,858547525	3,000000	21,0069	43,49310	58,36570	0,00000
$n^o_{o15,k}$	13,796443393	-175,864487294	1,479060	0,95806	0,45444	1,56039	-1,3756
$n^o_{o16,k}$	10,001843586	-14,9960951350	2,501460	1,07558	1,01334	0,00000	0,00000
$n^o_{o17,k}$	10,813340744	-19,8347339590	2,500550	1,02865	0,00493	0,00000	0,00000
$n^o_{o18,k}$	8,2035206900	-11,9963064430	3,003920	0,01059	0,98763	3,06904	0,00000
$n^o_{o19,k}$	9,3361977420	-16,2665089950	3,000000	3,11942	1,00243	0,00000	0,00000
$n^o_{o20,k}$	13,628409737	-143,470759602	1,500000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
$n^o_{o21,k}$	8,3166315000	-4,94650260000	1,500000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000

Tabela B.3: Coeficiente $\mathcal{G}_{oi,k}^o$ da função α_{oi}^o para os 21 componentes considerados.

$\mathcal{G}_{oi,k}^o$	k						
	1	2	3	4	5	6	7
$\mathcal{G}_{o1,k}^o$	0	0	0	4,306474465	0,936220902	5,5772338950	5,7226443610
$\mathcal{G}_{o2,k}^o$	0	0	0	5,251822620	-5,393067706	13,788988208	0,0000000000
$\mathcal{G}_{o3,k}^o$	0	0	0	3,022758166	-2,844425476	1,5899643640	1,1215960900
$\mathcal{G}_{o4,k}^o$	0	0	0	1,831882406	0,731306621	3,3780074810	3,5087219390
$\mathcal{G}_{o5,k}^o$	0	0	0	1,297521801	0,543210978	2,5831460830	2,7777732710
$\mathcal{G}_{o6,k}^o$	0	0	0	1,101487798	0,431957660	4,5024404590	2,1245163190
$\mathcal{G}_{o7,k}^o$	0	0	0	1,074673199	0,485556021	4,6712618650	2,1915834800
$\mathcal{G}_{o8,k}^o$	0	0	0	0,380391739	1,789520971	3,7774111130	0,0000000000
$\mathcal{G}_{o9,k}^o$	0	0	0	0,635392636	1,977271641	4,1693711310	0,0000000000
$\mathcal{G}_{o10,k}^o$	0	0	0	0,359036667	1,691951873	3,5969241070	0,0000000000
$\mathcal{G}_{o11,k}^o$	0	0	0	0,314348398	1,548136560	3,2593264580	0,0000000000
$\mathcal{G}_{o12,k}^o$	0	0	0	0,279143540	1,431644769	2,9738459920	0,0000000000
$\mathcal{G}_{o13,k}^o$	0	0	0	0,263819696	1,370586158	2,8488604830	0,0000000000
$\mathcal{G}_{o14,k}^o$	0	0	0	0,267034159	1,353835195	2,8334790350	0,0000000000
$\mathcal{G}_{o15,k}^o$	0	0	0	6,891654113	9,847634830	49,765290750	50,367279301
$\mathcal{G}_{o16,k}^o$	0	0	0	14,461722565	7,223325463	0,0000000000	0,0000000000
$\mathcal{G}_{o17,k}^o$	0	0	0	11,669802800	5,302762306	0,0000000000	0,0000000000
$\mathcal{G}_{o18,k}^o$	0	0	0	0,415386589	1,763895929	3,8748037390	0,0000000000
$\mathcal{G}_{o19,k}^o$	0	0	0	4,914580541	2,270653980	0,0000000000	0,0000000000
$\mathcal{G}_{o20,k}^o$	0	0	0	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000
$\mathcal{G}_{o21,k}^o$	0	0	0	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000

Tabela B.4: Coeficiente e expoente $n_{oi,k}$ para a função α'_{oi} para $k = 1-4$.

$n_{oi,k}$	k			
	1	2	3	4
$n_{o1,k}$	0,573357042000000	-1,676068752373000	0,234052918000000	-0,219473763434410
$n_{o2,k}$	0,598897118000000	-0,016941557480731	0,245797362000000	-0,237224567551750
$n_{o3,k}$	0,526465648000000	-0,014995725042592	0,273297867000000	0,1294950000000000
$n_{o4,k}$	0,635967805000000	-0,017377981785459	0,289140609000000	-0,337142768456940
$n_{o5,k}$	0,010403973000000	-0,028318404081403	0,843938096000000	-0,076559591850023
$n_{o6,k}$	0,010626277000000	-0,028620951828350	0,887382334000000	-0,125705811553450
$n_{o7,k}$	0,010429332000000	-0,028184272548892	0,861762324000000	-0,106136194524870
$n_{o8,k}$	0,010968643000000	-0,029988888298061	0,995168868000000	-0,161707085585390
$n_{o9,k}$	1,096300000000000	-3,040200000000000	1,031700000000000	-0,154100000000000
$n_{o10,k}$	0,010553238000000	-0,026120615890629	0,766138830000000	-0,297703206224590
$n_{o11,k}$	1,054374765000000	-2,650068150614400	0,817300478000000	-0,304513912534280
$n_{o12,k}$	1,072254488000000	-2,463295117200300	0,653866741000000	-0,363249740856280
$n_{o13,k}$	1,115100000000000	-2,702000000000000	0,834160000000000	-0,388280000000000
$n_{o14,k}$	1,046100000000000	-2,480700000000000	0,743720000000000	-0,525790000000000
$n_{o15,k}$	5,357992845000000	-6,205025253059500	0,138302413000000	-0,071397954896129
$n_{o16,k}$	0,888782864000000	-2,487943331214800	0,597501908000000	0,009650182000000
$n_{o17,k}$	0,905540000000000	-2,451500000000000	0,531490000000000	0,024173000000000
$n_{o18,k}$	0,827284087000000	-1,860222041658400	-1,1199009613744	0,156357540000000
$n_{o19,k}$	0,876410000000000	-2,036700000000000	0,216340000000000	-0,050199000000000
$n_{o20,k}$	-0,45579024006737	1,251639075000000	-1,5438231650621	0,020467490000000
$n_{o21,k}$	0,850957148000000	-2,400322294348000	0,541278415000000	0,016919771000000

Tabela B.5: Coeficiente e expoente $n_{oi,k}$ para a função α_{oi}^r para $k = 5-8$.

$n_{oi,k}$	k			
	5	6	7	8
$n_{o1,k}$	0,016369201000000	0,015004406	0,0989904890000000	0,583827709000000000
$n_{o2,k}$	0,017954919000000	0,014592876	0,100080659000000	0,731571154000000000
$n_{o3,k}$	0,154040883000000	-0,581869509468140	-0,18022494838296	-0,09538990407281200
$n_{o4,k}$	0,022405965000000	0,0157154250000000	0,114506343000000	0,010612049000000000
$n_{o5,k}$	0,094697373000000	0,0002479650000000	0,277437604000000	-0,04384600064837700
$n_{o6,k}$	0,102863087000000	0,0002535800000000	0,323252002000000	-0,03795076105743200
$n_{o7,k}$	0,098615749000000	0,0002394820000000	0,303300049000000	-0,04159815613509900
$n_{o8,k}$	0,113344601000000	0,0002676060000000	0,409798820000000	-0,04087642308307500
$n_{o9,k}$	0,115350000000000	0,0002980900000000	0,395710000000000	-0,04588100000000000
$n_{o10,k}$	0,118799077000000	0,0002792290000000	0,463475898000000	0,011433197000000000
$n_{o11,k}$	0,122538687000000	0,0002726650000000	0,498658257000000	-0,00071432815084176
$n_{o12,k}$	0,127132696000000	0,0003071360000000	0,526568570000000	0,019362863000000000
$n_{o13,k}$	0,137600000000000	0,0002818500000000	0,620370000000000	0,015847000000000000
$n_{o14,k}$	0,153150000000000	0,0003286500000000	0,841780000000000	0,055424000000000000
$n_{o15,k}$	0,015474054000000	-0,149768064057710	-0,026368723988451	0,056681303000000000
$n_{o16,k}$	0,071970429000000	0,0002233740000000	0,1855868640000000	-0,03812936803576000
$n_{o17,k}$	0,072156000000000	0,0001881800000000	0,1940500000000000	-0,04326800000000000
$n_{o18,k}$	0,873758449000000	-0,366744037157310	0,0539878930000000	1,095769021000000000
$n_{o19,k}$	0,066994000000000	0,0001907600000000	0,2022700000000000	-0,00453480000000000
$n_{o20,k}$	-0,34476212380781	-0,020858459512787	0,0162274150000000	-0,05747181820089200
$n_{o21,k}$	0,068825965000000	0,0002142800000000	0,1742989530000000	-0,03365449560419400

Tabela B.6: Coeficiente e expoente $n_{oi,k}$ para a função α_{oi}^r para $k = 9-12$.

$n_{oi,k}$	k			
	9	10	11	12
$n_{o1,k}$	-0,7478686756039000	0,3003330290000000	0,2098554380000000	-0,0185901511330610
$n_{o2,k}$	-0,8837227233636600	0,3188766020000000	0,2076649170000000	-0,0193793154541580
$n_{o3,k}$	-0,0080486819317679	-0,035547751273090	-0,280790148824050	-0,0824358900816770
$n_{o4,k}$	-0,0128552244394230	0,3941463080000000	0,3139092470000000	-0,0215922771172470
$n_{o5,k}$	-0,2699106478435000	-0,069313413089860	-0,029632145981653	0,014040127000000000
$n_{o6,k}$	-0,3253480201445200	-0,079050969051011	-0,020636720547775	0,005705381000000000
$n_{o7,k}$	-0,2999193747005800	-0,080369342764109	-0,297613732511510	0,013059630000000000
$n_{o8,k}$	-0,3816948246944700	-0,109319568439930	-0,032073223327990	0,016877016000000000
$n_{o9,k}$	-0,3580400000000000	-0,1010700000000000	-0,0354840000000000	0,018156000000000000
$n_{o10,k}$	-0,4825696873813100	-0,093750558924659	-0,0067273247155994	-0,0051141583585428
$n_{o11,k}$	-0,5423689552545000	-0,138018216107560	-0,0061595287380011	0,000486025000000000
$n_{o12,k}$	-0,5893942684915500	-0,140699639919340	-0,0078966330500036	0,003303660000000000
$n_{o13,k}$	-0,6172600000000000	-0,1504300000000000	-0,0129820000000000	0,004432500000000000
$n_{o14,k}$	-0,7355500000000000	-0,1850700000000000	-0,0207750000000000	0,012335000000000000
$n_{o15,k}$	-0,0600639580304360	-0,450439420271320	0,424788402000000000	-0,0219976408271390
$n_{o16,k}$	-0,1535224538300600	-0,026726814910919	-0,2567529867712700	0,009571430000000000
$n_{o17,k}$	-0,1277800000000000	-0,0278960000000000	-0,0341540000000000	0,016329000000000000
$n_{o18,k}$	0,053213038000000000	0,0130505340000000	-0,4107952043447600	0,146374433000000000
$n_{o19,k}$	-0,222300000000000000	-0,0347140000000000	-0,0148850000000000	0,007415400000000000
$n_{o20,k}$	0,019462416000000000	-0,033295680123020	-0,0108635773723670	-0,0221733652459540
$n_{o21,k}$	-0,13526799857691000	-0,016387350791552	-0,0249876668514750	0,008876920000000000

Tabela B.7: Coeficiente e expoente $n_{oi,k}$ para a função α_{oi}^r para $k = 13-16$.

$n_{oi,k}$	k			
	13	14	15	16
$n_{o1,k}$	-0,15782558339049	0,12716735200000000	-0,0320197438943460	-0,068049729364536
$n_{o2,k}$	-0,16936641554983	0,13546846000000000	-0,0330667120953070	-0,060690817018557
$n_{o3,k}$	0,0108324280000000	-0,0067073993161097	-0,0046827907600524	-0,028359911832177
$n_{o4,k}$	-0,21723666564905	-0,2899957443948900	0,42321173000000000	0,0464341000000000
$n_{o5,k}$	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000
$n_{o6,k}$	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000
$n_{o7,k}$	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000
$n_{o8,k}$	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000
$n_{o9,k}$	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000
$n_{o10,k}$	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000
$n_{o11,k}$	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000
$n_{o12,k}$	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000
$n_{o13,k}$	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000
$n_{o14,k}$	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000
$n_{o15,k}$	-0,01049952137453	-0,0028955902866816	0,0000000000000000	0,0000000000000000
$n_{o16,k}$	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000
$n_{o17,k}$	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000
$n_{o18,k}$	-0,055726838623719	-0,0112017741438000	-0,0066062758068099	0,0046918520000000
$n_{o19,k}$	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000
$n_{o20,k}$	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000
$n_{o21,k}$	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000	0,0000000000000000

Tabela B.8: Coeficiente e expoente $n_{oi,k}$ para a função α'_{oi} para $k = 17-20$.

$n_{oi,k}$	k			
	17	18	19	20
$n_{o1,k}$	0,024291413000000	0,051440452000000	-0,019084949733532	0,005522968000000
$n_{o2,k}$	0,012797548000000	0,005874366000000	-0,018451951971969	0,004722662000000
$n_{o3,k}$	0,019500175000000	-0,21609137507166	0,437727949000000	-0,22130790113593
$n_{o4,k}$	-0,13138398329741	0,011492850000000	-0,033387688429909	0,015183172000000
$n_{o5,k}$	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o6,k}$	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o7,k}$	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o8,k}$	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o9,k}$	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o10,k}$	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o11,k}$	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o12,k}$	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o13,k}$	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o14,k}$	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o15,k}$	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o16,k}$	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o17,k}$	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o18,k}$	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o19,k}$	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o20,k}$	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o21,k}$	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000

Tabela B.9: Coeficiente e expoente $n_{oi,k}$ para a função α^r_{oi} para $k = 21-24$.

$n_{oi,k}$	k			
	21	22	23	24
$n_{o1,k}$	-0,0044197392976085	0,04006141700000	-0,033752085907575	-0,0025127658213357
$n_{o2,k}$	-0,0052024079680599	0,04356350600000	-0,036251690750939	-0,0028974026866543
$n_{o3,k}$	0,01519019000000000	-0,0153809489533	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o4,k}$	-0,0047610805647657	0,04691716600000	-0,039401755804649	-0,0032569956247611
$n_{o5,k}$	0,00000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o6,k}$	0,00000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o7,k}$	0,00000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o8,k}$	0,00000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o9,k}$	0,00000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o10,k}$	0,00000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o11,k}$	0,00000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o12,k}$	0,00000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o13,k}$	0,00000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o14,k}$	0,00000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o15,k}$	0,00000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o16,k}$	0,00000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o17,k}$	0,00000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o18,k}$	0,00000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o19,k}$	0,00000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o20,k}$	0,00000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000
$n_{o21,k}$	0,00000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000	0,000000000000000

Tabela B.12: Coeficiente e expoente $t_{oi,k}$ para a função α_{oi}^r para $k = 1-8$.

	<i>k</i>							
$t_{oi,k}$	1	2	3	4	5	6	7	8
$t_{o1,k}$	0,125	1,125	0,375	1,125	0,625	1,500	0,625	2,625
$t_{o2,k}$	0,125	1,125	0,375	1,125	0,625	1,500	0,625	2,625
$t_{o3,k}$	0,000	1,250	1,625	0,375	0,375	1,375	1,125	1,375
$t_{o4,k}$	0,125	1,125	0,375	1,125	0,625	1,500	0,625	2,625
$t_{o5,k}$	0,250	1,125	1,500	1,375	0,250	-0,875	0,625	1,750
$t_{o6,k}$	0,250	1,125	1,500	1,375	0,250	-0,875	0,625	1,750
$t_{o7,k}$	0,250	1,125	1,500	1,375	0,250	0,875	0,625	1,750
$t_{o8,k}$	0,250	1,125	1,500	1,375	0,250	0,875	0,625	1,750
$t_{o9,k}$	0,250	1,125	1,500	1,375	0,250	0,875	0,625	1,750
$t_{o10,k}$	0,250	1,125	1,500	1,375	0,250	0,875	0,625	1,750
$t_{o11,k}$	0,250	1,125	1,500	1,375	0,250	0,875	0,625	1,750
$t_{o12,k}$	0,250	1,125	1,500	1,375	0,250	0,875	0,625	1,750
$t_{o13,k}$	0,250	1,125	1,500	1,375	0,250	0,875	0,625	1,750
$t_{o14,k}$	0,250	1,125	1,500	1,375	0,250	0,875	0,625	1,750
$t_{o15,k}$	0,500	0,625	0,375	0,625	1,125	2,625	0,000	0,250
$t_{o16,k}$	0,250	1,125	1,500	1,375	0,250	0,875	0,625	1,750
$t_{o17,k}$	0,250	1,125	1,500	1,375	0,250	0,875	0,625	1,750
$t_{o18,k}$	0,500	1,250	1,875	0,125	1,500	1,000	0,750	1,500
$t_{o19,k}$	0,250	1,125	1,500	1,375	0,250	0,875	0,625	1,750
$t_{o20,k}$	0,000	0,125	0,750	1,000	0,750	2,625	0,125	1,250
$t_{o21,k}$	0,250	1,125	1,500	1,375	0,250	0,875	0,625	1,750

Tabela B.13: Coeficiente e expoente $t_{oi,k}$ para a função α_{oi}^r para $k = 9-16$.

$t_{oi,k}$	k							
	9	10	11	12	13	14	15	16
$t_{o1,k}$	2,750	2,125	2,00	1,75	4,5	4,75	5	4
$t_{o2,k}$	2,750	2,125	2,00	1,75	4,5	4,75	5	4
$t_{o3,k}$	0,125	1,625	3,75	3,50	7,5	8,00	6	16
$t_{o4,k}$	2,750	2,125	2,00	1,75	4,5	4,75	5	4
$t_{o5,k}$	3,625	3,625	14,50	12,00	0,0	0,00	0	0
$t_{o6,k}$	3,625	3,625	14,50	12,00	0,0	0,00	0	0
$t_{o7,k}$	3,625	3,625	14,50	12,00	0,0	0,00	0	0
$t_{o8,k}$	3,625	3,625	14,50	12,00	0,0	0,00	0	0
$t_{o9,k}$	3,625	3,625	14,50	12,00	0,0	0,00	0	0
$t_{o10,k}$	3,625	3,625	14,50	12,00	0,0	0,00	0	0
$t_{o11,k}$	3,625	3,625	14,50	12,00	0,0	0,00	0	0
$t_{o12,k}$	3,625	3,625	14,50	12,00	0,0	0,00	0	0
$t_{o13,k}$	3,625	3,625	14,50	12,00	0,0	0,00	0	0
$t_{o14,k}$	3,625	3,625	14,50	12,00	0,0	0,00	0	0
$t_{o15,k}$	1,375	4,000	4,25	5,00	8,0	8,00	0	0
$t_{o16,k}$	3,625	3,625	14,50	12,00	0,0	0,00	0	0
$t_{o17,k}$	3,625	3,625	14,50	12,00	0,0	0,00	0	0
$t_{o18,k}$	0,625	2,625	5,00	4,00	4,5	3,00	4	6
$t_{o19,k}$	3,625	3,625	14,50	12,00	0,0	0,00	0	0
$t_{o20,k}$	2,000	1,000	4,50	5,00	0,0	0,00	0	0
$t_{o21,k}$	3,625	3,625	14,50	12,00	0,0	0,00	0	0

Tabela B.14: Coeficiente e expoente $t_{oi,k}$ para a função α^r_{oi} para $k = 17-24$.

	k							
$t_{oi,k}$	17	18	19	20	21	22	23	24
$t_{o1,k}$	4,5	7,5	14	11,5	26	28	30	16
$t_{o2,k}$	4,5	7,5	14	11,5	26	28	30	16
$t_{o3,k}$	11,0	24,0	26	28,0	24	26	0	0
$t_{o4,k}$	4,5	7,5	14	11,5	26	28	30	16
$t_{o5,k}$	0,0	0,0	0	0,0	0	0	0	0
$t_{o6,k}$	0,0	0,0	0	0,0	0	0	0	0
$t_{o7,k}$	0,0	0,0	0	0,0	0	0	0	0
$t_{o8,k}$	0,0	0,0	0	0,0	0	0	0	0
$t_{o9,k}$	0,0	0,0	0	0,0	0	0	0	0
$t_{o10,k}$	0,0	0,0	0	0,0	0	0	0	0
$t_{o11,k}$	0,0	0,0	0	0,0	0	0	0	0
$t_{o12,k}$	0,0	0,0	0	0,0	0	0	0	0
$t_{o13,k}$	0,0	0,0	0	0,0	0	0	0	0
$t_{o14,k}$	0,0	0,0	0	0,0	0	0	0	0
$t_{o15,k}$	0,0	0,0	0	0,0	0	0	0	0
$t_{o16,k}$	0,0	0,0	0	0,0	0	0	0	0
$t_{o17,k}$	0,0	0,0	0	0,0	0	0	0	0
$t_{o18,k}$	0,0	0,0	0	0,0	0	0	0	0
$t_{o19,k}$	0,0	0,0	0	0,0	0	0	0	0
$t_{o20,k}$	0,0	0,0	0	0,0	0	0	0	0
$t_{o21,k}$	0,0	0,0	0	0,0	0	0	0	0

Observação: Número de termos usados por cada componente em função dos coeficientes para o cálculo da função $\alpha^r_{oi}(\delta, \tau)$ e de suas derivadas $(\partial \alpha^r_{oi} / \partial \delta)_\tau$ e $(\partial \alpha^r_{oi} / \partial \tau)_\delta$ da Tabela 8.4 até a Tabela 8.14.

$K_{Pol,1}=6, K_{Exp,1}=18. K_{Pol,2}=6, K_{Exp,2}=18. K_{Pol,3}=4, K_{Exp,3}=18. K_{Pol,4}=6, K_{Exp,4}=18. K_{Pol,5}=6, K_{Exp,5}=6. K_{Pol,7}=6, K_{Exp,7}=6. K_{Pol,8}=6, K_{Exp,8}=6. K_{Pol,9}=6, K_{Exp,9}=6. K_{Pol,10}=6, K_{Exp,10}=6. K_{Pol,11}=6, K_{Exp,11}=6. K_{Pol,12}=6, K_{Exp,12}=6. K_{Pol,13}=6, K_{Exp,13}=6. K_{Pol,14}=6, K_{Exp,14}=6. K_{Pol,15}=5, K_{Exp,15}=9. K_{Pol,16}=6, K_{Exp,16}=6. K_{Pol,17}=6, K_{Exp,17}=6. K_{Pol,18}=7, K_{Exp,18}=9. K_{Pol,19}=6, K_{Exp,19}=6. K_{Pol,20}=4, K_{Exp,20}=8. K_{Pol,21}=6, K_{Exp,21}=6.$

Tabela B.15: Parâmetro F_{ij} da função α^r para todos os pares das misturas binárias ($j=1-7$).

i/j	F_{ij}						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0	1	1	1	1,000000000	1,000000000	0,7710354060000
2	0	0	1	1	0,000000000	0,000000000	0,0000000000000
3	0	0	0	0	0,000000000	0,000000000	0,0000000000000
4	0	0	0	0	0,130424765	0,281570073	0,2606323760000
5	0	0	0	0	0,000000000	0,031257260	-0,0551609771024
6	0	0	0	0	0,000000000	0,000000000	-0,0551240293009
7	0	0	0	0	0,000000000	0,000000000	0,0000000000000
8	0	0	0	0	0,000000000	0,000000000	0,0000000000000
9	0	0	0	0	0,000000000	0,000000000	0,0000000000000
10	0	0	0	0	0,000000000	0,000000000	0,0000000000000
11	0	0	0	0	0,000000000	0,000000000	0,0000000000000
12	0	0	0	0	0,000000000	0,000000000	0,0000000000000
13	0	0	0	0	0,000000000	0,000000000	0,0000000000000
14	0	0	0	0	0,000000000	0,000000000	0,0000000000000
15	0	0	0	0	0,000000000	0,000000000	0,0000000000000
16	0	0	0	0	0,000000000	0,000000000	0,0000000000000
17	0	0	0	0	0,000000000	0,000000000	0,0000000000000
18	0	0	0	0	0,000000000	0,000000000	0,0000000000000
19	0	0	0	0	0,000000000	0,000000000	0,0000000000000
20	0	0	0	0	0,000000000	0,000000000	0,0000000000000
21	0	0	0	0	0,000000000	0,000000000	0,0000000000000

Tabela B.16: Parâmetro F_{ij} da função α^r para todos os pares das misturas binárias (j =8-14).

i / j	F_{ij}						
	8	9	10	11	12	13	14
1	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0	0	0
13	0	0	0	0	0	0	0
14	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0	0
16	0	0	0	0	0	0	0
17	0	0	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0	0
21	0	0	0	0	0	0	0

Tabela B.17: Parâmetro F_{ij} da função α' para todos os pares das misturas binárias ($j = 15-21$).

i / j	F_{ij}						
	15	16	17	18	19	20	21
1	1	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0	0	0
13	0	0	0	0	0	0	0
14	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0	0
16	0	0	0	0	0	0	0
17	0	0	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0	0
21	0	0	0	0	0	0	0

Tabela B.18: Parâmetro binário $\beta_{v,ij}$ da função reduzida da massa específica ($j = 1-7$).

i/j	$\beta_{v,ij}$						
	1	2	3	4	5	6	7
1	1,000000000	0,998721377	0,999518072	0,997547866	1,004827070	0,979105972	1,011240388
2	1,001280260	1,000000000	0,977794634	0,978880168	0,974424681	0,996082610	0,986415830
3	1,000482160	1,022709642	1,000000000	1,002525718	0,996898004	1,174760923	1,076551882
4	1,002458162	1,021575503	0,997480645	1,000000000	0,997607277	0,999157205	1,000000000
5	0,995196119	1,026246584	1,003111648	1,002398462	1,000000000	0,999795868	0,999243146
6	1,021339905	1,003932796	0,851237031	1,000843506	1,000204174	1,000000000	1,000880464
7	1,011240388	1,013771241	0,928891600	1,000000000	1,000757427	0,999120311	1,000000000
8	1,054485120	1,000000000	0,976265523	1,006187035	0,957011584	1,000000000	1,000000000
9	1,000000000	1,000000000	0,942690894	1,000000000	0,961114010	1,000000000	1,000000000
10	1,043824672	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
11	1,039446116	1,000000000	0,829551976	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
12	1,005287205	1,000000000	0,974497998	0,992585657	1,000000000	1,000000000	1,000000000
13	0,997155825	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
14	0,967973351	1,000000000	0,999848891	1,004342518	1,016152530	1,023591776	1,000000000
15	1,000000000	1,028243732	1,106020762	1,080652125	1,000000000	1,000000000	1,000000000
16	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
17	1,002666318	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
18	0,987378178	1,000478459	1,053678648	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
19	0,987557675	1,098425216	1,102985096	0,989297866	1,067450923	1,101184347	0,987172258
20	1,000000000	1,031458393	1,181129015	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
21	0,966528855	0,995850875	0,991677419	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000

Tabela B.20: Parâmetro binário $\beta_{v,ij}$ da função reduzida da massa específica ($j = 15-21$).

i / j	$\beta_{v,ij}$						
	15	16	17	18	19	20	21
1	1,000000000	1,000000000	0,997340772	1,012783169	1,012599087	1,000000000	1,034630259
2	0,972532065	1,000000000	1,000000000	0,999521770	0,910394249	0,969501055	1,004166412
3	0,904142159	1,000000000	1,000000000	0,949055959	0,906630564	0,846647561	1,008392428
4	0,925367171	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,010817909	1,000000000	1,000000000
5	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	0,936811219	1,000000000	1,000000000
6	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	0,908113163	1,000000000	1,000000000
7	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,012994431	1,000000000	1,000000000
8	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	0,984613203	1,000000000	1,000000000
9	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
10	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	0,754473958	1,000000000	1,000000000
11	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	0,828967164	1,000000000	1,000000000
12	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
13	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
14	1,695358382	1,000000000	1,000000000	1,000000000	0,975187766	1,000000000	1,000000000
15	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
16	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	0,999746847
17	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	0,795660392	1,000000000	1,000000000
18	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
19	1,000000000	1,000000000	1,256817620	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
20	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
21	1,000000000	1,000253217	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000

Tabela B.21: Parâmetro binário $\gamma_{v,ij}$ da função reduzida da massa específica ($j = 1-7$).

i/j	$\gamma_{v,ij}$						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0,000000000	1,013950311	1,002806594	1,006617867	1,038470657	1,045375122	1,054319053
2	1,013950311	0,000000000	1,047578256	1,042352891	1,081025408	1,146949309	1,100576129
3	1,002806594	1,047578256	0,000000000	1,032876701	1,047596298	1,222437324	1,081909003
4	1,006617867	1,042352891	1,032876701	0,000000000	1,003034720	1,006179146	1,006616886
5	1,038470657	1,081025408	1,047596298	1,003034720	0,000000000	1,003264179	1,001156119
6	1,045375122	1,146949309	1,222437324	1,006179146	1,003264179	0,000000000	1,000414440
7	1,054319053	1,100576129	1,081909003	1,006616886	1,001156119	1,000414440	0,000000000
8	1,124508039	1,078877166	1,068406078	1,026085655	1,019921513	1,018159650	1,002779804
9	1,343685343	1,154135439	1,116793198	1,045439935	0,999432118	1,002728434	1,002284353
10	1,052643846	1,195952177	0,851343711	1,169701102	1,057872566	1,034995284	1,010493989
11	1,156655935	1,404554090	1,164585914	1,057666085	1,079648053	1,019174227	1,021668316
12	1,116549372	1,186067025	1,104043935	1,071917985	1,102764612	1,046905515	1,032807063
13	1,141895355	1,100405929	0,973386152	1,143534730	1,199769134	1,049219137	1,047298475
14	1,146089637	1,000000000	1,183394668	1,098361281	1,053040574	1,027845529	1,060243344
15	1,018702573	0,970115357	1,152792550	1,106072040	1,074006110	1,232939523	1,147595688
16	1,000000000	1,008690943	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
17	1,006102927	1,094749685	1,000000000	1,201417898	1,108143673	1,084740904	1,087272232
18	1,585018334	0,997082328	1,542328793	1,000000000	1,011759763	1,223638763	1,000000000
19	1,040161207	1,256844157	1,024085837	1,030988277	1,010593999	1,033366041	0,988591117
20	0,881405683	0,932629867	0,864141549	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
21	1,014678542	1,002212182	1,029205465	1,000000000	1,000000000	1,214638734	1,000000000

Tabela B.23: Parâmetro binário $\gamma_{v,ij}$ da função reduzida da massa específica ($j = 15-21$).

i / j	$\gamma_{v,ij}$						
	15	16	17	18	19	20	21
1	1,018702573	1,000000000	1,006102927	1,585018334	1,040161207	0,881405683	1,014678542
2	0,970115357	1,008690943	1,094749685	0,997082328	1,256844157	0,932629867	1,002212182
3	1,152792550	1,000000000	1,000000000	1,542328793	1,024085837	0,864141549	1,029205465
4	1,106072040	1,000000000	1,201417898	1,000000000	1,030988277	1,000000000	1,000000000
5	1,074006110	1,000000000	1,108143673	1,011759763	1,010593999	1,000000000	1,000000000
6	1,232939523	1,000000000	1,084740904	1,223638763	1,033366041	1,000000000	1,214638734
7	1,147595688	1,000000000	1,087272232	1,000000000	0,988591117	1,000000000	1,000000000
8	1,188334783	1,000000000	1,119954454	0,956677310	1,076539234	1,000000000	1,000000000
9	1,184340443	1,000000000	1,116694577	1,000000000	0,835763343	1,000000000	1,000000000
10	1,243461678	1,000000000	1,155145836	1,170217596	1,339283552	1,000000000	1,000000000
11	1,159131722	1,000000000	1,190354273	1,000000000	1,087956749	1,000000000	1,000000000
12	1,305249405	1,000000000	1,219206702	0,599484191	1,000000000	1,000000000	1,000000000
13	1,342647661	1,000000000	1,252151449	1,000000000	1,082905109	1,000000000	1,000000000
14	1,120233729	1,000000000	0,870184960	0,551405318	1,171714677	1,000000000	1,000000000
15	0,000000000	1,000000000	1,121416201	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
16	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,143174289	1,000000000	1,000000000	0,993907223
17	1,121416201	1,000000000	0,000000000	1,000000000	1,101731308	1,000000000	1,159720623
18	1,000000000	1,143174289	1,000000000	0,000000000	1,014832832	1,000000000	1,038993495
19	1,000000000	1,000000000	1,101731308	1,014832832	0,000000000	1,000000000	1,000000000
20	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	0,000000000	1,000000000
21	1,000000000	0,993907223	1,159720623	1,038993495	1,000000000	1,000000000	0,000000000

Tabela B.24: Parâmetro binário $\beta_{T,ij}$ da função reduzida da temperatura ($j = 1-7$).

i/j	$\beta_{T,ij}$						
	1	2	3	4	5	6	7
1	1,000000000	0,998098830	1,022624490	0,996336508	0,989680305	0,994174910	0,980315756
2	1,001904791	1,000000000	1,005894529	1,007671428	1,002677329	0,994515234	0,992868130
3	0,977876053	0,994140013	1,000000000	1,013871147	1,033620538	1,018171004	1,023339824
4	1,003676963	0,992386975	0,986318629	1,000000000	0,996199694	0,999130554	1,000000000
5	1,010427302	0,997329820	0,967473036	1,003814803	1,000000000	1,000310289	0,998012298
6	1,005859220	1,005515015	0,982153289	1,000870203	0,999689807	1,000000000	1,000077547
7	1,020079494	1,007183099	0,977192499	1,000000000	1,001991661	0,999922459	1,000000000
8	1,007934943	1,000000000	0,973709081	1,001312775	1,003528385	1,000000000	1,000000000
9	1,000000000	1,000000000	0,981180028	1,000000000	1,005667515	1,000000000	1,000000000
10	1,018490909	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
11	1,023089567	1,000000000	0,988331446	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
12	1,044415018	1,000000000	0,971165343	1,016189657	1,000000000	1,000000000	1,000000000
13	1,055167570	1,045610087	0,992370044	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
14	1,066350659	1,043912768	0,980364486	1,029953031	1,014887143	1,006351704	1,000000000
15	1,000000000	1,056932362	1,061210409	1,071846020	1,000000000	1,000000000	1,000000000
16	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
17	1,012748753	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
18	0,940438359	1,002817326	1,002634719	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
19	0,989031609	0,995329549	0,984218467	1,009899689	1,007482009	1,014236960	1,026114040
20	1,000000000	1,443274759	1,301443406	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
21	1,009128291	1,000931023	1,003499340	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000

Tabela B.26: Parâmetro binário $\beta_{T,ij}$ da função reduzida da temperatura ($j = 15-21$).

i / j	$\beta_{T,ij}$						
	15	16	17	18	19	20	21
1	1,000000000	1,000000000	0,987411732	1,063333913	1,011090031	1,000000000	0,990954281
2	0,946134337	1,000000000	1,000000000	0,997190589	1,004692366	0,692868765	0,999069843
3	0,942320195	1,000000000	1,000000000	0,997372205	1,016034583	0,768377630	0,996512863
4	0,932969831	1,000000000	1,000000000	1,000000000	0,990197354	1,000000000	1,000000000
5	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	0,992573556	1,000000000	1,000000000
6	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	0,985962886	1,000000000	1,000000000
7	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	0,974550548	1,000000000	1,000000000
8	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	0,962006651	1,000000000	1,000000000
9	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
10	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	0,985891113	1,000000000	1,000000000
11	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	0,988937417	1,000000000	1,000000000
12	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
13	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
14	1,064818089	1,000000000	1,049594632	0,897162268	0,973091413	1,000000000	1,000000000
15	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
16	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000023103
17	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,025536736	1,000000000	1,000000000
18	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
19	1,000000000	1,000000000	0,975099150	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
20	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
21	1,000000000	0,999976898	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000

Tabela B.27: Parâmetro binário $\gamma_{T,ij}$ da função reduzida da temperatura ($j = 1-7$).

i/j	$\gamma_{T,ij}$						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0,000000000	0,979273013	0,975665369	1,049707697	1,098655531	1,171607691	1,161117729
2	0,979273013	0,000000000	1,107654104	1,098650964	1,201264026	1,304886838	1,284462634
3	0,975665369	1,107654104	0,000000000	0,900949530	0,908772477	0,911498231	0,929982936
4	1,049707697	1,098650964	0,900949530	0,000000000	1,014730190	1,034832749	1,033283811
5	1,098655531	1,201264026	0,908772477	1,014730190	0,000000000	1,007392782	1,005250774
6	1,171607691	1,304886838	0,911498231	1,034832749	1,007392782	0,000000000	1,001432824
7	1,161117729	1,284462634	0,929982936	1,033283811	1,005250774	1,001432824	0,000000000
8	1,249173968	1,419029041	0,979217302	1,066665676	1,008344412	1,002143640	1,002495889
9	1,188899743	1,381770770	0,961218039	1,021150247	1,003269500	1,000792201	1,001835788
10	1,330570181	1,472607971	1,038675574	1,092177796	1,025657518	1,009157060	1,006018054
11	1,379850328	1,520975334	1,046169823	1,134532014	1,050044169	1,021283378	1,009885760
12	1,449245409	1,733280051	1,074455386	1,168636194	1,063694129	1,033180106	1,013945424
13	1,528532478	1,749119996	1,140671202	1,056033030	1,109973833	1,014096448	1,017817492
14	1,568231489	1,822157123	1,145512213	1,237191558	1,140905252	1,076466918	1,021624748
15	1,352643115	1,175696583	1,782924792	1,902008495	2,308215191	2,509259945	1,895305393
16	0,950000000	0,993425388	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
17	0,987473033	0,968808467	1,000000000	1,069224728	1,197564208	1,173916162	1,161390082
18	0,775810513	0,995157044	0,775453996	1,000000000	0,600340961	0,615512682	1,000000000
19	0,961155729	0,960174200	0,92601888	0,902736660	0,905829247	0,926156602	0,937130844
20	3,159776855	1,471831580	3,207456948	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
21	0,989843388	0,990034831	1,050971635	1,000000000	1,000000000	1,245039498	1,000000000

Tabela B.29: Parâmetro binário $\gamma_{T,ij}$ da função reduzida da temperatura ($j = 15-21$).

i / j	$\gamma_{T,ij}$						
	15	16	17	18	19	20	21
1	1,352643115	0,950000000	0,987473033	0,775810513	0,961155729	3,159776855	0,989843388
2	1,175696583	0,993425388	0,968808467	0,995157044	0,960174200	1,471831580	0,990034831
3	1,782924792	1,000000000	1,000000000	0,775453996	0,926018880	3,207456948	1,050971635
4	1,902008495	1,000000000	1,069224728	1,000000000	0,902736660	1,000000000	1,000000000
5	2,308215191	1,000000000	1,197564208	0,600340961	0,905829247	1,000000000	1,000000000
6	2,509259945	1,000000000	1,173916162	0,615512682	0,926156602	1,000000000	1,245039498
7	1,895305393	1,000000000	1,161390082	1,000000000	0,937130844	1,000000000	1,000000000
8	2,013859174	1,000000000	1,206043295	0,447666011	0,959065662	1,000000000	1,000000000
9	1,996386669	1,000000000	1,199326059	1,000000000	0,982651529	1,000000000	1,000000000
10	3,021197546	1,000000000	1,233272781	0,569681333	0,956075596	1,000000000	1,000000000
11	3,169143057	1,000000000	1,256123503	1,000000000	1,013453092	1,000000000	1,000000000
12	2,191555216	1,000000000	1,276565536	0,662072469	1,000000000	1,000000000	1,000000000
13	2,234354040	1,000000000	1,294070556	1,000000000	1,086557826	1,000000000	1,000000000
14	3,786003724	1,000000000	1,803567587	0,740416402	1,103693489	1,000000000	1,000000000
15	0,000000000	1,000000000	1,377504607	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000
16	1,000000000	0,000000000	1,000000000	0,964767932	1,000000000	1,000000000	0,990430423
17	1,377504607	1,000000000	0,000000000	1,000000000	1,022749748	1,000000000	0,954215746
18	1,000000000	0,964767932	1,000000000	0,000000000	0,940587083	1,000000000	1,070941866
19	1,000000000	1,000000000	1,022749748	0,940587083	0,000000000	1,000000000	1,000000000
20	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	1,000000000	0,000000000	1,000000000
21	1,000000000	0,990430423	0,954215746	1,070941866	1,000000000	1,000000000	0,000000000

Tabela B.30: Coeficientes e Expoentes da função α'_{ij} para a mistura binária metano e nitrogênio.

Metano–Nitrogênio ^a (i-j=1-2)							
k	$d_{ij,k}$	$t_{ij,k}$	$n_{ij,k}$	$\eta_{ij,k}$	$\varepsilon_{ij,k}$	$\beta_{ij,k}$	$\gamma_{ij,k}$
1	1	0,00	-0,0098038985517335	0,00	0,0	0,0	0,0
2	4	1,85	0,000424873000000	0,00	0,0	0,0	0,0
3	1	7,85	-0,034800214576142	1,00	0,5	1,0	0,5
4	2	5,40	-0,133338130138960	1,00	0,5	1,0	0,5
5	2	0,00	-0,011993694974627	0,25	0,5	2,5	0,5
6	2	0,75	0,06924338000000	0,00	0,5	3,0	0,5
7	2	2,80	-0,31022508148249	0,00	0,5	3,0	0,5
8	2	4,45	0,2449549180000	0,00	0,5	3,0	0,5
9	3	4,25	0,2236981670000	0,00	0,5	3,0	0,5

Tabela B.31: Coeficientes e Expoentes da função α'_{ij} para a mistura binária metano e dióxido de carbono.

Metano–Dióxido de Carbono ^b (i-j=1-3)							
k	$d_{ij,k}$	$t_{ij,k}$	$n_{ij,k}$	$\eta_{ij,k}$	$\varepsilon_{ij,k}$	$\beta_{ij,k}$	$\gamma_{ij,k}$
1	1	2,60	-0,10859387354942	0,0	0,0	0	0,0
2	2	1,95	0,0802285770000	0,0	0,0	0	0,0
3	3	0,00	-0,0093303985115717	0,0	0,0	0	0,0
4	1	3,95	0,040989274000000	1,0	0,5	1	0,5
5	2	7,95	-0,24338019772494	0,5	0,5	2	0,5
6	3	8,00	0,2385534730000	0,0	0,5	3	0,5

Tabela B.32: Coeficientes e Expoentes da função α_{ij}^r para a mistura binária metano e etano.

Metano–Etano ^c (i-j=1-4)							
k	$d_{ij,k}$	$t_{ij,k}$	$n_{ij,k}$	$\eta_{ij,k}$	$\varepsilon_{ij,k}$	$\beta_{ij,k}$	$\gamma_{ij,k}$
1	3	0,65	-0,00080926050298746	0,000	0,0	0,00	0,0
2	4	1,55	-0,00075381925080059	0,000	0,0	0,00	0,0
3	1	3,10	-0,04161876889121900	1,000	0,5	1,00	0,5
4	2	5,90	-0,23452173681569000	1,000	0,5	1,00	0,5
5	2	7,05	0,14003840600000000	1,000	0,5	1,00	0,5
6	2	3,35	0,06328174500000000	0,875	0,5	1,25	0,5
7	2	1,20	-0,0346604258488090	0,750	0,5	1,50	0,5
8	2	5,80	-0,2391874733425100	0,500	0,5	2,00	0,5
9	2	2,70	0,0019855260000000	0,000	0,5	3,00	0,5
10	3	0,45	6,177774617000000	0,000	0,5	3,00	0,5
11	3	0,55	-6,9575358271105000	0,000	0,5	3,00	0,5
12	3	1,95	1,063018531000000	0,000	0,5	3,00	0,5

Tabela B.33: Coeficientes e Expoentes da função α_{ij}^r para a mistura binária metano e propano.

Metano–Propano ^d (i-j=1-5)							
k	$d_{ij,k}$	$t_{ij,k}$	$n_{ij,k}$	$\eta_{ij,k}$	$\varepsilon_{ij,k}$	$\beta_{ij,k}$	$\gamma_{ij,k}$
1	3	1,85	0,013746430000000	0,00	0,0	0,00	0,0
2	3	3,95	-0,0074425012129552	0,00	0,0	0,00	0,0
3	4	0,00	-0,0045516600213685	0,00	0,0	0,00	0,0
4	4	1,85	-0,0054546603350237	0,00	0,0	0,00	0,0
5	4	3,85	0,002368202000000	0,00	0,0	0,00	0,0
6	1	5,25	0,180077637000000	0,25	0,5	0,75	0,5
7	1	3,85	-0,4477394293248600	0,25	0,5	1,00	0,5
8	1	0,20	0,019327375000000	0,00	0,5	2,00	0,5
9	2	6,50	-0,306321978046240	0,00	0,5	3,00	0,5

Tabela B.34: Coeficientes e Expoentes da função α_{ij}^r para a mistura binária nitrogênio e dióxido de carbono.

Nitrogênio– Dióxido de Carbono ^e (i-j=2-3)							
k	$d_{ij,k}$	$t_{ij,k}$	$n_{ij,k}$	$\eta_{ij,k}$	$\varepsilon_{ij,k}$	$\beta_{ij,k}$	$\gamma_{ij,k}$
1	2	1,85	0,2866162500000	0,00	0,0	0,00	0,0
2	3	1,40	-0,10919833861247	0,00	0,0	0,00	0,0
3	1	3,20	-1,13740320822700	0,25	0,5	0,75	0,5
4	1	2,50	0,7658054420000	0,25	0,5	1,00	0,5
5	1	8,00	0,0042638000000	0,00	0,5	2,00	0,5
6	2	3,75	0,1767353820000	0,00	0,5	3,00	0,5

Tabela B.35: Coeficientes e Expoentes da função α_{ij}^r para a mistura binária nitrogênio e etano.

Nitrogênio–Etano ^f (i-j=2-4)							
k	$d_{ij,k}$	$t_{ij,k}$	$n_{ij,k}$	$\eta_{ij,k}$	$\varepsilon_{ij,k}$	$\beta_{ij,k}$	$\gamma_{ij,k}$
1	2	0,00	-0,473765181266080	0,000	0,0	0,00	0,0
2	2	0,05	0,48961193500000	0,000	0,0	0,00	0,0
3	3	0,00	-0,0057011062090535	0,000	0,0	0,00	0,0
4	1	3,65	-0,1996682004132000	1,000	0,5	1,00	0,5
5	2	4,90	-0,6941110310172300	1,000	0,5	1,00	0,5
6	2	4,45	0,692261927000000	0,875	0,5	1,25	0,5

Tabela B.36: Coeficientes e Expoentes da função α_{ij}^r para a mistura binária metano e hidrogênio.

Metano–Hidrogênio ^g (i-j=1-15)							
k	$d_{ij,k}$	$t_{ij,k}$	$n_{ij,k}$	$\eta_{ij,k}$	$\varepsilon_{ij,k}$	$\beta_{ij,k}$	$\gamma_{ij,k}$
1	1	2,00	-0,2515713497193400	0	0	0	0
2	3	-1,00	-0,0062203841111983	0	0	0	0
3	3	1,75	0,088850315000000	0	0	0	0
4	4	1,40	-0,0355922125732390	0	0	0	0

Tabela B.37: Coeficientes e Expoentes da função α'_{ij} para as misturas binárias metano–n-butano, metano–isobutano, etano–propano, etano-n-butano, etano–isobutano, propano–n-butano, propano–isobutano e n-butano–isobutano.

Metano–n-Butano, Metano–Isobutano, Etano–Propano, Etano-n-Butano, Etano–Isobutano, Propano–n-Butano, Propano–Isobutano e n-Butano–Isobutano^h (i-j=1-6,1-7,4-5,4-6,4-7,5-6,5-7 ,6,7)							
<i>k</i>	<i>d</i> _{ij,k}	<i>t</i> _{ij,k}	<i>n</i> _{ij,k}	<i>η</i> _{ij,k}	<i>ε</i> _{ij,k}	<i>β</i> _{ij,k}	<i>γ</i> _{ij,k}
1	1	1,00	2,5574776840000	0	0	0	0
2	1	1,55	-7,98463571363530	0	0	0	0
3	1	1,70	4,7859131470000	0	0	0	0
4	2	0,25	-0,73265392369587	0	0	0	0
5	2	1,35	1,3805471350000	0	0	0	0
6	3	0,00	0,2834960350000	0	0	0	0
7	3	1,25	-0,49087385940425	0	0	0	0
8	4	0,00	-0,10291888921447	0	0	0	0
9	4	0,70	0,1183631470000	0	0	0	0
10	4	5,40	0,55527385721943·10 ⁻⁴	0	0	0	0

Observação: Número de termos usados para cada par binário em função dos coeficientes para o cálculo da função $\alpha'_{ij}(\delta, \tau)$ e de suas derivadas $(\partial\alpha'_{ij}/\partial\delta)_{\tau}$ e $(\partial\alpha'_{ij}/\partial\tau)_{\delta}$ da Tabela 8.30 até a Tabela 8.37.

^a $K_{\text{Pol},ij}=2$, $K_{\text{Exp},ij}=7$. ^b $K_{\text{Pol},ij}=3$, $K_{\text{Exp},ij}=3$. ^c $K_{\text{Pol},ij}=2$, $K_{\text{Exp},ij}=10$. ^d $K_{\text{Pol},ij}=5$, $K_{\text{Exp},ij}=4$. ^e $K_{\text{Pol},ij}=2$, $K_{\text{Exp},ij}=4$. ^f $K_{\text{Pol},ij}=3$, $K_{\text{Exp},ij}=3$. ^g $K_{\text{Pol},ij}=4$, $K_{\text{Exp},ij}=0$. ^h $K_{\text{Pol},ij}=10$, $K_{\text{Exp},ij}=0$.

B.2 Apêndice B2

A seguir serão mostradas as variáveis usadas na dissertação e como ela foi chamada no software Matlab 7.8.0 (R2009a) tanto para equação de estado GERG-2008 como para a equação de estado de Peng Robinson.

Tabela B.38: Relação das variáveis usadas na dissertação com as variáveis usadas no software Matlab 7.8.0 (R2009a) para a equação de estado GERG-2008.

Dissertação	Matlab	Dissertação	Matlab	Dissertação	Matlab
$\rho_{c,i}$	rho_c	$x_{M,z}$	x	$n(\partial\alpha^r/\partial n_i)_{T,V,nj}$	ndiffalpha_r
$T_{c,i}$	T_c	R	R	$(\partial n\alpha^r/\partial n_i)_{T,V,nj}$	diffn_i
$\beta_{v,ij}$	beta_v	R^*	RR	$\ln(\phi_i)$	Incoefug
$\beta_{v,ji}$	beta_iv	T	T	K	K
$\gamma_{v,ij}$	gama_v	p	p	$\ln(\phi_i')$	Infi_liq
$\gamma_{v,ji}$	gama_iv	ρ	rho	$\ln(\phi_i'')$	Infi_vap
$\beta_{T,ij}$	beta_t	$T_r(x_M)$	T_r	x''	Y
$\beta_{T,ji}$	beta_it	$\rho_r(x_M)$	rho_r	x'	X
$\gamma_{T,ij}$	gama_t	δ	delta	FUN	FUN
$\gamma_{T,ji}$	gama_it	τ	tau	$DFUN$	DFUN
$n^o_{oi,k}$	no_oi	$(\partial\alpha^r_{oi}/\partial\delta)_\tau$	alphan_oi_der	β	beta
$g^o_{oi,k}$	nuo_oi	$(\partial\alpha^r_{ij}/\partial\delta)_\tau$	alphan_ij_der		
$n_{oi,k}$	n_oi	α^r_δ	alpharr		
$d_{oi,k}$	d_oi	α^o_{oi}	alphao_oi		
$t_{oi,k}$	t_oi	α^r_{oi}	alphan_oi		
$c_{oi,k}$	c_oi	α^r_{ij}	alphan_ij		
$K_{Pol,i}$	Kpol_i	α^r	alphan		
$K_{Exp,i}$	Kexp_i	α^o	alphao		
$n_{ij,k}$	n_ij	g	G		
$d_{ij,k}$	d_ij	$(\partial\alpha^r_{oi}/\partial\tau)_\delta$	alphan_oi_der		
$t_{ij,k}$	t_ij	$(\partial\alpha^r_{ij}/\partial\tau)_\delta$	alphan_ij_der		
$\eta_{ij,k}$	eta_ij	α^r_τ	alphantr		
$\epsilon_{ij,k}$	epsilon_ij	$(\partial(1/\rho_r)/\partial x_i)_{xj}$	diffrho_v		
$\beta_{ij,k}$	beta_ij	$(\partial T_r/\partial x_i)_{xj}$	diffT_t		
$\gamma_{ij,k}$	gamma_ij	$(\partial(\rho_r)/\partial x_i)_{xj}$	diffrho_n		
$K_{Pol,ij}$	Kpol_ij	$n(\partial(\rho_r)/\partial n_i)_{nj}$	diffrho_ni		
$K_{Exp,ij}$	Kexp_ij	$n(\partial(T_r)/\partial n_i)_{nj}$	diffT_ni		
F_{ij}	F_ij	α^r_{xi}	alpha_xk		

Tabela B.39: Relação das variáveis usadas na dissertação com as variáveis usadas no software Matlab 7.8.0 (R2009a) para a equação de estado de Peng Robinson.

Dissertação	Matlab
P	P
T	T
R	R
v	$1/\rho$
a_M	a
b_M	b
P_{ci}	P_c
T_{ci}	T_c
a_{ii}	a_i
b_i	b_i
ω_i	w
y_i	y
Z	Z
A	A
B	B
k_{ij}	k_{ij}
$\ln\phi_{i,LiqM}$	$\ln\phi_{i,l}$
$\ln\phi_{i,VapM}$	$\ln\phi_{i,v}$
K	K
FUN	FUN
$DFUN$	$DFUN$
β	$beta$
y	Y
x	X
z	z