

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**ESTUDO DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DE GÁS
NATURAL UTILIZANDO OS MODELOS F-SAC E PSRK**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

NÍKOLAS HENRIQUE OLIVEIRA

**PORTO ALEGRE, RS
2021**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ESTUDO DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DE GÁS NATURAL UTILIZANDO OS MODELOS F-SAC E PSRK

NÍKOLAS HENRIQUE OLIVEIRA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientador:
Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

Coorientadora:
Prof^a. Paula Bettio Staudt, D. Sc.

PORTO ALEGRE, RS
2021

Oliveira, Níkolos H.

Estudo do Processo de Desidratação de Gás Natural
utilizando os modelos F-SAC e PSRK / Níkolos Henrique
Oliveira. -- 2021.

54 f.

Orientador: Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

Coorientador: Paula Bettio Staudt, D. Sc.

Trabalho (Conclusão de Curso) - Universidade Federal
do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento
de Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2021.

F-SAC, PSRK, equilíbrio líquido-vapor, gás
natural I. Soares, Rafael de P., orient. II. Staudt,
Paula B., coorient. III. Título.

Agradecimentos

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por me proporcionar a oportunidade de uma graduação gratuita e de qualidade.

Aos meus professores orientadores, Paula e Rafael, pela paciência e dedicação ao longo do curso e no desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu noivo Bruno, por todo o carinho e incentivo ao longo desta jornada, não permitindo que eu desistisse nos momentos mais difíceis.

À minha mãe Fabiana, que escolheu enfrentar o mundo para me criar, por todo o amor e suporte.

Por fim, aos meus avós Benhur e Erondina, pilares da minha criação e porto seguro para todos momentos, que não tiveram a chance de estudar como estudei e cujo desenrolar da vida me privou da maravilhosa companhia.

Vô e vó, esta é pra vocês.

Resumo

Grandes reservatórios de petróleo e gás natural (GN), os chamados campos de pré-sal, foram recentemente descobertos no Brasil, situando-se em águas ultraprofundas e em condições de altíssimas pressões e baixas temperaturas. A exploração economicamente viável deste GN exige uma etapa de remoção de água (*desidratação*), na qual a substância mais comumente empregada é o trietilenoglicol (TEG). O cenário das altas pressões e baixas temperaturas, bem como os efeitos associativos das misturas envolvidas, demanda adaptação e desenvolvimento de tecnologias específicas, seja para o projeto, seja para otimização dos processos. Neste contexto, equações de estado cúbicas associadas a regras de mistura simples não são suficientes do ponto de vista de engenharia. Uma abordagem que apresenta bons resultados em misturas mais complexas é acoplar modelos de energia de Gibbs em excesso (g^E) às equações de estado através de uma regra de mistura aprimorada. Sendo assim, este trabalho utilizou os modelos termodinâmicos SRK-MC + SCMR + F-SAC e PSRK para prever os comportamentos de equilíbrio líquido-vapor entre água, metano e trietilenoglicol, visando estender sua aplicabilidade aos processos de desidratação citados. Os modelos foram primeiramente validados frente a dados experimentais encontrados na literatura e posteriormente comparados com outros modelos quanto à precisão dos cálculos em simulação de processo. Uma concordância razoável com os dados a baixas pressões foi obtida e uma boa concordância foi explicitada frente a dados de planta, indicando a potencial aplicabilidade desta abordagem.

Palavras-chave: F-SAC, PSRK, equilíbrio líquido-vapor, gás natural

Sumário

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	ix
Lista de Símbolos	xiv
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 Pré-sal e Gás Natural	4
2.2 Equações de Estado	5
2.2.1 Equações Cúbicas de Estado	6
2.3 Regras de mistura	6
2.3.1 PSRK	8
2.3.2 SCMR	9
2.4 Modelos de Energia de Gibbs em Excesso	10
2.4.1 Modelo UNIFAC(PSRK)	11
2.4.2 Modelo F-SAC	14
2.5 Equilíbrio de fases	17
2.6 Coeficientes de fugacidade e de atividade	17
3 Metodologia	20
3.1 Equacionamento do equilíbrio líquido-vapor	20
3.2 Ferramentas computacionais	22
3.3 Validação dos modelos termodinâmicos	23
3.4 Simulação do processo de desidratação	24
4 Resultados e Discussão	26
4.1 Validação dos modelos termodinâmicos	26
4.1.1 TEG e Metano	27
4.1.2 TEG e Água	27
4.1.3 EG + água e DEG + água	30
4.2 Simulação da torre absorvedora	32
5 Conclusões	34
Referências Bibliográficas	35

Lista de Figuras

Figura 2.1	Esquematisação de uma mistura de etanol e n-hexano sob a ótica da contribuição de grupos, conforme apresentado por Gmehling (2009).	12
Figura 2.2	Matriz de parâmetros do modelo PSRK, conforme apresentado por Horstmann et al. (2005).	14
Figura 2.3	Perfis σ calculados através da teoria COSMO (a) e representados de forma discreta pelo modelo F-SAC (b), conforme apresentado por Soares e Gerber (2013).	16
Figura 3.1	Interface de trabalho do aplicativo JCOSMO, versão 2.4.	22
Figura 3.2	Interface de trabalho do aplicativo iiSE, versão 1.8.2102.	23
Figura 3.3	Representação da coluna absorvedora simulada no ambiente de trabalho do programa iiSE.	25
Figura 4.1	Solubilidade do metano na fase TEG. Os quadrados representam os dados experimentais obtidos por Jou et al. (1987) para 298,15 K. As curvas representam os resultado calculados utilizando os modelos SRK-MC + SCMR + F-SAC (linha contínua) e PSRK (linha pontilhada).	28
Figura 4.2	Curva dos pontos de bolha para o sistema água-TEG. Os quadrados representam os dados experimentais de Aniya et al. (2015) na pressão de 79,99 kPa.	29
Figura 4.3	Equilíbrio líquido-vapor água-TEG. Os quadrados representam os dados experimentais obtidos por (a) Mostafazadeh et al. (2009) para a pressão de 85,0 kPa, e (b) Chouireb et al. (2018) para a pressão de 100,0 kPa. As curvas representam os resultado calculados utilizando os modelos SRK-MC + SCMR + F-SAC (linha pontilhada) e PSRK (linha tracejada).	30
Figura 4.4	Curvas de equilíbrio do sistema (a) água-etilenoglicol na temperatura de 318,15 K com dados experimentais de Lancia et al. (1996), e (b) água-dietilenoglicol na pressão de 100 kPa com dados obtidos por Chouireb et al. (2018).	31

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Principais CEoS utilizadas e seus parâmetros correspondentes à formulação genérica da Equação 2.1. Adaptado de Staudt e Soares (2012).	7
Tabela 3.1	Dados de alimentação da coluna absorvedora, conforme dos Santos et al. (2015).	25
Tabela 4.1	Comparação entre os desvios nas predições do modelo PSRK e do modelo F-SAC para o sistema TEG + Metano.	27
Tabela 4.2	Comparação entre os desvios percentuais médios nas predições do modelo PSRK e do modelo F-SAC para o sistema TEG + Água.	28
Tabela 4.3	Comparação entre os desvios percentuais médios nas predições dos modelo PSRK, SRK-MC + SCMR + F-SAC e do modelo F-SAC para os sistemas água + EG e água + DEG.	32
Tabela 4.4	Comparação entre os resultados obtidos em simulação com simulador PETROX usando o modelo CPA, o simulador Aspen Plus usando o modelo TST e o simulador iiSE usando os modelos PSRK e SRK-MC + SCMR + F-SAC.	33

Lista de Símbolos

$1/u$	Fator de empacotamento - <i>packing fraction</i>	—
\hat{f}_i	Fugacidade da espécie i em uma mistura	Pa
\overline{G}_i^E	Energia de Gibbs em excesso parcial molar	J mol ⁻¹
\overline{K}_i	Propriedade parcial molar genérica da espécie i	—
$a(T)$	Parâmetro atrativo da equação de estado cúbica	J mol ⁻¹
a_i, a_j	Parâmetro atrativo da espécie i ou j	J mol ⁻¹
a_{mn}	Parâmetro de interação de grupos do modelo UNIFAC	—
b	Parâmetro de covolume da equação de estado cúbica	m ³ /mol
b_i, b_j	Parâmetro de covolume da espécie i ou j	m ³ /mol
$c1, c2, c3$	Constantes da correlação de Mathias-Copemann	—
F_i	Parâmetro do modelo F-SAC	—
f_i	Fugacidade da espécie i pura	Pa
g	Energia livre de Gibbs	J mol ⁻¹
g_0^E	Energia de Gibbs em excesso calculada em pressão nula	J mol ⁻¹
g_γ^E	Energia de Gibbs em excesso calculada a partir do coeficiente de atividade	J mol ⁻¹
g_ϕ^E	Energia de Gibbs em excesso calculada por um modelo acoplado à equação de estado	J mol ⁻¹
I	Variável auxiliar da regra de mistura SCMR	—
I_0	Constante da regra de mistura SCMR	—
k	Propriedade genérica	—
n_i	Número de mols da espécie i	mol

n_T	Número total de mols da mistura	—
P	Pressão	Pa
P_i^{sat}	Pressão de saturação da espécie i pura	Pa
P_c	Pressão crítica	Pa
$p_i(\sigma)$	Perfil sigma da molécula i no modelo F-SAC	—
$p_k(\sigma)$	Perfil sigma do grupo k no modelo F-SAC	—
q	Grandeza adimensional das equações de estado cúbicas genéricas	—
q_i	Parâmetro de área superficial dos modelos UNIFAC e F-SAC	—
Q_k	Parâmetro UNIFAC referente ao volume do subgrupo k	—
Q_k^+	Área absoluta do grupo funcional k com carga positiva	Å ²
Q_k^-	Área absoluta do grupo funcional k com carga negativa	Å ²
Q_k^o	Área neutra absoluta do grupo funcional k	Å ²
R	Constante dos gases	8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹
r_i, r_j	Parâmetros de volume dos modelos UNIFAC e F-SAC	—
R_k	Parâmetro UNIFAC referente à área superficial do subgrupo k	—
T	Temperatura absoluta	K
T_c	Temperatura crítica	K
T_r	Temperatura reduzida	—
u_i	Potencial químico da espécie i	J mol ⁻¹
u_{ij}, u_{ji}	Parâmetros energéticos do modelo UNIFAC	K
V	Volume	m ³
v	Volume molar	m ³ /mol
v_i^l	Volume molar do líquido saturado da espécie i pura	m ³ /mol
V_i	Fração de volume da espécie i na mistura nos modelos UNIFAC e F-SAC	—
V_i'	Fração de volume da espécie i na mistura modificado empiricamente nos modelos UNIFAC e F-SAC	—
x_i, x_j	Fração molar da espécie i ou j na fase líquida	—

X_m	Fração molar do grupo m na mistura	—
y_i	Fração molar da espécie i na fase vapor	—
z	Número de coordenação	—

Letras Gregas

$\alpha()$	Função da temperatura reduzida e do fator acêntrico na equação de estado cúbica genérica	—
β_i	Coeficiente de expansão volumétrica da espécie i	K^{-1}
ϵ	Parâmetro específico da equação de estado cúbica genérica	—
γ_i	Coeficiente de atividade da espécie i na mistura	—
$\Gamma_k^{(i)}$	Contribuição residual do grupo k na espécie i pura	—
γ_∞	Coeficiente de atividade em diluição infinita	—
$\hat{\phi}_i$	Coeficiente de fugacidade da espécie i na mistura	—
μ_i	Potencial químico da espécie i	J mol^{-1}
$\nu_k^{(i)}$	Número de vezes que o grupo k aparece na espécie i	—
Ω	Constante do parâmetro de covolume da CEoS genérica	—
ω	Fator acêntrico	—
ϕ_i	Fração de volume da espécie i do modelo UNIFAC	—
Ψ	Constante do parâmetro atrativo da CEoS genérica	—
Ψ_{mn}	Parâmetro de interação entre os grupos m e n do modelo UNIFAC	—
σ	Densidade de carga efetiva da superfície	e/nm^2
σ	Parâmetro específico da equação de estado cúbica genérica	—
σ_k^+	Densidade de carga do segmento positivo do grupo funcional k	e/nm^2
σ_k^-	Densidade de carga do segmento negativo do grupo funcional k	e/nm^2
θ_m, θ_i	Fração de área superficial do grupo m ou i	—

Sobrescritos

α, β	Fases genéricas
-----------------	-----------------

<i>calc</i>	Relativo a propriedade calculada
<i>comb</i>	Contribuição combinatorial de propriedades
<i>E</i>	Relativo a propriedade de excesso
<i>GI</i>	Relativo à condição de gás ideal
<i>Id</i>	Ideal
<i>L</i>	Fase líquida
<i>res</i>	Contribuição residual de propriedades
<i>V</i>	Fase Vapor
°	Estado de referência

Siglas

AARD	<i>Absolute Average Relative Deviation</i>
C1	Metano
C2	Etano
C3	Propano
C4	n-Butano
C5	n-Pentano
C6	n-Hexano
CEoS	<i>Cubic Equation of State</i>
COSMO	<i>COnductor-like Screening MOdel</i>
COSMO-SAC	<i>COnductor-like Screening MOdel - Segment Activity Coefficient</i>
CPA	Cubic-Plus-Association
DEG	Dietilenoglicol
EG	Etilenoglicol
EoS	<i>Equation of State</i>
F-SAC	<i>Functional-Segment Activity Coefficient</i>
GN	Gás Natural

NP	Número de pontos
PR	Peng-Robinson
PSRK	<i>Predictive Soave-Redlich-Kwong</i>
SCMR	<i>Self-Consistent Mixing Rule</i>
SRK	Soave-Redlich-Kwong
SRK-MC	Equação de Soave-Redlich-Kwong com extensão de Mathias e Copeman (1983)
TEG	Trietilenoglicol
TST	Twu-Sim-Tassone
UMR	<i>Universal Mixing Rule</i>
UNIFAC	<i>UNIquac Functional Activity Coefficient</i>
UNIQUAC	<i>UNIversal QUAsi Chemical</i>
vdW	<i>van der Waals</i>

Capítulo 1

Introdução

A desidratação do gás natural é uma importante operação da indústria de petróleo e gás. Visando prevenir a corrosão das tubulações, formação de hidratos ou condensação nas paredes dos tubos durante o bombeamento a longas distâncias, a água deve ser removida das correntes de gás natural extraídas do solo, de forma a garantir uma melhor confiabilidade do processo e menor custo de manutenção.

O método mais comumente empregado neste caso é a absorção da água usando um glicol, usualmente o trietilenoglicol (TEG), que representa aproximadamente 95 % dos processos implementados no mundo devido à sua estabilidade química, baixo custo e alta afinidade pela água (FOLAS et al., 2006). Conforme descrito por Twu et al. (2005), as plantas de desidratação projetadas para este processo geralmente contam com uma coluna absorvedora, um tanque flash, trocadores de calor e um regenerador para recuperar o TEG. O TEG purificado entra no topo da coluna absorvedora enquanto o gás natural contendo água a ser removida (gás úmido) entra no fundo. O TEG absorve a água conforme desce na coluna, sendo que uma corrente de gás desidratado é retirada do topo desta. A corrente de TEG hidratado é encaminhada para um regenerador, onde a água é removida e o TEG purificado retorna ao processo.

Além da água, o TEG também absorve pequenas quantidades de metano, compostos orgânicos voláteis e poluentes perigosos que se encontram no gás natural (benzeno, tolueno, xilenos etc.), que ao final do processo de recuperação são emitidos para a atmosfera (FOLAS et al., 2006). Conforme enfatizado por Arya et al. (2014), uma taxa maior de circulação de TEG resulta em uma quantidade maior de emissões atmosféricas e uma maior demanda energética, ocasionando maior custo operacional e aumento

da poluição da atmosfera.

Para modelar matematicamente este tipo de processo, portanto, a peça-chave é o correto cálculo das propriedades termodinâmicas e do equilíbrio de fases do sistema ternário água-metano-trietilenoglicol. A escolha de um modelo termodinâmico adequado permite estipular as melhores taxas de circulação de TEG e o conteúdo de água na corrente de gás natural processado. Entretanto, a modelagem destes sistemas ainda é um desafio, visto que requer modelos que considerem a associação entre moléculas idênticas (ex: água-água) e entre moléculas diferentes, como as interações entre os glicóis, água e hidrocarbonetos (FOLAS et al., 2006). Neste contexto, equações associativas tem sido estudadas. A alternativa comumente empregada nestes casos é o uso de um modelo termodinâmico tipo CPA (KONTOGEORGIS et al., 1996) - *Cubic Plus Association Equation of State* - no qual uma equação de estado cúbica é acoplada a um termo associativo. Apesar de apresentar bons resultados, tal abordagem é complexa e exige a calibração de diversos parâmetros binários para descrever as interações entre as substâncias.

Dentre outras opções consolidadas na literatura para descrição de amplas gamas de misturas, os modelos baseados em contribuições de grupos são os mais implementados em simuladores de processos. Nesta categoria, o modelo PSRK (*Predictive Soave-Redlich-Kwong*), apresentado por Holderbaum e Gmehling (1991), é uma alternativa que gera bons resultados na modelagem de equilíbrios envolvendo gases leves.

Tratando-se de desenvolvimentos mais recentes, os modelos baseados na teoria COSMO de Klamt (1995) - (*COnductor-like Screening MOdel for Real Solvents*) são uma alternativa para diminuição do número de calibrações de parâmetros necessárias. Estes modelos procuram descrever as interações das substâncias através de cálculos de estrutura eletrônica baseados em química quântica, sendo necessário apenas a calibração de um pequeno conjunto de parâmetros universais. Dentre os modelos desenvolvidos em solo brasileiro, o modelo de coeficiente de atividade F-SAC de Soares e Gerber (2013) é um dos mais promissores, visto que exige a calibração de apenas três parâmetros por grupo funcional.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é simular um processo de desidratação de gás natural com TEG utilizando o simulador de processos iiSE. Para o cálculo das

propriedades da mistura e predição do equilíbrio de fases do sistema os modelos SRK-MC+SCMR+F-SAC e PSRK, foram testados e sua acuracidade foi verificada frente a dados experimentais e resultados de outros simuladores.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados alguns conceitos importantes para o desenvolvimento do trabalho: a definição de pré-sal e gás natural; as equações de estado; modelos de energia de Gibbs em excesso e regras de mistura; além da modelagem matemática do equilíbrio líquido-vapor.

2.1 Pré-sal e Gás Natural

Os chamados campos de pré-sal são um conjunto de reservatórios de petróleo e gás natural situados em alto mar numa faixa de aproximadamente 800 km que vai do estado do Espírito Santo ao estado de Santa Catarina, no sudeste e sul do Brasil. Sua descoberta, anunciada em 2006 pela PETROBRAS - *Petróleo Brasileiro S.A.*, além de representar uma grande conquista para a indústria petrolífera do país, também configura um grande desafio tecnológico.

O gás natural (GN) é uma mistura de compostos inorgânicos (água, gás carbônico, nitrogênio), hidrocarbonetos e uma pequena quantidade de contaminantes (compostos sulfurados, mercaptanas), sendo encontrado na natureza acumulado juntamente com petróleo nas rochas porosas do subsolo. Enquanto o uso do petróleo está mais voltado para o setor de transportes, o GN tem seus principais usos na geração de eletricidade, na indústria e no aquecimento predial (Centro de Estudos em Energia - Fundação Getulio Vargas, 2016).

A presença de água nas correntes de extração de GN é um dos grandes obstácu-

los ao seu transporte por vias de longa distância e sob alta pressão, como as vias *under-sea* que ligam as plataformas de exploração à costa. Devido às baixas temperaturas do fundo do oceano, essa água tende a se condensar e reagir com as demais substâncias presentes nas correntes de GN. Em contato com gases ácidos, forma um meio corrosivo que pode comprometer a estrutura da tubulação. Da mesma forma, pode reagir com outros compostos orgânicos e inorgânicos gerando hidratos – substâncias sólidas nas condições operacionais que se acumulam nos dutos – dificultando o escoamento do gás, aumentando a perda de carga e diminuindo a confiabilidade e operacionalidade do processo como um todo. Desta maneira, o desenvolvimento de novas tecnologias para remoção da água nas correntes de GN se faz extremamente pertinente e necessária, de forma a garantir um escoamento da produção em alto mar de forma viável e segura para a costa.

Visando a remoção de água das correntes, normalmente se emprega uma terceira substância, denominada *agente higroscópico*. Por sua ampla afinidade com a água, o referido agente facilita o processo de separação, gerando uma corrente rica em água e agente e outra corrente rica em gás natural desidratado. Dentre as substâncias mais utilizadas e com ampla discussão na literatura encontram-se os glicóis, dentre os quais o trietilenoglicol é o mais utilizado.

Para descrever os equilíbrios entre as substâncias e modelar matematicamente seu comportamento, a termodinâmica oferece consolidadas ferramentas matemáticas e uma ampla base teórica, sendo, portanto, a abordagem mais adequada pra resolução deste tipo de problema.

2.2 Equações de Estado

Equações de estado são expressões matemáticas que relacionam propriedades termodinâmicas mensuráveis na forma $f(P, v, T) = 0$. Estão entre as ferramentas mais importantes da engenharia química, predizendo o comportamento termodinâmico de sistemas em amplas faixas de temperatura, pressão e composição.

2.2.1 Equações Cúbicas de Estado

Equações cúbicas de estado (CEoS – *Cubic Equations of State*) são equações que expressam a pressão do sistema como uma função cúbica do volume molar, sendo que sua origem remonta à equação de van der Waals, a primeira CEoS capaz de representar qualitativamente tanto a fase líquida quanto a fase vapor. Diversas modificações foram propostas após o surgimento desta abordagem, e atualmente centenas de diferentes modelos estão disponíveis na literatura. Genericamente, uma equação cúbica de estado pode ser representada por:

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

em que P é a pressão do sistema, T é a temperatura, R é a constante universal dos gases, v é o volume molar da substância, b é o parâmetro de covolume e $a(T)$ é o parâmetro atrativo, sendo que ϵ e σ são constantes para todas as substâncias e dependem da CEoS em questão.

Os parâmetros de covolume e atração podem ser, também, genericamente expressos por:

$$a(T) = \Psi \frac{\alpha(T_r; \omega) R^2 T^2}{P_c} \quad (2.2)$$

$$b = \Omega \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.3)$$

onde T_c é a temperatura crítica, P_c é a pressão crítica, ω é o fator acêntrico, T_r é a temperatura reduzida (T/T_c) e Ψ e Ω são constantes. Algumas dentre as mais conhecidas CEoS estão apresentadas na Tabela 2.1.

2.3 Regras de mistura

Regras de mistura são modelos matemáticos que buscam quantificar os termos atrativo e de covolume das equações de estado de forma a estender sua aplicação a misturas. Estes parâmetros (a e b das CEoS) são computados pela regra a partir de dados de cada uma das substâncias puras. A precisão de uma EoS quando aplicada a uma mistura, portanto, depende intimamente da regra de mistura escolhida. A regra

TABELA 2.1. Principais CEoS utilizadas e seus parâmetros correspondentes à formulação genérica da Equação 2.1. Adaptado de Staudt e Soares (2012).

CEoS	$\alpha(T_r)$	σ	ϵ	Ω	Ψ
van der Waals (vdW)	1	0	0	1/8	27/64
Redlich-Kwong(RK)	$T_r^{(-1/2)}$	1	0	0,08664	0,42748
Soave-Redlich-Kwong (SRK)	$\alpha_{SRK}(T_r; \omega)^a$	1	0	0,08664	0,42748
Soave-Redlich-Kwong-MC (SRK-MC)	$\alpha_{MC}(T_r; \omega)^b$	1	0	0,08664	0,42748
Peng-Robinson (PR)	$\alpha_{PR}(T_r; \omega)^c$	$1 + \sqrt{2}$	$1 - \sqrt{2}$	0,07780	0,45724

$$^a \alpha_{SRK}(T_r; \omega) = [1 + (0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) - (1 - \sqrt{T_r})^2]$$

$$^b \alpha_{MC}(T_r; \omega) = [1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3]^2, \text{ sendo } c_1, c_2 \text{ e } c_3 \text{ constantes ajustadas a partir de dados experimentais da pressão de vapor das substâncias puras.}$$

$$^c \alpha_{PR}(T_r; \omega) = [1 + (0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2) - (1 - \sqrt{T_r})^2]$$

de mistura mais simples, chamada de regra de mistura clássica foi desenvolvida por van der Waals e fornece bons resultados apenas para misturas apolares:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (\sqrt{a_i a_j})$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$
(2.4)

Para caracterizar misturas de substâncias com diferentes polaridades, é comum a utilização de regras baseadas em modelos de Gibbs em excesso (g^E), sendo que diversas opções estão disponíveis na literatura, como *Huron-Vidal* (HV) (HURON; VIDAL, 1979), *Predictive Soave-Redlich-Kwong* (PSRK) (HOLDERBAUM; GMEHLING, 1991), *Universal Mixing Rule* (UMR) (VOUTSAS et al., 2004), *Self-Consistent Mixing Rule* (SCMR) (STAUDT; SOARES, 2012), entre outras.

Estas regras de mistura baseadas em g^E são, basicamente, escritas na forma (STAUDT; SOARES, 2012):

$$\frac{g^E}{RT} = A_0 \left[\frac{a}{RT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right]$$
(2.5)

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}$$
(2.6)

em que A_0 é uma constante que depende da EoS utilizada e do fator de empacotamento, $1/u = v/b$.

2.3.1 PSRK

A regra de mistura PSRK (*Predictive Soave-Redlich-Kwong*) foi inicialmente proposta por Holderbaum e Gmehling (1991) e posteriormente foi desenvolvida por Horstmann et al. (2005). Sua ideia central é calcular o parâmetro atrativo da equação de estado SRK-MC com o modelo de g_γ^E UNIFAC, tendo uma matriz de parâmetros de interação própria.

Para a dedução do modelo, os autores partiram da abordagem desenvolvida por Michelsen (1990). Com as considerações de que o volume molar de excesso (v^E) é nulo e o fator de empacotamento ($1/u$) é constante, os autores chegaram nas seguintes expressões para o cálculo dos parâmetros a e b da equação de estado:

$$\frac{a}{bRT} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} - \frac{\frac{g_0^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i}}{\ln\left(\frac{u}{u+1}\right)} \quad (2.7)$$

$$u = \frac{v}{b} = 1,1 \quad (2.8)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.9)$$

onde a e b são os parâmetros das equações de estado para a mistura, a_i e b_i são os parâmetros da equação para a substância i pura (calculados pelas Equações Equação 2.2 e Equação 2.3), x_i é a fração molar da substância i na fase líquida e g_0^E é energia de Gibbs em excesso no estado de referência de pressão nula ($P = 0$).

O valor de $u = 1,1$ é baseado no ajuste experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor sugerido pelos autores, em detrimento dos fatores de empacotamento resultantes do cálculo dos volumes molares dos líquidos utilizando CEoS (que ficam na faixa de $u \approx 1,3$).

Segundo Fischer e Gmehling (1995), a metodologia PSRK apresenta bons resultados para cálculos de solubilidade de gases, bem como equilíbrios de hidrocarbonetos em uma ampla faixa de temperatura e pressão, mas possui limitações no que tange a predição de sistemas compostos por alcanos/água e sistemas assimétricos.

2.3.2 SCMR

A regra de mistura SCMR (*Self Consistent Mixing Rule*) foi publicada por Staudt e Soares (2012). Sua formulação foi desenvolvida de forma a tornar a resposta do conjunto equação de estado + regra de mistura + modelo de g_γ^E consistente com a resposta do modelo de Gibbs de excesso sozinho em baixas pressões. Ao contrário da maioria das regras de mistura, a SCMR não considera que o volume adimensional é constante para todas as substâncias e misturas. Além disso, a regra de mistura pode ser usada acoplada a qualquer modelo de atividade a qualquer equação cúbica de estado, diferente de outras expressões. Sua formulação matemática é:

$$q \equiv \frac{a}{bRT} = \frac{1}{I^{id}} \left(\frac{g_\gamma^E}{RT} - \sum_i x_i \ln \left(\frac{v_i - b_i}{v^{id} - b} \right) + \sum_i x_i q_i I_i \right) \quad (2.10)$$

$$q_i = \frac{a_i}{b_i RT} \quad (2.11)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.12)$$

em que q é chamado de "parâmetro de mistura", e g_γ^E é a energia livre de Gibbs em excesso da mistura calculada a partir de qualquer modelo de coeficiente de atividade.

Os parâmetros I_i e I^{id} são calculados usando-se a raiz do *tipo líquido* da substância na temperatura e pressão do sistema, sendo σ e ϵ parâmetros que dependem da CEoS utilizada conforme a Tabela 2.1.

$$I_i \equiv I_0 \ln \left(\frac{v_i + \epsilon b_i}{v_i + \sigma b_i} \right) \quad (2.13)$$

$$I_0 = \left(\frac{1}{\sigma - \epsilon} \right) \quad (2.14)$$

Para o cálculo da raiz tipo líquido (v_i), parte-se da definição de coeficiente de expansão volumétrica:

$$\beta_i \equiv \frac{1}{v_i} \left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_P \quad (2.15)$$

e, com a consideração de que β_i é uma constante, chega-se a:

$$v_i = v_i^o \exp[\beta_i(T_i - T_i^o)] \quad (2.16)$$

onde v_i^o e T_i^o são o volume líquido e a temperatura em um estado de referência. Para garantir uma raiz líquida válida e contornar demais problemas inerentes à CEoS, assume-se que a temperatura de referência é a que resulta em uma temperatura reduzida de 0,5, condição que aproximadamente representa o ponto de ebulição da maioria das substâncias.

Conforme apresentado por Staudt e Soares (2012), a regra apresenta bons resultados mesmo considerando substâncias supercríticas. Deve-se ressaltar, porém, que a regra não deve ser utilizada com modelos de g_γ^E calibrados para utilização específica com outras regras de mistura.

2.4 Modelos de Energia de Gibbs em Excesso

Propriedades de excesso são definições muito úteis na termodinâmica e mensuram a diferença entre o valor real de uma propriedade, k , e o valor hipotético que esta mesma propriedade teria em uma solução ideal à mesma temperatura, pressão e composição, k^{id} .

$$k^E = k(T, P, x_i) - k^{id}(T, P, x_i) \quad (2.17)$$

Da mesma forma, por analogia, pode-se definir uma propriedade parcial molar de excesso como:

$$\overline{K}_i^E = \left(\frac{\partial(n_T k^E)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial n_T (k - k^{id})}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} = \overline{K}_i - \overline{K}_i^{id} \quad (2.18)$$

Aplicando esta definição para a energia de Gibbs, para uma substância em uma mistura, pode-se deduzir que:

$$\frac{\overline{G}_i^E}{RT} = \ln \gamma_i \quad (2.19)$$

Desta definição observa-se que, se houver uma expressão matemática que permita calcular a energia de Gibbs de excesso de uma mistura como uma função das composições, pode-se obter os coeficientes de atividade de qualquer uma das substâncias da mistura pela derivada da Equação 2.18. Por esta relação, os modelos de Gibbs em excesso também são chamados de modelos de atividade. Na literatura, diversos

modelos são encontrados para o cálculo dos coeficientes de atividade das substâncias em mistura, como os modelos Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, COSMO-RS, F-SAC, *etc.* Desses, alguns se baseiam puramente em ajustes matemáticos de dados experimentais e outros possuem características mais próximas de modelos preditivos.

Apesar de muito úteis, é importante ressaltar que tais modelos não consideram o efeito da pressão no sistema e também não permitem calcular outras propriedades termodinâmicas como a energia interna (u) e a entalpia (h), por exemplo.

2.4.1 Modelo UNIFAC(PSRK)

Os modelos do tipo UNIQUAC (*UNI*versal *QU*asi-*C*hemical) consideram que a energia de Gibbs em excesso pode ser desmembrada em dois termos: um termo combinatorial, que leva em conta as diferenças de tamanho e forma das moléculas, e um termo residual que leva em conta as interações moleculares (discrepâncias energéticas) entre as moléculas (SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOT, 2007).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{res} + \ln \gamma_i^{comb} \quad (2.20)$$

Apesar da grande precisão na correlação de equilíbrios, a forte dependência de dados experimentais torna o modelo aplicável a uma gama restrita de misturas.

O modelo UNIFAC (*UNIQUAC Functional Group Activity Coefficients*), apresentado por Fredenslund et al. (1975), também considera que o coeficiente de atividade é a soma de uma contribuição residual e uma combinatorial. Porém, esta família de modelos é baseada na teoria da *contribuição de grupos*, na qual *para fins de cálculo* é admitido que uma mistura líquida não consiste de uma solução das próprias moléculas, mas de uma solução de unidades estruturais a partir das quais as moléculas são formadas, conforme apresentado na Figura 2.1.

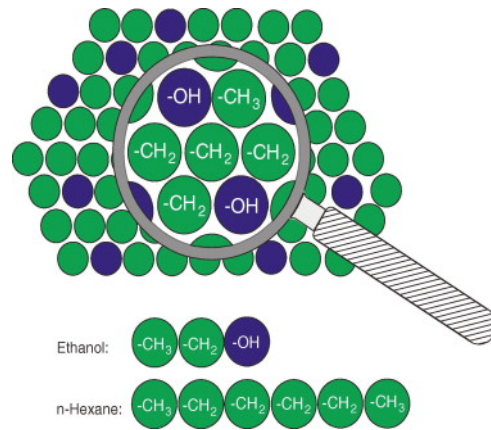


FIGURA 2.1. Esquemática de uma mistura de etanol e n-hexano sob a ótica da contribuição de grupos, conforme apresentado por Gmehling (2009).

A ideia básica desta abordagem é que um número pequeno de grupos pode representar uma ampla gama de substâncias. Assim, com a definição de grupos convenientemente representativos, é possível calcular as interações de todas as moléculas que contenham tais grupos a partir dos parâmetros empiricamente calibrados. Estes parâmetros são obtidos para pares de grupos a partir de regressões feitas com dados experimentais de equilíbrio de fase e permitem prever os coeficientes de atividade para outros sistemas que não foram estudados experimentalmente, mas que contêm os mesmos grupos funcionais.

Em sua formulação matemática original, o termo combinatorial do modelo UNIFAC é calculado da seguinte forma:

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left(1 + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (2.21)$$

sendo que θ_i e ϕ_i são, respectivamente, a fração de área e fração de volume da espécie i no sistema, conforme:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^n x_j q_j} \quad \phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^n x_j r_j} \quad (2.22)$$

o parâmetro z é o número de coordenação do sistema – *número de moléculas que circundam uma molécula de referência* – usualmente assumido como $z = 10$, visto que o modelo apresenta baixa dependência funcional com esta variável. Já os parâmetros r_i e q_i são calculados a partir do raio de van der Waals do grupo funcional, R_k , e da área

superficial, Q_k , valores normalmente obtidos a partir de dados tabelados.

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (2.23)$$

onde $\nu_k^{(i)}$ é o número de subgrupos do tipo k na molécula i e x_i é a fração molar.

A contribuição residual é calculada através de

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_k \nu_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (2.24)$$

sendo ν_k o número de vezes que o grupo k aparece na espécie i , $\Gamma_k^{(i)}$ é a contribuição residual do grupo k na espécie i pura e $\ln \Gamma_k$ é a contribuição do grupo k , calculada por

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \left(\frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right) \right] \quad (2.25)$$

O parâmetro Θ_m é a fração de área superficial do grupo m , calculada através de

$$\Theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n} \quad (2.26)$$

em que X_m é a fração molar do grupo m na mistura, conforme

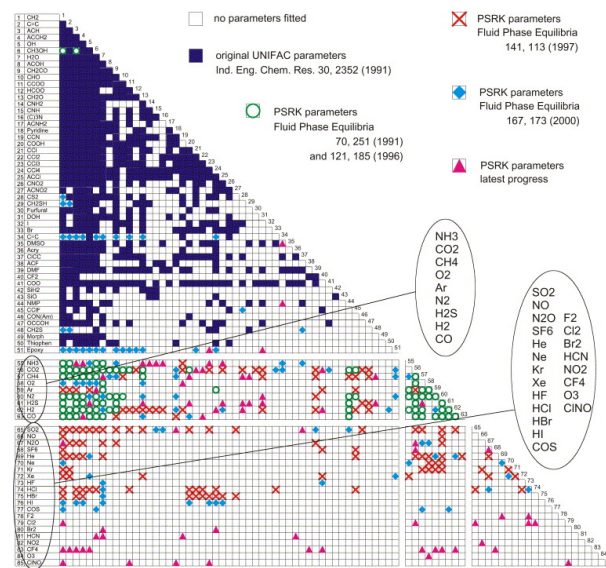
$$X_m = \frac{\sum_j \nu_m^j x_j}{\sum_j \sum_n \nu_n^j x_j} \quad (2.27)$$

O parâmetro Ψ_{mn} trata da energia de interação entre os grupos funcionais e é calculado por

$$\Psi_{mn} = \exp \left[\frac{-(u_{mn} - u_{nm})}{kT} \right] = \exp \left[-\frac{a_{mn}}{T} \right] \quad (2.28)$$

onde u_{mn} e u_{nm} representam a energia de interação entre os grupos m e n , sendo usualmente substituídos por um parâmetro de *energia líquida de interação* entre os grupos citados, a_{mn} .

Para aplicação com sua regra de mistura específica, Holderbaum e Gmehling (1991) sugeriram a adição de novos grupos funcionais ao modelo UNIFAC para representar gases leves: CH₄, CO₂, CO, Ar, NH₃, H₂S, H₂, O₂ e N₂. Desta forma, uma nova matriz de parâmetros foi estimada, sendo o modelo cunhado de UNIFAC(PSRK). Um exemplo da matriz de parâmetros pode ser observado na Figura 2.2.



delos baseados apenas em contribuições de grupos, como o UNIFAC.

O modelo F-SAC considera que cada substância pura é formada por diversos grupos funcionais e os parâmetros do modelo são as cargas aparentes da superfície de cada grupo. Sendo um modelo de Gibbs de excesso visando descrever com precisão o comportamento da fase líquida, os efeitos da pressão são desconsiderados. O coeficiente de atividade de determinada substância em mistura é calculado a partir de uma contribuição combinatorial e uma contribuição residual, conforme as formulações já apresentadas nos modelos tipo UNIQUAC. O termo combinatorial é baseado nas implementações do modelo UNIFAC(Do), apresentado em Jakob et al. (2006), conforme:

$$\ln \gamma_i = 1 - V'_i + \ln V'_i - \frac{5q_i}{q} \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left(\frac{V_i}{F_i} \right) \right) \quad (2.29)$$

$$V'_i = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (2.30)$$

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.31)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\left(\sum_j x_j q_j \right)} \quad (2.32)$$

Os termos r_i e q_i são calculados pela Equação 2.23, similarmente ao modelo UNIFAC.

Já a contribuição residual, que nas implementações clássicas tipo COSMO é calculada a partir de um perfil σ baseado em cálculos estatísticos envolvendo as interações de cada segmento da molécula, é obtida a partir de um perfil empiricamente calibrado. Para esta calibração, Soares e Gerber (2013) sugeriram três parâmetros ajustáveis que representam a área total do grupo funcional com carga positiva (Q_k^+) e negativa (Q_k^-), além da densidade de carga do segmento positivo (σ_k^+). Sabendo que os grupos devem ser neutros, a densidade de carga do segmento negativo (σ_k^-) pode ser calculada através de um balanço de cargas; a área neutra do grupo (Q_k^o) pode ser calculada pela diferença entre sua área total (Q_k) e suas respectivas áreas carregadas. A forma dos perfis pode ser observada na Figura 2.3.

$$Q_k^o = Q_k - Q_k^+ + Q_k^- \quad (2.33)$$

$$\sigma_k^- = -\frac{\sigma_k^+ Q_k^+}{Q_k^-} \quad (2.34)$$

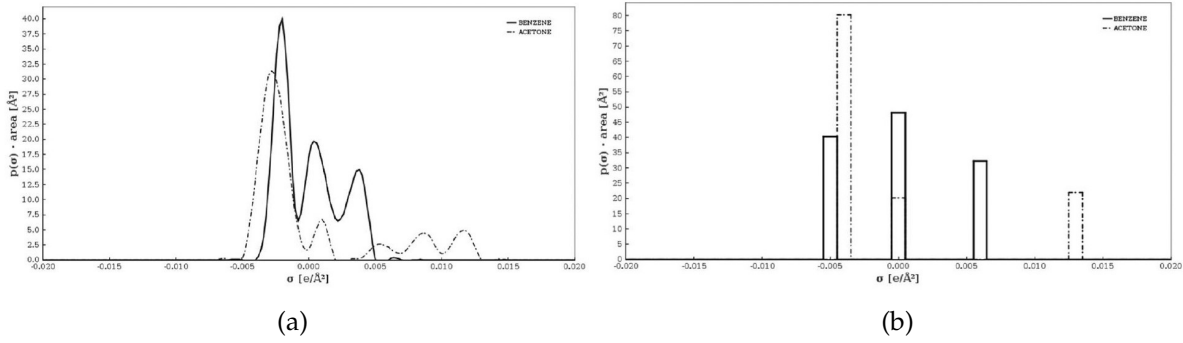


FIGURA 2.3. Perfis σ calculados através da teoria COSMO (a) e representados de forma discreta pelo modelo F-SAC (b), conforme apresentado por Soares e Gerber (2013).

Com base nos parâmetros, o perfil σ do grupo k é definido:

$$p_k(\sigma) = \{(\sigma_k^-, Q_k^-); (0, Q_k^0); (\sigma_k^+, Q_k^+)\}, \quad (2.35)$$

E, por fim, o perfil σ da molécula i é definido como a soma dos perfis σ dos grupos funcionais que a compõem:

$$p_i(\sigma) = \sum_k \nu_k^{(i)} p_k(\sigma) \quad (2.36)$$

A partir da definição do perfil σ calibrado, então, o restante da implementação é matematicamente semelhante ao COSMO-SAC, conforme apresentado em Lin e Sandler (2002).

Ainda assim, o número total de parâmetros necessários diminui ao utilizar o F-SAC, que apresenta uma dependência linear no aumento do número de parâmetros em contraste aos modelos UNIFAC, que apresentam dependência quadrática na medida que o número de grupos funcionais representados aumenta.

2.5 Equilíbrio de fases

Equilíbrio é uma condição estática na qual não ocorrem variações das propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo. Isso implica uma igualdade de todos os potenciais que podem causar mudanças (SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOT, 2007).

Assim sendo, três critérios são necessários para definição de uma situação de equilíbrio entre fases: igualdade de temperaturas - *equilíbrio térmico* -, igualdade de pressões - *equilíbrio mecânico*-, e igualdade de potenciais químicos - *equilíbrio químico*:

$$\begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta \\ P^\alpha &= P^\beta \\ \mu_i^\alpha &= \mu_i^\beta \end{aligned} \quad (2.37)$$

onde T é a temperatura, P a pressão e μ_i o potencial químico do componente i na mistura, sendo que os índices α e β indicam as fases em equilíbrio.

Dentre as três propriedades citadas, duas são intensivas e mensuráveis, a temperatura e a pressão, e uma é um abstrato, não mensurável diretamente, o potencial químico. Porém, apesar de não ser mensurável, este conceito abstrato pode ser calculado através de relações termodinâmicas, que serão explicitadas a seguir.

2.6 Coeficientes de fugacidade e de atividade

A fugacidade, proposta por Lewis (1901), é uma propriedade termodinâmica definida com base em uma diferença de potenciais químicos de uma substância em mistura e em um estado de referência:

$$\mu_i - \mu_i^\circ \equiv RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^\circ} \quad (2.38)$$

onde \hat{f}_i é a fugacidade do componente i na mistura, \hat{f}_i° é a fugacidade do componente i na mistura em um estado de referência, T é a temperatura do sistema e R é a constante universal dos gases.

Para o estado de referência é comum arbitrar-se o gás ideal, sendo que neste caso a fugacidade é definida como a pressão parcial do gás na mistura:

$$\hat{f}_i^{\circ} = \hat{f}_i^{GI} = Py_i \quad (2.39)$$

em que P é a pressão total do sistema e y_i é a fração molar da espécie i .

A fugacidade possui unidades de pressão, de forma que trabalhar com um valor adimensional é mais conveniente. Desta forma, define-se o coeficiente de fugacidade de uma substância i na mistura ($\hat{\phi}_i$) como sendo:

$$\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{GI}} = \frac{\hat{f}_i}{y_i P_i} \quad (2.40)$$

e a Equação 2.38 pode ser reescrita na forma

$$\mu_i - \mu_i^{GI} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{Py_i} = RT \ln \hat{\phi}_i \quad (2.41)$$

Seguindo o mesmo raciocínio utilizado anteriormente, podemos modificar o estado de referência. Outra abordagem muito utilizada é arbitrar a referência em uma solução ideal nas mesmas T e P do sistema estudado, de onde advém:

$$\hat{f}_i^{\circ} = \hat{f}_i^{Id} = x_i f_i \approx x_i P_i^{sat} \quad (2.42)$$

em que x_i é a fração molar de i na fase líquida e P_i^{sat} é a pressão de saturação da substância pura, que foi aproximada como a fugacidade de i pura f_i .

Da mesma maneira que para definição do coeficiente de fugacidade, é possível definir a razão entre a fugacidade real de uma substância i em mistura e a fugacidade da mesma substância em uma solução ideal como o coeficiente de atividade desta substância na mistura (γ_i):

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{Id}} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = \frac{\hat{f}_i}{x_i P_i^{sat}} \quad (2.43)$$

e reescrever a Equação 2.38 como segue:

$$\mu_i - \mu_i^{Id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{Id}} = RT \ln \gamma_i \quad (2.44)$$

O coeficiente de fugacidade $\hat{\phi}_i$ demonstra o quão próximo da idealidade está a mistura, sendo que quando ϕ é igual a 1, a substância se comporta como se estivesse

numa mistura de gases ideais. De forma análoga, o coeficiente de atividade γ_i demonstra o quão próxima da idealidade está i na solução, sendo que quando γ_i é igual a 1, a substância se comporta como se estivesse em uma solução ideal. Ambos os coeficientes com valores menores que 1 representam interações mais intensas entre moléculas em mistura do que em substâncias puras, enquanto valores maiores do que 1 representam misturas de menor afinidade. Assim, quanto maior o valor do coeficiente de fugacidade ou atividade, menor a afinidade entre as substâncias. O coeficiente de fugacidade $\hat{\phi}_i$ é calculado via equações de estado e depende da temperatura, pressão e composição do sistema, enquanto o coeficiente de atividade γ_i é calculado através de modelos de Gibbs em excesso e depende da temperatura do sistema e da composição do líquido, uma vez que estes usualmente desconsideram os efeitos de pressão.

Capítulo 3

Metodologia

Neste capítulo serão explicitados os procedimentos utilizados para a modelagem dos equilíbrios de fases entre as substâncias estudadas. Dois modelos foram testados para todas as misturas: o primeiro utilizando a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong com extensão de Mathias-Copemann acoplada à regra de mistura SCMR e com modelo de g^E F-SAC (aqui chamado *SRK-MC+SCMR+F-SAC*) e o segundo com a equação de Soave-Redlich-Kwong com extensão de Mathias-Copemann acoplada à regra de mistura PSRK e com modelo de energia de Gibbs de excesso UNIFAC(PSRK) (aqui chamado *PSRK*). Além disso, para fins de comparação, o modelo F-SAC puro foi utilizado na predição do equilíbrio entre água e alguns glicóis.

3.1 Equacionamento do equilíbrio líquido-vapor

Aplicando as equações genéricas para o equilíbrio de fases de misturas (Equação 2.37) para o equilíbrio líquido-vapor (ELV) onde α e β correspondem ao vapor (V) e líquido (L), tem-se:

$$\begin{aligned}T^V &= T^L \\P^V &= P^L \\ \hat{f}_i^V &= \hat{f}_i^L\end{aligned}\tag{3.1}$$

onde o critério de equilíbrio químico em função dos potenciais químicos foi substituído pela sua forma equivalente com a igualdade de fugacidades.

Partindo da definição de coeficiente de fugacidade apresentada na Equação 2.40, pode-se escrever a fugacidade de uma substância i em mistura e aplicá-la para as fases

líquida e vapor:

$$\hat{f}_i^V = Py_i\hat{\phi}_i^V \quad \hat{f}_i^L = Px_i\hat{\phi}_i^L \quad (3.2)$$

e substituído no critério de equilíbrio, obtém-se:

$$Py_i\hat{\phi}_i^V = Px_i\hat{\phi}_i^L \quad (3.3)$$

Este tipo de abordagem, dado pela Equação 3.3, é conhecido como *Método ϕ - ϕ* e os coeficientes de fugacidade das fases líquida e vapor são calculados a partir de equações de estado. Como os coeficientes de fugacidade são dependentes da composição das fases em equilíbrio e estas variáveis são, geralmente, as incógnitas de um problema de ELV, a resolução do *Método ϕ - ϕ* exige a implementação de uma rotina iterativa.

Alternativamente, utilizando a definição de coeficiente de atividade (Equação 2.43) para determinar a fugacidade das substâncias na fase líquida, tem-se que:

$$\hat{f}_i^L = x_i\gamma_iP_i^{sat} \quad (3.4)$$

que, aplicada no critério de equilíbrio químico, gera:

$$Py_i\hat{\phi}_i^V = x_i\gamma_iP_i^{sat} \quad (3.5)$$

Nesta abordagem, conhecida como *Método ϕ - γ* , os coeficientes de fugacidade da fase vapor são calculados através de uma equação de estado e os coeficientes de atividade da fase líquida são calculados a partir de um modelo de g^E .

Usualmente, quando o equilíbrio de fases acontece em baixas pressões e o *Método ϕ - γ* é utilizado, considera-se a fase vapor como um gás ideal e a não-idealidade da fase líquida continua sendo determinada pelo coeficiente de atividade. A Equação 3.5 é simplificada e se torna a Lei de Raoult Modificada:

$$y_iP = x_i\gamma_iP_i^{sat} \quad (3.6)$$

A escolha da metodologia empregada para o cálculo dos equilíbrios dependerá, portanto, da precisão esperada, das pressões envolvidas e da disponibilidade de recursos computacionais para implementação de rotinas. Neste trabalho, o *Método ϕ - ϕ*

foi empregado em todas as comparações, visto a proposta de reproduzir o comportamento dos dados experimentais em baixa pressão para situações em altas pressões. Além disso, a mistura em estudo contém gases leves, que necessitam de uma equação de estado para o cálculo de suas propriedades.

3.2 Ferramentas computacionais

Com objetivo de realizar a predição dos dados de equilíbrio termodinâmico e validá-los em relação a dados experimentais encontrados na literatura foi utilizado o aplicativo JCOSMO, versão 2.4., desenvolvido no Laboratório Virtual de Predição de Propriedades (LVPP) da UFRGS. O software em questão conta com os modelos SRK-MC+SCMR+F-SAC e PSRK já previamente implementados e parametrizados. A Figura 3.1 ilustra a interface do aplicativo.

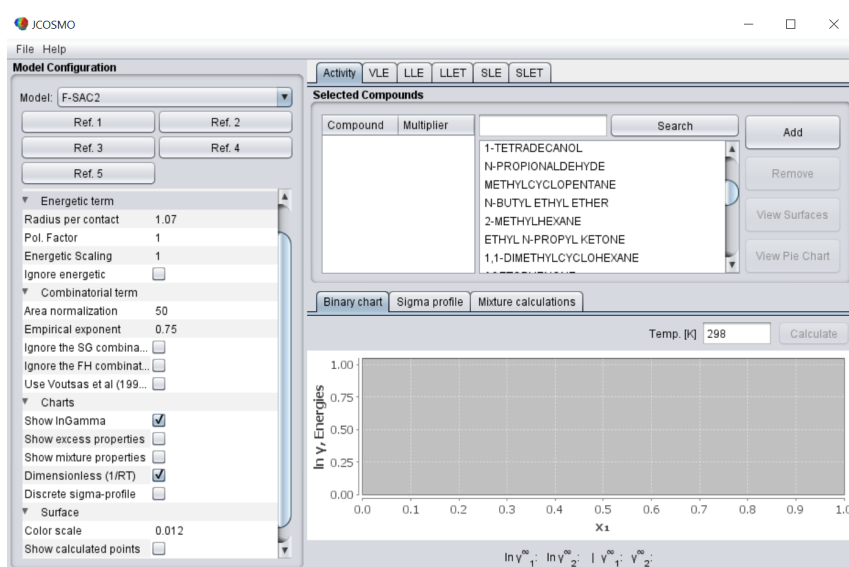


FIGURA 3.1. Interface de trabalho do aplicativo JCOSMO, versão 2.4.

Para simular um processo industrial de desidratação de gás natural com uso de trietilenoglicol, foi utilizado o simulador de processos iiSE, versão 1.8.2102, também desenvolvido com apoio do LVPP e que contém implementados os mesmos modelos citados anteriormente. A figura Figura 3.2 apresenta a interface do simulador.

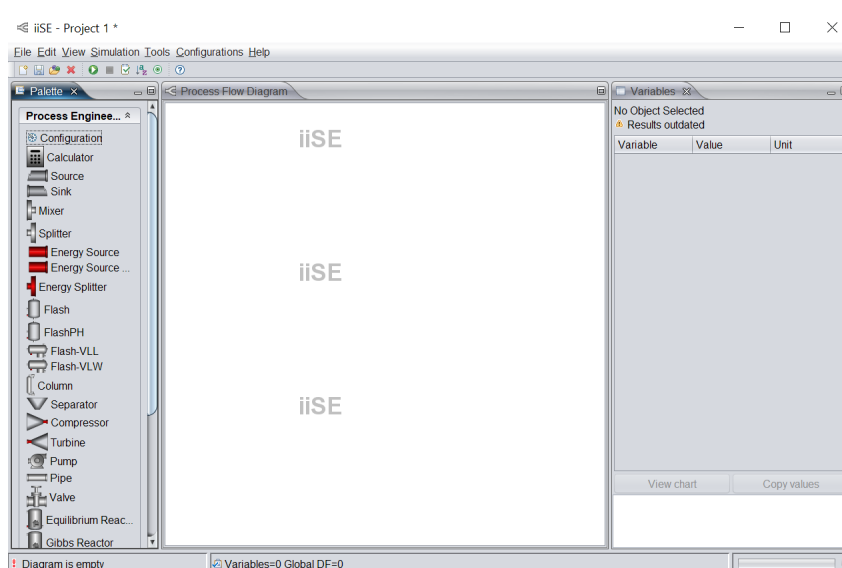


FIGURA 3.2. Interface de trabalho do aplicativo iiSE, versão 1.8.2102.

3.3 Validação dos modelos termodinâmicos

Uma comparação quantitativa entre os valores calculados e experimentais de pressão de bolha da mistura foi realizada em termos do desvio médio absoluto - *Pressure Average Absolute Relative Deviation* (AARD) para cada sistema. Este desvio foi calculado conforme:

$$AARD(\%) = \Delta P(\%) = \frac{100}{NP} \sum_i^{NP} \left| \frac{P_i^{calc} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \right| \quad (3.7)$$

em que NP é o número de pontos experimentais, P_i^{calc} é a pressão calculada pelo modelo termodinâmico escolhido e P_i^{exp} é a pressão experimental.

Adicionalmente, a qualidade das predições com os modelos SRK-MC+SCMR+F-SAC e PSRK para as composições de equilíbrio das misturas foi analisada qualitativamente a partir das curvas de equilíbrio calculadas frente aos dados da literatura. Para a comparação, foram utilizados dados experimentais dos estudos de diversos autores, conforme explicitado na Capítulo 2.

As curvas foram construídas a partir das rotinas computacionais já implementadas no aplicativo JCOSMO.

3.4 Simulação do processo de desidratação

Após a validação dos modelos termodinâmicos estudados, o impacto de sua precisão foi avaliada através da aplicação a um processo de separação industrial. Foram realizadas duas simulações com o simulador iiSE para as mesmas condições apresentadas no trabalho de dos Santos et al. (2015). No trabalho citado, os autores compararam os resultados obtidos em uma coluna de desidratação de gás natural no simulador PETROX com uso da equação de estado CPA (*Cubic-Plus-Association Equation of State*) (KONTOGEOORGIS et al., 1996) e do simulador Aspen Plus com um utilização do modelo termodinâmico TST (*Twu-Sim-Tassone*) (TWU et al., 2005).

Para o cálculo do equilíbrio no iiSE, foram adotados os modelos SRK-MC+SCMR+F-SAC e PSRK. O modelo PSRK é uma opção clássica para a representação de sistemas que envolvem gases leves. Já a equação de estado SRK-MC acoplada ao modelo F-SAC se mostra como uma alternativa preditiva para descrever estas misturas, que necessita de estudos e verificação de sua adequação para este tipo de processos.

O equipamento simulado foi uma coluna de absorção com três estágios, conforme ilustrado na interface do iiSE, na Figura 3.3.

A corrente de alimentação no terceiro estágio da coluna é composta pelo gás natural hidratado (*Wet Gas*) e a corrente de alimentação no primeiro estágio da coluna é composta por trietilenoglicol puro (*TEG*). Do topo da coluna, retira-se uma corrente de gás natural desidratado (*Dry Gas*) e do fundo da coluna retira-se uma corrente líquida rica em trietilenoglicol e água (*Rich Teg*). As concentrações das correntes de entrada da coluna foram especificadas conforme os dados apresentados por dos Santos et al. (2015), assim como as vazões de gás e solvente utilizadas. As especificações estão mostradas na Tabela 3.1.

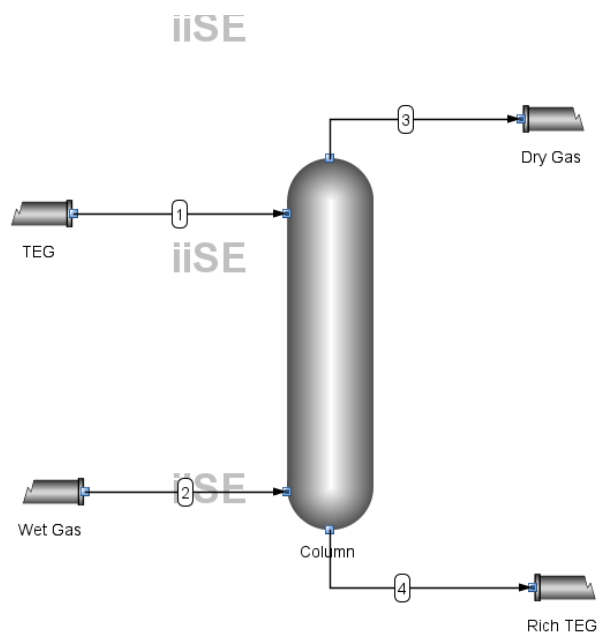


FIGURA 3.3. Representação da coluna absorvedora simulada no ambiente de trabalho do programa iiSE.

TABELA 3.1. Dados de alimentação da coluna absorvedora, conforme dos Santos et al. (2015).

	Corrente TEG	Corrente Wet gas
<i>Vazão molar, kmol/h</i>	84,9732	17331,9
Trietilenoglicol (TEG)	84,6203	0,00000
Água	0,3529	24,2647
Gás carbônico	0,00000	69,3278
Gás nitrogênio	0,00000	277,311
Metano	0,00000	16292
Etano	0,00000	467,962
Propano	0,00000	133,456
Butano	0,00000	43,3298
Pentano	0,00000	13,8656
Hexano	0,00000	10,3992
<i>Vazão mássica, kg/h</i>	12714,2	296997
<i>Temperatura, °C</i>	40,5556	29,4444
<i>Pressão, kPa</i>	4136,85	3447,38
<i>Massa molar</i>	149,626	17,1358

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos no estudo. Na primeira parte, Seção 4.1, são apresentados os resultados da validação dos modelos termodinâmicos com a comparação do equilíbrio calculado com os dados obtidos na literatura para as misturas binárias água-TEG e metano-TEG. O equilíbrio metano-água não foi estudado, por consideração de que os equilíbrios que dominam as misturas em processo são os anteriormente citados. De forma a estender a aplicabilidade a outros agentes higroscópicos, os equilíbrios água-etilenoglicol e água propileno-glicol também foram estudados. Na segunda parte, na Seção 4.2, são apresentados os dados referentes à simulação de uma coluna absorvedora com o software iiSE empregando os modelos SRK-MC+SCMR+F-SAC e PSRK, em comparação com os resultados obtidos na literatura por dos Santos et al. (2015).

4.1 Validação dos modelos termodinâmicos

A seguir são apresentadas as curvas de equilíbrio calculadas com os modelos PSRK e equação de estado SRK-MC acoplada ao modelo F-SAC através da regra de mistura SCMR em comparação com dados experimentais encontrados na literatura para os dois sistemas binários principais.

4.1.1 TEG e Metano

Para o equilíbrio entre TEG e metano, o modelo PSRK apresentou bons resultados nas previsões. Tal resultado é esperado, visto que o PSRK consolidou-se como um método preciso para cálculo de equilíbrios envolvendo gases leves. Para o mesmo equilíbrio, o modelo F-SAC apresentou erros superiores a 75 % na pressão em todas as simulações realizadas, conforme exemplificado na Tabela 4.1, predizendo pressões inferiores às reais, ou seja, o modelo considera uma afinidade maior entre as moléculas de TEG e de metano do que é observado na realidade.

TABELA 4.1. Comparação entre os desvios nas previsões do modelo PSRK e do modelo F-SAC para o sistema TEG + Metano.

Sistema	Ref.	Faixa de temperatura (K)	Faixa de pressão (kPa)	NP	ΔP (%) PSRK	ΔP (%) SRK-MC + SCMR + FSAC
TEG + metano	a	298,15	113,5 - 19470	10	10,19	77,90
TEG + metano	a	323,15	110,7 - 20200	10	4,09	73,44
TEG + metano	a	373,15	111,5 - 19400	10	3,83	62,19
TEG + metano	a	398,15	127,3 - 18920	10	8,20	54,92

^a Jou et al. (1987)

Em análise da matriz de parâmetros do modelo F-SAC, observou-se a ausência de parâmetros de carga superficial para a molécula de metano, sendo que o JCOSMO importa parâmetros de outro modelo, o F-SAC-Phi (BALADÃO et al., 2019), para esta resolução, o que pode estar ocasionando o grande desvio. As curvas de equilíbrio calculadas pelos modelos frente aos dados experimentais podem ser observadas na Figura 4.1.

4.1.2 TEG e Água

Para o equilíbrio entre TEG e água, ambos os modelos apresentaram previsões com baixa qualidade em comparação com os dados de Aniya et al. (2015), conforme a Tabela 4.2, indicando uma representação apenas qualitativa dos dados experimentais.

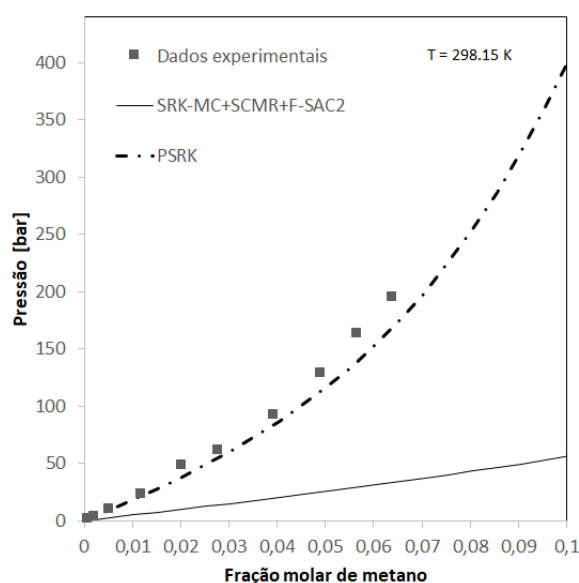


FIGURA 4.1. Solubilidade do metano na fase TEG. Os quadrados representam os dados experimentais obtidos por Jou et al. (1987) para 298.15 K. As curvas representam os resultados calculados utilizando os modelos SRK-MC + SCMR + F-SAC (linha contínua) e PSRK (linha pontilhada).

TABELA 4.2. Comparação entre os desvios percentuais médios nas previsões do modelo PSRK e do modelo F-SAC para o sistema TEG + Água.

Sistema	Ref.	Faixa de temperatura (K)	Faixa de pressão (kPa)	NP	ΔP (%) PSRK	ΔP (%) SRK-MC + SCMR + FSAC
TEG + água	a	356,16 - 535,65	53,33	10	119,44	61,05
TEG + água	a	361,89 - 543,87	66,66	10	116,42	59,41
TEG + água	a	366,73 - 551,33	79,99	10	96,81	45,95
TEG + água	a	371,71 - 559,01	95,99	10	98,98	47,51
TEG + água	b	397,95 - 421,25	85,00	18	26,28	11,20
TEG + água	c	355,04 - 395,52	50,00	17	37,54	11,50
TEG + água	c	364,38 - 410,80	70,00	16	30,86	9,36
TEG + água	c	373,62 - 420,64	100,00	18	33,52	10,88

^a Aniya et al. (2015)

^b Mostafazadeh et al. (2009)

^c Chouireb et al. (2018)

Os desvios foram negativos em relação à temperatura, indicando que os modelos consideram uma interação menor entre a água e trietilenoglicol do que existe na realidade. Este comportamento pode ser resultado da incapacidade dos modelos

predizerem os efeitos associativos das misturas, visto que a água apresenta ligações de hidrogênio entre suas moléculas e é capaz de realizar ligações do mesmo tipo com os glicóis. Um exemplo de curva de equilíbrio construída com os modelos frente aos dados de Aniya et al. (2015) pode ser observado na Figura 4.2.

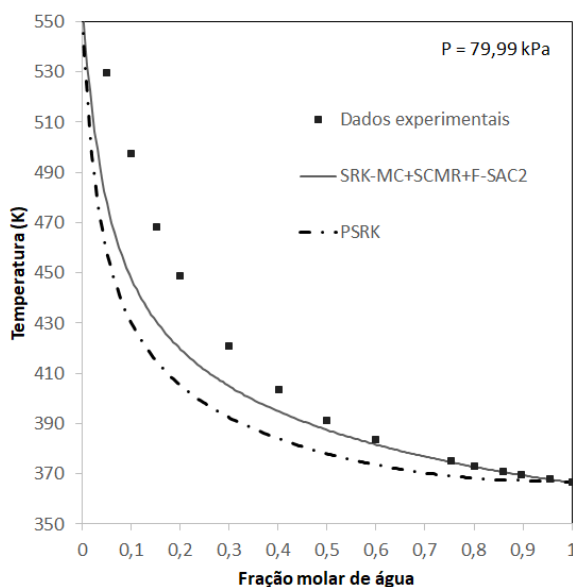


FIGURA 4.2. Curva dos pontos de bolha para o sistema água-TEG. Os quadrados representam os dados experimentais de Aniya et al. (2015) na pressão de 79,99 kPa.

Porém, conforme observado na comparação com os dados experimentais de Mostafazadeh et al. (2009), os modelos não apresentaram uma discrepância tão grande frente às medidas, mesmo em uma pressão similar a um dos estudos de Aniya et al. (2015). Desta forma, uma terceira comparação foi realizada, desta vez com os dados de Chouireb et al. (2018), apresentando bons resultado para o modelo SRK-MC + SCMR + FSAC, com erros da ordem de 10 %, e resultados razoáveis com PSRK, com erros da ordem de 30 %. A exemplificação das demais curvas construídas pode ser observada na Figura 4.3.

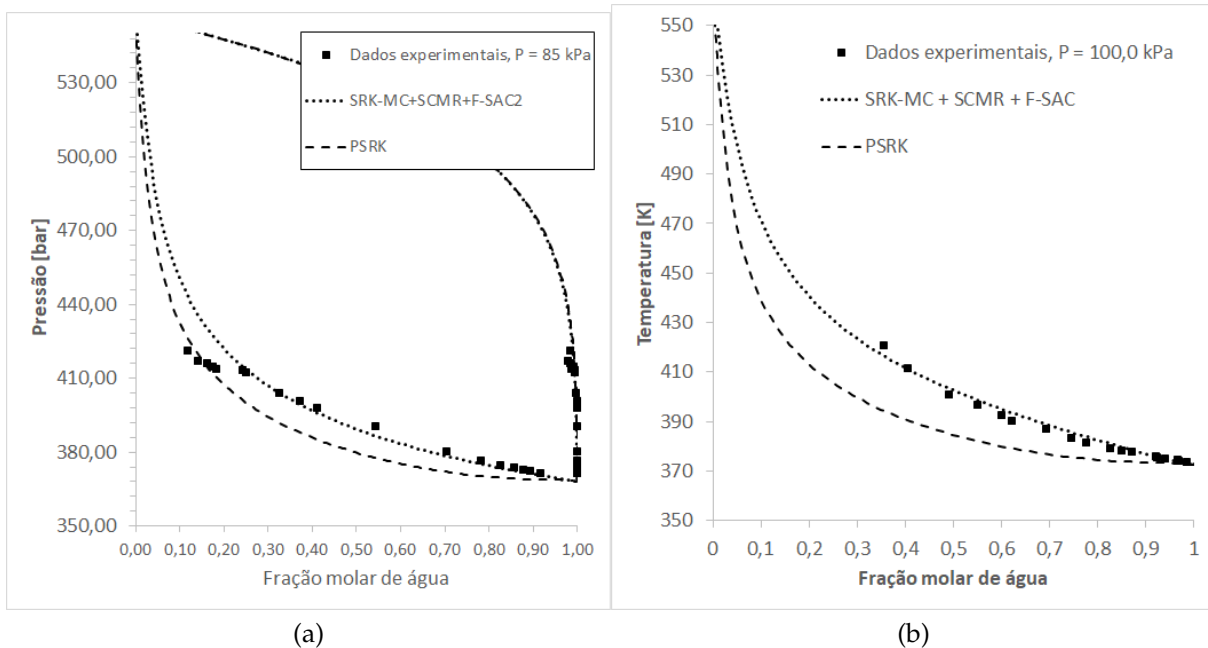


FIGURA 4.3. Equilíbrio líquido-vapor água-TEG. Os quadrados representam os dados experimentais obtidos por (a) Mostafazadeh et al. (2009) para a pressão de 85,0 kPa, e (b) Chouireb et al. (2018) para a pressão de 100,0 kPa. As curvas representam os resultados calculados utilizando os modelos SRK-MC + SCMR + F-SAC (linha pontilhada) e PSRK (linha tracejada).

É interessante notar que, conforme explicitado por Chouireb et al. (2018), largas discrepâncias são observadas nos dados experimentais da mistura água + TEG na literatura, o que leva a uma dificuldade de validação termodinâmica. Para fins deste trabalho, será considerado que os dados mais recentes são os mais precisos, e desta forma os modelos estudados apresentam uma boa descrição do equilíbrio.

4.1.3 EG + água e DEG + água

De forma a estender a aplicação dos modelos a outras substâncias também utilizadas nos processos de desidratação de gás natural, mesmo que em menor escala, os equilíbrios entre água e etilenoglicol (EG) e água e dietilenoglicol (DEG) foram comparados. Por conta de peculiaridades nestes equilíbrios, eles serão discutidos nesta seção separada.

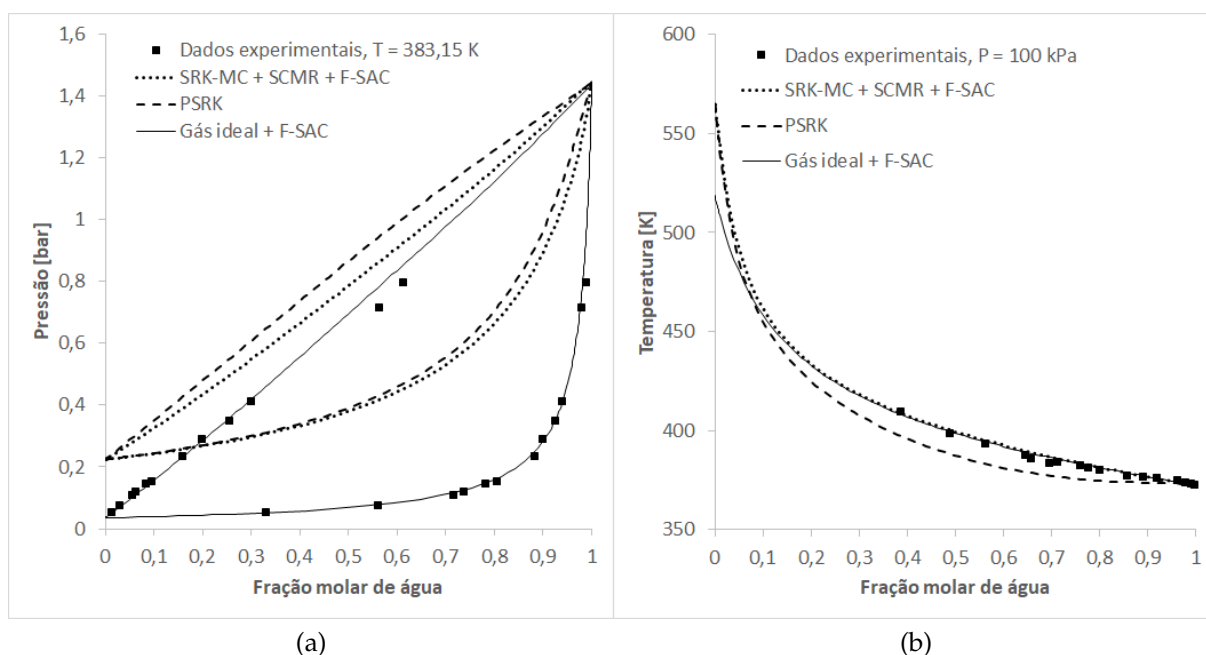


FIGURA 4.4. Curvas de equilíbrio do sistema (a) água-etilenoglicol na temperatura de 318,15 K com dados experimentais de Lancia et al. (1996), e (b) água-dietilenoglicol na pressão de 100 kPa com dados obtidos por Chouireb et al. (2018).

Conforme pode ser observado na Figura 4.4, a mistura EG + água possui um pequeno desvio da idealidade na fase líquida, sugerindo uma mistura pouco associativa. Os modelos PSRK e SRK-MC + SCMR + F-SAC apresentaram erros percentuais no cálculo da pressão acima de 50 % em comparação com os dados experimentais, porém estes desvios não superam 0,4 bar em valores absolutos, sugerindo que em pressões mais elevadas este efeito não é relevante. Da mesma forma, pode-se observar que os referidos modelos não conseguiram prever com acurácia a pressão de vapor do EG puro, o que pode ter contribuído para os desvios apresentados.

Como comparação, visto que as pressões nos dados da literatura são baixas, utilizou-se também o modelo F-SAC apenas para modelagem da fase líquida, sendo a fase vapor considerada gás ideal (conforme *Lei de Raoult Modificada*, Equação 3.6) e os resultados foram bastante satisfatórios. Nesta abordagem, a pressão de saturação dos componentes puros é calculada por relações empíricas (tipo equação de Antoine) e não pela equação SRK-MC.

Conforme pode ser observado na Figura 4.4, o modelo SRK-MC + SCMR + F-SAC modela muito bem a curva de pontos de bolha da mistura água + DEG. Da mesma

forma que para a mistura de EG + água, cálculos com o modelo F-SAC utilizando a Lei de Raoult Modificada foram realizados, apresentando boa qualidade nas predições. Dentre os três modelos, o PSRK foi o que apresentou mais imprecisão, com erros da ordem de 20 %.

Os dados discutidos podem ser observado na Tabela 4.3 em termos do desvio médio absoluto na pressão.

TABELA 4.3. Comparação entre os desvios percentuais médios nas predições dos modelo PSRK, SRK-MC + SCMR + F-SAC e do modelo F-SAC para os sistemas água + EG e água + DEG.

Sistema	Ref.	Faixa de temperatura (K)	Faixa de pressão (kPa)	NP	ΔP (%) PSRK	ΔP (%) SRK-MC + SCMR + F-SAC	ΔP (%) Gás ideal + F-SAC
EG + água	a	395,15	7,31 - 149,64	16	96,91	109,6	6,34
EG + água	a	383,15	5,33 - 118,36	14	107,3	95,23	4,53
EG + água	a	371,15	4,25 - 92,76	12	95,23	55,55	3,86
DEG + água	b	372,6 - 429,6	100,00	19	23,38	7,14	7,84
DEG + água	b	362,52 - 424,56	70,00	18	22,57	6,03	6,76
DEG + água	b	362,52 - 424,56	50,00	17	24,21	6,49	7,49

^a Lancia et al. (1996)

^b Chouireb et al. (2018)

4.2 Simulação da torre absorvedora

Como objetivo final deste trabalho, está a modelagem completa de desidratação de gás natural. Como a maioria dos dados de equilíbrio da literatura são reportados em baixas pressões e os processos de desidratação ocorrem a altas pressões, a comparação com dados de planta se faz pertinente.

Os resultados obtidos com a simulação de uma coluna absorvedora no iiSE frente aos dados de dos Santos et al. (2015) são apresentados na Tabela 4.4. Pode ser observado que os resultados são bastante similares entre todos os modelos.

Ao observar a corrente rica em trietilenoglicol que deixa a coluna (*Rich TEG*), é possível perceber que a quantidade de água absorvida é similar entre os modelos

CPA, TST e SRK-MC + SCMR + F-SAC, sendo ligeiramente menor nas previsões do modelo PSRK. É interessante notar que, destoando dos outros hidrocarbonetos, o metano dissolvido em TEG é previsto em quantidade maior utilizando o modelo SRK-MC + SCMR + F-SAC. Este resultado concorda com o apresentado na Subseção 4.1.1 onde é visto que o modelo SRK-MC + SCMR + F-SAC superestima a interação entre estes dois componentes.

Ao observar-se a corrente gasosa (*Dry gas*), a quantidade de água é similar entre os modelos CPA, TST e SRK-MC + SCMR + F-SAC. O modelo PSRK apresenta um desvio acentuado nesta corrente, indicando uma concentração cerca de dez vezes maior do que os outros modelos. O resultado é condizente com as conclusões apresentadas na Subseção 4.1.2, em que o modelo PSRK também superestima a interação entre os dois componentes.

É interessante notar que todas as predições apresentaram consistência nas temperaturas previstas, indicando que as demais propriedades (entalpia, energia interna) estão sendo corretamente estimadas.

TABELA 4.4. Comparação entre os resultados obtidos em simulação com simulador PETROX usando o modelo CPA, o simulador Aspen Plus usando o modelo TST e o simulador iiSE usando os modelos PSRK e SRK-MC + SCMR + F-SAC.

	Lean TEG (in)	Wet gas (in)	Rich TEG (out)				Dry gas (out)			
			PETROX	ASPEN	iiSE (PSRK)	iiSE (F-SAC)	PETROX	ASPEN	iiSE (PSRK)	iiSE (F-SAC)
<i>Vazão molar, kmol/h</i>	84,9732	17331,9	111,430	109,977	111,267	123,157	17305,5	17306,9	17305,6	17293,9
TEG	84,6203	0,00000	84,6186	84,6167	84,4630	84,5199	0,00170	0,00360	0,15730	0,10040
H ₂ O	0,3529	24,2647	24,5570	24,4211	22,9658	24,4650	0,06060	0,19640	1,65180	0,15250
CO ₂	0,00000	69,3278	0,07880	0,01590	0,11070	0,12880	69,2506	69,3118	69,2169	69,1988
N ₂	0,00000	277,311	0,01310	0,00250	0,05600	0,38230	277,30	277,308	277,254	276,928
C1	0,00000	16292	1,50950	0,25660	2,24520	12,9468	16290,5	16291,8	16289,7	16279,0
C2	0,00000	467,962	0,11210	0,13830	0,40360	0,27390	467,841	467,824	467,558	467,687
C3	0,00000	133,456	0,08250	0,15320	0,30320	0,27390	133,369	133,303	133,153	133,323
C4	0,00000	43,3298	0,26820	0,11770	0,24530	0,07540	43,0607	43,2122	43,0845	43,2543
C5	0,00000	13,8656	0,16350	0,08820	0,17930	0,04080	13,7014	13,7774	13,6862	13,8247
C6	0,00000	10,3992	0,02630	0,16710	0,29510	0,05010	10,3718	10,2321	10,1040	10,3490
<i>Vazão mássica, kg/h</i>	12714,2	296997	13214,7	13190,6	13218,5	13383,2	296496	296521	296489	296325
<i>Temperatura, °C</i>	40,5556	29,4444	30,7868	30,7999	30,2450	30,7054	31,33300	31,5005	31,0727	31,3578
<i>Pressão, kPa</i>	4136,85	3447,38	3447,38	3447,38	3447,38	3447,38	3447,380	3447,38	3447,38	3447,38
<i>Massa molar</i>	149,626	17,1358	118,592	119,940	118,799	108,793	17,13310	17,1331	17,1326	17,1347

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho, os equilíbrios líquido-vapor de sistemas relevantes para processos de desidratação de gás natural foram estudados usando um modelo termodinâmico baseado em contribuição de grupos já consolidado na literatura, *PSRK*, e um modelo de desenvolvimento recentemente que mescla a contribuição de grupos com a teoria *COSMO*, *F-SAC*.

O modelo *PSRK* apresentou resultados satisfatórios nos equilíbrios a baixas pressões, dadas suas limitações, reforçando sua versatilidade e possibilidade de aplicação em uma ampla gama de situações.

O modelo *F-SAC* associado à equação *SRK-MC* através da regra de mistura *SCMR* também se mostrou consistente para a maioria dos casos em pressões próximas às atmosféricas, consolidando-se como uma das alternativas promissoras recentemente desenvolvidas.

Ambos os modelos estudados apresentaram uma boa concordância quando aplicados à simulação do processo de desidratação, em condições operacionais de alta pressão e baixa temperatura, indicando a potencial aplicabilidade desta abordagem nas simulações de processo.

Referências Bibliográficas

- AHLERS, J.; GMEHLING, J. Development of a universal group contribution equation of state. 2. Prediction of vapor-liquid equilibria for asymmetric systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society, v. 41, n. 14, p. 3489–3498, jul 2002.
- ANIYA, V.; SINGH, A.; DE, D.; REDDY, R.; SATYAVATHI, B. Experimental isobaric vapor-liquid equilibrium at sub-atmospheric and local atmospheric pressures, volumetric properties and molar refractivity from 293.15 to 313.15K of water+triethylene glycol. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 405, p. 132–140, nov 2015.
- ARYA, A.; MARIBO-MOGENSEN, B.; TSIVINTZELIS, I.; KONTOGEORGIS, G. M. Process design of industrial triethylene glycol processes using the Cubic-Plus-Association (CPA) equation of state. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 29, p. 11766–11778, 2014.
- BALADÃO, L. F.; B. Staudt, P.; SOARES, R. D. P. Functional-Segment Activity Coefficient Equation of State: F-SAC-Phi. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society, v. 58, n. 36, p. 16934–16944, set 2019.
- Centro de Estudos em Energia - Fundação Getulio Vargas. *Boletim de Conjuntura do Setor Energético - Fev/2016*. Rio de Janeiro - BR, 2016. 41 p. Disponível em: <https://fgvenergia.fgv.br/sites/fgvenergia.fgv.br/files/boletim_conjuntura-fev2016_v5.pdf>.
- CHOUIREB, N.; CRESPO, E. A.; PEREIRA, L. M.; TAFAT-IGOUDJILENE, O.; VEGA, L. F.; COUTINHO, J. A.; CARVALHO, P. J. Measurement and Modeling of Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium of Water + Glycols. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 63, n. 7, p. 2394–2401, jul 2018.
- dos Santos, L. C.; ABUNAHMAN, S. S.; TAVARES, F. W.; Ruiz Ahón, V. R.; KONTOGEORGIS, G. M. Cubic Plus Association Equation of State for Flow Assurance Projects. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 26, p. 6812–6824, 2015.
- FISCHER, K.; GMEHLING, J. Further development, status and results of the psrk method for the prediction of vapor-liquid equilibria and gas solubilities. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 112, n. 1, p. 1–22, nov 1995.

- FISCHER, K.; GMEHLING, J. Further development, status and results of the PSRK method for the prediction of vapor-liquid equilibria and gas solubilities. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 121, n. 1-2, p. 185–206, jul 1996.
- FOLAS, G. K.; KONTOGEORGIS, G. M.; MICHELSEN, M. L.; STENBY, E. H.; SOLBRAA, E. Liquid-liquid equilibria for binary and ternary systems containing glycols, aromatic hydrocarbons, and water: Experimental measurements and modeling with the CPA EoS. *Journal of Chemical and Engineering Data*, American Chemical Society, v. 51, n. 3, p. 977–983, may 2006.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, John Wiley & Sons, Ltd, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, nov 1975. ISSN 0001-1541.
- GMEHLING, J. Present status and potential of group contribution methods for process development. *Journal of Chemical Thermodynamics*, Academic Press, v. 41, n. 6, p. 731–747, jun 2009.
- HOLDERBAUM, T.; GMEHLING, J. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria*, v. 70, n. 2-3, p. 251–265, 1991.
- HORSTMANN, S.; JABŁONIEC, A.; KRAFCZYK, J.; FISCHER, K.; GMEHLING, J. PSRK group contribution equation of state: Comprehensive revision and extension IV, including critical constants and α -function parameters for 1000 components. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 227, n. 2, p. 157–164, jan 2005.
- HURON, M. J.; VIDAL, J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 3, n. 4, p. 255–271, jan 1979.
- JAKOB, A.; GRENSEMANN, H.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. Further development of modified UNIFAC (Dortmund): Revision and extension 5. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society, v. 45, n. 23, p. 7924–7933, nov 2006.
- JOU, F. Y.; DESHMUKH, R. D.; OTTO, F. D.; MATHER, A. E. Vaporliquid equilibria for acid gases and lower alkanes in triethylene glycol. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 36, n. C, p. 121–140, oct 1987.
- KLAMT, A. Conductor-like screening model for real solvents: A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. *Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society, v. 99, n. 7, p. 2224–2235, 1995.
- KONTOGEORGIS, G. M.; VOUSAS, E. C.; YAKOUMIS, I. V.; TASSIOS, D. P. An equation of state for associating fluids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society, v. 35, n. 11, p. 4310–4318, 1996.
- LANCIA, A.; MUSMARRA, D.; PEPE, F. Vapor-liquid equilibria for mixtures of ethylene glycol, propylene glycol, and water between 98.DEG. and 122.DEG.C.. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN*, Society of Chemical Engineers, Japan, v. 29, n. 3, p. 449–455, 1996.

- LEWIS, G. N. The Law of Physico-Chemical Change. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, v. 37, n. 3, p. 49–69, 1901.
- LIN, S. T.; SANDLER, S. I. A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society, v. 41, n. 5, p. 899–913, mar 2002.
- MATHIAS, P. M.; COPEMAN, T. W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 13, n. C, p. 91–108, jan 1983.
- MICHELSSEN, M. L. A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 60, n. 1-2, p. 213–219, oct 1990.
- MOSTAFAZADEH, A. K.; RAHIMPOUR, M. R.; SHARIATI, A. Vapor-liquid equilibria of water + triethylene glycol (TEG) and water + TEG + toluene at 85 kPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, American Chemical Society, v. 54, n. 3, p. 876–881, mar 2009.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7. ed. [S.l.: s.n.], 2007.
- SOARES, R. D. P.; GERBER, R. P. Functional-segment activity coefficient model. 1. Model formulation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 32, p. 11159–11171, 2013.
- STAUDT, P. B.; SOARES, R. d. P. A self-consistent Gibbs excess mixing rule for cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 334, p. 76–88, 2012.
- TWU, C. H.; TASSONE, V.; SIM, W. D.; WATANASIRI, S. Advanced equation of state method for modeling TEG-water for glycol gas dehydration. In: *Fluid Phase Equilibria*. [S.l.]: Elsevier, 2005. v. 228-229, p. 213–221.
- VOUTSAS, E.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Universal mixing rule for cubic equations of state applicable to symmetric and asymmetric systems: Results with the Peng-Robinson equation of state. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 43, n. 19, p. 6238–6246, 2004.