



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Leandro Maurieli dos Santos

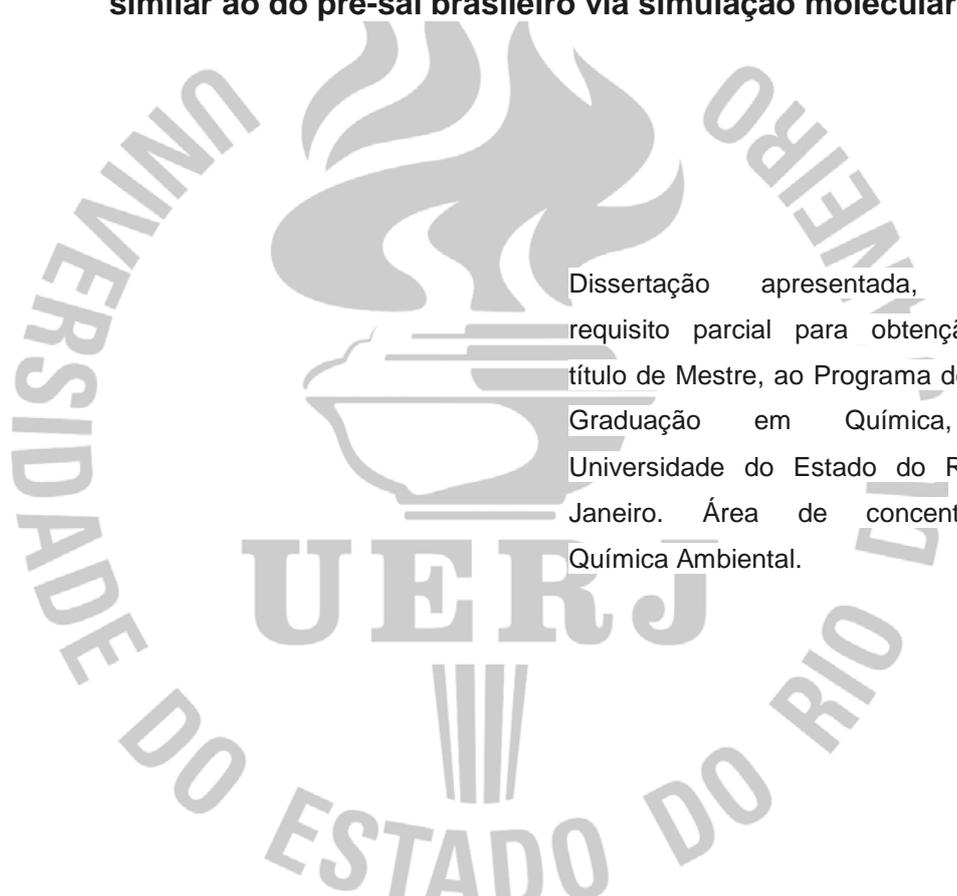
**Determinação de propriedades físico-químicas de gás natural com
composição similar ao do pré-sal brasileiro via simulação
molecular**

Rio de Janeiro

2017

Leandro Maurieli dos Santos

Determinação de propriedades físico-químicas de gás natural com composição similar ao do pré-sal brasileiro via simulação molecular



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Baptista

Coorientador: Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes

Rio de Janeiro

2017

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

S237 Santos, Leandro Maurieli dos
Determinação de propriedades físico-químicas de gás natural com composição similar ao do pré-sal brasileiro via simulação molecular. / Leandro Maurieli dos Santos. – 2017.
88 f.

Orientador: Leonardo Baptista
Coorientadora: Márcio Luis Lyra Paredes

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Físico- química – Teses. 2. Gás natural – Teses. 3. pré-sal - Teses I. Baptista, Leonardo II. Paredes, Márcio Luis Lyra. – Teses. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 542.8

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Leandro Maurieli dos Santos

Determinação de propriedades físico-químicas de gás natural com composição similar ao do pré-sal brasileiro via simulação molecular

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental.

Aprovado em 12 de junho de 2017.

Orientadores:

Prof. Dr. Leonardo Baptista
Faculdade de Tecnologia – UERJ

Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes
Instituto de Química – UERJ

Banca examinadora:

Dr. Marcel Eiki Katekawa
Petrobras S.A.

Prof. Dr. Pedro Henrique Rodrigues Alijó
Instituto de Química – UERJ

Dra. Radha Liliane Pinto Gonçalves
Petrobras S.A.

Rio de Janeiro

2017

AGRADECIMENTOS

À minha família, por ter me dado todo o suporte ao longo destes anos, pois sem ele seria impossível ter chegado aqui.

Ao meu orientador, Prof. Doutor Leonardo Baptista, e ao meu coorientador Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes, por toda a ajuda e excelente orientação, apontando os melhores caminhos para o desenvolvimento deste trabalho e pela amizade demonstrada nesses anos.

À UERJ, por ter cedido toda a infraestrutura disponível para realizar este trabalho de pesquisa.

A todos aqueles, que embora não citados nominalmente, contribuíram direta e indiretamente para a execução deste trabalho.

A minha esposa e amiga psicodélica Caroline Pinheiro Maurieli de Moraes por todo o amor que e dedicação.

À minha esposa e amiga psicodélica Caroline Pinheiro Maurieli de Moraes: por vezes fonte de inspiração, por outras, fonte de dispersão (é inevitável e essencial...), mas sempre, fonte de amor.

RESUMO

SANTOS, Leandro Maurieli dos. **Determinação de propriedades físico-químicas de gás natural com composição similar ao do pré-sal brasileiro via simulação molecular**. 2017. 94f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

As grandes reservas de gás natural presentes nos campos do pré-sal do Brasil apresentam elevadas concentrações de dióxido de carbono, trazendo grandes desafios para o seu processamento. O dimensionamento de equipamentos para esta finalidade requer o conhecimento de algumas propriedades do gás natural como a capacidade calorífica à pressão constante e o coeficiente de Joule-Thomson em condições de alta pressão e alta temperatura, característica desses reservatórios, e que estão além dos limites dos dados experimentais, passando ainda pelas regiões críticas líquido-vapor onde ocorre a divergência dessas propriedades. Além das equações de estado, tendo a GERG como uma referência, a simulação molecular pode ser usada para simular essas propriedades. Neste trabalho foram feitas comparações dos resultados simulados na GERG e na simulação molecular com dados experimentais. A simulação molecular foi realizada no programa MCCCS Towhee modificada na presente dissertação para fornecer as propriedades mencionadas anteriormente. Em geral, as propriedades simuladas na GERG e na simulação molecular concordaram dentro do limite de incerteza das simulações, porém, em algumas condições, a GERG apresentou desvios além de 8% em relação aos dados experimentais e a simulação molecular apresentou desvios nessas mesmas condições maiores que 13%. Este trabalho extrapolou a faixa de pressão estudada até 100000MPa. Apesar dessas pressões estarem muito além das recomendadas para a utilização da GERG, os desvios em relação aos resultados da simulação molecular foi de no máximo 7% em densidade. Em relação a outras propriedades, os desvios estão dentro do intervalo de incerteza. Neste trabalho também foi mapeado o ponto crítico líquido-vapor para o dióxido de carbono, o metano e de uma mistura entre essas substâncias através da análise da divergência da compressibilidade isotérmica, da expansividade térmica e da capacidade calorífica a pressão constante. A temperatura crítica simulada para o dióxido de carbono foi de 309K, apenas 5K acima da temperatura crítica experimental. Para o metano a temperatura crítica está acima do valor experimental e para a mistura seriam necessários mais resultados para uma melhor conclusão.

Palavras-chave: Simulação molecular. GERG. Pré-sal. Gás natural. Coeficiente de Joule-Thomson.

ABSTRACT

SANTOS, Leandro Maurieli dos. **Determination of physical-chemical properties of natural gas with similar composition to brazilian pre-salt via molecular simulation.** 2017. 94f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017

The large reserves of natural gas present in the pre-salt fields of Brazil present high concentrations of carbon dioxide, bringing great challenges for their processing. The design of equipment for this purpose requires the knowledge of some natural gas properties such as the heat capacity at constant pressure and the Joule-Thomson coefficient under high pressure and high temperature conditions, characteristic of these reservoirs, which are beyond the limits of experimental data, passing through the liquid-vapor critical regions where the divergence of these properties occurs. In addition to the equations of state, with GERG as a reference, molecular simulation can be used to simulate these properties. In this work, comparisons of the simulated results were made in the GERG and molecular simulation with experimental data. Molecular simulation was performed in the modified MCCCSTowhee program in the present dissertation to provide the properties mentioned above. In general, the simulated properties in GERG and in the molecular simulation agreed within the uncertainty limit of the simulations, however, in some conditions, the GERG showed deviations beyond 8% in relation to the experimental data and the molecular simulation showed deviations in these same conditions higher than 13%. This work extrapolated the studied pressure range up to 100000MPa. Although these pressures were well beyond those recommended for the use of GERG, the deviations from the molecular simulation results were of a maximum of 7% in density. Regarding other properties, deviations are within the range of uncertainty. In this work the liquid-vapor critical point for carbon dioxide, methane and a mixture of these substances was also mapped by analyzing the divergence of isothermal compressibility, thermal expansivity and heat capacity at constant pressure. The critical temperature for the carbon dioxide was 309K, only 5K above the experimental critical temperature. For the methane the critical temperature is above the experimental value. and for the mixture it would be necessary more results for a better conclusion.

Keywords: Molecular simulation. Pre-salt. Natural gás. Joule–Thomson coeficiente.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquemático da planta de processamento de um FPSO do Pré-Sal.....	19
Figura 2 -	Comportamento da densidade do CO ₂ em 300K, região subcrítica.....	35
Figura 3 -	Comportamento do Cp do CO ₂ em 300K, região subcrítica....	36
Figura 4 -	Comportamento da densidade do CO ₂ em 304,13K, região crítica.....	36
Figura 5 -	Comportamento do Cp do CO ₂ em 304,13K, região crítica.....	36
Figura 6 -	Comportamento da densidade do CO ₂ em 320K, região supercrítica.....	37
Figura 7 -	Comportamento do Cp do CO ₂ em 304,13K, região supercrítica.....	37
Figura 8 -	Comportamento da densidade do CO ₂ em 7MPa, região subcrítica.....	38
Figura 9 -	Comportamento do Cp do CO ₂ em 7MPa, região subcrítica...	38
Figura 10 -	Comportamento da densidade do CO ₂ em 7,38MPa, região crítica.....	39
Figura 11 -	Comportamento do Cp do CO ₂ em 7,38MPa, região crítica....	40
Figura 12 -	Comportamento da densidade do CO ₂ em 7,75MPa, região supercrítica.....	40
Figura 13 -	Comportamento do Cp do CO ₂ em 7,75MPa, região supercrítica.....	40

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Massa específica do Metano a 298,15K e 101,325kPa.....	49
Gráfico 2 - Massa Específica do Dióxido de Carbono a 298,15K e 101,325kPa.....	51
Gráfico 3 - Desvio padrão em massa específica das simulações do CH4 a 298,15K e 101,325kPa.....	53
Gráfico 4 - Desvio padrão em massa específica das simulações do CO2 a 298,15K e 101,325kPa.....	54
Gráfico 5 - Desvio padrão em massa específica das simulações do CH4 a 294,25K e 30MPa.....	54
Gráfico 6 - Desvio padrão em massa específica das simulações do CO2 a 400,00K e 30MPa.....	55
Gráfico 7 - Incerteza em kT do CH4 a 101KPa e 298K.....	56
Gráfico 8 - Incerteza em Cp_res do CH4 a 101KPa e 298K.....	56
Gráfico 9 - Incerteza em Alpha do CH4 a 101KPa e 298K.....	56
Gráfico 10 - Incerteza em kT do CO2 a 101KPa e 298K.....	56
Gráfico 11 - Incerteza em Cp_res do CO2 a 101KPa e 298K.....	57
Gráfico 12 - Incerteza em Alpha do CO2 a 101KPa e 298K.....	57
Gráfico 13 - Incerteza em kT do CH4 a 30MPa e 294K.....	57
Gráfico 14 - Incerteza em Cp_res do CH4 a 30MPa e 294K.....	57
Gráfico 15 - Incerteza em Alpha do CH4 a 30MPa e 294K.....	58
Gráfico 16 - Incerteza em kT do CO2 a 30MPa e 400K.....	58
Gráfico 17 - Incerteza em Cp_res do CO2 a 30MPa e 400K.....	58
Gráfico 18 - Incerteza em Cp_res do CO2 a 30MPa e 400K.....	58
Gráfico 19 - Alpha da mistura CH4 (33,2 % mol) + CO2 (66,8 % mol) a	

350K.....	63
Gráfico 20 - kT da mistura CH ₄ (33,2 % mol) + CO ₂ (66,8 % mol) a 350K..	64
Gráfico 21 - C_p da mistura CH ₄ (33,2 % mol) + CO ₂ (66,8 % mol) a 350K..	65
Gráfico 22 - Coeficiente de Joule-Thomson da mistura CH ₄ (33,2 % mol) + CO ₂ (66,8 % mol) a 350K.....	66
Gráfico 23 - Velocidade do som da mistura CH ₄ (33,2 % mol) + CO ₂ (66,8 % mol) a 350K.....	67
Gráfico 24 - Massa específica do CH ₄ em 373,15K e elevadas pressões...	70
Gráfico 25 - kT do CH ₄ em 373,15K e elevadas pressões.....	71
Gráfico 26 - α do CH ₄ em 373,15K e elevadas pressões.....	72
Gráfico 27 - $C_{p_residual}$ do CH ₄ em 373,15K e elevadas pressões.....	73
Gráfico 28 - Locus de Ponto Crítico e Divergência de Propriedades Derivadas com a GERG apresentado nas variáveis pressão e temperatura.....	74
Gráfico 29 - Locus de Ponto Crítico e Divergência de Propriedades Derivadas com a GERG apresentado nas variáveis temperatura e composição.....	75
Gráfico 30 - Locus de Ponto Crítico e Divergência de Propriedades Derivadas com a GERG apresentado nas variáveis pressão e composição.....	76
Gráfico 31 - Massa específica do CO ₂ nas temperaturas iguais a $T_c = 304,128K$ (temperatura crítica), $T_{c+5} = 309,1128K$, $T_{c+10} = 314,128K$ e $T_{c+2,5} = 306,628K$	77
Gráfico 32 - α do CO ₂ nas temperaturas iguais a $T_c = 304,128K$ (temperatura crítica), $T_{c+5} = 309,1128K$, $T_{c+10} = 314,128K$ e $T_{c+2,5} = 306,628K$	78
Gráfico 33 - kT do CO ₂ nas temperaturas iguais a $T_c = 304,128K$ (temperatura crítica), $T_{c+5} = 309,1128K$, $T_{c+10} = 314,128K$ e $T_{c+2,5} = 306,628K$	79
Gráfico 34 - Massa específica do CH ₄ na pressão crítica (4,60MPa).....	80

Gráfico 35 - Massa específica do CH ₄ na temperatura crítica (190,56K).....	81
Gráfico 36 - kT do CH ₄ na pressão crítica (4,60MPa).....	82
Gráfico 37 - kT do CH ₄ na temperatura crítica (190,56K).....	83
Gráfico 38 - Massa específica da mistura CH ₄ (45,7%mol)+CO ₂ (54,3% mol) nas temperaturas iguais a T _c = 256,33K, T _c -15 = 241,33K e T _c +10 = 266,33K.....	83
Gráfico 39 - kT da mistura CH ₄ (45,7%mol)+CO ₂ (54,3% mol) nas temperaturas iguais a T _c =256,33K, T _c -15=241,33K e T _c +10=266,33K.....	84
Gráfico 40 - Alpha da mistura CH ₄ (45,7%mol)+CO ₂ (54,3% mol) nas temperaturas iguais a T _c =256,33K, T _c -15=241,33K e T _c +10=266,33K.....	84
Gráfico 41 - Cp_res da mistura CH ₄ (45,7%mol)+CO ₂ (54,3% mol) nas temperaturas iguais a T _c =256,33K, T _c -15=241,33K e T _c +10=266,33K.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Número de ciclos e moléculas usados para avaliar a termalização.....	45
Tabela 2 - Massa específica do CH ₄ a 298,15K e 101,32kPa.....	59
Tabela 3 - Massa específica do CH ₄ a 294,25K e 30MPa.....	59
Tabela 4 - Massa específica do CH ₄ a 190,564K.....	59
Tabela 5 - Massa específica do CO ₂ a 298,15K e 101,32kPa.....	60
Tabela 6 - Massa específica do CO ₂ a 400,00K e 30MPa.....	60
Tabela 7 - Massa específica da mistura CH ₄ (33,2 % mol)+CO ₂ (66,8 % mol) a 350K.....	60
Tabela 8 - Alpha da mistura CH ₄ (33,2 % mol) + CO ₂ (66,8 % mol) a 350K.....	63
Tabela 9 - kT da mistura CH ₄ (33,2 % mol) + CO ₂ (66,8 % mol) a 350K...	64
Tabela 10 - Cp da mistura CH ₄ (33,2 % mol) + CO ₂ (66,8 % mol) a 350K...	65
Tabela 11 - Coeficiente de Joule-Thomson da mistura CH ₄ (33,2 % mol) + CO ₂ (66,8 %mol) a 350K.....	66
Tabela 12 - Velocidade do som da mistura CH ₄ (33,2 % mol) + CO ₂ (66,8 % mol) a 350K.....	67
Tabela 13 - Desvio do Fator de Compressibilidade (Z) da mistura de CO ₂ (66,816 mol%) + CH ₄ (33,184 mol %) calculado pela GERG- 2008 e pelo Towhee em relação aos dados experimentais do Hwang et al (1997) na temperatura de 255K.....	68
Tabela 14 - Desvio do Coeficiente de estrangulamento da mistura de CO ₂ (57,7% mol%) + CH ₄ (42,3 mol %) calculado pela GERG-2008 e pelo Towhee em relação aos dados experimentais do Ng e Mather (1976) na pressão de 8MPa.....	69

Tabela 15 - Massa Específica do CH ₄ a 373,15K e elevadas pressões.....	70
Tabela 16 - kT do CH ₄ a 317,15K e elevadas pressões.....	71
Tabela 17 - Alpha do CH ₄ em 373,15K e elevadas pressões.....	72
Tabela 18 - Cp_residual do CH ₄ em 373,15K e elevadas pressões.....	73

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
EoS	Equation of State
FPSO	Floating, Production, Storage and Offloading
GERG	Groupe Européen de Recherches Gazières
MCCCS	Monte Carlo for complex chemical systems
NIST	National Institute of Standards and Technology
NPT	Ensemble Isotérmico-Isobárico
TraPPE	Transferable Potentials for Phase Equilibria
TraPPE-EH	TraPPE – Explicit Hydrogen
TraPPE-UA	TraPPE – United Atom

LISTA DE SÍMBOLOS

α^0	Energia livre de Helmholtz da mistura como gás ideal
ρ	Massa específica
x_M	Composição molar da mistura
α^r	Parte residual da energia livre de Helmholtz
δ	Densidade reduzida
τ	Inverso da temperatura reduzida
σ	Distância que separa os dois centros que interagem
U	Potencial de Lennard-Jones
ε	Energia na qual o potencial de Lennard-Jones é mínimo
kT	Compressibilidade isotérmica
alpha	Expansividade volumétrica
Cp	Capacidade calorífica a pressão constante
Cp_res	Capacidade calorífica residual a pressão constante
Cv	Capacidade calorífica a volume constante
k_B	Constante de Boltzman
H^{conf}	Entalpia configuracional
U^{conf}	Energia interna configuracional
C _{som}	Velocidade do som
μ_{JT}	Coefficiente de Joule-Thomson

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	19
1	OBJETIVO	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	Dados Experimentais da Literatura	25
2.2	Modelagem do Sistema	26
2.2.1	<u>Equações de Estado</u>	26
2.2.2	<u>Equação de Estado Multiparametrizada GERG</u>	27
2.2.3	<u>Simulação Molecular</u>	29
2.2.4	<u>Cálculo de Ponto Crítico de Misturas</u>	36
2.2.5	<u>Divergência de Algumas Propriedades no Ponto Crítico</u>	36
3	METODOLOGIA	42
3.1	Softwares utilizados nas simulações	42
3.2	Cálculo das Propriedades Derivadas	42
3.3	Modificação do Programa MCCCSTowhee	44
3.4	Avaliação do número de moléculas necessárias para termalização do sistema	44
3.5	Comparação de Resultados Preliminares da Simulação Molecular com Dados de Referência	45
3.6	Avaliação das Propriedades de Interesse Produzidas pelas Novas Funcionalidades no Programa MCCCSTowhee	46
3.7	Avaliação dos resultados do programa MCCCSTowhee modificado nos pontos onde a GERG apresenta maiores desvios	46

3.8	Comparação da GERG com a Simulação Molecular em Pressões Muito Altas.....	47
3.9	Cálculo do Locus de Ponto Crítico e Divergência de Propriedades Derivadas com a GERG.....	47
3.10	Identificação do Ponto Crítico pelo Método da Divergência	48
4	RESULTADO E DISCUSSÃO.....	49
4.1	Avaliação do número de moléculas e ciclos necessários para a termalização do sistema.....	49
4.2	Comparação de Resultados Preliminares da Simulação Molecular com Dados de Referência.....	59
4.3	Avaliação das Propriedades de Interesse Produzidas pelas Modificações no Programa MCCCS Towhee.....	61
4.4	Avaliação dos resultados do programa MCCCS Towhee modificado nos pontos onde a GERG apresenta maiores desvios.....	68
4.5	Comparação da GERG com a Simulação Molecular em Pressões Muito Altas.....	69
4.6	Cálculo do Locus de Ponto Crítico e Divergência de Propriedades Derivadas com a GERG.....	74
4.7	Identificação do Ponto Crítico pelo Método da Divergência	77
	CONCLUSÃO.....	86
	REFERÊNCIAS.....	87

INTRODUÇÃO

As reservas de óleo e gás natural da camada do pré-sal no Brasil se configuram em uma das maiores descobertas na indústria do petróleo dos últimos anos. Os anúncios dessas descobertas nessa região asseguram cerca de 85 bilhões de barris de óleo equivalente. Este fato pode colocar o Brasil entre os maiores produtores mundiais destas commodities (SAUER e RODRIGUES, 2016).

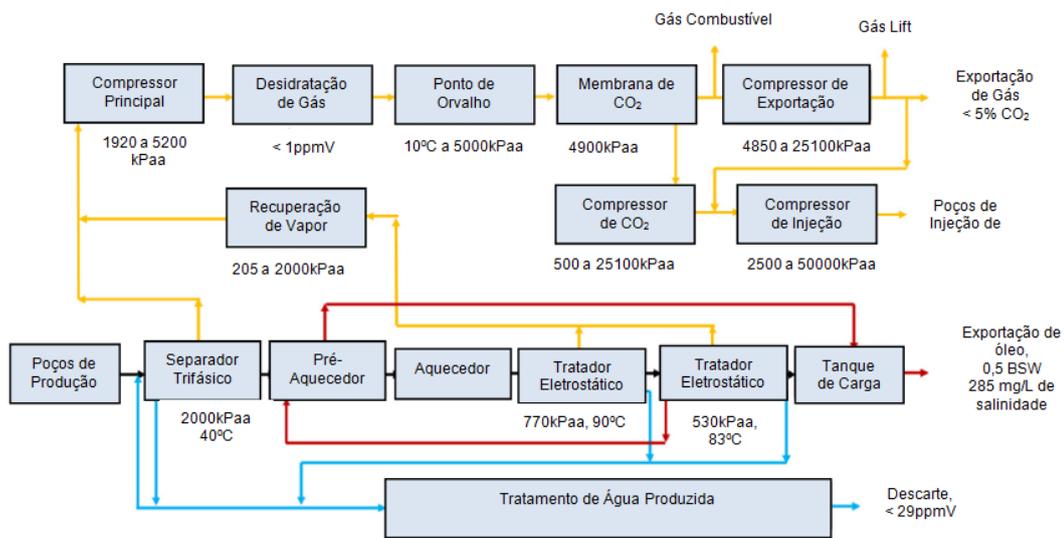
A região onde ocorreu essa formação é conhecida como polígono do pré-sal, possui área de 149 mil km², está localizada nas bacias marítimas de Santos e Campos, com profundidades que podem ultrapassar 5000m e é delimitada por coordenadas geográficas definidas na Lei nº 12.351/2010 (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), 2016).

Entretanto, a formação geológica desses campos fez o gás natural ser contaminado com um alto teor de CO₂ e esse alto teor de CO₂ trouxe novos desafios para a exploração de petróleo no Brasil. Novas tecnologias têm sido necessárias para construir plantas de processos nos Floating, Production, Storage and Offloading (FPSO) com o objetivo de evitar que esse CO₂ seja descartado no ar.

Andrade *et al.* (2015) apresentaram os principais conceitos usados na construção de FPSO usados para produzir petróleo e gás no pré-sal brasileiro. Basicamente, em um processo típico de produção de petróleo e gás natural, os fluidos oriundos dos poços de produção são direcionados para um vaso trifásico onde ocorre a separação das correntes de petróleo, de água e de gás. Ao sair do separador trifásico, a corrente de gás segue para o compressor principal e é enviado para a unidade de desidratação onde ocorre a remoção da H₂O remanescente. O gás segue então para a planta de ajuste de ponto de orvalho que tem o objetivo de remover os condensados. Em seguida, o gás é direcionado para a unidade de remoção de CO₂. A corrente de CO₂ removido vai para o compressor de CO₂ e daí segue para o compressor de injeção para então ser reinjetada no reservatório. A corrente de gás natural é enviada para o compressor de exportação e, a partir desse ponto, pode ter três destinos: ser usada como gas lift, ser exportada pelo gasoduto ou ainda alimentar o compressor de injeção para ser reinjetada no reservatório. Para diminuir a perda de pressão do reservatório e com isso melhorar o fator de recuperação do petróleo, a reinjeção de parte do gás natural e de todo o CO₂

produzido de volta nos reservatórios tem sido a destinação escolhida para esses fluidos. Assim, esta alternativa requer o processamento das correntes de gás natural e de CO₂ em elevadas condições de pressão e temperatura, aumentando a necessidade do conhecimento das propriedades físico-químicas desses fluidos nessas condições (Figura 1)

Figura 1 – Esquemático da planta de processamento de um FPSO do Pré-Sal.



Fonte: Adaptado de Andrade *et al.* (2015)

Uma vez que a escolha dos materiais das plantas de processamento tem de considerar não só todas as condições dos processos apontadas acima, mas também as propriedades dos fluidos (TELLES, 2012; PERRY e GREEN, 2007), especificar os materiais dos equipamentos, das linhas, das válvulas e dos acessórios de uma planta de gás produzido representa uma das mais complexas tarefas no projeto de uma unidade de produção de petróleo e gás. Outro fato complicador devido ao fato da planta de processamento utilizar diversas temperaturas e pressões, e que o dimensionamento deve evitar a região próxima ao ponto crítico pois nessa muitas propriedades apresentam descontinuidade (SMITH e VAN NESS, 2007).

Como apresentado neste trabalho, os dados experimentais de propriedades de interesse não cobrem todas as faixas de composição, pressão e temperatura do pré-sal. Equações de estado podem ser utilizadas para determinar essas propriedades, mas apesar de serem rápidas, utilizam parâmetros que foram obtidos por correlação de propriedades experimentais que apresentam os limites

mencionados, e assim há dúvidas sobre a eficiência de previsão dessas propriedades em temperaturas e pressões além dos limites para os dados experimentais.

Por outro lado, a literatura científica aponta que a simulação computacional de propriedades de moléculas representadas por um campo de força, chamada de simulação molecular, tem um custo computacional muito maior, mas utiliza informações mais fundamentais sobre o sistema simulado, apresentando maior segurança para cobrir a faixa de condições do pré-sal. Nessas condições de pressão e temperatura, os dados experimentais são muito caros para serem obtidos (LAGACHE *et al.*, 2001).

Dado que a composição do gás natural do pré-sal não está disponível, esse trabalho concentrou-se nos dois componentes de maior fração molar desse gás, a saber, o metano e o dióxido de carbono, bem como nas misturas entre eles.

Nesta Dissertação, simulação molecular e uma equação de estado serão usadas como ferramentas para determinar propriedades físico-químicas desses gases de interesse para o processamento de gás natural e CO₂.

1. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo investigar, via simulação molecular de Monte Carlo e equação de estado GERG o comportamento das seguintes propriedades termodinâmicas do metano, do dióxido de carbono e da mistura destes componentes em função da temperatura e da pressão: expansividade térmica, compressibilidade isotérmica e coeficiente de Joule-Thomson. O sistema foi escolhido com foco nos principais componentes do gás natural encontrados nos campos do pré-sal do Brasil nas condições das plantas de processamento deste gás.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O gás natural é uma parte importante dos recursos naturais. Eles contêm hidrocarbonetos gasosos em sua maioria, entre os quais o metano é o mais abundante.

Como uma característica geral, as propriedades dos gases são altamente sensíveis à sua composição e, particularmente para as propriedades do gás natural, esse fato afeta a especificação dos equipamentos das plantas de processo deste gás (UNGERER *et al.*, 1995).

Uma propriedade muito importante no projeto de instalações de produção é o coeficiente de Joule-Thomson. O sinal deste coeficiente indica se o gás produzido tende a se resfriar na coluna de produção, comportamento clássico de gases naturais, ou se o gás tende a se aquecer, como foi observado durante os ensaios de produção de alguns reservatórios no Mar do Norte (LAGACHE *et al.*, 2004).

Nestes reservatórios, conhecidos como reservatórios HP – HT (*high pressure – high temperature*), a pressão pode chegar a 110MPa e temperaturas a 463K (LAGACHE *et al.*, 2004). O gás natural aquecido na coluna de produção pode levar a temperaturas muito elevadas na planta de processo, causando restrições significativas para a seleção dos equipamentos de processo.

Etapas importantes do processo são as despressurizações, que levam a alterações na temperatura. Entretanto, quantificar esse efeito não é fácil, pois é muito custoso medir o coeficiente de Joule-Thomson desse gás nessas condições. O efeito de Joule-Thomson é relativamente pequeno em comparação com as perdas típicas de calor em alta pressão e temperatura quando se tenta determinar essa propriedade em laboratório. Algumas tentativas foram feitas para prever o coeficiente de Joule-Thomson de gases naturais com equações de estado (KORTEKAAS e PETERS, 1997), mas elas não foram validadas em condições de alta pressão.

Assim, Lagache *et al.* (2001) utilizaram o método de simulação de Monte Carlo, que será explicado nas próximas seções, para calcular propriedades termodinâmicas do metano, do etano, do butano e da mistura de metano com butano. Eles fizeram a comparação das capacidades caloríficas e dos coeficientes de Joule-Thomson obtidos por este método com os dados obtidos

experimentalmente e observaram concordância entre estes dados. A inversão de sinal dos coeficientes de Joule-Thomson também foi prevista e relatada como em excelente concordância com dados experimentais. Os testes feitos no sistema metano-etano a pressões de até 100MPa mostraram que este método pode ser estendido para misturas de forma direta. Neste trabalho, a simulação de Monte Carlo fizeram uso do *ensemble* isotérmico-isobárico (NPT). Os autores sugerem que a simulação neste *ensemble* deve ser considerada como um método de referência para prever as propriedades de hidrocarbonetos gasosos quando dados experimentais não estão disponíveis, como é o caso do coeficiente de Joule-Thomson.

Posteriormente, Lagache *et al.* (2004) empregaram novamente o método de Monte Carlo no *ensemble* NPT não somente em componentes do gás natural ou misturas binárias destes componentes, mas sim em uma composição completa de dois gases naturais.

A expansividade térmica, a compressibilidade isotérmica e o coeficiente de Joule-Thomson foram obtidos a partir do mesmo método descrito no trabalho referido anteriormente (LAGACHE *et al.*, 2001). Também neste trabalho, os dados obtidos estão de acordo com os dados experimentais disponíveis.

A partir dessas simulações, os autores puderam realizar previsões destas propriedades termodinâmicas para os gases estudados em pressões de até 110MPa e temperaturas do reservatório. Este trabalho mostra que a simulação de Monte Carlo no *ensemble* isotérmico-isobárico é um excelente método de referência para prever não só as propriedades de gases com apenas um componente, mas também propriedades de gases naturais, ou seja, misturas complexas de hidrocarbonetos gasosos. Entretanto, diferente do gás natural do pré-sal brasileiro, no qual a quantidade de CO₂ pode chegar a 60% em base molar, a quantidade de CO₂ dos gases naturais simulados por Lagache *et al.*,(2004) não ultrapassou o valor de 3%, também em base molar. Esta característica os permitiu não incluir em seus estudos os componentes eletrostáticos do CO₂ nas simulações de Monte Carlo.

Recentemente, Aimoli *et al.* (2014) usaram o *ensemble* isotérmico-isobárico para calcular propriedades termodinâmicas como a compressibilidade isotérmica e o coeficiente de Joule-Thomson de metano e CO₂ puro. Neste trabalho os componentes eletrostáticos do CO₂ foram incluídos e os resultados obtidos estão de acordo com os resultados experimentais. Aimoli *et al.* (2014) estenderam o estudo

para misturas CH_4/CO_2 . Entretanto este estudo considerou apenas um trabalho como fonte experimental para densidade na comparação de seus resultados. Dessa forma neste trabalho não foi possível identificar os pontos onde as simulações divergem de dados experimentais além da faixa de incerteza dessas simulações.

Portanto, considerando as ferramentas disponíveis, há uma lacuna ainda não explorada para se estudar, através do método de Monte Carlo, as propriedades termodinâmicas de misturas de metano e CO_2 , com foco nas propriedades: capacidade calorífica, coeficiente de expansão térmica e compressibilidade isotérmica, visando descrever a divergência dessas propriedades no ponto crítico e visando estudar pontos não explorados no trabalho de Aimoli *et al.* (2014), como condições específicas nos quais a simulação molecular pode não representar bem propriedades experimentais, ou ainda extrapolar condições de estudo para além das já estudadas pelos autores, como pressões mais altas

2.1. Dados Experimentais da Literatura

A seguir serão apresentados dados experimentais da mistura metano e dióxido de carbono obtidos por alguns autores.

Bishnoi e Robinson (1971) montaram um sistema com um compressor, dois permutadores de calor, um calorímetro e um medidor de vazão para medir a capacidade calorífica de duas misturas binárias de metano e dióxido de carbono com frações molares diferentes (14,29% e 42,30% de metano) em pressões de até 16MPa. Os resultados foram comparados com as previsões de algumas equações de estado e os erros relativos chegaram a alcançar 51%.

Ng e Mather (1976) mediram experimentalmente o efeito da pressão na entalpia quando a temperatura é mantida constante, $(\partial H/\partial P)_T$, para duas misturas de CO_2 e CH_4 em temperaturas que variam de 273K a 363K e pressões de até 13,7MPa. Os resultados foram comparados com previsões de algumas equações de estado e os erros relativos foram de próximos de 2%.

Younglove, Frederick e Mccarty (1993) apresentaram medidas da velocidade do som de treze misturas binárias e quatro misturas multicomponentes de componentes de gás natural. Estes dados cobrem uma faixa de temperatura de 250K a 350K a pressões até 10MPa. A incerteza nos dados é de aproximadamente 0,05%. As misturas binárias são principalmente ricas em metano, com etano,

nitrogênio, dióxido de carbono ou propano como segundo componentes. Os dados foram utilizados para desenvolver e testar modelos matemáticos para a previsão da velocidade do som de misturas de gás natural, com uma incerteza média de 0,1.

Hwang *et al.* (1997) mediram experimentalmente relações pressão-volume-temperatura (PVT) de cinco misturas de CO₂ e CH₄ em temperaturas que variam de 225K a 350K e pressões de até 35MPa. Uma análise detalhada dos erros das medidas indicou que a precisão da densidade reportada neste trabalho é de +/- 0,1%. Estes resultados foram utilizados para calibrar alguns modelos.

Não foram encontrados dados experimentais na literatura em pressões tão altas quanto aquelas encontradas no processamento dos gases nas plataformas de produção (55MPa) provavelmente devido à dificuldade de se realizar esses experimentos nessas condições.

2.2. Modelagem do Sistema

A seguir serão descritos como se pode modelar o sistema estudado neste trabalho, bem como suas limitações.

2.2.1. Equações de Estado

Como discutido anteriormente, frequentemente necessita-se de informações para faixas de temperaturas e pressão não cobertas pela análise experimental visto que as condições de temperatura e pressão de reservatórios variam largamente de 60°C a 200°C e 10MPa a 200MPa (FORTE *et al.*, 2011). Sendo assim, é comum o uso de equações de estado para simular o comportamento de fases dos fluidos nos reservatórios e nas plantas de processo (AYALA, 2007).

Uma equação de estado (EoS, do inglês *equation of state*) é uma expressão analítica que relaciona a pressão com o volume e a temperatura. Essas expressões são usadas para descrever o comportamento volumétrico, o equilíbrio líquido/vapor e as propriedades térmicas de substâncias puras e misturas.

Uma das primeiras equações de estado capazes de prever o comportamento não-ideal dos gases foi proposta por van der Waals em 1873 (CENGEL, 2002). Como a EoS de van der Waals não é suficientemente precisa para calcular as propriedades críticas e o equilíbrio líquido-vapor, muitos trabalhos foram

desenvolvidos para melhorar a previsão desta equação para as relações de pressão, volume e temperatura (REDLICH e KWONG, 1949; SOAVE, 1972; PENG e ROBINSON, 1976; PATEL e TEJA, 1982; MATHIAS e COPEMAN, 1983; STRYJEK e VERA, 1986, ALMEIDA *et al.*, 1991)

Entretanto, as investigações de Klimeck *et al* (1996) sobre a adequação da equação de estado de Peng-Robinson para uso em aplicações técnicas que exigem previsões de alta precisão das propriedades dos gases naturais revelaram graves deficiências. Ocorrem grandes desvios na descrição da relação PVT do metano puro em temperaturas e pressões tipicamente encontradas nas aplicações de redes de distribuição de gás. Por exemplo, os valores de densidade calculados a partir da equação de Peng-Robinson desviam de até +/- 5% em pressões abaixo de 30MPa. Nas mesmas faixas de temperatura e pressão, comparações de valores calculados para a velocidade do som mostraram desvios de mais de +/-10%. Estes resultados demonstram que a equação de estado de Peng-Robinson não é adequada para a descrição precisa das propriedades térmicas e calorimétricas na região homogênea e para densidades de líquido saturado. Muitas EoS cúbicas têm essas fraquezas em comum devido à sua estrutura (KUNZ *et al.*, 2007).

No entanto, para o cálculo de pressões de vapor e equilíbrio de fases e para a avaliação de dados experimentais correspondentes nessas condições, o uso de equações cúbicas de estado é bastante funcional produzindo resultados bastante precisos.

2.2.2. Equação de Estado Multiparametrizada GERG

Em 2004, um grupo de pesquisadores europeus se reuniu para desenvolver uma equação de estado multiparametrizada que fosse apropriada para todas as aplicações técnicas (processamento, transporte e armazenamento, incluindo liquefação) do gás natural e outras misturas com componentes deste gás. Nasceu então aí o programa GERG (Groupe Européen de Recherches Gazières)-2004 (KUNZ *et al.*, 2007).

Em 2008 esse programa foi aperfeiçoado, dando origem ao GERG-2008 (KUNZ e WAGNER, 2012). Esse modelo, assim como a GERG-2004, é uma relação termodinâmica multiparametrizada e de base semiempírica, 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). Segundo os autores, a equação de estado GERG-2008 é válida em qualquer combinação arbitrária ou concentração de componentes do gás natural.

A equação de estado GERG-2008 é explícita na energia livre de Helmholtz como uma função da densidade, da temperatura e da composição.

$$\alpha(\rho, T, x_M) = \alpha^0(\rho, T, x_M) + \alpha^r(\delta, \tau, x_M) \quad (1)$$

Na Equação 1, o termo α^0 representa a energia livre de Helmholtz da mistura como gás ideal para uma dada densidade molar (ρ), uma temperatura (T) e uma composição molar da mistura (x_M). E α^r representa a parte residual da energia livre de Helmholtz da mistura para a densidade reduzida da mistura (δ), o inverso da temperatura reduzida da mistura τ na composição molar da mistura (x_M).

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 ampliada.

A estimativa dos desvios para o desenvolvimento e avaliação da equação de estado GERG-2008 é baseada em dados experimentais encontrados na literatura. A faixa normal de validade da equação de estado GERG-2008 abrange as faixas de temperatura e pressão $90 \text{ K} \leq T \leq 450 \text{ K}$ e $P \leq 35 \text{ MPa}$. 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 250K a 450K a pressões até 35MPa. Esta estimativa de desvio é válida para vários tipos de gases naturais, incluindo gases naturais ricos em nitrogênio, ricos em dióxido de carbono, ricos 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 outras misturas.

Conforme os autores, na fase líquida, a pressões de até 40MPa, o desvio da equação para a massa específica é de cerca de 0,1 a 0,5% em muitas misturas binárias e multicomponentes, como 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 ou mais, desvios sistemáticos superiores a 0,3% são observados em alguns estados.

A faixa de validade ampliada abrange as faixas de temperatura e pressão $60 \text{ K} \leq T \leq 700 \text{ K}$ e $P \leq 70 \text{ MPa}$. O desvio da equação para a massa específica na fase gasosa, a temperaturas e pressões nesta faixa, está estimado em cerca de 0,2 a 0,5 %. Para certas misturas, esta faixa de validade abrange temperaturas de superiores a 700K e pressões superiores a 70MPa. 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.

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

2.2.3. Simulação Molecular

Dado que é muito custoso medir experimentalmente as propriedades dos fluidos em toda a ampla faixa de condições encontradas na indústria de petróleo e gás natural, o uso extensivo de modelos termodinâmicos faz-se necessário para a previsão dessas propriedades. As ferramentas mais comuns utilizadas para gerar esses dados são baseadas nas equações de estado (PENG e ROBINSON, 1976; SOAVE, 1972), nos modelos do coeficiente de atividade (RENON e PRAUSNITZ,

1967; FREDENSLUND *et al.*, 1977; HURON e VIDAL, 1979) e na teoria dos estados correspondentes (LEE e KESLER, 1975). Embora resultados muito bons possam ser conseguidos com modelos relativamente simples, o intervalo de validade dessas equações tem de ser cuidadosamente observado e as extrapolações muitas vezes são imprecisas (FERNANDO e UNGERER, 2007).

Ao longo das últimas décadas, a simulação molecular surgiu na comunidade científica como um método teórico que vai além dos modelos termodinâmicos clássicos referidos acima e tem fornecido maneiras alternativas para a previsão das propriedades dos fluidos (LAGACHE *et al.*, 2001; LAGACHE *et al.*, 2004).

O desenvolvimento do método de Monte Carlo foi aproximadamente contemporâneo aos primeiros computadores, ou seja, surgiu em meados do século XX (METROPOLIS *et al.*; 1953). Pelo fato de gerar números aleatórios, o nome do método faz referência à Monte Carlo, principado de Mônaco, conhecido pelos jogos de azar como as roletas que são típicos aparelhos geradores de números aleatórios. O método foi logo aprimorado e estendido para cobrir moléculas flexíveis em um nível simples (ROSENBLUTH, 1955).

Nas décadas de 1960 e 1970 muitos conceitos teóricos foram desenvolvidos para tratar sistemas complexos (WIDOM, 1963; MUNSTER, 1969; MCQUARRIE, 1976). No entanto, as aplicações foram limitadas a pequenas moléculas até a década de 1980 quando o aumento da capacidade dos computadores tornou possível expandir o escopo dos métodos de Monte Carlo. Este é o motivo pelo qual muitos algoritmos importantes só foram desenvolvidos nas últimas décadas, incluindo a técnica do *ensemble* de Gibbs (PANAGIOTOPOULOS, 1987) para o cálculo do equilíbrio de fases de fluidos, os algoritmos especiais para lidar com líquidos polares como a água (CRACKNELL *et al.*, 1990) e moléculas flexíveis como alcanos e polímeros (DODD, 1993)

Nos últimos anos, uma grande quantidade de estudos concentrou-se na melhoria dos cálculos das propriedades de equilíbrio dos fluidos para aplicações na química e na engenharia química (MARTIN e SIEPMANN, 1998; ERRINGTON e PANAGIOTOPOULOS, 1999; CHEN e SIEPMANN, 2002).

Em muitas aplicações do método de Monte Carlo, o processo físico que se deseja estudar é simulado sem que haja a necessidade de se escrever as equações que governam o comportamento do sistema. A única exigência é que o problema físico possa ser descrito por funções de distribuição de probabilidades. Assim, uma

vez conhecidas essas funções, o método de Monte Carlo realiza a simulação por meio da amostragem aleatória da função de distribuição de probabilidades. Em geral, é utilizada a função de distribuição de Boltzmann, que descreve as populações dos níveis de energia de um sistema em função da temperatura. Faz-se então a amostragem do sistema e toma-se a média dos valores observados das propriedades de interesse (MCQUARRIE, 1976). A amostragem aleatória da função de distribuição de probabilidades referida acima foi proposta por Metropolis (METROPOLIS *et al.*, 1953) e é citada como o algoritmo de Metropolis. A função de densidade de probabilidade é determinada por um conjunto fixo de grandezas macroscópicas, como pressão, temperatura e densidade, entre outras que definem um *ensemble*. O *ensemble*, por sua vez, descreve o estado do sistema e do conjunto de partículas pertencentes a este sistema por meio de alguns parâmetros físicos. Os *ensembles* mais comuns para simulação de Monte Carlo são o Canônico, o Grande-Canônico e o Isotérmico-isobárico (NPT). No limite termodinâmico os *ensembles* são equivalentes, mas as simulações computacionais não são realizadas nesse limite, sendo assim, alguns *ensembles* são mais recomendados que outros para calcular certas propriedades (FRENKEL, 1996; EHRENFEST, 1959).

Assim, para simular sistemas onde pressão e temperatura são fixadas, o *ensemble* indicado é o NPT (FRENKEL, 1996). Neste *ensemble* o volume e a energia flutuam em cada passo de Monte Carlo. A simulação de Monte Carlo é iniciada com uma configuração inicial qualquer do sistema com um número N de moléculas confinadas em uma caixa de volume V , a uma temperatura T . A evolução da simulação se dá através de uma sucessão de passos. Estes passos definem um movimento molecular aleatório e o método de amostragem estabelece as regras de aceitação, ou rejeição, destes movimentos.

A evolução de uma simulação pode ser dividida em dois estágios. O primeiro é um estágio não estacionário, conhecido como termalização, e o segundo é um estágio estacionário, que é conhecido como estágio de equilíbrio ou estágio de médias (FRENKEL, 1996). Na transição de um estágio para o outro, o sistema sai da energia inicial e gradualmente atinge um valor de energia, no qual fica flutuando. Só os arranjos gerados no estágio de equilíbrio são considerados nos cálculos das propriedades termodinâmicas. O arranjo inicial é gerado aleatoriamente e geralmente possui energia muito maior que a energia média do equilíbrio.

Existem dois processos básicos para gerar as configurações na simulação molecular, o determinístico e o estocástico (FRENKEL, 1996; EHRENFEST, 1959). O processo determinístico é implementado no método de simulação conhecido como Dinâmica Molecular. Neste método, a partir do potencial de interação definido, as forças que atuam sobre os átomos são calculadas e as equações de movimento são resolvidas para um intervalo de tempo. Neste processo, as posições atômicas sucessivas são calculadas, novas configurações são geradas e as propriedades observáveis são obtidas através de médias temporais.

No processo estocástico para gerar as configurações, as posições atômicas sucessivas são selecionadas aleatoriamente e, a partir do potencial de interação molecular definido, novas configurações são geradas de forma a satisfazerem a distribuição de probabilidades associada a um determinado potencial termodinâmico. Esta é a metodologia básica do método de simulação de Monte Carlo.

No entanto, a simulação molecular gera informações apenas em nível microscópico, como velocidades atômicas (no método de Dinâmica Molecular) e posições (no método de Monte Carlo e Dinâmica Molecular). A conversão destas informações detalhadas em termos macroscópicos, como pressão, temperatura, energia interna, entalpia, etc., é determinada pela mecânica estatística (FRENKEL, 1996; EHRENFEST, 1959).

Todo o desenvolvimento teórico feito sobre simulações computacionais é baseado na hipótese da mecânica estatística de que tanto o processo determinístico quanto o estocástico para gerar configurações são ergódicas. Isto significa que, em simulações infinitamente longas, todo o espaço de configurações é visitado, ou seja, todas as configurações acessíveis pertencentes ao espaço de configurações são geradas pela simulação. Portanto, existe equivalência entre os dois métodos de simulação, a Dinâmica Molecular, baseada no processo determinístico e o Monte Carlo, baseado no processo estocástico.

Dessa forma, embora a Dinâmica Molecular seja um método mais abrangente, o método de Monte Carlo é mais rápido e mais simples tornando-se vantajoso para implementação computacional e são bem adequados para determinar as propriedades dos fluidos na indústria de petróleo e gás (LAGACHE *et al.*, 2004; UNGERER *et al.*, 1995; BOURASSEAU *et al.*, 2002; AIMOLI *et al.*, 2014).

Outra característica do método de Monte Carlo é que as energias cinéticas das várias configurações geradas pela simulação são avaliadas de forma analítica e as energias potenciais são avaliadas de forma a representar estatisticamente o *ensemble* escolhido (FRENKEL, 1996; EHRENFEST, 1959).

Tanto no processo determinístico quanto no processo estocástico é necessário um potencial de interação para gerar as configurações das moléculas. Um potencial que representa as energias de atração e repulsão não-Coulômbicas entre dois centros que interagem é o potencial de Lennard-Jones (LENNARD-JONES, 1924) e sua expressão matemática é dada pela Equação 2, abaixo.

$$U = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (2)$$

em que σ é a distância que separa os dois centros que interagem na qual as energias de atração e repulsão são exatamente opostas, fazendo o potencial de Lennard-Jones (U) ser igual a zero, o ε é a energia na qual o potencial de Lennard-Jones é mínimo e r é a distância que separa os dois centros que interagem.

Para o caso de os dois centros que interagem serem átomos idênticos, esses parâmetros podem ser considerados característicos do átomo em questão e podem ser determinados com auxílio de dados experimentais.

Para o caso de os dois centros que interagem não serem átomos idênticos, o potencial de Lennard-Jones é dado pela seguinte expressão matemática (Equação 3).

$$U = \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} 4\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (3)$$

em que os índices i e j representam átomos diferentes. Apesar dos parâmetros ε_{ij} , σ_{ij} , r_{ij} também poderem ser determinados experimentalmente, eles

geralmente são derivados dos componentes puro através de uma regra de combinação.

A regra de combinação mais utilizada é a regra de Lorentz-Berthelot (DELHOMMELLE, 2001) e apresenta as seguintes expressões matemáticas (Equações 4 e 5):

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (4)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} \quad (5)$$

Outras regras de combinação (KONG, 1973; WALDMAN e HAGLER, 1993; FENDER e HALSEY, 1962) também podem ser usadas para se avaliar qual a melhor que descreve o sistema analisado neste trabalho.

Interações Coulômbicas são tratadas de formas distintas do potencial de Lennard-Jones. A presença de dipolos permanentes ou cargas elétricas centradas nos átomos faz com que a interação interatômica seja de longo alcance. Desta forma, métodos como soma de Ewald, método do campo reativo e método da expansão multipolar são usados a fim de levarem em conta as interações de longo alcance.

Além dos termos não ligados necessários para descrição da energia potencial que atua no sistema, termos que representam a energia de ligação, deformação angular e rotação de ângulos diedros devem ser considerados. Estes termos são necessários para dar flexibilidade às moléculas ao longo da simulação. Os termos que descrevem o estiramento de ligações químicas consideram que os átomos estejam ligados por uma espécie de mola e que a energia potencial que descreve esta interação obedece a Lei de Hooke. De forma similar, a deformação angular também pode ser descrita em termos da deformação de uma mola. Como a torsão ao longo de um ângulo diedro é um movimento periódico, este potencial é descrito como uma série de Fourier de cossenos.

O campo de força é a expressão matemática que engloba todas as interações existentes no sistema. Sua complexidade varia de acordo com o problema a ser estudado. Dessa forma, é necessário escolher um campo de força adequado ao problema em questão. Existem vários tipos de campo de força. O OPLS - "Optimized Potentials for Liquid Simulations", desenvolvido pelo grupo de pesquisa do departamento de química da Universidade de Yale e citado em vários artigos (KAMINSKI *et al.*, 2001; MAHONEY e JORGENSEN, 2000; RIZZO e JORGENSEN, 1999). Como o próprio nome sugere, atende melhor a simulação de líquidos. O CHARMM - Chemistry at HARvard Molecular Mechanics, também citado em diversas referências (CHEN e MACKERELL, 2001; FOLOPPE, 2000; NERIA, 1996), foi desenvolvido para tratar pequenas moléculas e também macromoléculas. O AMBER - Assisted Model Building and Energy Refinement, foi desenvolvido para simular proteínas (CORNELL *et al.*, 1995; DICK e RITCHIE, 1994; WEINER *et al.*, 1986). O UFF – Universal Force Field, foi desenvolvido pela Universidade do Colorado, EUA e com parâmetros para toda a tabela periódica (RAPPE *et al.*, 1991; RAPPE *et al.*, 1992), dentre outros.

A escolha do tipo de campo de força depende do sistema que está sendo estudado. Aimoli *et al.* (2014) compararam os resultados dados por diversos campos de força para um sistema similar ao que está sendo estudado no presente trabalho. Foram analisados os seguintes campos de força: TraPPE - Transferable Potentials for Phase Equilibria, desenvolvido pela Universidade de Minissota, EUA (POTOFF e SIEPMANN, 2001; STUBBS *et al.*, 2004; KAMATH e POTOFF, 2004); EPM - Elementary Physical Model (HARRIS e YUNG, 1995); o campo de força desenvolvido por Zhang (ZHANG e DUAN, 2005); o campo de força desenvolvido por Cygan (CYGAN *et al.*, 2012); o desenvolvido por Perez-Blanco e Maginn (PEREZ-BLANCO e MAGINN, 2010); o desenvolvido por Higashi (HIGASHI *et al.*, 1998); assim como compararam tais resultados com os previstos pela EoS SAFT-Mie (AVENDANO *et al.*, 2011). Os autores concluíram que o campo de força que melhor representa o sistema é o TraPPE.

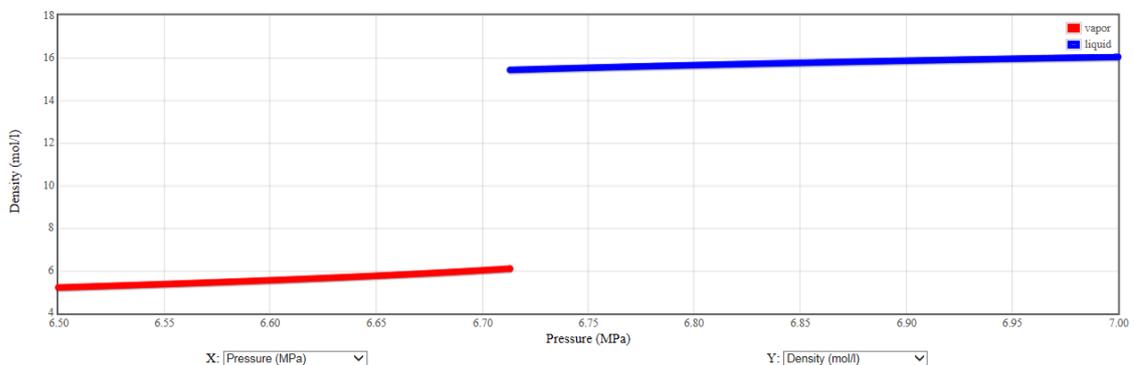
2.2.4. Cálculo de Ponto Crítico de Misturas

Pontos críticos líquido-vapor de misturas podem ser calculados com o método proposto por Heidemann e Khalil (1980), sendo um método indicado quando há apenas esse tipo de ponto crítico.

2.2.5. Divergência de Algumas Propriedades no Ponto Crítico

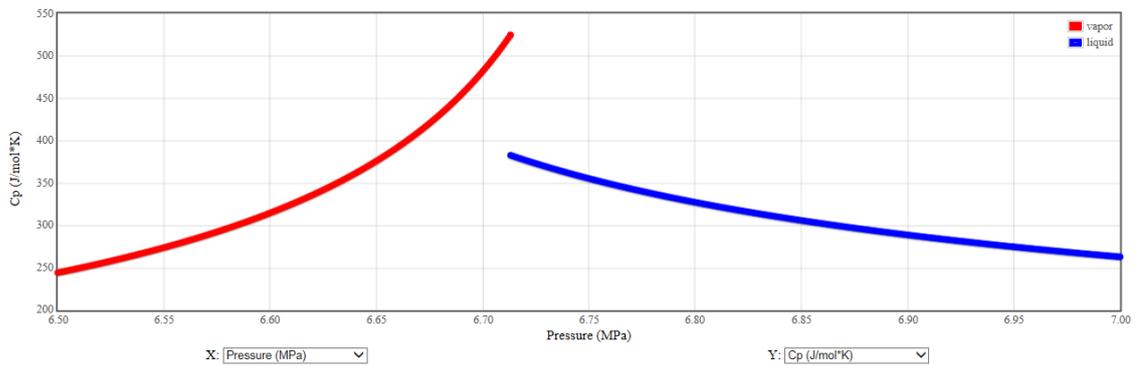
Outra questão de interesse experimental e teórico é o comportamento das algumas propriedades nas proximidades do ponto crítico líquido-vapor, onde há a convergência da densidade crescente do gás e a densidade decrescente do líquido. Algumas propriedades derivadas exibem fortes divergências no ponto crítico, ou seja, tendem a valores infinitos neste ponto. A compressibilidade isotérmica (kT), a expansividade volumétrica (α) e capacidade calorífica a pressão constante são exemplos de propriedade que divergem no ponto crítico (HIDALGO, 2015). Para misturas, essas propriedades também divergem no ponto crítico como apresentado, por exemplo, nos trabalhos de Klein e Woermann (1975), Lehman e Jacobs (2007) e Mendez et al. (2013). Como exemplo, as Figuras de 2 a 13 (adaptadas do NIST) mostram o comportamento de algumas propriedades nas regiões crítica, subcrítica e supercrítica esperado para fluidos homogêneos e para misturas.

Figura 2 – Comportamento da densidade do CO₂ em 300K, região subcrítica.



Fonte: NIST, 2017.

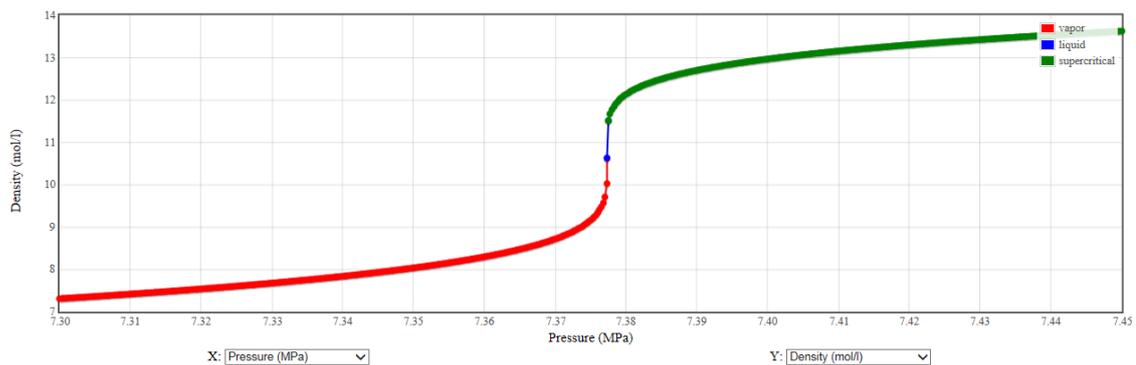
Figura 3 – Comportamento do C_p do CO_2 em 300K, região subcrítica.



Fonte: NIST, 2017.

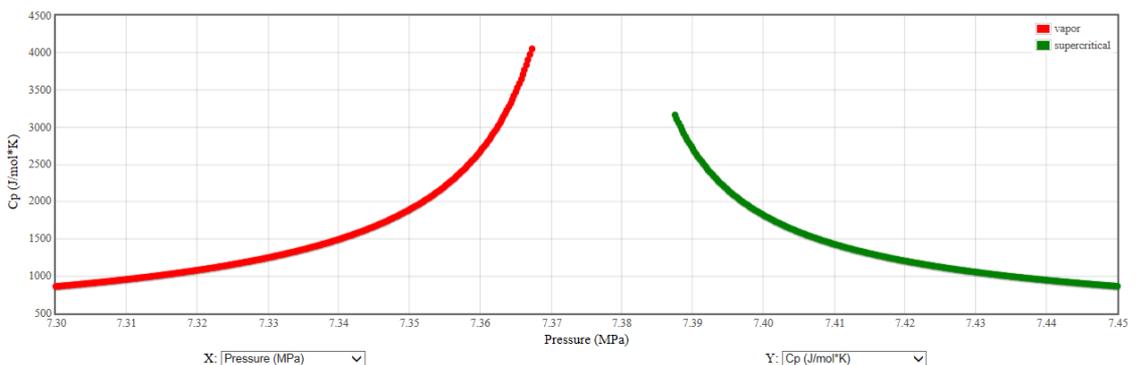
Nas Figura 2 e 3 podemos perceber a descontinuidade em ambas as propriedades quando estão na pressão crítica.

Figura 4 – Comportamento da densidade do CO_2 em 304,13K, região crítica.



Fonte: NIST, 2017.

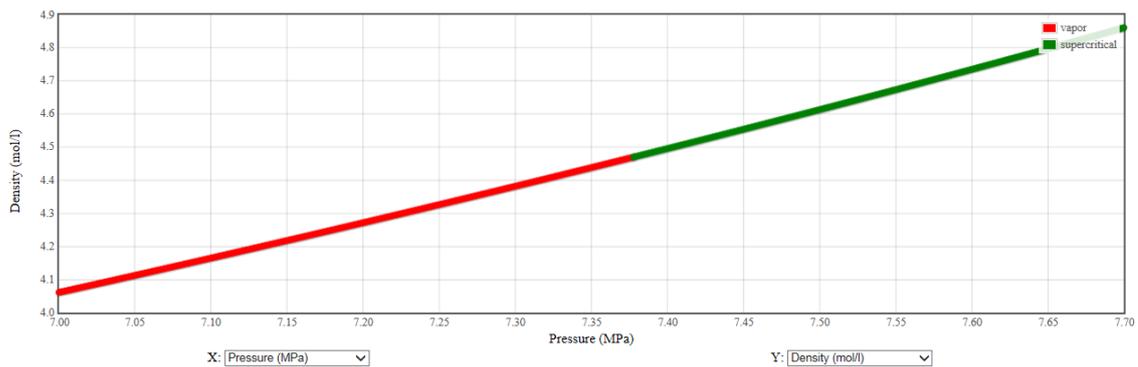
Figura 5 – Comportamento do C_p do CO_2 em 304,13K, região crítica.



Fonte: NIST, 2017.

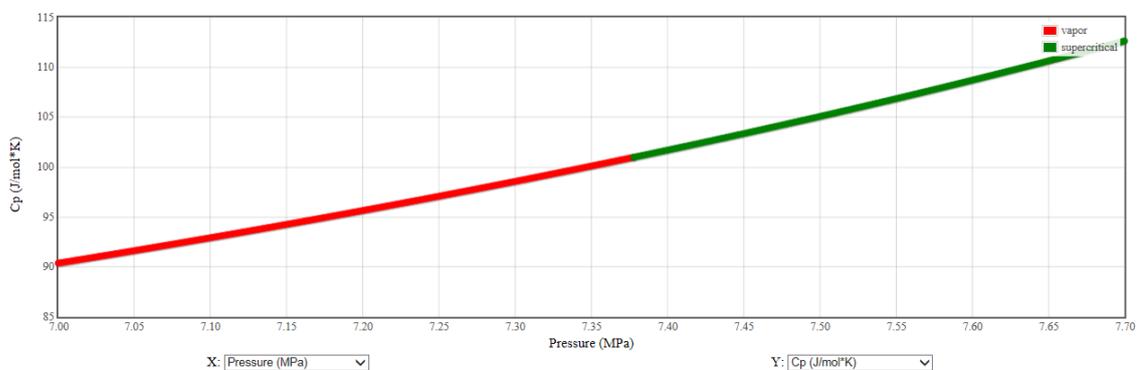
Na Figura 4 pode-se perceber que a curva de densidade é contínua com máxima derivada na pressão crítica, enquanto na Figura 5 está indicada a divergência em C_p . Nas Figura 6 e Figura 7 as propriedades são contínuas e aproximadamente lineares em pressão. Esse conjunto de figuras permite apresentar a expectativa de comportamento dessas propriedades no entorno do ponto crítico.

Figura 6 - Comportamento da densidade do CO₂ em 320K, região supercrítica.



Fonte: NIST, 2017.

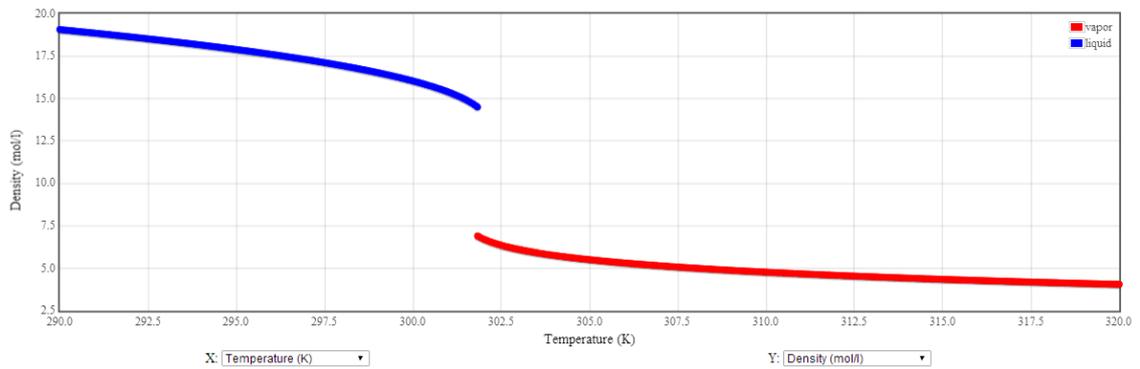
Figura 7 – Comportamento do C_p do CO₂ em 304,13K, região supercrítica.



Fonte: NIST, 2017.

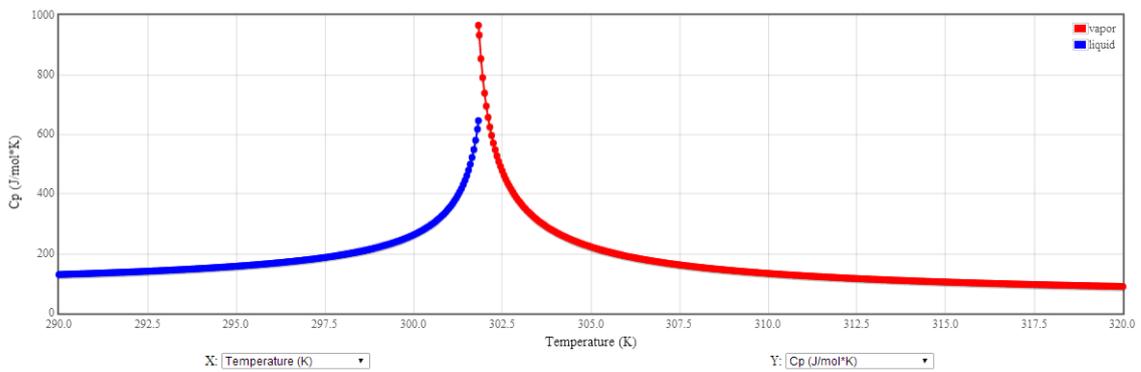
As Figura de 8 a Figura 12 apresentam comportamento análogo aos das Figura de 2 a Figura 7, em função da temperatura.

Figura 8 – Comportamento da densidade do CO₂ em 7MPa, região subcrítica.



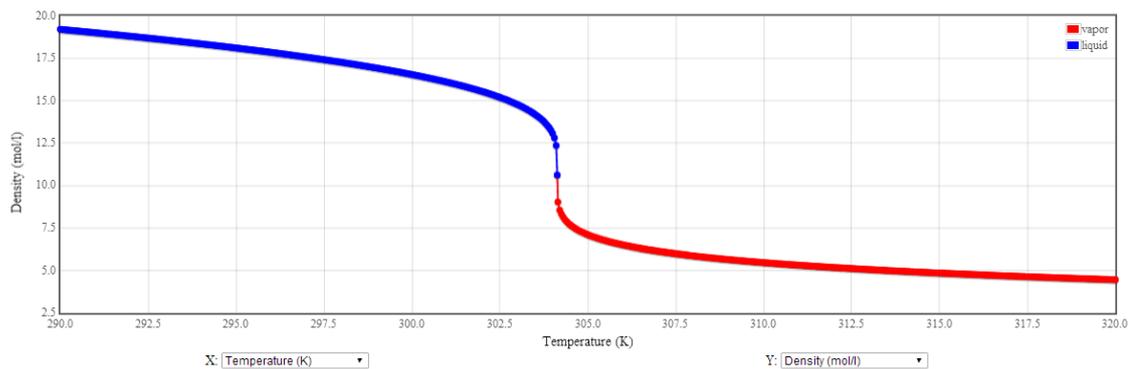
Fonte: NIST, 2017.

Figura 9 – Comportamento do Cp do CO₂ em 7MPa, região subcrítica.



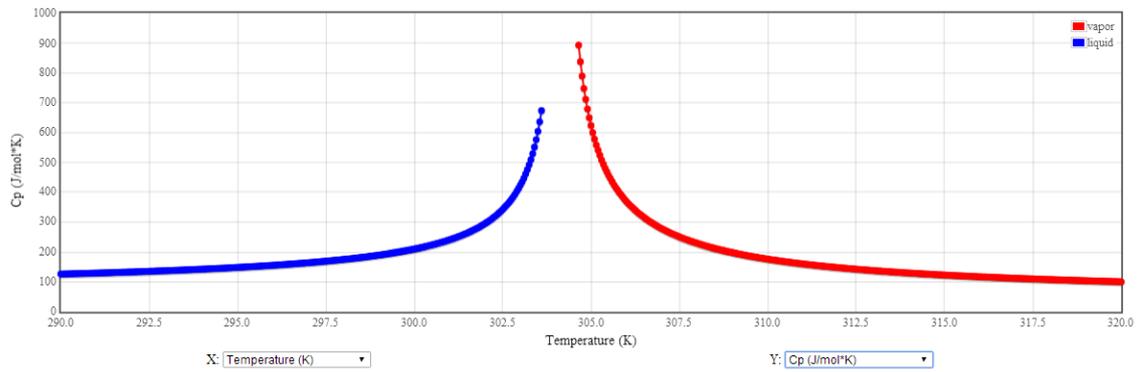
Fonte: NIST, 2017.

Figura 10 - Comportamento da densidade do CO₂ em 7,38MPa, região crítica.



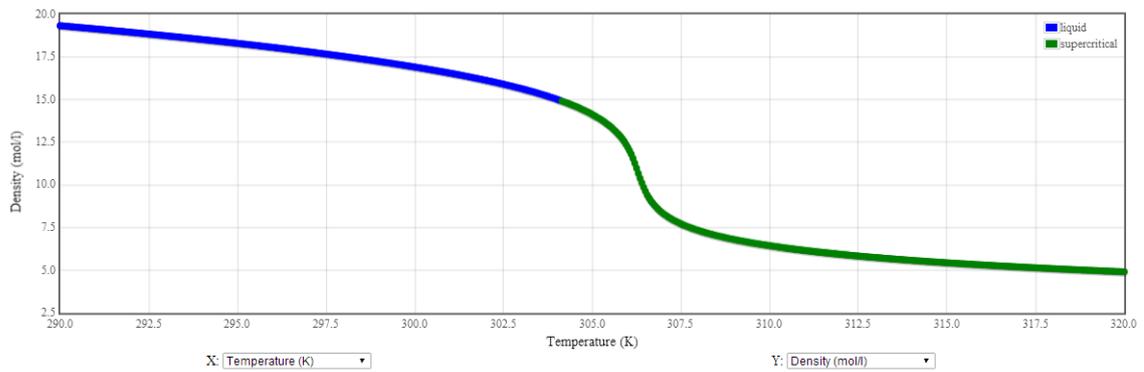
Fonte: NIST, 2017.

Figura 11 - Comportamento do C_p do CO_2 em 7,38MPa, região crítica.



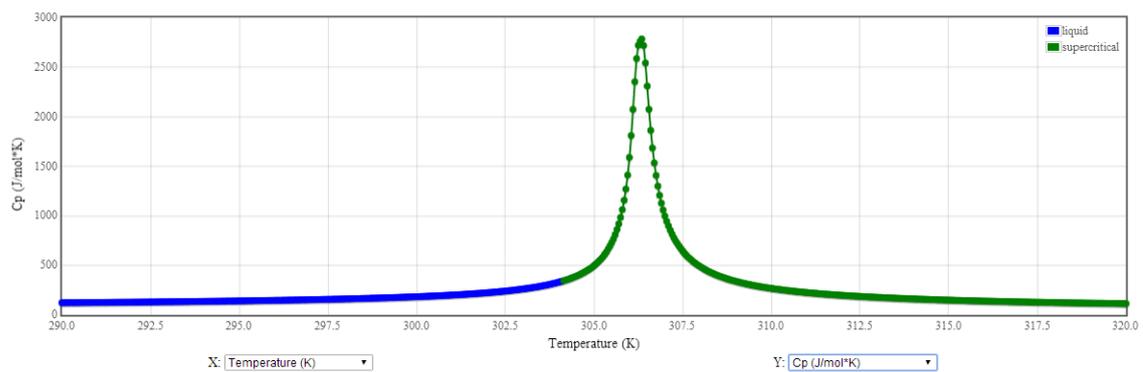
Fonte: NIST, 2017.

Figura 12 – Comportamento da densidade do CO_2 em 7,75MPa, região supercrítica.



Fonte: NIST, 2017.

Figura 13 – Comportamento do C_p do CO_2 em 7,75MPa, região supercrítica.



Fonte: NIST, 2017.

A Figura 13 apresenta um máximo em C_p , porém sem apresentar divergência.

3. METODOLOGIA

A seguir serão descritos os métodos utilizados nesta Dissertação.

3.1. Softwares utilizados nas simulações

Todas as simulações moleculares de Monte Carlo foram feitas no programa gratuito “Monte Carlo for Complex Chemical Systems (MCCCS) Towhee”

Todas as simulações da GERG foram feitas no programa gratuito Matlab.

3.2. Cálculo das Propriedades Derivadas

A massa específica (ρ) dos fluidos foi calculada de um modo direto através da média do volume $\langle V \rangle$ no ensemble NPT do sistema de acordo com

$$\rho = NM / (N_a \langle V \rangle) \quad (6)$$

em que N é o número de moléculas usadas na simulação, M é a massa molar e N_a é o número de Avogadro.

As propriedades termodinâmicas definidas como derivadas com relação à temperatura ou pressão, tais como a expansividade volumétrica (α) e a compressibilidade isotérmica (κ_T), podem ser avaliadas utilizando flutuações de propriedades no conjunto NPT, utilizando as seguintes expressões (AIMOLI *et al.*, 2014) com unidades apropriadas

$$\alpha = \frac{\langle VH^{conf} \rangle - \langle V \rangle \langle H^{conf} \rangle}{\langle V \rangle k_B T^2} \quad (6)$$

$$\kappa_T = \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{\langle V \rangle k_B T} \quad (7)$$

em que k_B é a constante de Boltzman, H^{conf} é a entalpia configuracional (que exclui os termos cinéticos e intramoleculares), T é a temperatura e o símbolo $\langle \rangle$ indica a média das flutuações das propriedades no *ensemble*. Entretanto, o cálculo de tais propriedades não está disponível no programa utilizado, sendo necessário realizar alterações em tal programa. Nesta dissertação, a expansividade volumétrica é chamada de α , compressibilidade isotérmica de kT e a calorífica em pressão constante residual de C_{p_res} .

Para permitir a comparação com dados experimentais, a contribuição de gás ideal da capacidade calorífica em pressão constante (C_p^{id}) foi adicionada à parte residual (C_p^{res}), para resultar na capacidade calorífica isobárica ($C_p = C_p^{\text{id}} + C_p^{\text{res}}$). Sendo C_p^{id} obtido a partir do banco de dados do NIST (*National Institute of Standard Technology*) e C_p^{res} obtido das simulações por meio das propriedades médias do *ensemble* NPT, segundo a expressão

$$C_p^{\text{res}} = \frac{\langle U^{\text{conf}} H^{\text{conf}} \rangle - \langle U^{\text{conf}} \rangle \langle H^{\text{conf}} \rangle}{k_B T^2} + P \frac{\langle V H^{\text{conf}} \rangle - \langle V \rangle \langle H^{\text{conf}} \rangle}{k_B T^2} - N k_B \quad (8)$$

em que P é a pressão e U^{conf} é a energia interna configuracional (que exclui os termos cinéticos e intramoleculares).

A determinação de C_p^{id} a partir de dados do NIST considerou os sistemas de interesse na temperatura de interesse em pressões muito baixas (10^{-12} MPa), caracterizando assim a zona de gás ideal.

Além disso, propriedades derivadas em relação a pressão e temperatura, como a capacidade calorífica a volume constante (C_v), o coeficiente de Joule-Thomson (μ_{JT}) e a velocidade do som (C_{som}) foram calculadas usando as relações termodinâmicas padrões.

$$C_V = C_P - \frac{T \langle V \rangle \alpha^2}{\kappa_T} \quad (9)$$

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{\langle V \rangle (T \alpha - 1)}{C_P} \quad (10)$$

$$c_{\text{som}}^2 = \frac{C_P}{C_V \kappa_T \rho} \quad (11)$$

3.3. Modificação do Programa MCCCS Towhee

Uma limitação do programa MCCCS towhee é que este não fornece as flutuações de propriedades diretamente. Assim, foi necessário alterar o código fonte do programa de forma que este calculasse e imprimisse o valor das flutuações do sistema ao longo da simulação. Assim, todos os cálculos foram realizados em uma versão modificada nessa dissertação do MCCCS Towhee v12.

O programa foi modificado de forma a imprimir no arquivo de resultados os dados de volume molar (10^{-9}m^3), entalpia (J/mol), calor específico a pressão constante (J/K.mol), expansividade térmica (K^{-1}), compressibilidade isotérmica e (MPa^{-1}).

3.4. Avaliação do número de moléculas necessárias para termalização do sistema.

Para avaliar o número de moléculas necessárias para a termalização do sistema foram feitas 36 simulações, variando-se o número de ciclos e de moléculas de acordo com a tabela Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 - Número de ciclos e moléculas usados para avaliar a termalização.

Número de ciclos	Número de moléculas		
	100 (ciclos/moléculas)	1000 (ciclos/moléculas)	2000 (ciclos/moléculas)
1000	1000/100	1000/1000	1000/2000
5000	5000/100	5000/1000	5000/2000
10000	10000/100	10000/1000	10000/2000

Fonte: O autor, 2017.

O total de simulações foram 36, pois foram realizadas 9 simulações para o CH₄ em baixa pressão, 9 simulações para o CH₄ em alta pressão, 9 simulações para o CO₂ em baixa pressão e 9 simulações para o CO₂ em alta pressão, todas de acordo com a tabela Tabela 1 anterior.

Em todo o trabalho, o campo de força utilizado para as simulações contendo CH₄ foi o TraPPE-UA e nas simulações contendo CO₂ foi o TraPPE-EH, O ensemble foi o NPT e a regra de combinação foi a de Lorentz-Berthelot. A base desse método encontra-se na revisão bibliográfica.

A verificação da termalização do sistema foi feita construindo o gráfico de propriedades termodinâmicas, como energia e densidade, em função do número de ciclos. Verificando-se a termalização do sistema é feita a simulação de equilíbrio de forma a se acumular dados termodinâmicos para obtenção das propriedades desejadas. Os resultados dos blocos da fase de equilíbrio foram considerados para quantificar a média e as incertezas nas simulações moleculares.

3.5. Comparação de Resultados Preliminares da Simulação Molecular com Dados de Referência

Para avaliar resultados preliminares da simulação com o programa modificado, foram realizadas simulações do CH₄ puro, do CO₂ puro e da mistura entre esses componentes. Para que as alterações feitas no programa MCCCS Towhee original não influenciassem nesta análise, apenas a massa específica foi avaliada neste item uma vez que esta propriedade já sai como resultado no programa MCCCS Towhee original e não foi afetada pelas nossas modificações no programa.

Os valores de referência para os componentes puros foram retirados do NIST e para as misturas foram utilizados os dados experimentais mencionados na revisão bibliográfica ou os resultados da GERG, dependendo da disponibilidade do resultado que se estava avaliando.

Em todo este trabalho, o desvio em relação ao valor de referência foi calculado da seguinte forma: $\text{Desvio} = (\text{valor de referência} - \text{valor do resultado analisado}) / \text{valor de referência}$, em módulo. A incerteza dos resultados foi calculada dividindo-se o valor do desvio padrão pela média do resultado.

3.6. Avaliação das Propriedades de Interesse Produzidas pelas Novas Funcionalidades no Programa MCCCS Towhee

Para avaliar se as modificações implementadas no programa MCCCS Towhee nesta dissertação estão consistentes, foram realizadas simulações para CH₄ puro, CO₂ puro e para a mistura entre esses componentes.

3.7. Avaliação dos resultados do programa MCCCS Towhee modificado nos pontos onde a GERG apresenta maiores desvios

Para avaliar os resultados do programa MCCCS Towhee modificado nos pontos onde a GERG apresenta maiores desvios foram tomadas as seguintes ações: primeiro, usando a GERG, foram feitas todas as simulações necessárias para reproduzir todos os dados experimentais descritos na revisão bibliográfica desta dissertação; em seguida, esses resultados foram comparados com os respectivos dados experimentais; então, os resultados que apresentaram maiores desvios foram selecionados e as suas condições de temperatura, pressão e composição foram simuladas no programa MCCCS Towhee modificado. Os resultados das duas simulações (GERG e MCCCS Towhee modificado) foram comparados usando como referências os dados experimentais.

3.8. Comparação da GERG com a Simulação Molecular em Pressões Muito Altas

Para avaliar os resultados da GERG em pressões maiores que 100MPa, o CH₄ foi simulado em pressões de até 100000MPa neste método e os resultados foram comparados com os do Towhee.

3.9. Cálculo do Locus de Ponto Crítico e Divergência de Propriedades Derivadas com a GERG

Durante o estudo preliminar da divergência de compressibilidade isotérmica, capacidade calorífica a volume constante e coeficiente de expansão térmica com a equação GERG, percebeu-se que a divergência ocorria em temperaturas pouco acima de temperaturas limítrofes para as quais era possível obter valores negativos para tais propriedades. Assim, o algoritmo para identificação da região de divergência dessas propriedades, utilizado nessa dissertação, foi o seguinte:

- montou-se uma “malha” de valores de temperatura e densidade molar a partir de valores centrais para essas variáveis, com intervalos iniciais respectivamente de 100K e 6000mol/m³, com cinco temperaturas e densidades na malha, e avaliou-se o valor de compressibilidade isotérmica em todos os “nós” da malha;
- determinou-se a maior temperatura na qual ainda se encontravam valores negativos para k_T , e essas temperaturas foram excluídas;
- encontrou-se o valor máximo de k_T na malha, e os valores “vizinhos” de temperatura e densidade foram utilizados como limites superiores e inferiores para a nova malha;
- o procedimento foi continuado até que a malha tivesse amplitudes máximas em temperatura e densidade de 0,001K e 0,1mol/m³;
- a temperatura e densidade de maior valor de k_T foram utilizadas para calcular a pressão de divergência.

3.10. Identificação do Ponto Crítico pelo Método da Divergência

Para identificação da pressão crítica do CO₂, as simulações de Monte Carlo foram feitas no programa MCCCS Towhee modificado especificando-se a temperatura crítica do sistema analisado e variando-se a pressão. Os resultados dessas simulações foram plotados em gráficos e analisados com o objetivo de se identificar as inflexões e descontinuidades características desse ponto. Procedimento análogo foi seguido para a identificação do ponto crítico do CH₄ e das mistura CH₄ e CO₂.

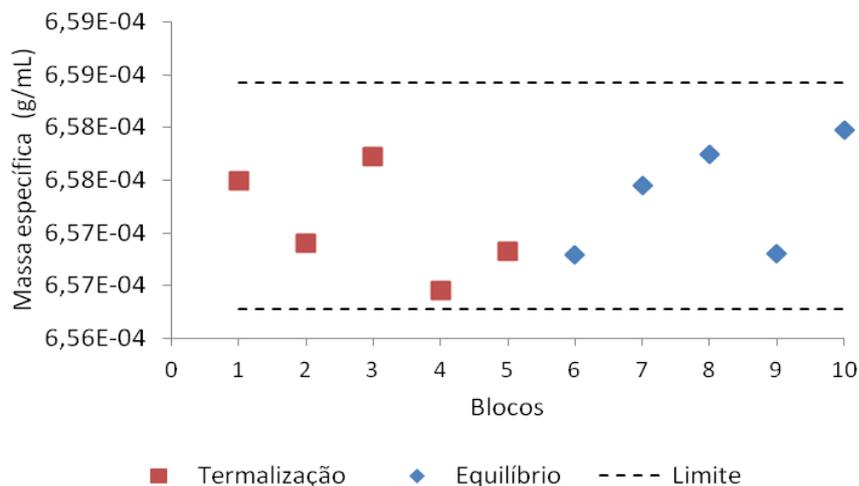
4. RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação do número de moléculas e ciclos necessários para a termalização do sistema.

Os resultados da massa específica do CH₄ são mostrados nos Gráficos 1a, 1b e 1c. O eixo horizontal apresenta os blocos de simulação e o eixo vertical apresenta as massas específicas. Por exemplo, no Gráfico 1a, a massa específica do CH₄ no primeiro bloco da simulação é de $6,58 \times 10^{-4}$ g/mL e no décimo bloco é também de $6,58 \times 10^{-4}$ g/mL. Para melhor visualização, a fase de termalização foi representada por quadrados vermelhos, fase de equilíbrio foi representada por losangos azuis e o intervalo de confiança gerado com os resultado de equilíbrio dados pela média, mais ou menos duas vezes o desvio padrão, foi representado por traços (---).

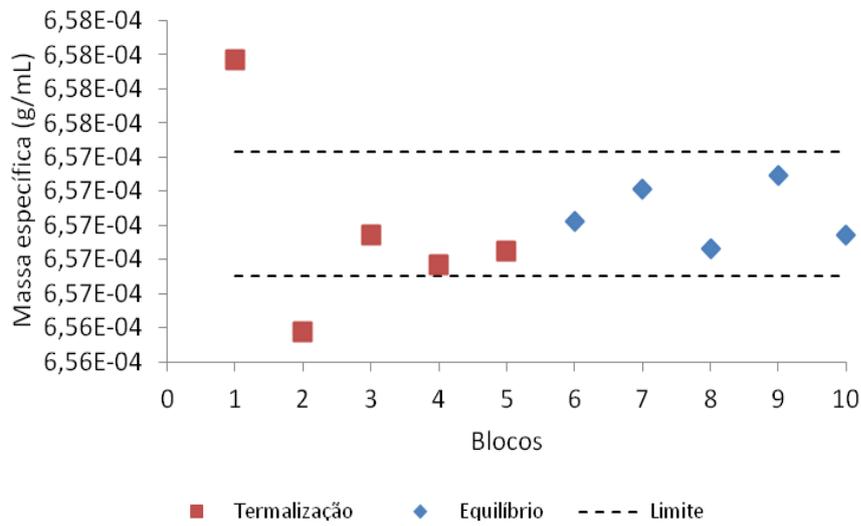
Observa-se que todas as simulações estão equilibradas, ou seja, os 5 últimos resultados estão dentro do limite confiança de 95% dos resultados, correspondendo à duas vezes o desvio-padrão do valor médio da massa específica, intervalo de confiança que também engloba várias médias da etapa de termalização.

Gráfico 1 – Massa específica do Metano a 298,15K e 101,325kPa (continua).

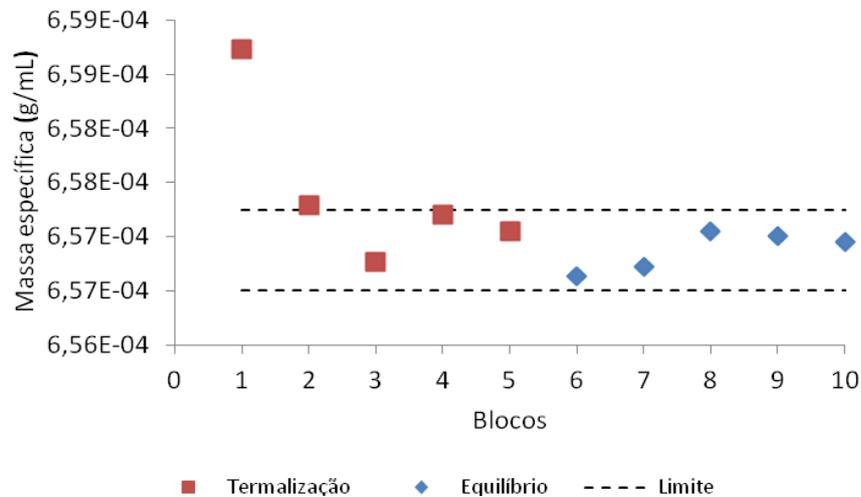


(a)

Gráfico 1 – Massa específica do Metano a 298,15K e 101,325kPa (conclusão).



(b)



(c)

Legenda: (a) – 1000 ciclos e 2000 moléculas; (b) – 5000 ciclos e 2000 moléculas e (c) – 10000 ciclos e 2000 moléculas.

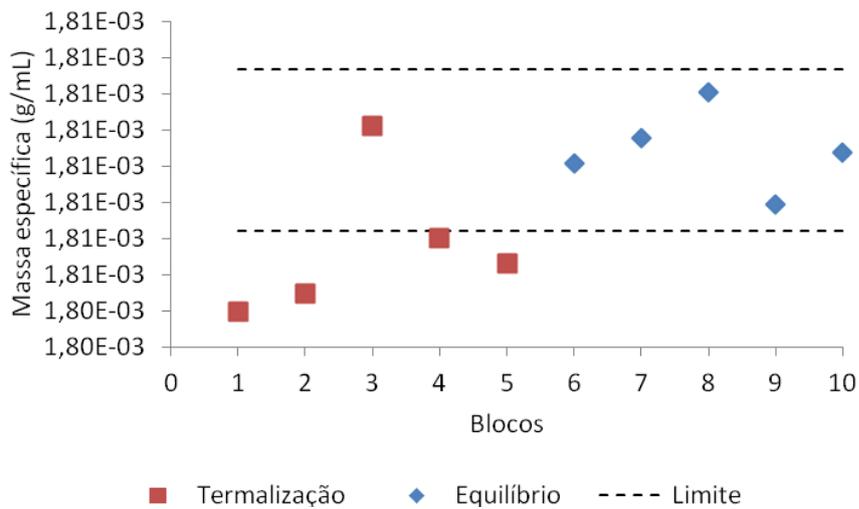
Fonte: O autor, 2017.

Os resultados da massa específica do CO₂ são mostrados nos Gráficos 2a, 2b e 2c. Também aqui o eixo horizontal apresenta os blocos de simulação e o eixo vertical apresenta as massas específicas. No Gráfico 2a, a massa específica do CO₂

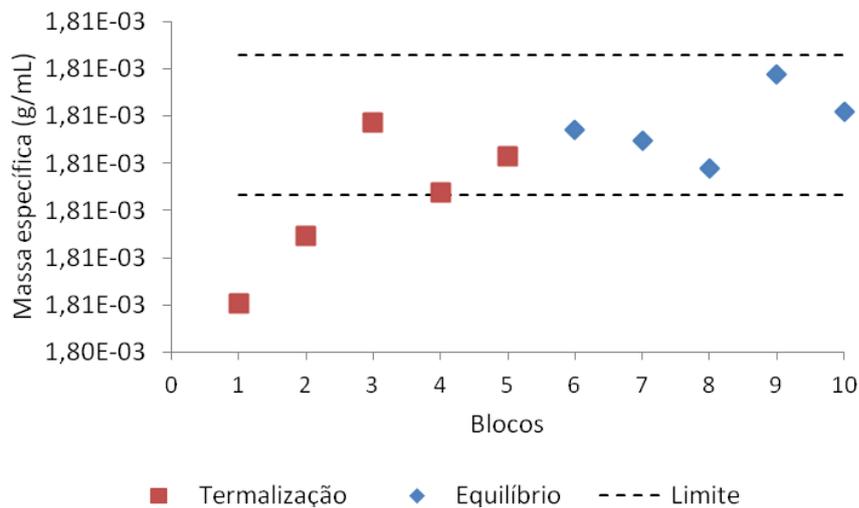
no primeiro bloco da simulação é de $1,80 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ e no décimo bloco é de $1,81 \times 10^{-3} \text{g/mL}$.

Observa-se também que todas as simulações estão equilibradas, seguindo o mesmo critério de análise mencionado anteriormente.

Gráfico 2 – Massa Específica do Dióxido de Carbono a 298,15K e 101,325kPa (continua).

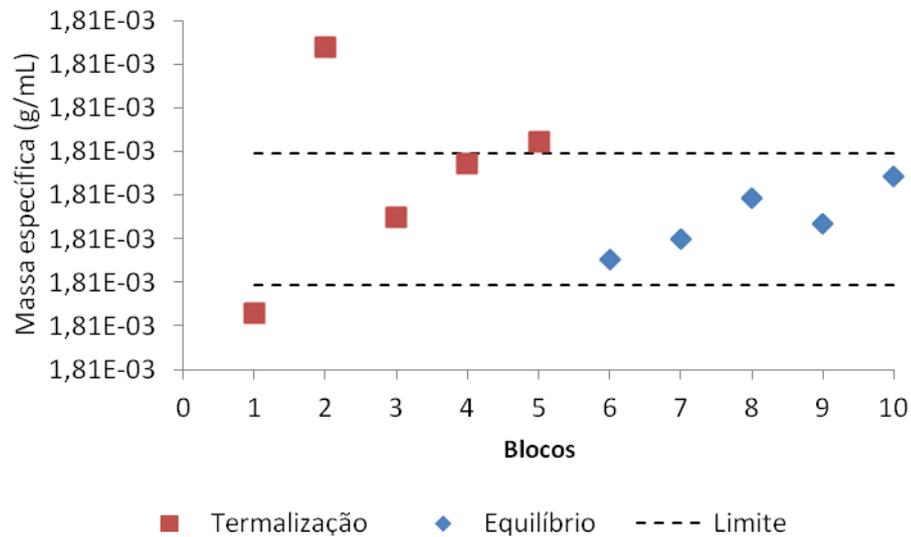


(a)



(b)

Gráfico 2 – Massa Específica do Dióxido de Carbono a 298,15K e 101,325kPa (conclusão).



(c)

Legenda: (a) – 1000 ciclos e 2000 moléculas; (b) – 5000 ciclos e 2000 moléculas e (c) – 10000 ciclos e 2000 moléculas.

Fonte: O autor, 2017.

Exceto para a simulação do CO_2 em pressão de 30MPa e temperatura de 400K com 100 moléculas, todas as outras simulações tiveram resultados similares, ou seja, as simulações foram equilibradas adequadamente.

A simulação do CO_2 a 30MPa e 400K não convergiu com 100 moléculas porque o raio de corte exigido nessas condições de pressão e temperatura para a simulação rodar é menor que raio de corte da caixa de simulação de Monte Carlo com apenas 100 molécula.

Com os resultados dessas simulações também foi possível analisar os desvios padrões em massa específica desses resultados. Essa análise é apresentada a seguir.

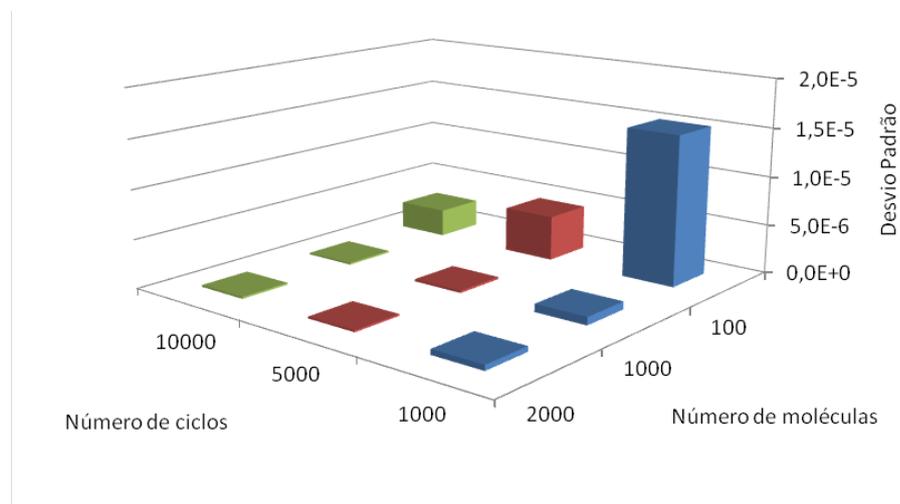
Como pode ser observado nos Gráficos de 3 a 6 os desvios padrões em massa específica foram maiores nas simulações com 1000 ciclos (em azul) e nas simulações com 100 moléculas. Estes resultados estão de acordo com a literatura que afirma que caixas de simulação molecular pequenas apresentam maiores desvios padrões e podem não representar bem o sistema analisado (UNGERER, 2004).

Nas simulações com 5000 e 10000 ciclos e nas com 1000 e 2000 moléculas, o desvio padrão apresenta mesma ordem de grandeza. Assim, mesmo tendo um custo computacional maior por conta do maior número de contas necessárias para a simulação optou-se por rodar as simulações com 2000 moléculas. Essa escolha também foi baseada na recomendação de Hidalgo *et al.*(2015) de se utilizar pelo menos 2000 moléculas para simulações em regiões próximas do ponto crítico.

Analisando-se os Gráficos de 7 a 18, observa-se que as maiores diferenças nos desvios padrões das propriedades derivadas estão localizadas no CH₄ a baixa pressão (Gráficos de 7 a 9). Este fato indica que, mesmo que nas outras condições os desvios das propriedades derivadas sejam maiores nas simulações com 10000 ciclos, a diferença estes valores e os desvios das simulações com 5000 ciclos não é significativa e, então, concluiu-se que as simulações seguintes neste trabalho devem ser feitas com 10000 ciclos.

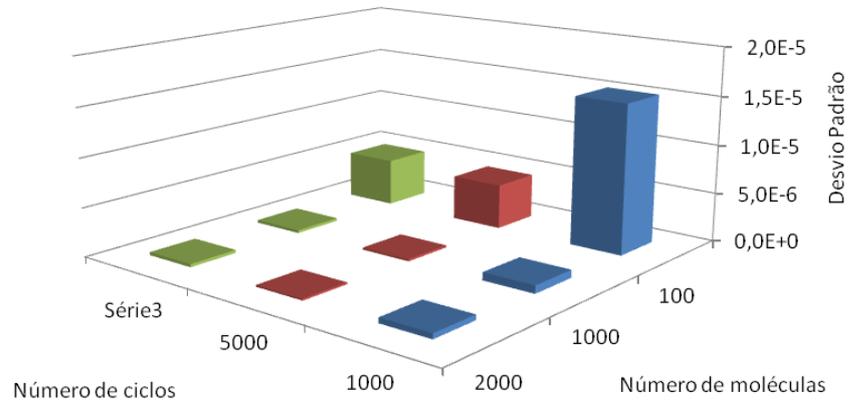
Considerando esses resultados, todas as simulações moleculares a seguir neste trabalho foram feitas com 2000 moléculas e 10000 ciclos.

Gráfico 3 – Desvio padrão em massa específica das simulações do CH₄ a 298,15K e 101,325kPa.



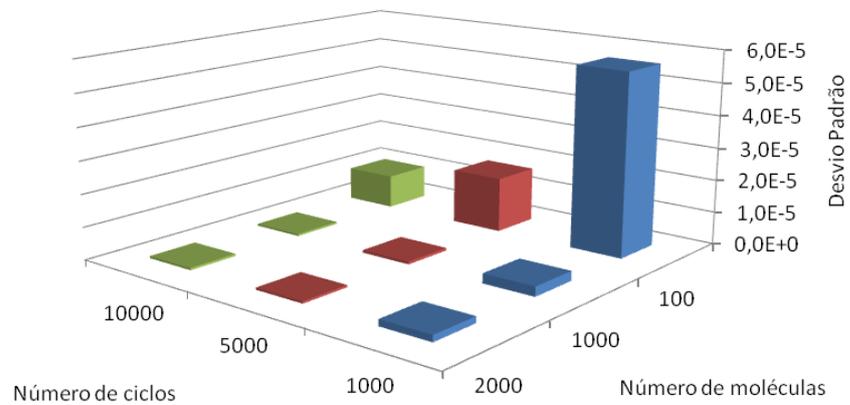
Fonte: O autor, 2017.

Gráfico 4 – Desvio padrão em massa específica das simulações do CO₂ a 298,15K e 101,325kPa.



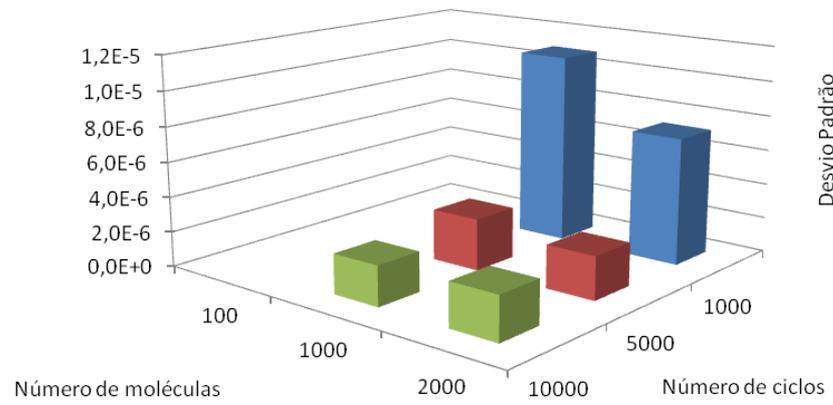
Fonte: O autor, 2017.

Gráfico 5 - Desvio padrão em massa específica das simulações do CH₄ a 294,25K e 30MPa.



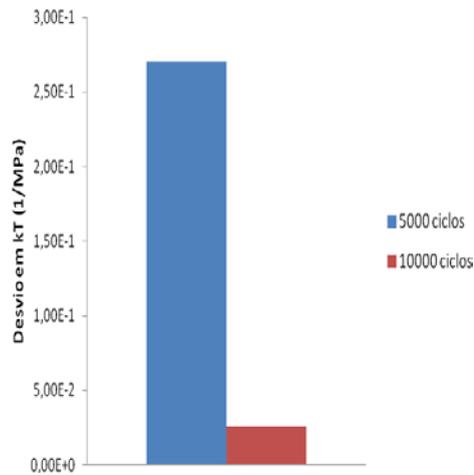
Fonte: O autor, 2017.

Gráfico 6 - Desvio padrão em massa específica das simulações do CO₂ a 400,00K e 30MPa.



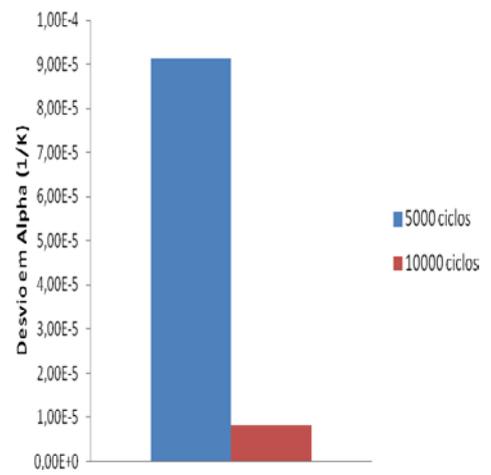
Fonte: O autor, 2017.

Gráfico 7 – Incerteza em kT do CH_4 a 101KPa e 298K.



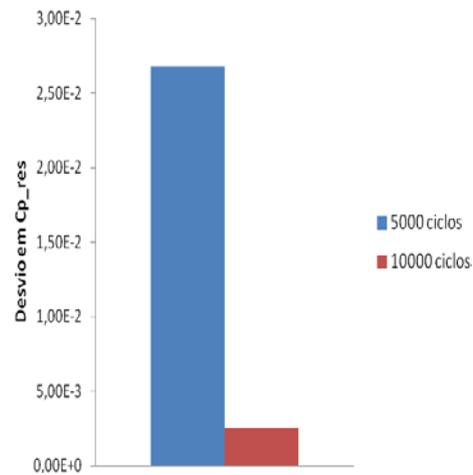
Fonte: O autor, 2017.

Gráfico 9 - Incerteza em Alpha do CH_4 a 101KPa e 298K.



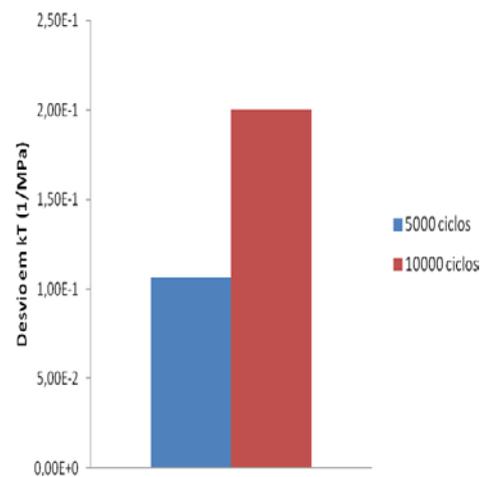
Fonte: O autor, 2017.

Gráfico 8 – Incerteza em Cp_{res} do CH_4 a 101KPa e 298K.



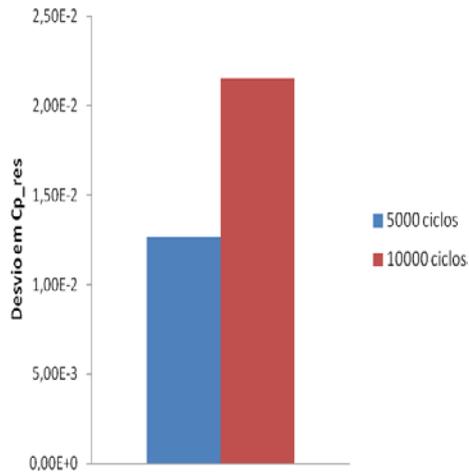
Fonte: O autor, 2017.

Gráfico 10 - Incerteza em kT do CO_2 a 101KPa e 298K.



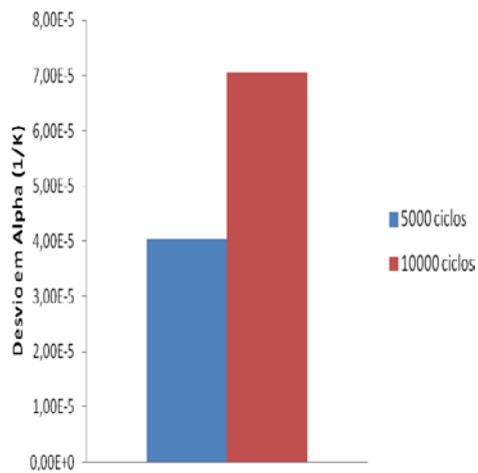
Fonte: O autor, 2017.

Gráfico 11 - Incerteza em C_{p_res} do CO₂ a 101KPa e 298K.



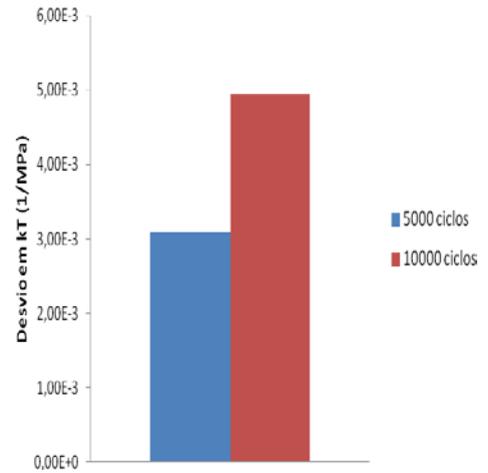
Fonte: O autor, 2017.

Gráfico 12 - Incerteza em Alpha do CO₂ a 101KPa e 298K.



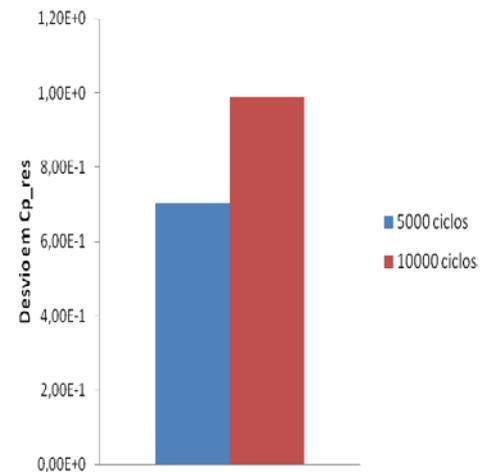
Fonte: O autor, 2017.

Gráfico 13 - Incerteza em kT do CH₄ a 30MPa e 294K.



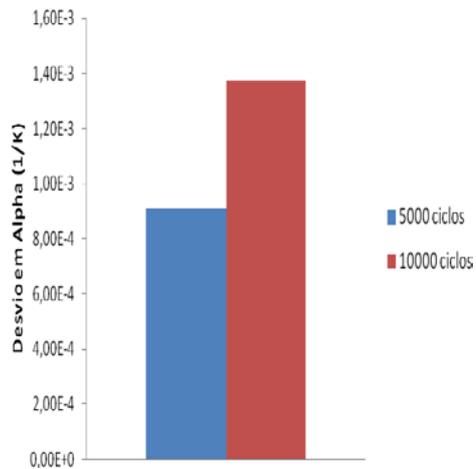
Fonte: O autor, 2017.

Gráfico 14 - Incerteza em C_{p_res} do CH₄ a 30MPa e 294K.



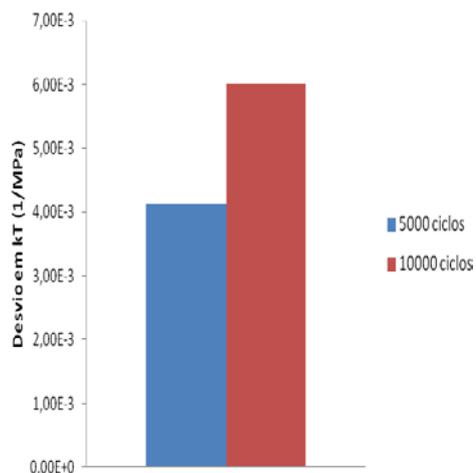
Fonte: O autor, 2017.

Gráfico 15 - Incerteza em Alpha do CH₄ a 30MPa e 294K.



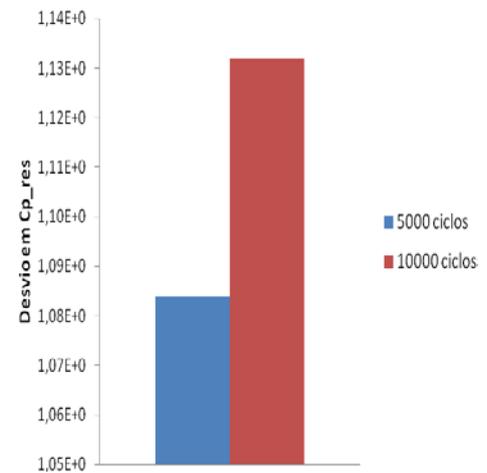
Fonte: O autor, 2017.

Gráfico 16 - Incerteza em kT do CO₂ a 30MPa e 400K.



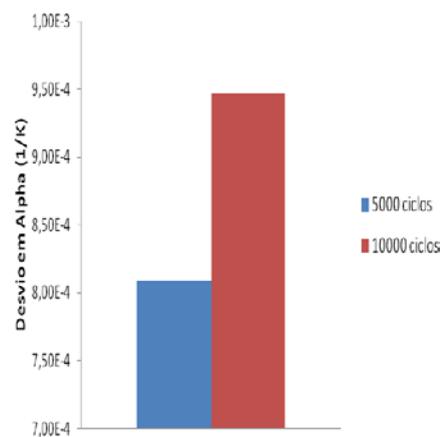
Fonte: O autor, 2017.

Gráfico 17 - Incerteza em Cp_res do CO₂ a 30MPa e 400K.



Fonte: O autor, 2017.

Gráfico 18 - Incerteza em Cp_res do CO₂ a 30MPa e 400K.



Fonte: O autor, 2017.

4.2. Comparação de Resultados Preliminares da Simulação Molecular com Dados de Referência

Os resultados para a variação da densidade do CH₄ puro estão nas Tabela de 2 a 4. Os resultados obtidos com o campo de força Trappe, estão de acordo com os

resultados do NIST. Sendo o maior desvio igual a 3%, exceto nas proximidades do ponto crítico.

Tabela 2 – Massa específica do CH₄ a 298,15K e 101,32kPa.

TraPPE	Incerteza	NIST	Incerteza	Desvio
$6,57 \times 10^{-04}$	0,06%	$6,58 \times 10^{-04}$	0,5%	0,17%

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 3 – Massa específica do CH₄ a 294,25K e 30MPa.

TraPPE	Incerteza	NIST	Incerteza	Desvio
$2,17 \times 10^{-01}$	0,37%	$2,11 \times 10^{-01}$	0,5%	3,15%

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 4 – Massa específica do CH₄ a 190,564K.

Pressão (MPa)	NIST		TraPPE		Desvio (%)
	Massa específica (g/mL)	Incerteza (%)	Massa específica (g/mL)	Incerteza (%)	
1,00	$1,10 \times 10^{-2}$	0,05	$1,09 \times 10^{-2}$	0,50	0,65
2,00	$2,42 \times 10^{-2}$	0,05	$2,39 \times 10^{-2}$	0,73	1,52
7,00	$2,72 \times 10^{-1}$	0,05	$2,75 \times 10^{-1}$	2,58	1,11
8,00	$2,81 \times 10^{-1}$	0,05	$2,84 \times 10^{-1}$	1,91	1,11
9,00	$2,88 \times 10^{-1}$	0,05	$2,90 \times 10^{-1}$	2,29	0,58
10,00	$2,94 \times 10^{-1}$	0,05	$2,95 \times 10^{-1}$	1,87	0,28

Fonte: O autor, 2017.

Os resultados para massa específica obtidos para o CO₂ puro estão nas Tabela 5 e 6. Os resultados obtidos com o método de Monte Carlo e campo de força TraPPE-EH estão em concordância com os resultados da GERG e apresentam um diferença inferior a 0,4%.

Tabela 5 – Massa específica do CO₂ a 298,15K e 101,32kPa.

TraPPE	Incerteza	GERG	Incerteza	Desvio
$1,81 \times 10^{-03}$	0,04%	$1,82 \times 10^{-03}$	0,5%	0,39%

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 6 – Massa específica do CO₂ a 400,00K e 30MPa.

TraPPE	Incerteza	GERG	Incerteza	Desvio
$5,68 \times 10^{-01}$	0,68%	$5,68 \times 10^{-01}$	0,5%	0,09%

Fonte: O autor, 2017.

Na Tabela 7 são apresentados resultados de simulação molecular e dados experimentais (HWANG *et al.*, 1997) de massa específica para uma mistura de CH₄ e CO₂. O desvio entre estes valores são menores que as incertezas em densidade oriundas da simulação, mostrando que os resultados obtidos estão em plena concordância com os experimentais.

Tabela 7 – Massa específica da mistura CH₄ (33,2 % mol)+CO₂ (66,8 % mol) a 350K.

Pressão (MPa)	HWANG (g/mL)	Incerteza (%)	Towhee (g/mL)	Incerteza (%)	Desvio (%)
2,153	772	0,10	$7,77 \times 10^{-02}$	0,63	0,59
6,975	2789	0,10	$2,83 \times 10^{-03}$	1,68	1,53
11,797	5270	0,10	$5,44 \times 10^{-03}$	4,50	3,22
24,834	11968	0,10	$1,23 \times 10^{-04}$	3,63	2,71
34,268	14789	0,10	$1,50 \times 10^{-04}$	2,90	1,58

Fonte: O autor, 2017.

4.3. Avaliação das Propriedades de Interesse Produzidas pelas Modificações no Programa MCCCS Towhee

O item 4.1 desta dissertação tratou do número de moléculas e do número de ciclos necessários para simular com menores desvios padrões, pelo Método Monte

Carlo, as propriedades termodinâmicas investigadas neste trabalho. Na seção 4.2 foi visto que os resultados simulados no programa MCCCS Towhee original estão de acordo com os dados da literatura. Porém os resultados analisados foram aqueles que já estavam implementados na versão original do programa.

Aqui compararemos os resultados obtidos nessa dissertação através do Método Monte Carlo com os resultados obtidos através da GERG. O objetivo deste item é, então, verificar se as modificações feitas no programa Towhee estão de acordo com a GERG, que é a referência atualmente empregada na simulação de resultados para gás natural.

As simulações moleculares foram executadas usando 10000 ciclos e 2000 moléculas (resultados selecionados do item 4.1). Vale ressaltar que 2000 é o número total de moléculas e, assim, quando a mistura é 40% molar em CH_4 , por exemplo, a simulação é feita com 800 moléculas de CH_4 e 1200 moléculas de CO_2 . Com relação ao campo de força, o CH_4 foi simulado usando o TraPPE-UA e o CO_2 foi simulado usando TraPPE-EH. As temperaturas variaram de 190K a 350K e as pressões variaram de 101kPa a 65000kPa.

As propriedades físico-químicas analisadas nesta parte do trabalho são: a expansividade volumétrica, a compressibilidade isotérmica, a capacidade calorífica a pressão constante e a volume constante, o coeficiente de Joule-Thomson e velocidade do som.

Então, dada excelente performance da GERG-2008 em prever os resultados experimentais demonstrados no item 1.2 e considerando também a falta de dados experimentais para as propriedades estudadas nesta Dissertação, a GERG-2008 será usada como referência para os resultados gerados neste trabalho pela simulação molecular. Como discutido anteriormente neste texto, um dos objetivos dessa dissertação é gerar resultados em pressões e temperaturas além do intervalo de validade da GERG.

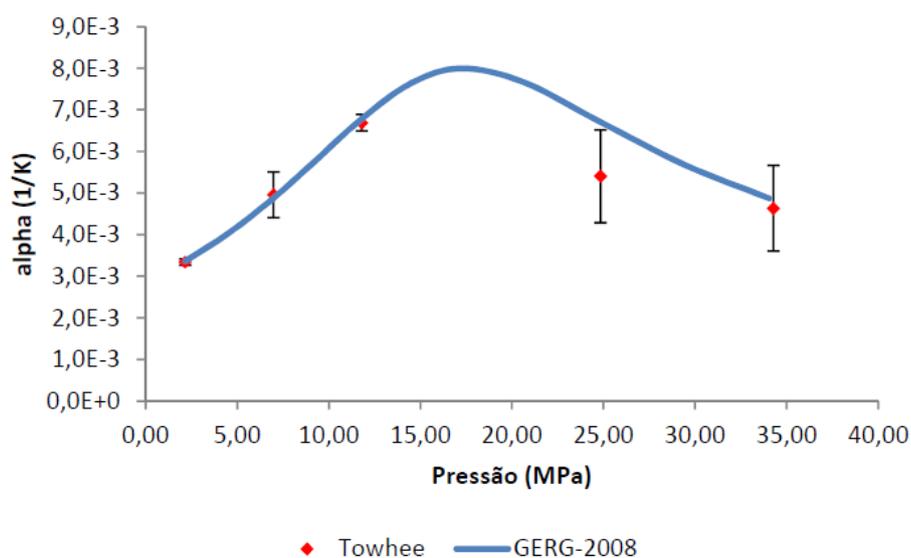
Os resultados da GERG serão apresentados nos gráficos deste item como linhas contínuas e os resultados da simulação molecular serão apresentados como pontos com suas respectivas barras de erros para 95% de nível de confiança. A incerteza da GERG, dada pelos autores do método, é de 5% e os resultados da simulação molecular foram plotados com duas vezes o desvio padrão.

Os Gráficos de 19 ao 23 e as Tabela de 8 a 12 mostram os resultados da expansividade volumétrica, da compressibilidade isotérmica, da capacidade calorífica a pressão constante e a volume constante, do coeficiente de Joule-Thomson e da velocidade do som, respectivamente.

Pode-se observar que os resultados obtidos pela simulação molecular usando o campo de força TraPPE concordam com os resultados da GERG-2008, considerando a incerteza nos valores da simulação molecular.

Considerando as condições de pressão, temperatura e composição tratadas nesta dissertação, tanto a simulação molecular quanto a GERG podem ser usadas como ferramentas para a geração de resultados das propriedades estudadas neste trabalho. Entretanto, ressalta-se o alto custo computacional do método de simulação molecular.

Gráfico 19 – Alpha da mistura CH₄ (33,2 % mol) + CO₂ (66,8 % mol) a 350K.

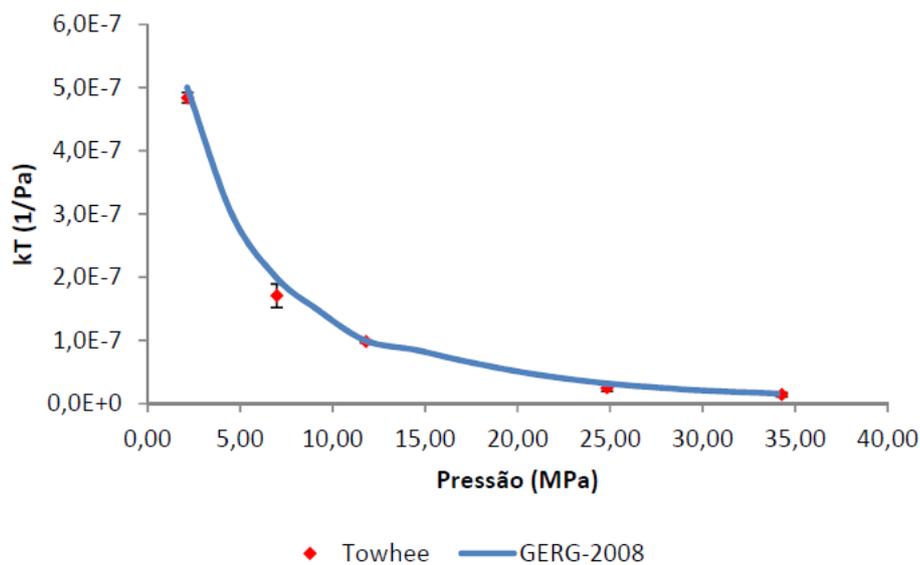


Fonte: O autor, 2017.

Tabela 8 – Alpha da mistura CH₄ (33,2 % mol) + CO₂ (66,8 % mol) a 350K.

Pressão (kPa)	GERG (1/K)	Incerteza (%)	TraPPE (1/K)	Incerteza (%)	Desvio (%)
2153	$3,35 \times 10^{-3}$	1	$3,35 \times 10^{-3}$	4,23	0,28
6975	$4,86 \times 10^{-3}$	1	$4,96 \times 10^{-3}$	22,05	2,09
11797	$6,77 \times 10^{-3}$	1	$6,70 \times 10^{-3}$	5,85	1,04
24834	$6,74 \times 10^{-3}$	1	$5,41 \times 10^{-3}$	41,17	19,75
34268	$4,87 \times 10^{-3}$	1	$4,64 \times 10^{-3}$	44,48	4,71

Fonte: O autor, 2017.

Gráfico 20 - kT da mistura CH₄ (33,2 % mol) + CO₂ (66,8 % mol) a 350K.

Fonte: O autor, 2017.

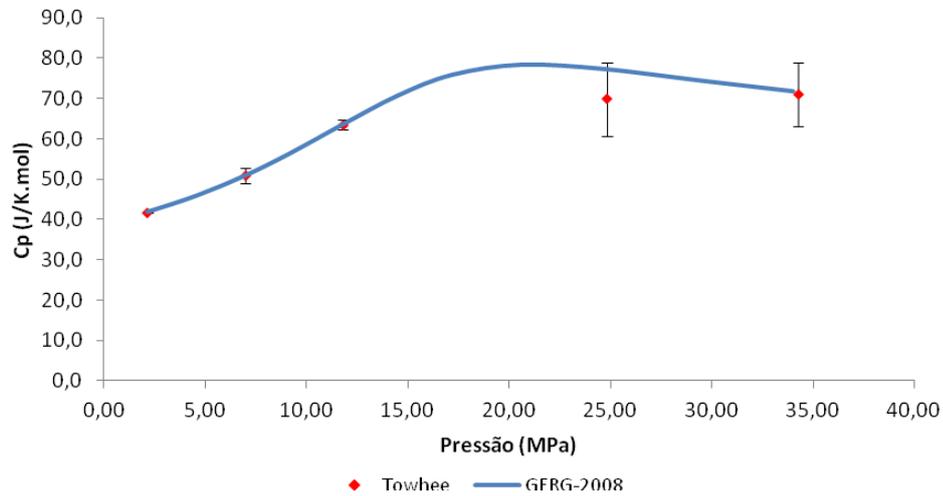
Tabela 9 – kT da mistura CH₄ (33,2 % mol) + CO₂ (66,8 % mol) a 350K.

Pressão (kPa)	GERG (1/Pa)	Incerteza (%)	TraPPE (1/Pa)	Incerteza (%)	Desvio (%)
2153	$5,00 \times 10^{-7}$	1	$4,84 \times 10^{-7}$	1,71	3,14
6975	$2,00 \times 10^{-7}$	1	$1,71 \times 10^{-7}$	10,80	14,49
11797	$1,00 \times 10^{-7}$	1	$9,86 \times 10^{-8}$	2,43	1,36
24834	$3,24 \times 10^{-8}$	1	$2,51 \times 10^{-8}$	21,27	22,55

34268	$4,87 \times 10^{-3}$	1	$4,64 \times 10^{-3}$	44,48	4,71
-------	-----------------------	---	-----------------------	-------	------

Fonte: O autor, 2017.

Gráfico 21 - Cp da mistura CH₄ (33,2 % mol) + CO₂ (66,8 % mol) a 350K.



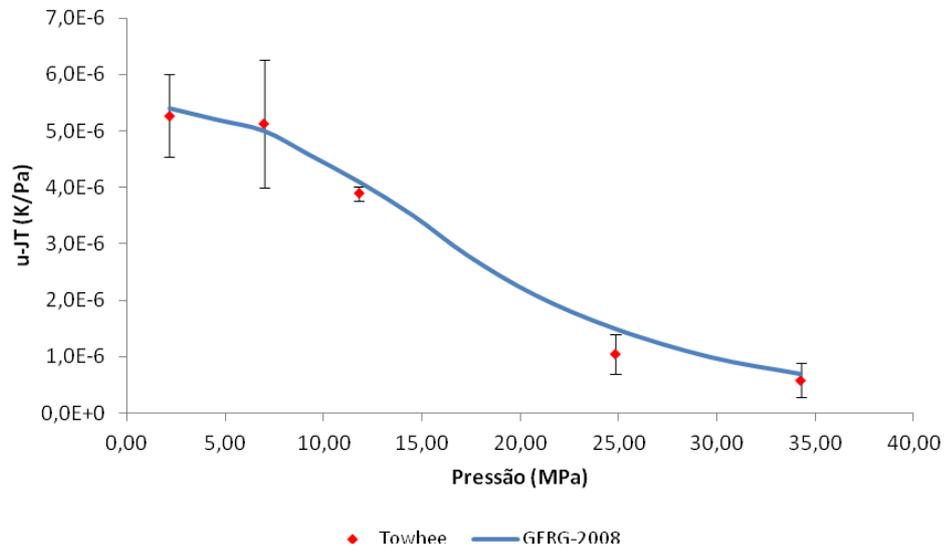
Fonte: O autor, 2017.

Tabela 10 – Cp da mistura CH₄ (33,2 % mol) + CO₂ (66,8 % mol) a 350K.

Pressão (kPa)	GERG (J/K/mol)	Incerteza (%)	TraPPE (J/K/mol)	Incerteza (%)	Desvio (%)
2153	4,17X10	1	4,17X10	0,63	0,04
6975	5,07X10	1	5,08X10	3,74	0,21
11797	6,34X10	1	6,35X10	1,82	0,2
24834	7,73X10	1	6,98X10	12,99	10,68
34268	7,17X10	1	7,09X10	11,02	1,13

Fonte: O autor, 2017.

Gráfico 22 - Coeficiente de Joule-Thomson da mistura CH₄ (33,2 % mol) + CO₂ (66,8 % mol) a 350K.



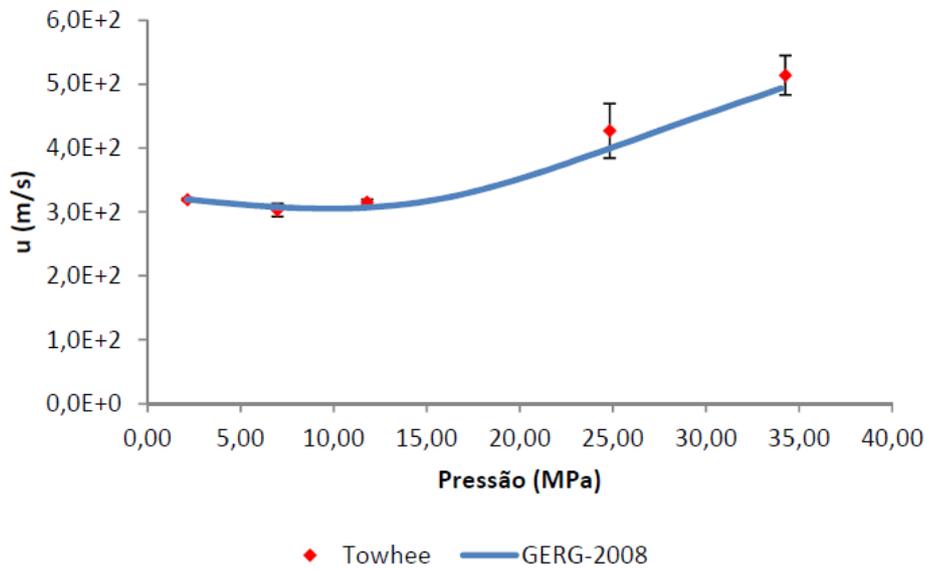
Fonte: O autor, 2017.

Tabela 11 – Coeficiente de Joule-Thomson da mistura CH₄ (33,2 % mol) + CO₂ (66,8 % mol) a 350K.

Pressão (kPa)	GERG (K/Pa)	Incerteza (%)	TraPPE (K/Pa)	Incerteza (%)	Desvio (%)
2153	5,40X10 ⁻⁶	1	5,27X10 ⁻⁶	13,91	2,48
6975	5,00X10 ⁻⁶	1	5,09X10 ⁻⁶	22,28	1,87
11797	4,10X10 ⁻⁶	1	3,89X10 ⁻⁶	3,29	5,19
24834	1,50X10 ⁻⁶	1	1,01X10 ⁻⁶	34,17	32,36
34268	7,00X10 ⁻⁷	1	5,66X10 ⁻⁷	53,11	19,17

Fonte: O autor, 2017.

Gráfico 23 - Velocidade do som da mistura CH₄ (33,2 % mol) + CO₂ (66,8 % mol) a 350K.



Fonte: O autor, 2017.

Tabela 12 – Velocidade do som da mistura CH₄ (33,2 % mol) + CO₂ (66,8 % mol) a 350K.

Pressão (kPa)	GERG (m/s)	Incerteza (%)	TraPPE (m/s)	Incerteza (%)	Desvio (%)
2153	$3,19 \times 10^2$	1	$3,19 \times 10^2$	0,55	0,01
6975	$3,08 \times 10^2$	1	$3,03 \times 10^2$	3,42	1,43
11797	$3,07 \times 10^2$	1	$3,15 \times 10^2$	1,34	2,89
24834	$3,98 \times 10^2$	1	$4,27 \times 10^2$	10,00	7,4
34268	$4,93 \times 10^2$	1	$5,14 \times 10^2$	6,05	4,23

Fonte: O autor, 2017.

4.4. Avaliação dos resultados do programa MCCCS Towhee modificado nos pontos onde a GERG apresenta maiores desvios

Os resultados nas Tabela 12 e 13 apresentam os desvios da GERG e da simulação molecular em relação aos dados experimentais de Hwang *et al* (1997) e Ng e Mather (1976), respectivamente.

Pode-se observar que na Tabela 13 o maior desvio da GERG é de 8,96 % enquanto que os da simulação molecular no campo de força TraPPE é 13,27% nas mesmas condições, mostrando que a regra de combinação de Lorentz-Berthelott não representaram bem essa condição.

Tabela 13 – Desvio do Fator de Compressibilidade (Z) da mistura de CO₂ (66,816 mol %) + CH₄ (33,184 mol %) calculado pela GERG-2008 e pelo Towhee em relação aos dados experimentais do Hwang *et al* (1997) na temperatura de 255K.

Pressões (MPa)	HWANG Z	Incerteza %	GERG (Z)	Incerteza %	Desvio %	TraPPE (Z)	Incerteza %	Desvio %
6,866	0,1677	0,1	1,53EX10 ⁻¹	0,50	8,96	1,45EX10 ⁻⁰¹	0,04	13,27
8,809	0,2126	0,1	1,95EX10 ⁻¹	0,50	8,51	1,86EX10 ⁻⁰¹	0,06	12,60
12,926	0,3049	0,1	2,89EX10 ⁻¹	0,50	5,13	2,73EX10 ⁻⁰¹	0,12	10,54
16,979	0,3931	0,1	3,79EX10 ⁻¹	0,50	3,51	3,48EX10 ⁻⁰¹	0,18	11,48

Fonte: O autor, 2017.

Pode-se observar que na Tabela 13 o maior desvio da GERG é de 3,26% enquanto que os da simulação molecular no campo de força TraPPE é 11,83% nas mesmas condições, mostrando que a regra de combinação de Lorentz-Berthelot também não representaram bem essa condição.

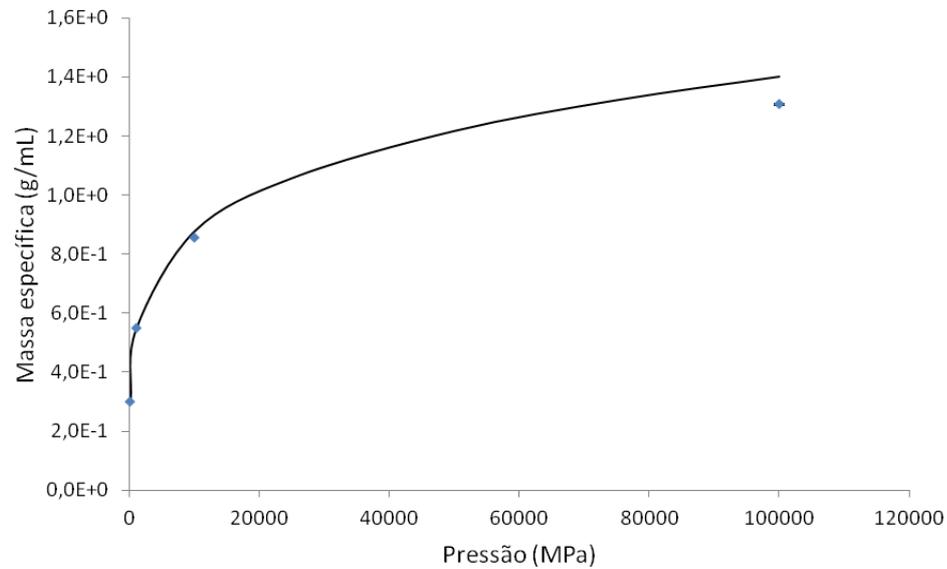
Tabela 14 – Desvio do Coeficiente de estrangulamento da mistura de CO₂ (57,7% mol %) + CH₄ (42,3 mol %) calculado pela GERG-2008 e pelo Towhee em relação aos dados experimentais do Ng e Mather (1976) na pressão de 8MPa.

Temperatura (K)	NG & MATHER (J/mol*Pa)	Incerteza (%)	Gerg	Incerteza %	TraPPE (J/mol*Pa)	Incerteza (%)	Desvio (%)
273	8,78EX10 ⁺⁰¹	0,50	8,49EX10 ⁺¹	3,26	1,36EX10 ⁺⁰²	11,83	55%
313	3,32EX10 ⁺⁰¹	0,50	3,33EX10 ⁺¹	0,21	2,99EX10 ⁺⁰¹	5,29	10%
333	2,63EX10 ⁺⁰¹	0,50	2,63EX10 ⁺¹	0,02	2,72EX10 ⁺⁰¹	3,67	4%
363	2,01EX10 ⁺⁰¹	0,50	2,00EX10 ⁺¹	0,66	1,96EX10 ⁺⁰¹	3,57	3%

Fonte: O autor, 2017.

4.5. Comparação da GERG com a Simulação Molecular em Pressões Muito Altas

Nessa seção é apresentado um estudo de extrapolação da faixa de trabalho da GERG em pressão para muito altas, até 100000MPa. Apesar desse valor de pressão estar muito acima de valores usuais em problemas de engenharia e química, o estudo permite avaliar a concordância entre simulação molecular e GERG nessas condições, escolhendo-se aqui os resultados de simulação molecular como referência. Os resultados são apresentados nas Tabelas de 15 a 18.

Gráfico 24 - Massa específica do CH₄ em 373,15K e elevadas pressões.

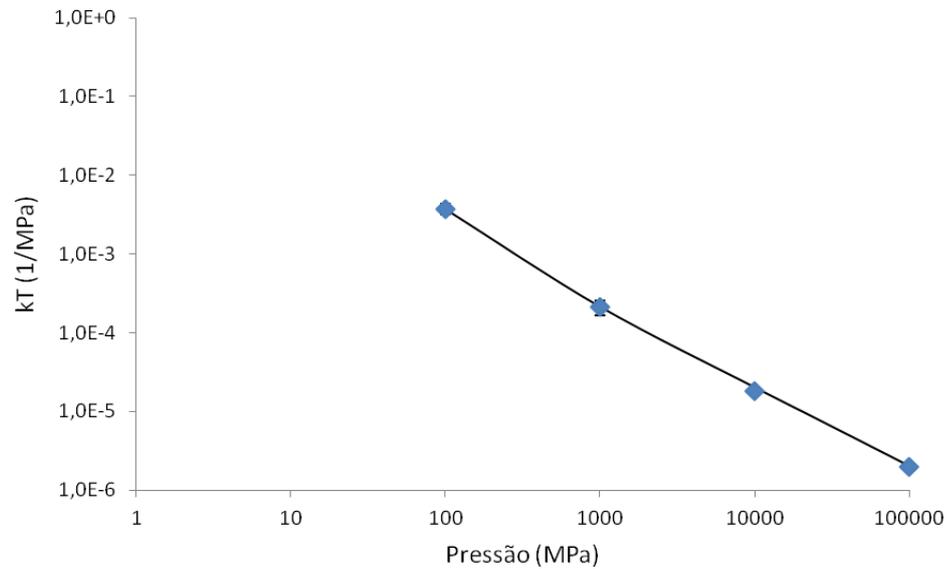
Fonte: O autor, 2017.

Tabela 15 – Massa Específica do CH₄ a 373,15K e elevadas pressões.

	TraPPE		GERG	
Pressão MPa	Massa Específica (g/mL)	Incerteza (%)	Massa Específica (g/mL)	Desvio (%)
100	0,3,00E-1	0,27	0,3,00E-1	0,19
1000	0,5,549E-1	0,25	0,55,48E-1	0,25
10000	0,8,55E-1	0,16	0,88,78E-1	2,67
100000	1,31E+0	0,24	1,40E+0	7,24

Fonte: O autor, 2017.

Apesar dos autores da GERG recomendarem seu uso até 100MPa, pode-se observar que para as pressões de 100MPa e 1000MPa a GERG concorda com os resultados da simulação molecular, com os desvios sendo justificados pela incerteza do método de simulação. Para 10000MPa o desvio é ainda baixo (2,67%) porém já não pode ser mais justificado pela incerteza da simulação molecular (0,16%). Em 100000MPa, o desvio é o maior das condições analisadas. Pode-se concluir que a GERG, apesar de não parametrizada para essas condições, concorda razoavelmente bem os resultados de massa específica do metano nas condições analisadas.

Gráfico 25 - kT do CH₄ em 373,15K e elevadas pressões.

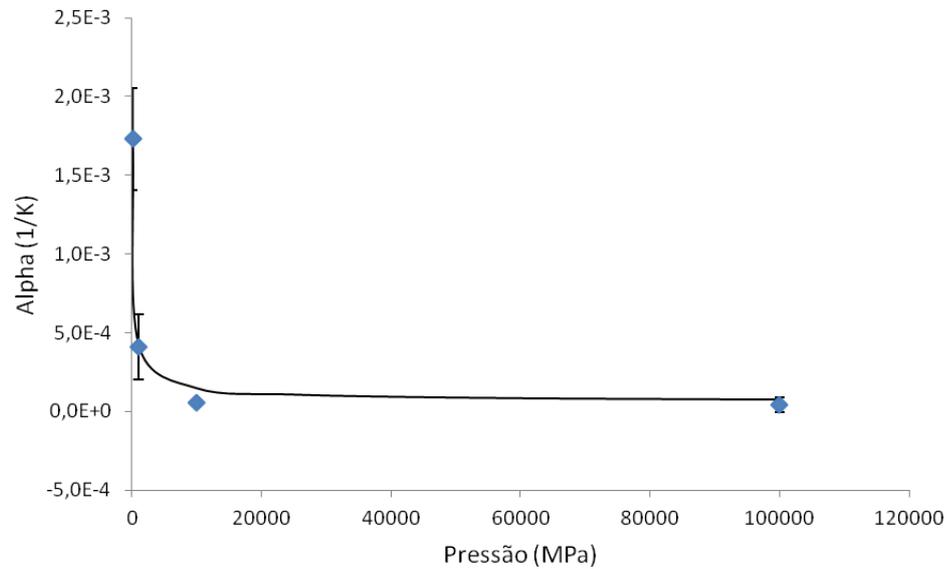
Fonte: O autor, 2017.

Tabela 16 - kT do CH₄ a 317,15K e elevadas pressões.

Pressão MPa	TraPPE		GERG	
	kT (1/MPa)	Incerteza (%)	kT (1/MPa)	Desvio (%)
100	3,74EX10-3 ⁻³	28,53	3,70EX10-3 ⁻³	1,28
1000	2,11EX10-4 ⁻⁴	43,52	2,13EX10-4 ⁻⁴	0,81
10000	1,79EX10-5 ⁻⁵	5,44	2,02EX10-5 ⁻⁵	13,09
100000	1,98EX10-6 ⁻⁶	15,38	2,03EX10-6 ⁻⁶	2,51

Fonte: O autor, 2017.

De forma análoga ao caso da massa específica, os resultados de kT da GERG concordam com os resultados da simulação molecular e discussão e conclusão similares são válidas.

Gráfico 26 - Alpha do CH₄ em 373,15K e elevadas pressões.

Fonte: O autor, 2017.

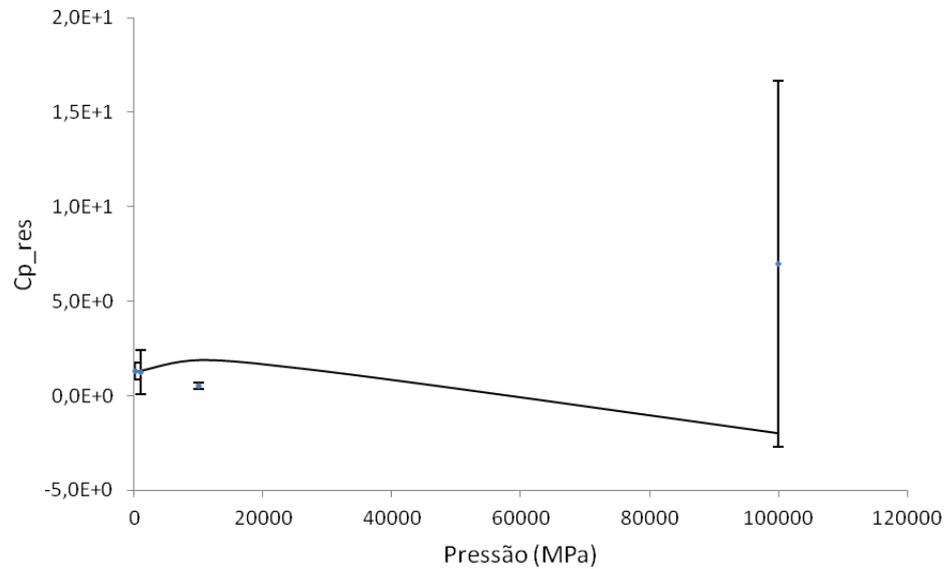
Tabela 17 – Alpha do CH₄ em 373,15K e elevadas pressões

Pressão MPa	TraPPE		GERG	
	Alpha (1/K)	Incerteza (%)	Alpha (1/K)	Desvio (%)
100	1,73EX10-3 ⁻³	37,34	1,71EX10-3 ⁻³	1,42
1000	4,10EX10-4 ⁻⁴	101,07	4,26EX10-4 ⁻⁴	3,85
10000	5,62EX10-5 ⁻⁵	14,33	1,50EX10-4 ⁻⁴	165,82
100000	4,25EX10-5 ⁻⁵	232,63	7,70EX10-5 ⁻⁵	81,16

Fonte: O autor, 2017.

De forma análoga ao caso da massa específica, os resultados de Alpha da GERG concordam com os resultados da simulação molecular e discussão e conclusão similares são válidas.

Gráfico 27 - Cp_residual do CH4 em 373,15K e elevadas pressões.



Fonte: O autor, 2017.

Tabela 18 - Cp_residual do CH4 em 373,15K e elevadas pressões.

Pressão MPa	TraPPE		GERG	
	Cpres_Res	Incerteza (%)	Cpres_Res	Desvio (%)
100	1,28E+0	70,89	1,28E+0	0,41
1000	1,25E+0	190,46	1,32E+0	5,62
10000	0,5,33E-1	67,83	1,88E+0	252,29
100000	6,99E+0	276,94	-2,00E+0	128,55

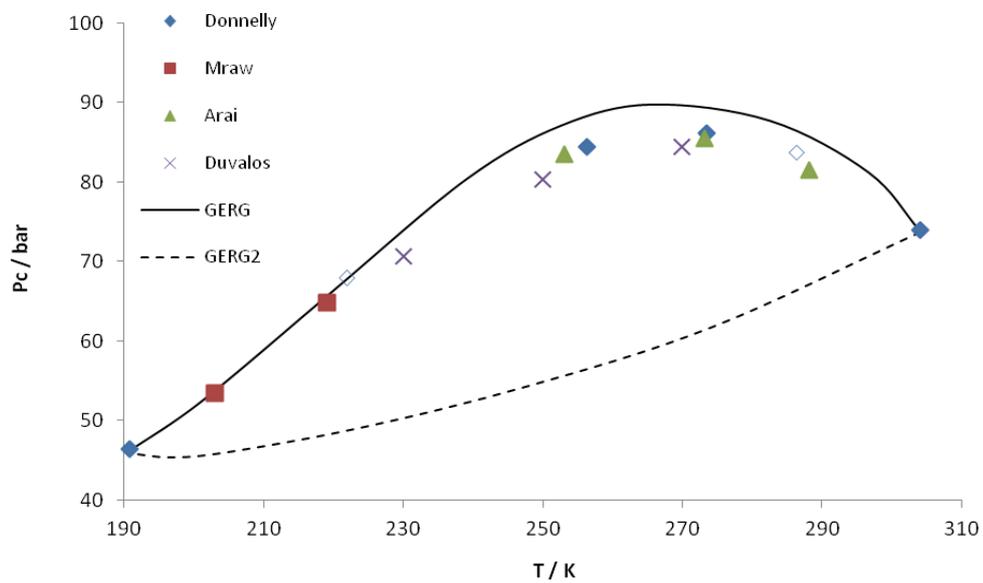
Fonte: O autor, 2017.

Para Cp_res devido ao alto intervalo de confiança do resultado simulado na maior pressão, não foi possível concluir se a GERG representa bem essa propriedade nessas condições.

4.6. Cálculo do Locus de Ponto Crítico e Divergência de Propriedades Derivadas com a GERG

Nos Gráficos de 28 a 30 são apresentados dados experimentais da literatura de ponto crítico líquido-vapor e loci de divergência de C_p , α e kT calculados pela GERG.

Gráfico 28 – Locus de Ponto Crítico e Divergência de Propriedades Derivadas com a GERG apresentado nas variáveis pressão e temperatura.

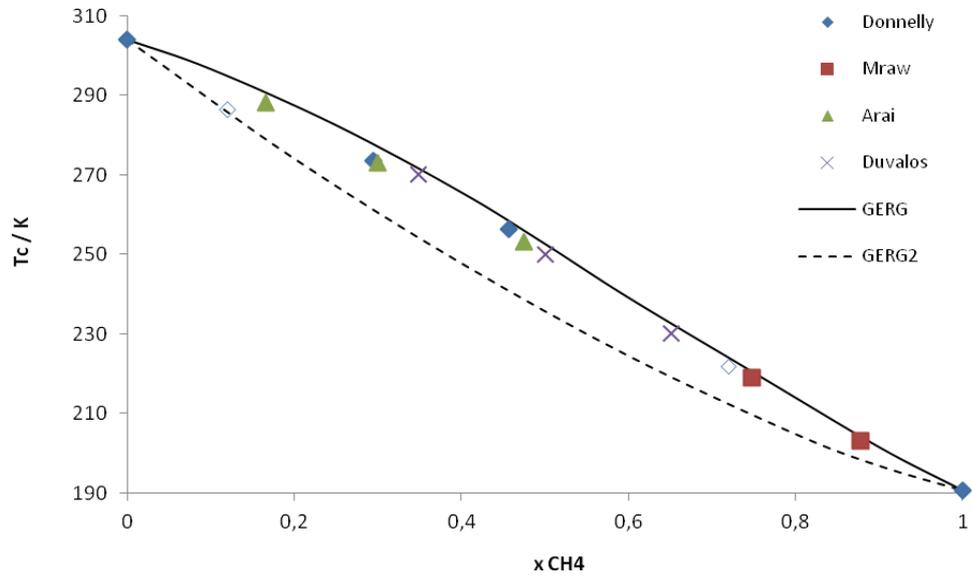


Legenda:

- | | | |
|-------------------------|--------------------------|------------------------------|
| ◆ Donnelly e Katz, 1954 | ■ Mraw et al., 198 | ▲ Arai et al., 1971 |
| × Duvalos et al., 1976 | — GERG - Pontos Críticos | - - - GERG - Descontinuidade |

Fonte: O autor, 2017.

Gráfico 29 – Locus de Ponto Crítico e Divergência de Propriedades Derivadas com a GERG apresentado nas variáveis temperatura e composição.

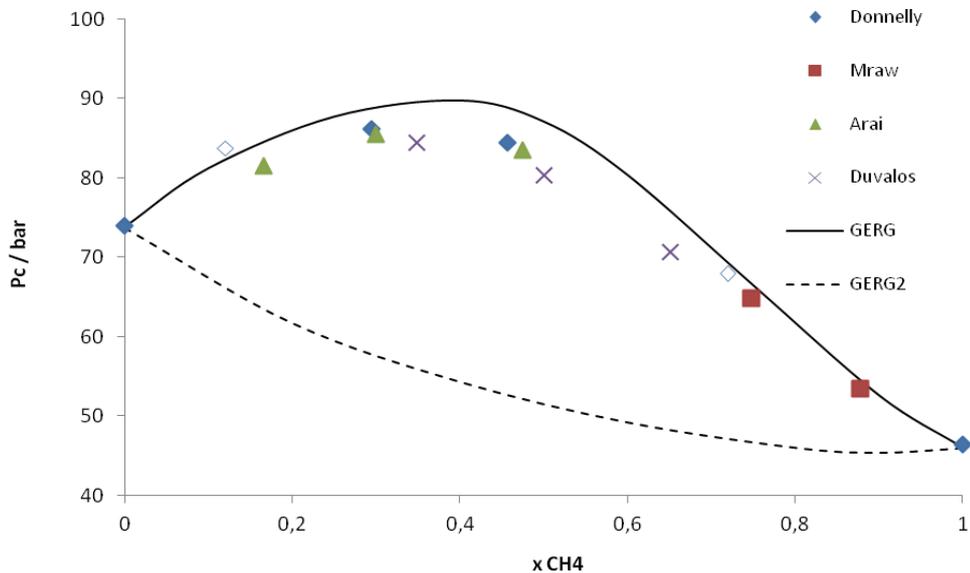


Legenda:

- | | | |
|-------------------------|--------------------------|------------------------------|
| ◆ Donnelly e Katz, 1954 | ■ Mraw et al., 198 | ▲ Arai et al., 1971 |
| × Duvalos et al., 1976 | — GERG - Pontos Críticos | - - - GERG - Descontinuidade |

Fonte: O autor, 2017.

Gráfico 30 – Locus de Ponto Crítico e Divergência de Propriedades Derivadas com a GERG apresentado nas variáveis pressão e composição.



Legenda:

- | | | |
|-------------------------|--------------------------|------------------------------|
| ◆ Donnelly e Katz, 1954 | ■ Mraw et al., 198 | ▲ Arai et al., 1971 |
| × Duvalos et al., 1976 | — GERG - Pontos Críticos | - - - GERG - Descontinuidade |

Fonte: O autor, 2017.

Como pode-se perceber, a GERG consegue descrever os loci críticos apresentados em boa concordância com os dados experimentais. Entretanto, os loci de descontinuidade em kT , α e C_p não são os mesmos que os críticos, exceto para as substâncias puras. Assim, a GERG só prevê descontinuidade de tais propriedades no ponto crítico para as substâncias, o que não é esperado de acordo com os trabalhos de Klein e Woermann (1975), Lehman e Jacobs (2007) e Mendez et al. (2013).

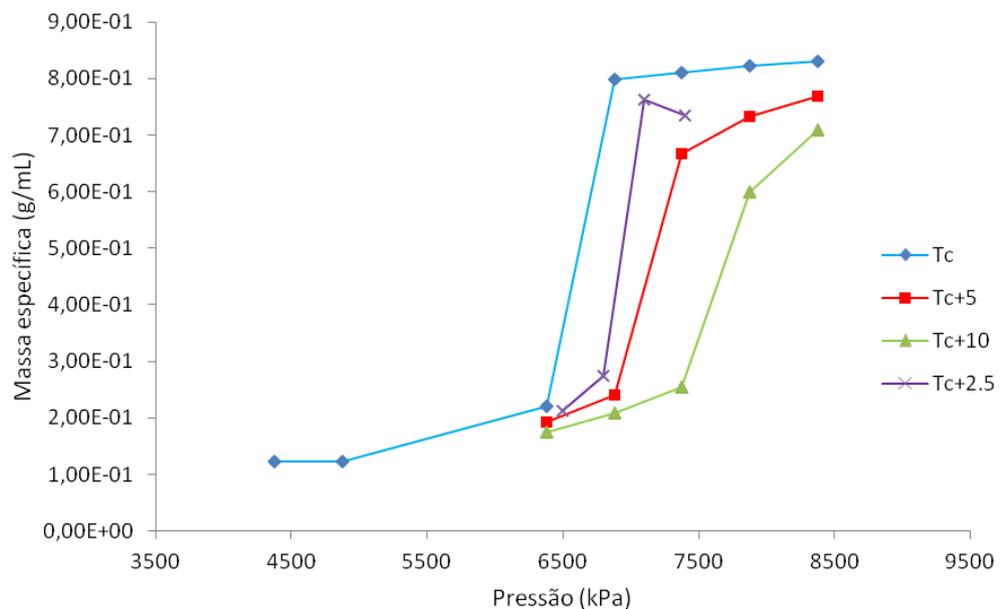
4.7. Identificação do Ponto Crítico pelo Método da Divergência

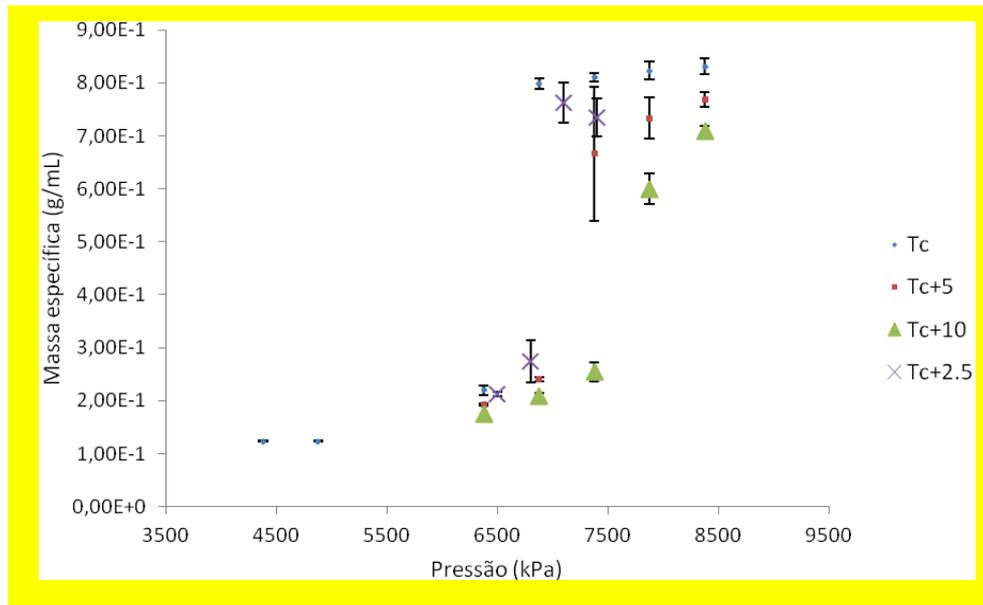
O ponto crítico de um fluido está localizado no diagrama de fases no final da linha de coexistência entre as fases gasosa e líquida. Sendo assim, é o ponto de convergência da densidade crescente do gás e da densidade decrescente do líquido. Este ponto é objeto de intensos interesses experimentais e teóricos, com ênfase no comportamento das importantes funções termodinâmicas.

O método de simulação de Monte Carlo foi usado para se calcular algumas propriedades físico-químicas do metano e do dióxido de carbono na região próxima do ponto crítico. Esta parte do trabalho apresenta uma análise das propriedades termodinâmicas do sistema estudado nesta tese próximas do ponto crítico.

Em todo os gráficos deste item, os símbolos nos gráficos representam as médias das propriedades e as barras verticais representam as barras de erro. Os resultados estão apresentados nos Gráficos de 31 a 41.

Gráfico 31 – Massa específica do CO₂ nas temperaturas iguais a $T_c = 304,128\text{K}$ (temperatura crítica), $T_c+5 = 309,1128\text{K}$, $T_c+10 = 314,128\text{K}$ e $T_c+2,5 = 306,628\text{K}$.



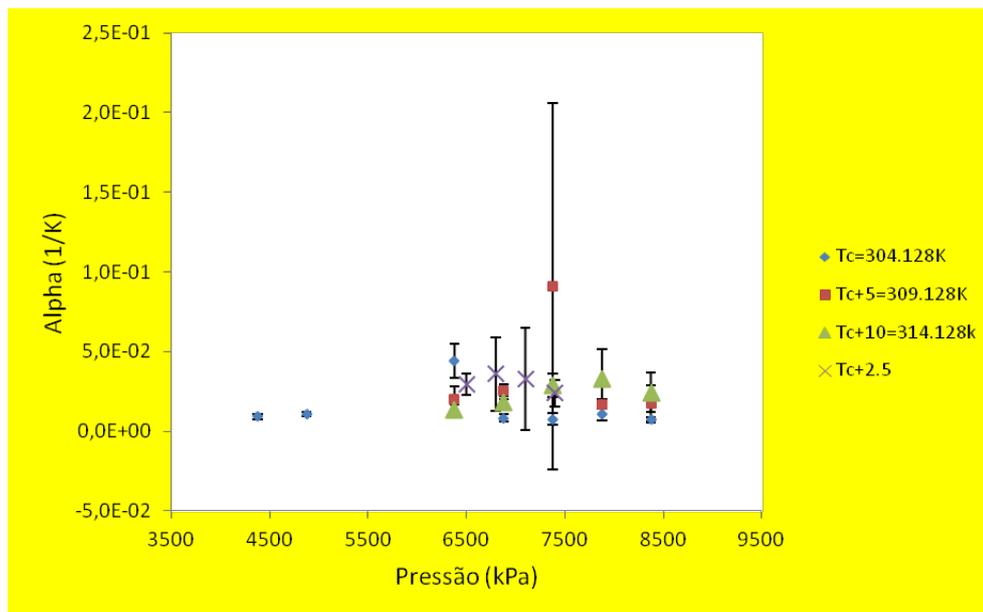
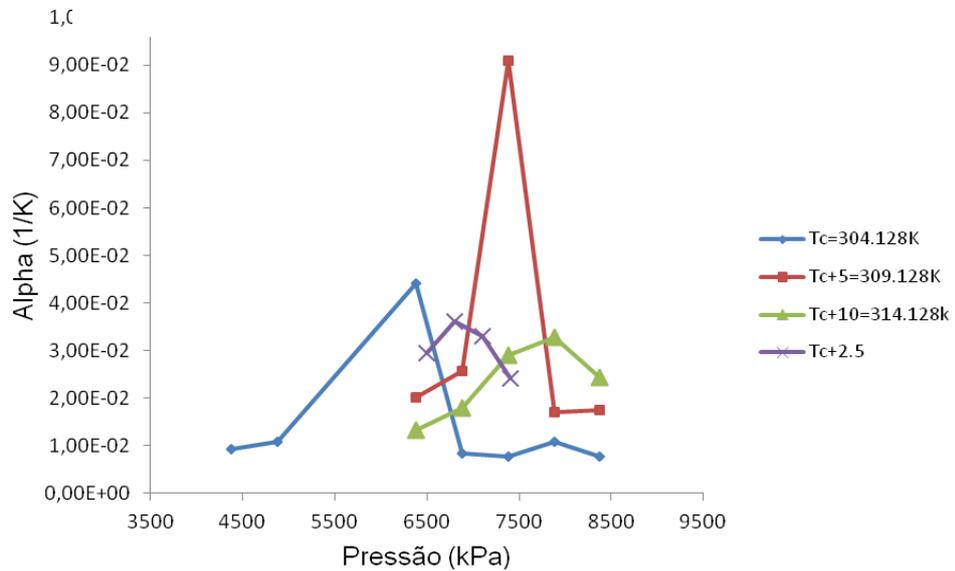


Fonte: O autor, 2017.

Apesar da densidade não apresentar divergência no ponto crítico, a variação desta propriedade em função da temperatura e pressão podem fornecer dados sobre transição de fase e região crítica. Os resultados da densidade do dióxido de carbono nas proximidades do ponto crítico são mostrados no Gráfico 31. O eixo horizontal apresenta as pressões (kPa) e o eixo vertical apresenta as massa específica (g/mL), nas temperaturas crítica experimental ($T_c=304,128\text{K}$), $T_{c+5}=309,128\text{K}$; $T_{c+10}=314,128\text{K}$ e $T_{c+2,5}=306,628\text{K}$.

A densidade crítica experimental do CO_2 é igual a $0,4676\text{g/mL}$. Apesar de nenhum dos resultados coincidirem com esse valor, pode-se observar uma acentuada inflexão na densidade na faixa de pressão que varia de 6500kPa a 7700kPa . É possível observar também que a temperatura igual a $309,128\text{K}$ é a que apresenta resultados que mais poderiam representar a densidade crítica. Portanto, para o campo de força adotado para o dióxido de carbono, a análise da temperatura crítica via densidade parece ser próxima a 309K .

Gráfico 32 - Alpha do CO₂ nas temperaturas iguais a T_c = 304,128K (temperatura crítica), T_c+5 = 309,1128K, T_c+10 = 314,128K e T_c+2,5 = 306,628K.

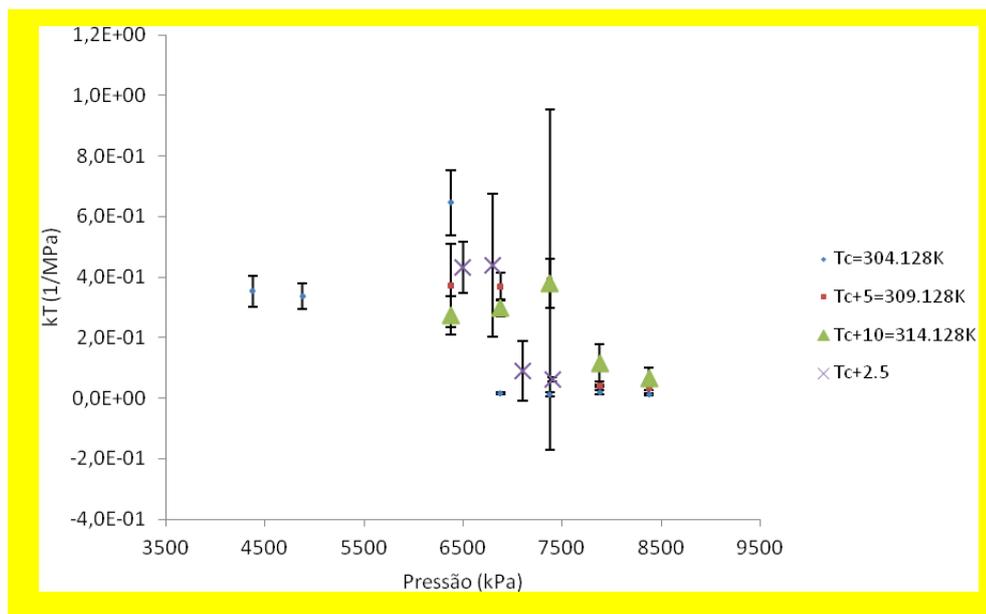
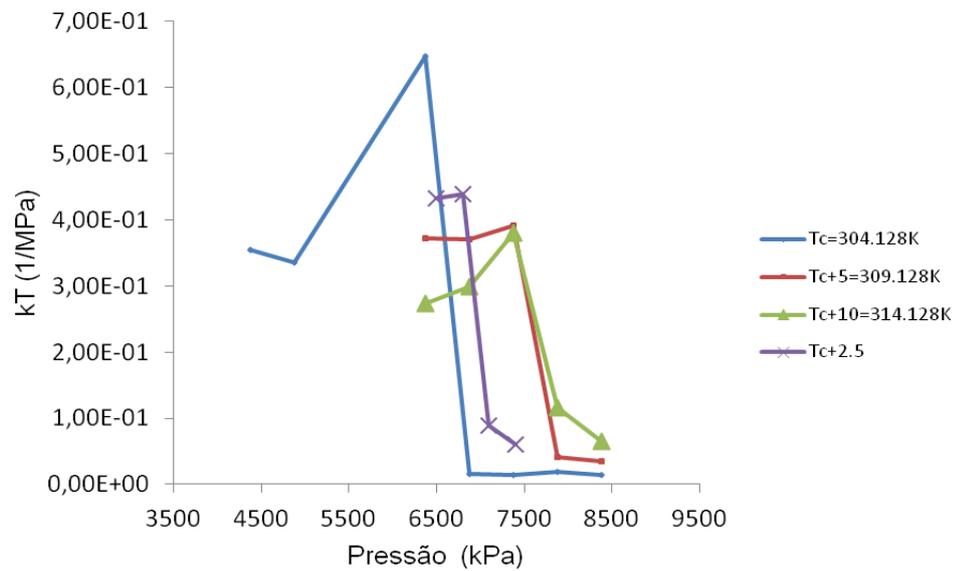


Fonte: O autor, 2017.

Os resultados da expansividade volumétrica do dióxido de carbono nas proximidades do ponto crítico são mostrados na figura acima. O eixo horizontal apresenta as pressões (kPa) e o eixo vertical apresenta as densidades (g/mL), nas temperaturas citadas nos resultados para densidade.

Pode-se observar maiores valores da expansividade volumétrica na faixa de pressão que varia de 6500kPa a 7700kPa. Novamente aqui, é possível observar também que na temperatura igual a 309,128K (T_c+5), os valores de coeficiente de expansão térmica são maiores. Este fato indica que, para o campo de força adotado para o dióxido de carbono, a temperatura crítica está deslocada para este valor.

Gráfico 33 - kT do CO₂ nas temperaturas iguais a $T_c = 304,128K$ (temperatura crítica), $T_c+5 = 309,128K$, $T_c+10 = 314,128K$ e $T_c+2,5 = 306,628K$.



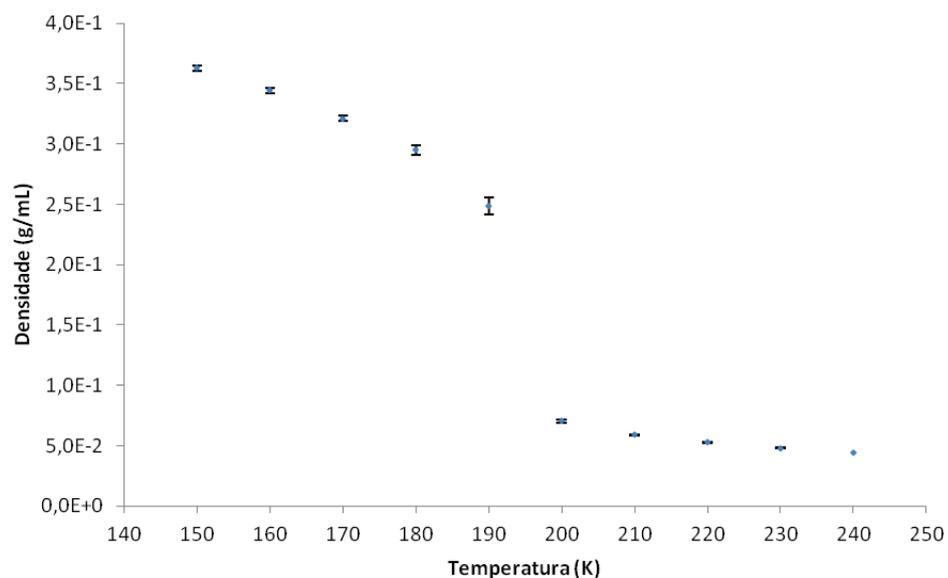
Fonte: O autor, 2017.

Os resultados da expansividade isotérmica do dióxido de carbono nas proximidades do ponto crítico são mostrados no Gráfico 33. O eixo horizontal apresenta as pressões (kPa) e o eixo vertical apresenta as densidades (g/mL).

Pode-se observar maiores valores da expansividade isotérmica na faixa de pressão que varia de 6500kPa a 7700kPa. Novamente aqui, é possível observar também que na temperatura igual a 309,128K (T_c+5), os valores médios e as dispersões nos seus valores são maiores. Este fato reforça que a temperatura crítica está deslocada para este valor.

O resultados da densidade, α e k_T indicam um erro de 5 K em relação ao valor experimental da temperatura crítica. Logo, o método fornece uma boa estimativa para o valor da temperatura crítica. No entanto, todos os cálculos foram feitos considerando a pressão do sistema como igual à pressão crítica experimental. Para sistemas cujo nenhum dado referente ao ponto crítico esteja disponível, realizar várias simulações de Monte Carlo em diversos valores de T e p pode ser muito custoso.

Gráfico 34 - Massa específica do CH₄ na pressão crítica (4,60MPa).

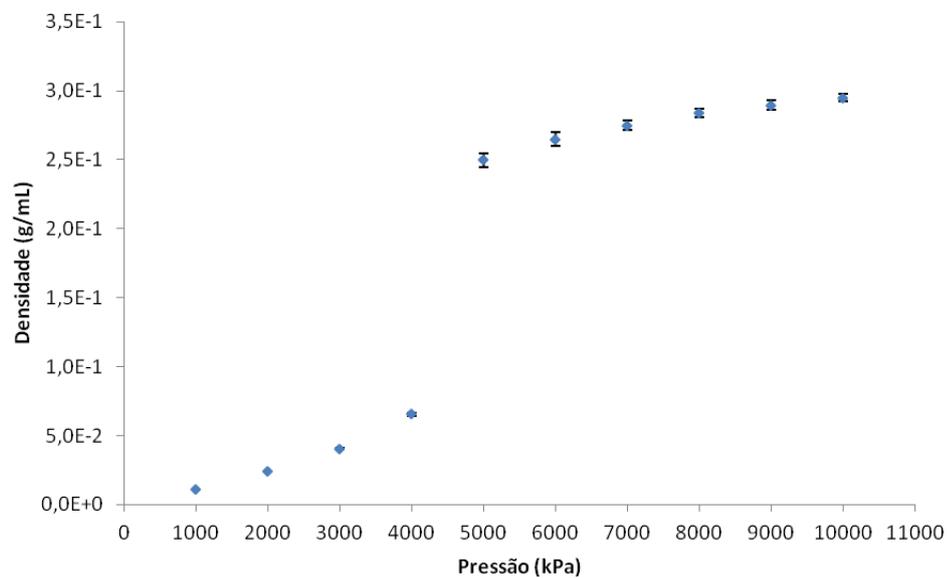


Fonte: O autor, 2017.

Os resultados da massa específica do metano nas proximidades do ponto crítico são mostrados no Gráfico 34. O eixo horizontal apresenta as temperaturas (K) e o eixo vertical apresenta as massas específicas (g/mL).

Pode-se observar uma acentuada inflexão na massa específica nas proximidades da temperatura de 190K e massa específica de 0,16g/mL. Estes resultados indicam que estamos ainda na região de fluido subcrítico (conforme exemplo na Figura 9) e portanto seriam necessárias mais simulações para se ter um resultado mais conclusivo para o mapeamento do ponto crítico do metano.

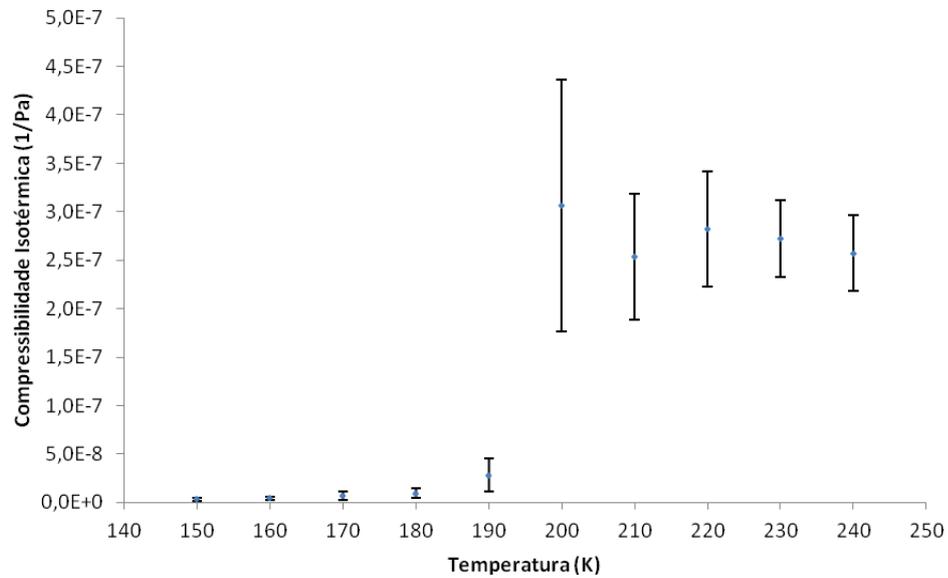
Gráfico 35 - Massa específica do CH₄ na temperatura crítica (190,56K).



Fonte: O autor, 2017.

Os resultados da massa específica do metano nas proximidades do ponto crítico são mostrados no Gráfico 35. O eixo horizontal apresenta as Pressões (kPa) e o eixo vertical apresenta as massa específicas (g/mL).

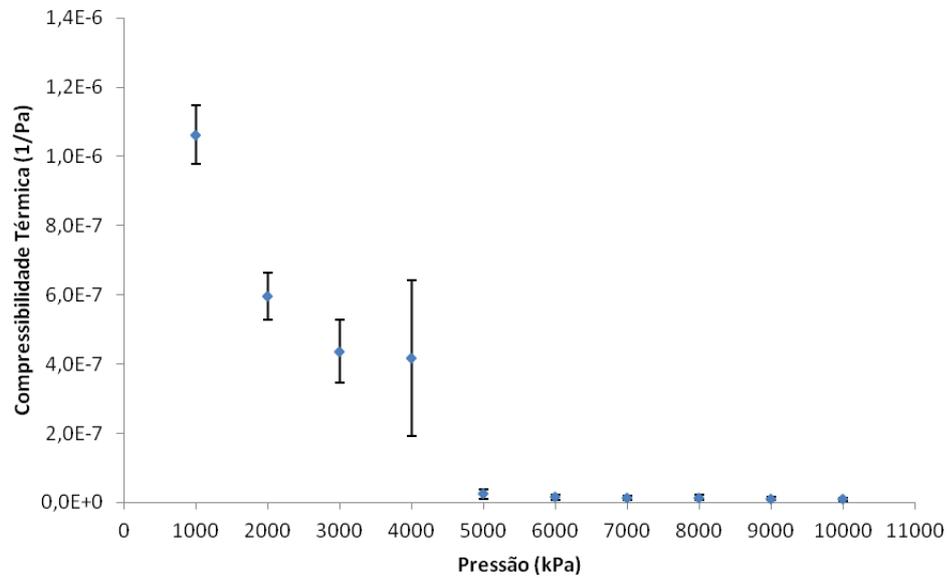
Pode-se observar uma acentuada inflexão na massa específica nas proximidades da pressão de 4500kPa e massa específica de 0,16g/mL. Estes resultados estão de acordo com a pressão crítica teórica e com a massa específica crítica teórica do metano. Também aqui, os resultados indicam que estamos ainda na região de fluido subcrítico (conforme exemplo na Figura 3 para o CO₂) e portanto seriam necessárias mais simulações para se ter um resultado mais conclusivo para o mapeamento do ponto crítico do metano.

Gráfico 36 - kT do CH_4 na pressão crítica (4,60MPa).

Fonte: O autor, 2017.

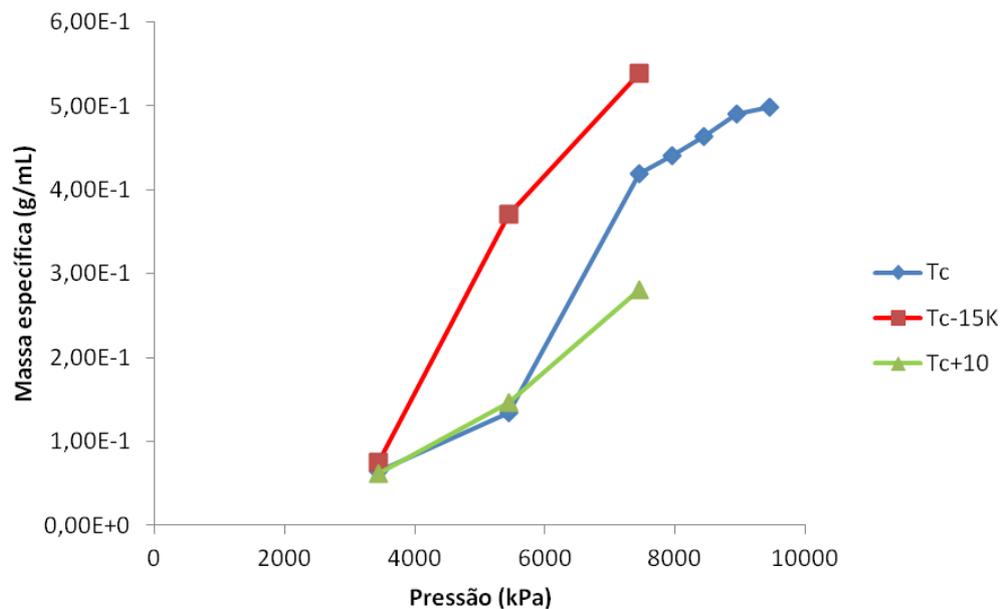
Os resultados da compressibilidade isotérmica do metano nas proximidades do ponto crítico são mostrados no Gráfico 35. O eixo horizontal apresenta as temperaturas (K) e o eixo vertical apresenta as compressibilidades isotérmicas (1/Pa).

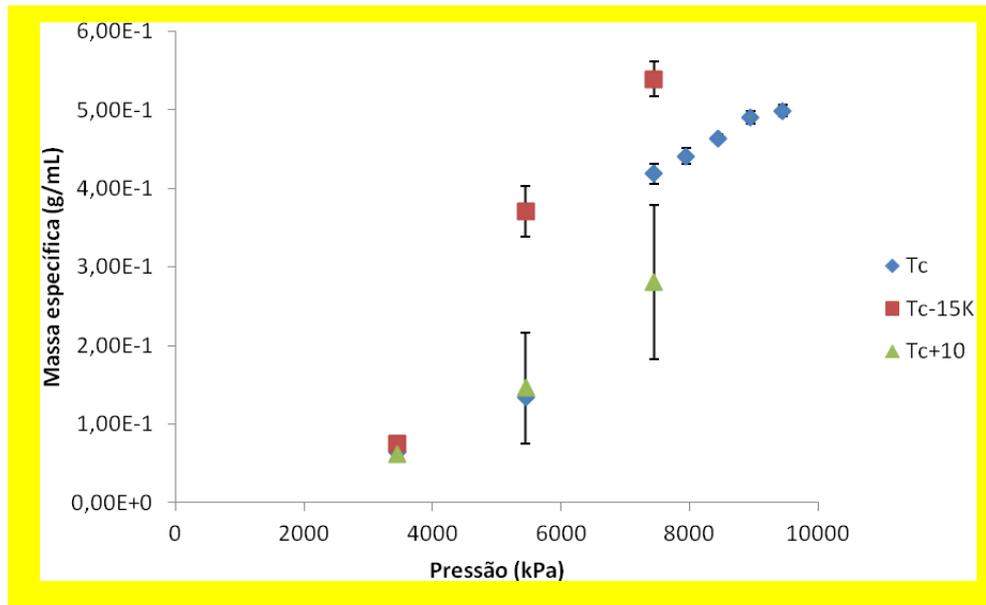
Pode-se observar uma acentuada inflexão na massa específica nas proximidades da temperatura de 190K e massa específica de 0,16g/mL. Observa-se também que, tanto na região onde as compressibilidades são menores, quanto na região onde as compressibilidades são maiores, a dispersão dos resultados é maior nos pontos mais próximos do ponto crítico. Estes resultados estão de acordo com a temperatura crítica teórica (190,56K) e com a massa específica crítica teórica do metano.

Gráfico 37 - kT do CH_4 na temperatura crítica (190,56K).

Fonte: O autor, 2017.

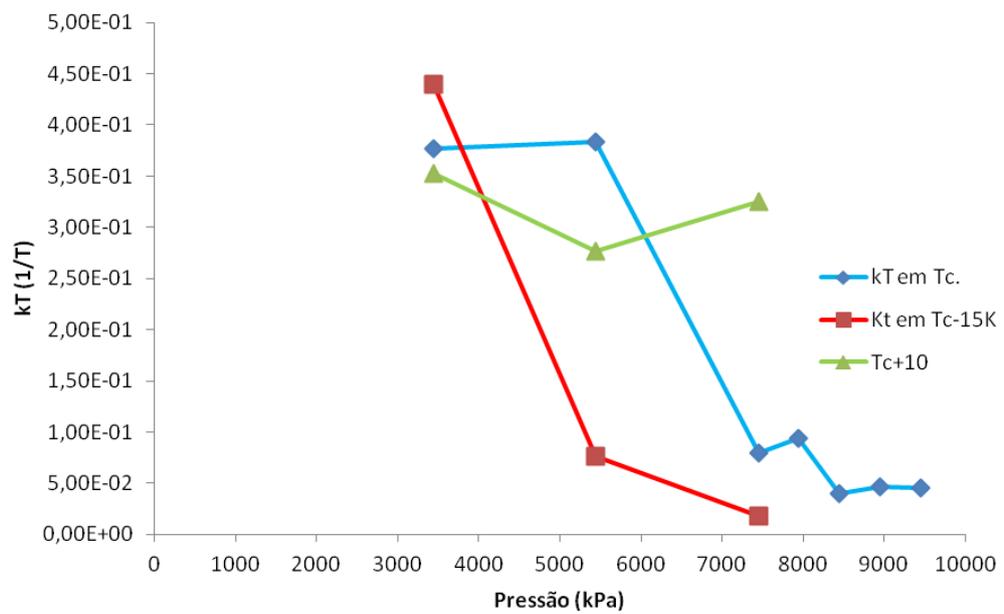
Nos Gráficos de 38 a 41 são apresentados a massa específica, o kT , o α e o C_{p_res} para a mistura CH_4 (45,7%mol)+ CO_2 (54,3% mol) nas temperaturas iguais a $T_c = 256,33\text{K}$, $T_{c-15} = 241,33\text{K}$ e $T_{c+10} = 266,33\text{K}$.

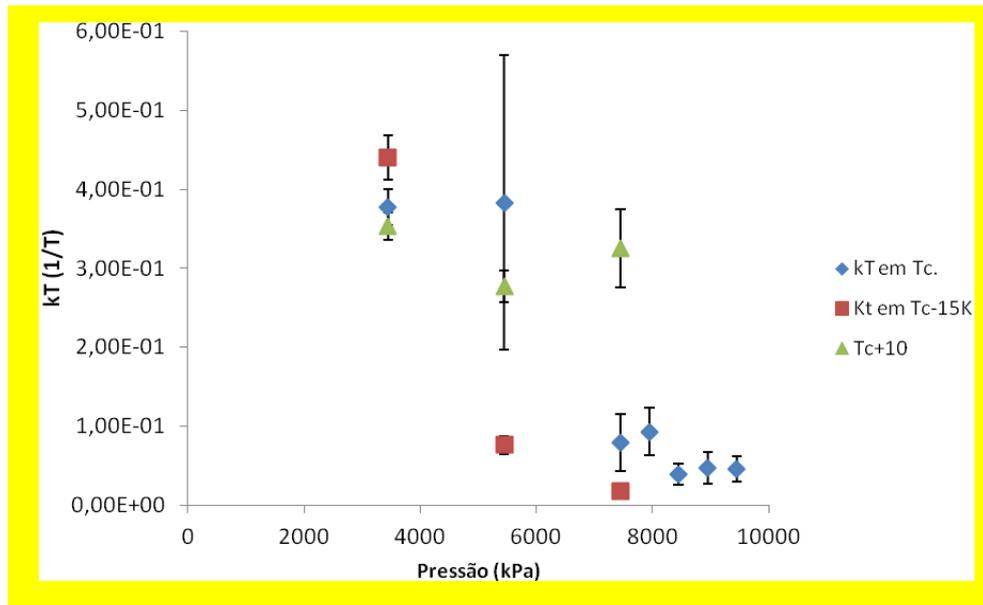
Gráfico 38 - Massa específica da mistura CH_4 (45,7%mol)+ CO_2 (54,3% mol) nas temperaturas iguais a $T_c = 256,33\text{K}$, $T_{c-15} = 241,33\text{K}$ e $T_{c+10} = 266,33\text{K}$.



Fonte: O autor, 2017.

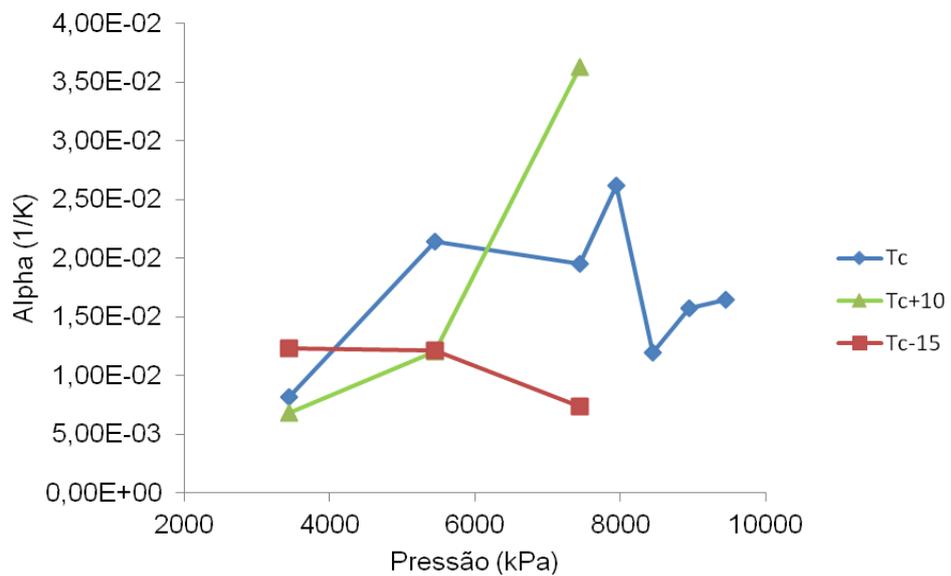
Gráfico 39 - kT da mistura CH₄ (45,7% mol) + CO₂ (54,3% mol) nas temperaturas iguais a T_c=256,33K, T_c-15=241,33K e T_c+10=266,33K.

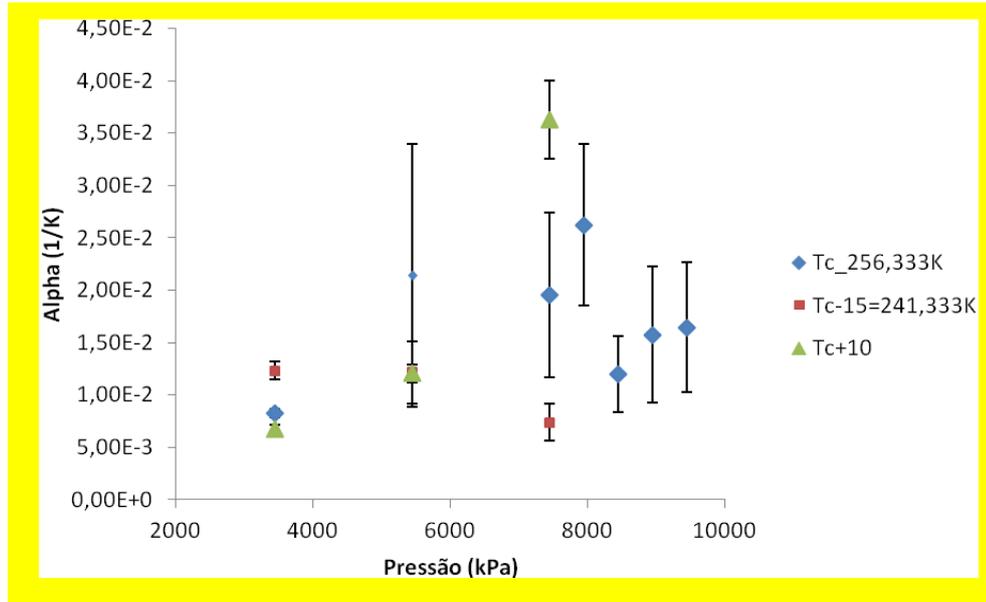




Fonte: O autor, 2017.

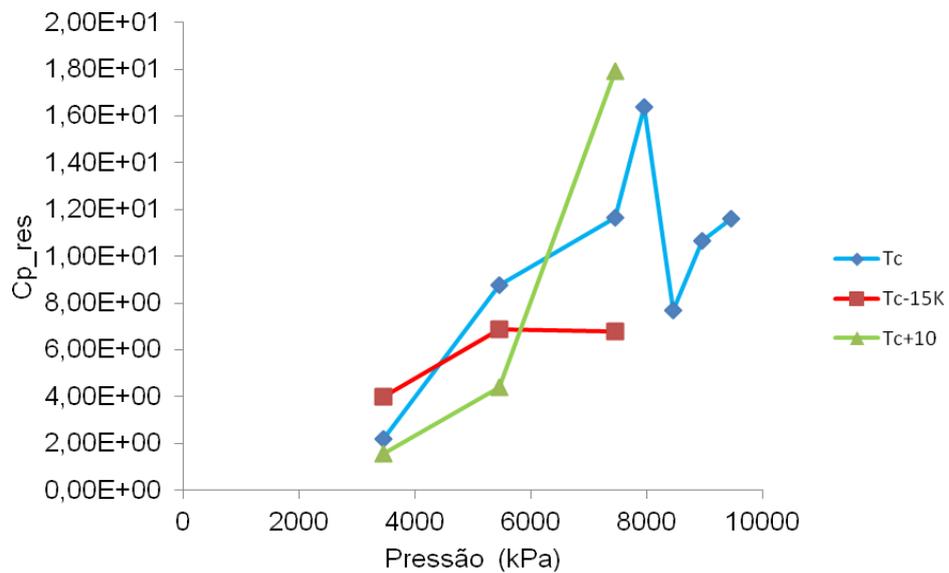
Gráfico 40 - Alpha da mistura CH₄ (45,7%mol)+CO₂ (54,3% mol) nas temperaturas iguais a T_c=256,33K, T_c-15=241,33K e T_c+10=266,33K.

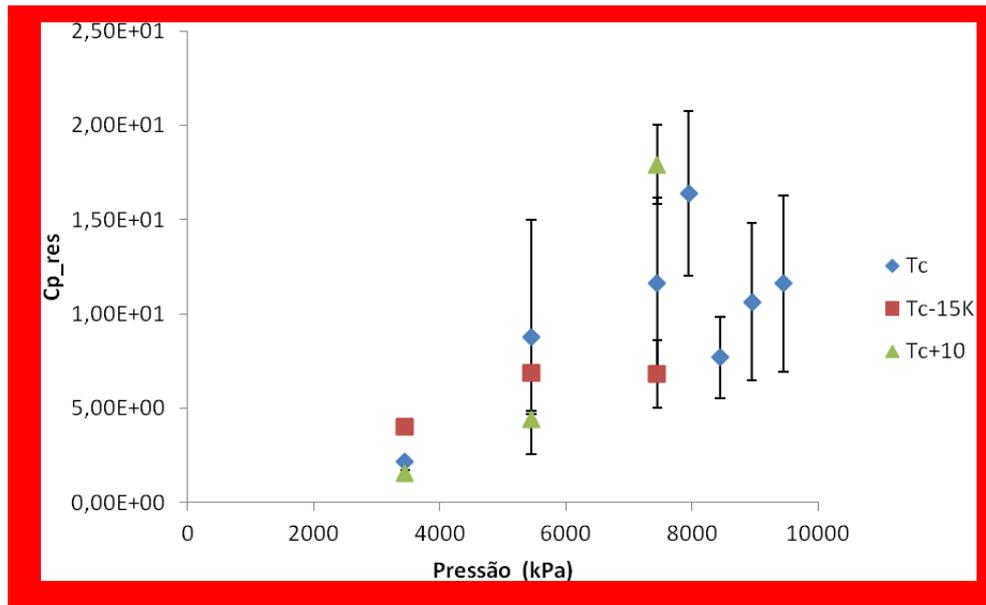




Fonte: O autor, 2017.

Gráfico 41 - Cp_{res} da mistura CH₄ (45,7%mol)+CO₂ (54,3% mol) nas temperaturas iguais a T_c=256,33K, T_{c-15}=241,33K e T_{c+10}=266,33K.





Fonte: O autor, 2017.

Utilizando os mesmos critérios de análise empregados para as substâncias puras, não foi possível chegar a uma conclusão sobre o melhor valor para a temperatura de divergência das propriedades analisadas, apesar dos resultados em 266,33K parecerem os mais próximos da divergência entre as temperaturas estudadas.

Para melhorar a análise seriam necessários mais resultados de simulação.

CONCLUSÃO

Nesta Dissertação, simulações de Monte Carlo foram utilizadas para calcular propriedades físico-químicas do metano e dióxido de carbono e suas respectivas misturas com composição similar ao do gás natural do pré-sal brasileiro. Foi avaliada a possibilidade do uso do método de Monte Carlo como uma ferramenta para obtenção de propriedades termodinâmicas como alternativa às equações de estado. Com este objetivo, resultados obtidos via simulação molecular foram comparados com dados experimentais da literatura e com resultados da equação de estado multiparmétrica GERG-2008, referência para cálculos envolvendo gás natural.

A convergência entre os resultados da GERG-2008 e os da simulação de Monte Carlo sugere que ambos podem ser usados para simular as propriedades estudadas nesta Dissertação, dentro do intervalo de condições consideradas neste trabalho. Exceto para algumas condições específicas para as quais tanto a GERG quanto a simulação molecular apresentaram desvios em massa específica acima de 8% em relação aos dados experimentais.

Nesse trabalho foram comparados os resultados de simulação molecular e GERG em pressões muito acima da usualmente encontradas em problemas de Engenharia e Química, com a maior pressão estudada sendo 100000MPa. O maior desvio em massa específica entre GERG e simulação molecular ocorreu na maior pressão e foi de 7,24%, que pode ser considerada baixo levando-se em consideração a pressão estudada. Para compressibilidade isotérmica e coeficiente de expansão térmica houve boa concordância entre ambos os resultados ao considerar-se a incerteza da simulação molecular de Monte Carlo.

Foi avaliada a possibilidade do uso do método de Monte Carlo para mapear a região crítica dos sistemas estudados. Para o dióxido de carbono os resultados indicam que a temperatura crítica para o campo de força utilizado é cerca de 5K acima do valor experimental. Para o metano a temperatura crítica para o campo de força empregado está acima do valor experimental, de forma análoga ao encontrado para o dióxido de carbono.

Para misturas, faz necessário aprofundar ainda mais os estudos para caracterizar adequadamente a região crítica.

Para misturas, não foi possível caracterizar adequadamente a região crítica.

REFERÊNCIAS

AIMOLI, C. G.; MAGINN, E. J.; ABREU, C. R. A.; Force field comparison and thermodynamic property calculation of supercritical CO₂ and CH₄ using molecular dynamics simulations. **Fluid Phase Equilibria**, v. 80, p. 368-372, 2014.

ALMEIDA, G. S.; AZNAR, M.; SILVA TELLES, A. uma nova forma de dependência com a temperatura do termo atrativo de equações de estado cúbicas. **Caderno de Engenharia Química**, v. 8, p. 95-123, 1991.

ANDRADE, A. M. T. et al. Offshore Production Units for Pre-Salt Projects. **Offshore Technology**, v. 9, p. 231-233, 2015.

AVENDANO, C. T. et al. SAFT force field for the simulation of molecular fluids: 3. Coarse-grained models of benzene and hetero-group models of n-decylbenzene. **Journal of Molecular Physics**, v. 46, p. 1189-1203, 2011.

AYALA, L. F. Phase behaviour of hydrocarbon fluids: the key to understanding oil and gas engineering systems. **Business Briefing: Oil & Gas Processing Review**, 2006.

BISHNOI, P. R.; ROBINSON, D. B. New mixing rules for the BWR parameters to predict mixture properties. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 49, p. 542-543, 1971.

BOURASSEAU, E.; UNGERER, P.; BOUTIN, A.; Monte Carlo simulation of branched alkanes and long chain n-alkanes with anisotropic united atoms intermolecular potential. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 106, p. 548-548, 2002.

CENGEL, YUNUS A., MICHAEL A. BOLES. **Thermodynamics: an engineering approach**. Boston: McGraw-Hill, 2002.

CHEN, B.; SIEPMANN, J.I.; KLEIN, M.L.; Aggregation-volume-bias Monte Carlo simulations of vapor-liquid nucleation barriers for Lennard-Jonesium. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, p. 122-125, 2002.

CHEN, I. J. ; D. YIN; A. D. MACKERELL JR.; Combined Ab initio/Empirical approach for Optimization of Lennard-Jones Parameters for Polar-Neutral Compounds, **Journal of the American Chemical Society**, v. 23, p. 199-202, 2001.

CORNELL, W. D. ; P. CIEPLAK; C. I. BAYLY; I. R. GOULD; K. M. MERZ JR.; D. M. FERGUSON; D. C. SPELLMEYER; T. FOX; J. W. CALDWELL; P. A. KOLLMAN; A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules, **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, p. 517-519, 1995.

CRACKNELL, R.F.; NICHOLSON, D.; PARSONAGE, N.G.; Using computer simulation to study the properties of molecules in micropores. **Molecular Physics**, v. 71, p. 931, 1990.

CYGAN, R. T.; V. N. ROMANOV, AND E. M. MYSHAKIN. Molecular simulation of carbon dioxide capture by montmorillonite using an accurate and flexible force field. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 116, p. 179-183, 2012.

DELHOMMELLE, E. et al.; Inadequacy of the Lorentz-Berthelot combining rules for accurate predictions of equilibrium properties by molecular simulation. **Molecular Physics**, v. 99, p. 619, 2001.

DICK, J. J.; J. P. RITCHIE; Molecular mechanics modeling of shear and the crystal orientation dependence of the elastic shock strength in pentaerythritol tetranitrate, **Journal of Applied Physics**, v. 76, p. 261-263, 1994.

DODD, L.R.; BOONE, T.D.; THEODOROU, D.N.; A concerted rotation algorithm for atomistic Monte Carlo simulation of polymer melts and glasses. **Molecular Physics**, v. 78, p. 961-962, 1993.

EHRENFEST, P.; EHRENFEST, T.; **The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics**. Cornell University Press, Cornell, 1959.

ERRINGTON, J.R.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; Phase Equilibria of the Modified Buckingham Exponential-6 Potential from Hamiltonian Scaling Grand Canonical Monte Carlo. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 111, p. 273-276, 1999.

FENDER, B. E. F; HALSEY, G. D. Second Virial Coefficients of Argon, Krypton, and Argon-Krypton Mixtures at Low Temperatures. **Journal of Chemical Physics**, v. 36, p. 1881-1888, 1962.

FERNANDO, N.; UNGERER, P. Optimized expanded ensembles for simulations involving molecular insertions and deletions.; **Fluid Phase Equilibria**, v. 254, p. 211-213, 2007.

FOLOPPE, N. ; A. D. MACKERELL JR.; All-Atom Empirical Force Field for Nucleic Acids: I. Parameter Optimization Based on Small Molecule and Condensed Phase Macromolecular Target Data, **The Journal of Computational Chemistry**, v. 21, p. 86-91, 2000.

FORTE, E.; GALINDO, A.; MARTIN TRUSLER, J. P. Experimental and molecular modeling study of the three-phase behavior of (n-decane + carbon dioxide + water) at reservoir conditions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 115, p.159-162, 2011.

FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.; **Vapor-liquid equilibrium using UNIFAC**. Elsevier, New York, 1977.

FRENKEL, D.; SMIT, B.; **Understanding Molecular Simulation**. Academic Press., San Diego, 1996.

HARRIS, J. G. ; K. H. YUNG.; Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties As Predicted by a Simple Molecular Model, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 120-121, 1995.

HEIDEMANN, R.A; KHALIL, A.M. The calculations of critical points. **AIChE Journal**, v. 26, p. 769-772, 1980.

HIDALGO, M.; COUTINHO, K; CANUTO, S. Behavior of the dielectric of Ar near the critical point, **American Physical Society**, v. 91, p. 321-324, 2015.

HIGASHI, Y. IWAI, H. UCHIDA, AND Y. ARAI. Diffusion coefficients of aromatic compounds in supercritical carbon dioxide using molecular dynamics simulation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 13, p. 93, 1998.

HURON, M.J.; VIDAL, J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures.; **Fluid Phase Equilibria**, v. 1, p. 247, 1979.

HWANG, C. A. *et al.* Densities of Carbon Dioxide + Methane Mixtures from 225K to 350K at Pressures up to 35MPa. ; **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 4, p. 987-989, 1997.

KAMATH, G.; F. CAO; J. J. POTOFF.; An Improved Force Field for the Prediction of the Vapor-Liquid Equilibria for Carboxylic Acids, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 108, p. 141-143, 2004.

KAMINSKI, G. A. ; R. A. FRIESNER; J. TIRADO-RIVES; W. L. JORGENSEN.; Evaluation and Reparametrization of the OPLS-AA Force Field for Proteins via Comparison with Accurate Quantum Chemical Calculations on Peptides, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 105,p. 647-651, 2001.

KLEIN, H; WOERMANN, D. Specific heat os liquid binary mixtures near the critical mixing points. **The Journal of Chemical Physics**, v. 12, p. 1183-1185, 1975.

KLIMECK, R.; SPAN, R.; KLEINRAHM, R.; WAGNER, W.: Fundamental equation for calorific properties. **Collecting of data and test of existing equations**, v. 13, p. 45, 1996.

KONG, C. L. Combining rules for intermolecular potential parameters. **The Journal of Chemical Physics**, v. 59, p. 106-109, 1973.

KORTEKAAS, W. G.; PETERS, C. J. High Pressure Behavior of Hydrocarbons, Joule-Thomson Expansion of Gas Condensates. **French Institute of Petroleum**, v. 53, p. 259-563, 1997.

KUNZ, O.; KLIMECK, R.; WAGNER, W.; JAESCHKE, M. The GERG-2004 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures; **GERG**, v. 15, p.102-105, 2007.

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**, v. 57, p. 303-306, 2012.

LAGACHE, M. *et al.*; Prediction of thermodynamic derivative properties of fluids by Monte Carlo simulation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, p. 433-436, 2001.

LAGACHE, M.; UNGERER, PH.; BOUTIN, A. Prediction of thermodynamic derivative properties of natural condensate gases at high pressure by Monte Carlo simulation. **Fluid Phase Equilibria**, v 22, p. 211-214, 2004.

LEE, B. I.; KESLER, M.G. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states.; **AIChE Journal**, v. 21, p. 510-512, 1975.

LEHMAN, S. Y; JACOBS, D. T. Heat capacity of the liquid-liquid mixture nitrobenzene and dodecane near the critical point. **The Journal of Chemical Physics**, v. 19, p. 505-509, 2007.

LENNARD-JONES, J. E. On the Determination of Molecular Fields: I: From the Variation of the Viscosity of a Gas with Temperature. ; **Proceedings of the Royal Society of London**, v 16, p. 463-465, 1924.

MAHONEY, M. W. ; W. L. JORGENSEN; A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 112, p. 291-295, 2000.

MARTIN, M.G.; SIEPMANN, J.I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes. ; **The Journal of Physical Chemistry**, v.102, p. 256-257, 1998.

MATHIAS, P.M.; COPEMAN, T.W. Extension of the Peng-Robinson Equation of State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the Local Composition Concept, **Fluid Phase Equilibria**, v. 13, p. 91-94, 1983.

MCQUARRIE, D.A.; **Statistical Thermodynamic**. Harper and Collins, New York, 1976.

MENDEZ, C. P. Heat capacity singularity of binary liquid mixtures at the liquid-liquid critical point. **Journal of Molecular Physics**, v. 88, p 67-70, 2013.

METROPOLIS, N. *et al.* Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. ; **The Journal of Physical Chemistry**, v. 21, p. 108-102, 1953.

MUNSTER, A.; **Statistical Thermodynamic**. Springer, Berlin, 1969.

NERIA, E. ; S. FISCHER; M. KARPLUS; Activation Free Energies in Molecular Systems, **The Journal of Physical Chemistry**, v.105, p. 921, 1996.

NG, H. J.; MATHER, A. E. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 3, p 213-217, 1976.

NIST **National Institute of Standards and Technology**. Disponível em: <<http://www.webbook.nist.gov/>>. Acesso em: 20 de Janeiro 2017.

PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble.; **Molecular Physics**, v. 61, p.513, 1987.

PATEL, N. C.; TEJA, A. S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures, **Chemical Engineering Science**, v. 37, p. 463, 1982.

PENG, D.Y.; ROBINSON, D.B. A New Two-Constant Equation of State, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, p. 159-162, 1976.

PEREZ-BLANCO, M. E.; E. J. MAGINN. Molecular dynamics simulations of CO₂ at an ionic liquid interface: Adsorption, ordering, and interfacial crossing. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 114, p. 127-131, 2010.

PERRY, R.H.; GREEN, D. W. **Chemical Engineers' Handbook**. McGraw-Hill, Colorado, 2007.

POTOFF, J. J.; SIEPMANN, J. I. Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. **AIChE Journal**, v. 47, p. 167-169, 2001.

RAPPE, A. K. ; GODDARD, W. A.; Charge Equilibration for Molecular Dynamics Simulations, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 95, p. 358-361, 1991.

RAPPE, A. K.; C. J. CASEWIT; K. S. COLWELL; W. A. GODDARD III; W. M. SKIFF; UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations, **Journal of the American Chemical Society**, v.114, p.102-104, 1992.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. **Chemical Review**, v. 44, p. 233-235, 1949.

RENON, H; PRAUSNITZ, J.M. On the thermodynamics of alcohol-hydrocarbon solutions. ; **Chemical Engineering Science**, v. 22, p. 299-302, 1967..

RIZZO, R. C ; W. L. JORGENSEN; OPLS all-atom model for amines: resolution of the amine hydration problem, **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p. 482-485, 1999.

ROSENBLUTH, M.N.; ROSENBLUTH, A.W. Monte Carlo calculation of the average extension of molecular chains. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 23, p. 356-358, 1955.

SAUER, I. L.; RODRIGUES, L. A. Pré-sal e Petrobras além dos discursos e mitos: disputas, riscos e desafios. **Estudos Avançados de Energia**, v. 30, p. 88-91, 2016.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. LTC, Rio de Janeiro, 2007.

SOAVE, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State, **Chemical Engineering Science**, v. 27, p. 119-122, 1972.

STRYJEK, R.; VERA, J. H. PRSV: An improved Peng–Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, p. 323-326, 1986.

STUBBS, J. M. ; J. J. POTOFF; J. I. SIEPMANN; Transferable Potentials for Phase Equilibria. 6. United-Atom Description for Ethers, Glycols, Ketones, and Aldehydes, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 108, p. 175-178, 2004.

TELLES, P. S.; **Tubulações Industriais: Materiais, Projeto e Desenho**. LTC, Rio de Janeiro, 2012.

UNGERER, P. *et al.* High pressure - high temperature reservoir fluids: investigation of synthetic condensate gases containing a solid hydrocarbon. **Fluid Phase Equilibria**, v. 111, p. 287-311, 1995.

UNGERER, P. *et al.* Thermodynamic properties of H₂S-rich systems by Monte Carlo simulation. **Molecular Simulation**, v. 30, p. 631-648, 2004.

WALDMAN, M.; HAGLER, A.T. New combining rules for rare gas van der waals parameters". **Journal of Computational Chemistry**, v. 14, p. 1077–1084, 1993.

WEINER, S. J. ; P. A. KOLLMAN; D. T. NGUYEN; D. A. CASE; An All Atom Force Field for Simulations of Proteins and Nucleic Acids, **The Journal of Computational Chemistry**, v. 7, p. 230-234, 1986.

WIDOM, B.; Some Topics in the Theory of Fluids. **The Journal of Physical Chemistry**, v.39, p. 288-291, 1963.

YOUNGLOVE, B.A.; FREDERICK, N. V.; MCCARTY, R.D. Speed of Sound Data and Related Models for Mixtures of Natural Gas Constituents. **Nist Review**, v. 1, p. 123-125, 1993.

ZHANG, Z.; DUAN, Z. An optimized molecular potential for carbon dioxide. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 122, p. 507-509, 2005.