



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



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

Autor: Francielle Leonardelli Bertotto

Orientador: Prof. Dr. Eng. Pedro Rafael Bolognese Fernandes

Porto Alegre, julho de 13

Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	xi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Gás Natural	2
2.1.1 Gás Natural no mundo	3
2.1.2 Gás Natural no Brasil	4
2.2 Revisão de Modelos Termodinâmicos para o Gás Natural	5
2.2.1 Equações de Estado do tipo cúbicas	6
2.2.2 Modelo AGA8-DC92	9
2.2.3 Equação GERG-2008	9
3 Metodologia	13
3.1 Cálculo da massa específica pelo modelo GERG-2008	13
3.2 Cálculo da massa específica pelo modelo Peng – Robinson	15
3.3 Dados experimentais utilizados no cálculo de propriedades	16
4 Resultados e Discussões	19
4.1 Resultados para a fase vapor	19
4.1.1 Misturas binárias na fase vapor	19
4.1.2 Misturas multicomponentes na fase vapor	24
4.2 Resultados para a fase líquida	25
4.2.1 Misturas binárias na fase líquida	25
4.2.2 Misturas multicomponentes na fase líquida	26
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	28
6 Referências	30
7 Apêndice	32
7.1 Apêndice A	32
7.2 Apêndice B	35
7.3 Apêndice C	36
7.4 Apêndice D	38
8 Anexo	47
8.1 Anexo A	47

Agradecimentos

Primeiramente agradeço aos meus pais pelo maior presente, a vida. À minha melhor amiga, confidente e melhor mãe do mundo, obrigada pelo amor e apoio incondicionais desde sempre! À minha família que sempre acreditou que amor e educação são a base de tudo.

Ao Professor Pedro Fernandes pela confiança, apoio, paciência e todo o conhecimento passado durante a realização deste trabalho e nas aulas. Obrigada também pela tranquilidade e bom-humor que foram essenciais para a execução deste estudo.

Ao Douglas Rutzen pelo carinho, companheirismo e compreensão desde que nos conhecemos e, principalmente, nestes últimos meses. Obrigada por fazer parte da minha vida e fazer dela mais feliz!

Aos tantos amigos que a UFRGS me trouxe e que tornaram os momentos de desespero e desânimo menos torturantes ao longo da graduação. Em especial às amigas Mari e Lízia pelas alegrias e muitas horas de estudo divididas, e aos amigos Daniel, Rizzo, Douglas e Félipe pelas muitas risadas e experiências trocadas.

Ao Guilherme “Flor” pela ajuda e conversas no LACOMP.

À UFRGS e a todos professores do Departamento de Engenharia Química pelos conhecimentos transmitidos e por fazerem dessa grande família chamada DEQUI um dos melhores cursos de Engenharia Química do país.

Resumo

Dada a importância do gás natural no cenário energético nacional e mundial, é de importância o uso de modelos de propriedades termodinâmicas de misturas de gás natural. Neste contexto, este estudo avaliou a qualidade da equação de estado Peng-Robinson, que devido sua simplicidade matemática é amplamente utilizada na indústria de processamento de gás natural, e a equação GERG-2008 que é considerada atualmente por diversos estudos como a equação de estado mais precisa para o cálculo de propriedades do gás natural. As equações foram implementadas no *software* Matlab e a propriedade massa específica foi avaliada para misturas binárias e misturas multicomponentes de sistemas de gás natural. A partir dos resultados obtidos, para as misturas binárias nas regiões termodinâmicas avaliadas (fase líquida e fase vapor), o modelo GERG-2008 mostrou-se mais preciso que o modelo PR apesar de os desvios percentuais dos valores calculados serem maiores que os resultados do trabalho de Kunz e Wagner (2012). Os resultados obtidos para as misturas multicomponentes apresentaram desvios percentuais muito superiores em relação aos dados experimentais aos resultados apresentados por recentes estudos que avaliam propriedades termodinâmicas desta equação de estado.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Demanda histórica, atual e projeção mundial do consumo de energia por combustível.	3
Figura 2.2: Oferta interna de energia elétrica por fonte – 2011.	4
Figura 2.3: Desvio percentual dos valores experimentais obtidos por Atilhan <i>et al.</i> (2012) de massa específica em relação aos valores calculados pelas EOS AGA-8-DC92 e GERG-2008 para a mistura QNG-S1 (a) AGA8-DC92 e (b) GERG-2008 (Isotermas: o 250K, □ 300K, Δ 350K, ◇ 400K + 450K).....	12
Figura 2.4: Desvio percentual dos valores experimentais obtidos por Atilhan <i>et al.</i> (2012) de massa específica em relação aos valores calculados pelas EOS AGA-8-DC92 e GERG-2008 para a mistura QNG-S2 (a) AGA8-DC92 e (b) GERG-2008 (Isotermas: o 250K, □ 300K, Δ 350K, ◇ 400K + 450K).....	12
Figura 4.1: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C1 (dados experimentais de Chamorro <i>et al.</i> , 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 240 K.	20
Figura 4.2: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C1 (dados experimentais de Chamorro <i>et al.</i> , 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 250 K.	20
Figura 4.3: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C1 (dados experimentais de Chamorro <i>et al.</i> , 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 275 K.	20
Figura 4.4: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C1 (dados experimentais de Chamorro <i>et al.</i> , 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 300 K.	21
Figura 4.5: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C1 (dados experimentais de Chamorro <i>et al.</i> , 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 350 K.	21
Figura 4.6: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C1 (dados experimentais de Chamorro <i>et al.</i> , 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 400 K.	21
Figura 4.7: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C2 (dados experimentais de Chamorro <i>et al.</i> , 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 240 K.	22
Figura 4.8: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C2 (dados experimentais de Chamorro <i>et al.</i> , 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 250 K.	22
Figura 4.9: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C2 (dados experimentais de Chamorro <i>et al.</i> , 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 275 K.	22
Figura 4.10: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C2 (dados experimentais de Chamorro <i>et al.</i> , 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 300 K.	23

Figura 4.11: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C2 (dados experimentais de Chamorro <i>et al.</i> , 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 350 K.	23
Figura 4.12: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C2 (dados experimentais de Chamorro <i>et al.</i> , 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 400 K.	23
Figura 4.13: Fatores de compressibilidade calculados pelos modelos GERG-2008 e PR e obtidos por dados experimentais para uma mistura de GN à 310 K.	24
Figura 7.1: Coeficiente noi, ko de αio para os 21 componentes considerados.	38
Figura 7.2: Parâmetro $\vartheta oi, k$ de αio para os 21 componentes considerados	38
Figura 7.3: Coeficiente noi, k de αoir para $k = 1-6$	39
Figura 7.4: Coeficiente noi, k de αoir para $k = 7-13$	39
Figura 7.5: Coeficiente noi, k de αoir para $k = 13-18$	39
Figura 7.6: Coeficiente noi, k de αoir para $k = 19-24$	40
Figura 7.7: Coeficiente coi, k de αoir	40
Figura 7.8: Coeficiente doi, k de αoir	41
Figura 7.9: Coeficiente toi, k de αoir	41
Figura 7.10: Parâmetros Críticos e Massas molares dos 21 componentes considerados. .	42
Figura 7.11: Parâmetro Fij de αr pra misturas binárias.	42
Figura 7.12: Parâmetro binário $\beta v, ij$ das funções reduzidas para massa específica e temperatura para $j=1-10$	43
Figura 7.13: Parâmetro binário $\beta v, ij$ das funções reduzidas para massa específica e temperatura para $j=11-21$	43
Figura 7.14: Parâmetro binário $\gamma v, ij$ das funções reduzidas para massa específica e temperatura para $j=1-10$	44
Figura 7.15: Parâmetro binário $\gamma v, ij$ das funções reduzidas para massa específica e temperatura para $j=11-21$	44
Figura 7.16: Parâmetro binário $\beta T, ij$ das funções reduzidas para massa específica e temperatura.	45
Figura 7.17: Parâmetro binário $\gamma T, ij$ das funções reduzidas para massa específica e temperatura para $j=1-10$	45
Figura 7.18: Parâmetro binário $\gamma T, ij$ das funções reduzidas para massa específica e temperatura para $j=11-21$	46
Figura 8.1: Composições das misturas de GN utilizadas por Nasrifar e Bolland (2006).	47

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Composição média típica de gás natural no Brasil (adaptado de Vaz <i>et al.</i> , 2008).....	2
Tabela 2.2: Massa (em lb) de poluentes produzidos por 10^9 Btu de energia gerada (retirado de Natural Gas Issues and Trends; Energy Information Administration, 1998). ...	3
Tabela 2.3: Equações de estado avaliadas por Nasrifar e Bolland (2006).....	8
Tabela 2.4: Desvio médio absoluto dos valores de massa específica do líquido saturado de misturas de gás natural liquefeito calculados pelas EOS avaliadas por Nasrifar e Bolland (2006).....	8
Tabela 2.5: Composição de misturas (fração molar) de GN avaliadas no estudo de Atilhan <i>et al.</i> (2012).	11
Tabela 3.1: Parâmetros de interação binária dos componentes considerados no modelo PR.....	16
Tabela 3.2: Propriedades críticas e fatores acêntricos para os componentes considerados no modelo PR.	16
Tabela 3.3: Composição molar das misturas binárias de GN (retirado de Hiza e Haynes, 1977).....	17
Tabela 3.4: Composição molar das misturas multicomponentes de GN (retirado de Hiza e Haynes, 1979).....	17
Tabela 3.5: Composição molar das misturas binárias de metano e nitrogênio (Retirado de Chamorro <i>et al.</i> , 2006).....	17
Tabela 3.6: Composição da mistura de GN avaliada por Michelsen <i>et al.</i> (2007).	18
Tabela 4.1: Desvio percentual da massa específica das misturas binárias medida por Hiza e Haynes (1977) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR.	25
Tabela 4.2: Desvio percentual da massa específica das misturas multicomponentes medidas por Hiza e Haynes (1979) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR.....	26

Lista de Símbolos

P	Pressão
MPa	Mega Pascal
T	Temperatura
v	Volume específico
R	Constante dos Gases
<i>b</i>	Covolume Molar
a_c	Parâmetro de Atratividade
T_r	Temperatura Reduzida
T_C	Temperatura Crítica
P_C	Pressão Crítica
ρ	Massa Específica
$B_{2,C}$	Segundo Coeficiente do Virial
δ	Massa Específica Reduzida da Mistura
τ	Inverso da Temperatura Reduzida
ω	Fator Acêntrico
lb	Libras
Btu	British Thermal Unit
δ_1	Constante da Equação Cúbica de Michelsen e Mollerup (2004)
δ_2	Constante da Equação Cúbica de Michelsen e Mollerup (2004)
Ω_a	Coeficiente da Equação Cúbica de Michelsen e Mollerup (2004)
Ω_b	Coeficiente da Equação Cúbica de Michelsen e Mollerup (2004)
<i>m</i>	Parâmetro Relacionado ao Fator Acêntrico
C_p	Capacidade Calorífica a Pressão Constante
ρ_{sat}	Massa Específica do Líquido Saturado
Z	Fator de Compressibilidade
K	Kelvin

α^r	Parte Residual da Energia Livre de Helmholtz
x	Composição da Mistura
C_n^*	Coeficiente da Equação de Starling e Savidge (1992)
B_{nij}^*	Coeficiente da Equação de Starling e Savidge (1992)
α^o	Parcela do Gás Ideal da Equação GERG-2008
α^r	Parcela Residual da Equação GERG-2008
F_{ij}	Parâmetro da Equação GERG-2008
x_i	Fração do componente i na mistura
α_{oi}^o	Forma Adimensional da Energia Livre de Helmholtz no Estado de Gás Ideal para um Componente i
α_{oi}^r	Parte Residual da Energia Livre Reduzida de Helmholtz para um Componente i
α_{ij}^r	Parcela da Função de Partida
$n_{oi,k}$	Coeficiente da Equação GERG-2008
$d_{oi,k}$	Expoente da Equação GERG-2008
$t_{oi,k}$	Expoente da Equação GERG-2008
$c_{oi,k}$	Expoente da Equação GERG-2008
$T_{c,i}$	Temperatura Crítica do Componente Puro i
$P_{c,i}$	Pressão Crítica do Componente Puro i
$\vartheta_{oi,k}^o$	Parâmetro da Equação GERG-2008
$n_{ij,k}$	Coeficiente da Equação GERG-2008
$d_{ij,k}$	Expoente da Equação GERG-2008
$t_{ij,k}$	Expoente da Equação GERG-2008
$\eta_{ij,k}$	Expoente da Equação GERG-2008
$\varepsilon_{ij,k}$	Expoente da Equação GERG-2008
$\beta_{ij,k}$	Expoente da Equação GERG-2008
$\gamma_{ij,k}$	Expoente da Equação GERG-2008
$\beta_{v,ij}$	Parâmetro Binário da Equação GERG-2008

$\gamma_{v,ij}$	Parâmetro Binário da Equação GERG-2008
$\beta_{T,ij}$	Parâmetro Binário da Equação GERG-2008
$\gamma_{T,ij}$	Parâmetro Binário da Equação GERG-2008
a	Energia Livre de Helmholtz
∂	Derivada Parcial
y_i	Fração Molar do Componente i na Mistura
k_{ij}	Parâmetro de Interação Binária

Lista de Abreviaturas e Siglas

EOS	Equação de Estado (<i>Equation of State</i>)
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
GN	Gás Natural
GNL	Gás Natural Liquefeito
PR	Peng-Robinson
RKS	Redlich-Kwong-Soave
EIA	Energy Information and Administration
BEN	Balanço Energético Nacional
CO ₂	Dióxido de Carbono
NB	Equação de Nasrifar e Bolland (2006)
RKSNB	Redlich-Kwong modificada por Soave (1972)/modificada por Nasrifar e Bolland (2004)
RKTCC	Redlich-Kwong por Twu <i>et al</i> (1995)
PRGGPR	Peng-Robinson modificada por Gasem <i>et al</i> (2001)
MNM	Nasrifar-Moshfeghian modificada (2004)
3M	Mohsen-Nia
DVGW	German Technical and Scientific Association on Gas and Water
GERG	Groupe Européen de Recherches Gazières

1 Introdução

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

A evaporação, transporte, estocagem e a regaseificação são, por exemplo, importantes etapas do processamento de gás natural. O conhecimento preciso das propriedades termodinâmicas para amplas faixas de temperatura e pressão torna-se imprescindível para fatores econômicos, qualidade do produto e segurança dos processos. Neste contexto, este estudo avaliou a qualidade de uma equação de estado amplamente utilizada na indústria de processamento de gás natural e a atual equação de estado proposta por diversos estudos como a mais precisa para o cálculo de propriedades do gás natural.

Sabendo que, normalmente, a complexidade matemática de um modelo está relacionada com a precisão dos valores calculados, este estudo buscou avaliar a equação cúbica de estado desenvolvida por Peng e Robinson (1976), que é de fácil implementação e resolução, e o modelo mais sofisticado GERG-2008, desenvolvido por Kunz e Wagner (2012). A propriedade termodinâmica massa específica foi avaliada para misturas binárias e misturas multicomponentes normalmente típicas do gás natural.

2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo se destina a fornecer um panorama da participação do gás natural na matriz energética mundial e brasileira, e uma breve revisão sobre as equações de estado mais utilizadas para o cálculo de propriedades termodinâmicas do gás natural. Serão também apresentados alguns estudos que visam, principalmente, avaliar e comparar entre si os modelos atualmente mais utilizados para a simulação de misturas de gases naturais.

2.1 Gás Natural

O gás natural (GN) pode ser definido como a porção de petróleo que existe na fase gasosa ou em solução no óleo (petróleo em estado líquido), e que permanece no estado gasoso nas condições atmosféricas de pressão e temperatura (Vaz *et al.*, 2008). O gás natural pode ser classificado como convencional ou não convencional, e dentro desta classificação pode ainda ser associado ou não associado. Historicamente, é aceito como gás natural convencional aquele gás que é extraído de fontes cujas tecnologias de extração já são dominadas e conhecidas, enquanto que o gás natural conhecido como não convencional é aquele cujas tecnologias de extração não são plenamente dominadas e nem economicamente atrativas. Portanto, essa terminologia tende a mudar com o tempo e com a disseminação tecnológica (ANP, 2010). O GN associado é aquele que, no reservatório, encontra-se em companhia do petróleo, estando dissolvido no óleo ou sob a forma de uma “capa” de gás, isto é, uma parte superior da acumulação rochosa, onde a concentração de gás é superior à concentração de outros fluídos como água e óleo. O GN não associado é aquele que, no reservatório, está livre do óleo ou este se encontra em concentrações muito baixas.

O gás natural é uma mistura de composição variável constituída de hidrocarbonetos e de não hidrocarbonetos. O principal constituinte do GN é o metano, com porcentagem volumétrica entre 70% e 90% (Vaz *et al.*, 2008). Além do metano, os hidrocarbonetos presentes em maiores quantidades são o etano, o propano e o butano. O gás originado de diferentes áreas de produção pode apresentar composições diferentes. Na Tabela 2.1 são apresentadas as composições médias típicas do gás natural brasileiro.

Tabela 2.1: Composição média típica de gás natural no Brasil (adaptado de Vaz *et al.*, 2008)

Componente	Fórmula química	Unidade	Fração
Metano	CH ₄	% vol.	65 - 90
Etano	C ₂ H ₆	% vol.	4 - 12
Propano	C ₃ H ₈	% vol.	2 - 6
Butanos e mais pesados	C ₄ H ₁₀ , C ₅ H ₁₂ , C ₆ H ₁₂	% vol.	0,05 - 1,5
Nitrogênio	N ₂	% vol.	0,8 - 11
Dióxido de Carbono	CO ₂	% vol.	0,2 - 3
Gás sulfídrico	H ₂ S	mg/m ³	1,5 - 7,5

2.1.1 Gás Natural no mundo

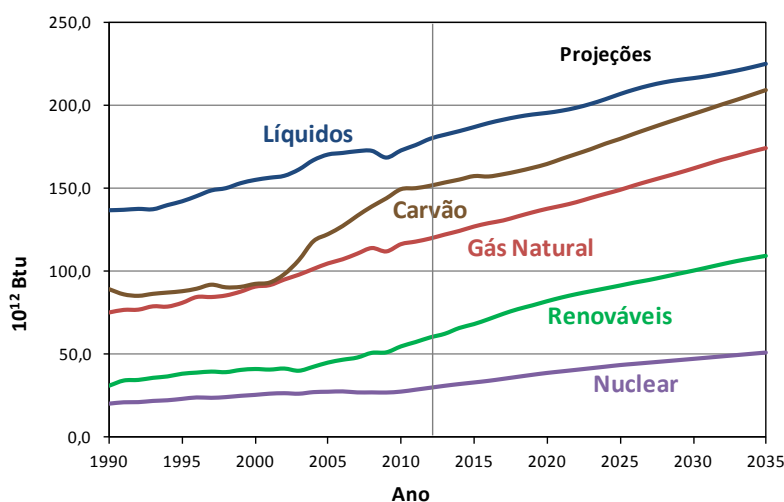
A crescente demanda energética e o incentivo para o uso de fontes mais limpas, assim como as recentes descobertas de reservas de gás natural no mundo têm reforçado significativamente os índices de crescimento do consumo de gás natural. Como fonte energética é utilizado em residências, em instalações comerciais, em veículos automotores e em indústrias como fonte de calor, alimentando caldeiras ou turbinas geradoras de energia elétrica. Como matéria-prima, o GN é geralmente utilizado pela indústria de fertilizantes nitrogenados e petroquímica.

Em relação às demais fontes de energia não renováveis, como o óleo e o carvão, a combustão do GN resulta em uma menor emissão de dióxido de carbono (CO₂) e outros poluentes. Como pode ser observado na Tabela 2.2, o GN é uma opção atrativa para a redução de emissão de CO₂.

Tabela 2.2: Massa (em lb) de poluentes produzidos por 10⁹ Btu de energia gerada (retirado de Natural Gas Issues and Trends; Energy Information Administration, 1998).

Poluente	Gás natural	Óleo	Carvão
Dióxido de Carbono	117000	164000	208000
Monóxido de Carbono	40	33	208
Óxidos de Nitrogênio	92	448	457
Dióxido de Enxofre	0,6	1122	2591
Particulados	7	84	2744
Formaldeído	0,750	0,220	0,221
Mercúrio	0,000	0,007	0,016

Do ponto de vista tecnológico, destacam-se as plantas de geração de energia a gás natural. A construção de uma unidade de geração a GN é mais rápida que de uma hidrelétrica e os custos e riscos são menores, pois a obra é mais simples e não envolve a remoção de povoados, fauna e flora.



Fonte: elaboração própria com dados da U.S. Energy Information Administration

Figura 2.1: Demanda histórica, atual e projeção mundial do consumo de energia por combustível.

Estima-se que até o ano 2035 o consumo global de energia cresça a uma taxa média de 0,9 a 1,6% ao ano (EIA, 2011). Pelo menos pelas próximas duas décadas os combustíveis líquidos (óleo e derivados) e o carvão serão a principal fonte de energia global. Porém as recentes descobertas de grandes reservas de GN convencionais e não convencionais, como por exemplo, as reservas de *Shale Gas* (gás de xisto), somadas aos custos menores (se comparados com carvão, por exemplo) para se produzir energia elétrica a partir do GN, serão fatores decisivos para o aumento da demanda mundial de GN. Na Figura 2.1 são apresentados os dados históricos de consumo mundial de energia, por combustíveis, do ano 1990 ao ano 2011, e as projeções de consumo para os anos posteriores até o ano 2035.

Estes fatores consolidam o GN como uma das principais alternativas energéticas para a demanda de energia global atual e para a as próximas décadas.

2.1.2 Gás Natural no Brasil

A inserção do GN na matriz energética do Brasil é relativamente recente. Apenas no final da década de 1990, com a construção do Gasoduto Bolívia-Brasil (GASBOL) e a descoberta de reservas de petróleo e gás na Bacia de Campos que a oferta de GN tornou-se significativa. Desde a implantação do Plano de Antecipação da Produção de Gás (Plangás, 2006) que o Governo Federal, em projetos desenvolvidos com a Petrobras, visa o crescimento da produção doméstica de GN, reduzindo assim a dependência do gás fornecido pela Bolívia.

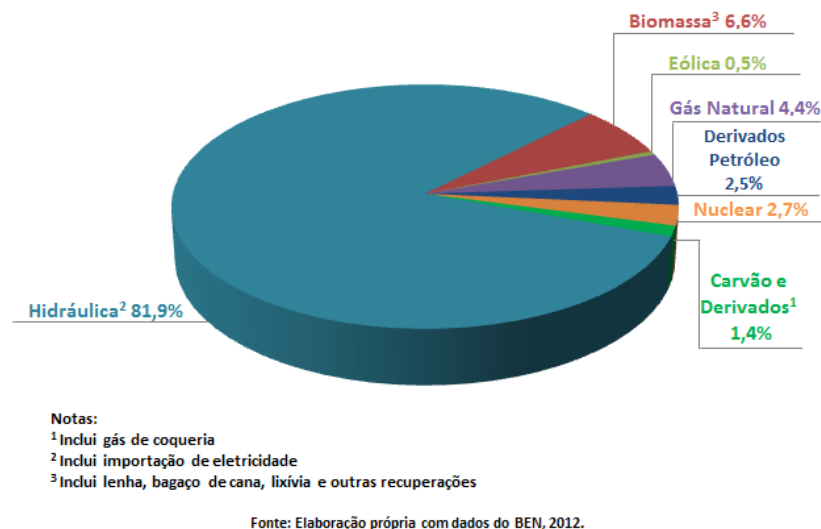


Figura 2.2: Oferta interna de energia elétrica por fonte – 2011.

O suprimento de GN no Brasil é feito, principalmente, pelas reservas das Bacias de Campos, Espírito Santo, Recôncavo Baiano, Santos, Potiguar e Sergipe-Alagoas (Vaz *et al.*, 2008). Em 2011, a média diária de produção de GN foi de 65,9 milhões de m³/dia e o volume de GN importado foi, em média, 28,7 milhões de m³/dia. Com isto, a participação do GN na matriz energética manteve-se em 10% em relação a 2010 (Balanço de Energia Nacional, 2012). Apesar de, em 2011, o consumo médio de GN para a geração de energia elétrica ter sido de 15,7 milhões de m³/dia (queda de 26,0% ante 2010), o GN apresenta-

se entre as principais fontes de geração de energia elétrica no Brasil, conforme pode ser observado na Figura 2.2.

Assim como as projeções de consumo mundial de GN, a demanda energética e também a de GN no Brasil aumentarão nas próximas décadas. Porém, junto com o crescimento desta demanda aumenta também a oferta das demais fontes energéticas. Naturalmente, se espera tendências diferentes do Brasil em relação a outros países, onde o mercado de gás natural apresenta-se mais consolidado e maduro que o mercado brasileiro.

2.2 Revisão de Modelos Termodinâmicos para o Gás Natural

O conhecimento preciso das propriedades termodinâmicas do GN é de importância fundamental para o projeto de equipamentos e a modelagem termodinâmica do equilíbrio de fase das misturas de gás natural. A massa específica, por exemplo, é uma propriedade térmica essencial para a modelagem de processos de liquefação, armazenamento e transporte de GN em navios (Dauber e Span, 2011). Outras propriedades como os coeficientes Joule-Thomson e os valores de pontos de orvalho são utilizados, respectivamente, na otimização do processamento do GN e na modelagem do comportamento do gás em tubulações (Nasrifar e Bolland, 2006).

Uma equação de estado (*Equation of State - EOS*) pode descrever o estado termodinâmico de um fluido, da mistura de fluidos e também o comportamento destes no equilíbrio líquido-vapor (ELV). Uma equação de estado ideal deve predizer, de forma precisa, as propriedades termodinâmicas de um fluido para uma extensa faixa de temperatura, pressão e composição das fases líquida e vapor.

Diferentes tipos de *EOS* podem ser aplicados na indústria de GN. O uso de certa equação depende da região do espaço termodinâmico onde o cálculo das propriedades termodinâmicas é requerido. Na fase vapor, a *EOS* cúbica de Peng e Robinson (1976) apresenta boa precisão. No cálculo de propriedades da relação PpT na fase líquida, uma descrição precisa do comportamento do GN pode ser obtida por equações que apresentam faixas bem restritas de temperatura, pressão e composição. Em consequência do uso de diferentes equações para diferentes regiões do fluido, podem ocorrer inconsistências do ponto de vista termodinâmico no cálculo de propriedades quando se passa de uma região para outra ou quando existe mais de uma fase, isto é, no cálculo de equilíbrio de fases (Kunz *et al.*, 2007). Klimeck *et al.* (1996) *apud* Kunz e Wagner (2012) avaliam a *EOS* cúbica de Peng e Robinson (1976) no uso de aplicações técnicas que requerem alta precisão no cálculo de propriedades do GN. Os autores encontram deficiências em relação à representação de propriedades térmicas na fase líquida e na descrição de propriedades calóricas (ver seção 2.2.1).

Devido a simplicidade matemática, e por fornecer valores satisfatórios para faixas de temperatura e pressão usualmente requeridas no cálculo de propriedades termodinâmicas, as *EOS* mais utilizadas pelas indústrias para simulações de sistemas constituídos por GN são as equações de estado do tipo cúbicas. Nas últimas duas décadas diversos estudos têm sido realizados para o aperfeiçoamento e o desenvolvimento de equações que sejam mais precisas do que as cúbicas e sejam aplicáveis em amplas faixas de temperatura e pressão. Atualmente, a equação AGA8-DC92 desenvolvida por Starling

e Savidge (1992) é considerada como a equação de estado padrão para o cálculo de propriedades termodinâmicas do GN na fase gás, sendo por isso aceita pela norma ISO 20765-1 (2005) como o modelo de referência. Kunz e Wagner (2012) apresentam em recente estudo a *EOS* GERG-2008, que é a expansão da equação GERG-2004 (2007), desenvolvida pelos mesmos autores. Esta é uma equação explícita na energia livre de Helmholtz e abrange amplas faixas de temperatura e pressão, considerando 21 compostos geralmente encontrados nas misturas de gases naturais. Estudos recentes avaliam a precisão do modelo GERG-2008 e comparam os resultados obtidos da equação com dados experimentais e resultados obtidos a partir de outras *EOS*.

2.2.1 Equações de Estado do tipo cúbicas

Devido à simplicidade matemática das *EOS* do tipo cúbicas, elas são geralmente empregadas para a modelagem de sistemas constituídos por gases naturais e outras substâncias fracamente polares. Equações de estado empíricas, como Peng-Robinson (PR, 1976) e Redlich-Kwong (RK, 1949) e Redlich-Kwong modificada por Soave (RKS, 1972) são as equações cúbicas mais utilizadas nos *softwares* comerciais das indústrias de petróleo para o cálculo de propriedades do equilíbrio. Se por um lado estas *EOS* apresentam um formato simples e são de fácil utilização, as suas aplicações são limitadas por não serem equações preditivas. Neste contexto, diversos autores vêm buscando aperfeiçoar os parâmetros das equações cúbicas para a obtenção de resultados mais precisos e que abranjam todas as regiões do espaço termodinâmico.

Nasrifar e Bolland (2006) apresentam em seu estudo uma nova *EOS* de dois parâmetros, obtida a partir da *EOS* do tipo cúbica proposta por Michelsen e Mollerup (2004) e, combinando o coeficiente de fugacidade crítica desta *EOS* ao coeficiente de fugacidade crítica do metano. O objetivo do trabalho dos autores é obter uma equação de dois parâmetros que seja preditiva e precisa para o cálculo das propriedades termodinâmicas de misturas de gás natural, ao mesmo tempo em que preserve as características dos modelos PR e RKS.

A *EOS* de duas constantes definida por Michelsen e Mollerup (2004) é descrita como:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_C \alpha(T_r)}{(v + \delta_1 b)(v + \delta_2 b)} \quad (2.1)$$

sendo

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.2)$$

$$a_C = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.3)$$

Sendo P a pressão, T a temperatura, v o volume específico, R a constante dos gases, b o covolume molar, a_C é o parâmetro de atratividade, Ω_b e Ω_a são dois coeficientes que dependem das constantes δ_1 e δ_2 . Os subíndices r e C representam as propriedades reduzidas e críticas, respectivamente. Na temperatura crítica, o segundo coeficiente do virial da Equação 2.1 é expresso pela Equação 2.4. Sendo $B_{2,C}$ o segundo coeficiente do virial na temperatura crítica.

$$\frac{B_{2,C} P_C}{RT_C} = \Omega_b - \Omega_a \quad (2.4)$$

Pela aproximação de Mathias (2003), tem-se que o segundo coeficiente do virial reduzido ($B_{2,C} P_C/RT_C$) de muitos fluidos, próximo ao ponto crítico, é de aproximadamente -0,34. Quando esta condição é aplicada para a Equação 2.4, obtém-se:

$$\Omega_b - \Omega_a = -0,34 \quad (2.5)$$

A partir da premissa da Equação 2.5 os autores concluem que $\delta_1 = \delta_2 = 1/\sqrt{3}$. Incorporando estes novos valores à Equação 2.1, os autores obtêm uma nova equação que relaciona PVT:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha(T_r)}{\left(v + \frac{b}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (2.6)$$

Onde T_r é a temperatura reduzida. O parâmetro a_c e o covolume b podem ser obtidos a partir da temperatura e pressão críticas (T_c e P_c) da mistura e são descritos nas Equações 2.7 e 2.8, respectivamente. A função α é definida a partir da expressão modificada de Soave (Nasrifar e Bolland, 2004). O parâmetro m é determinado pela correlação da pressão de vapor de substâncias puras do ponto triplo até a temperatura do ponto crítico. Estes parâmetros estão correlacionados em termos do fator acêntrico (ω), sendo que este varia de -0,216 a 0,8764. A extensão do modelo para misturas é realizada utilizando-se as regras de mistura de van der Waals.

$$b = 0,079246 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.7)$$

$$a_c = 0,421875 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.8)$$

$$\alpha(T_r) = \begin{cases} [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 & T_r \leq 1 \\ \frac{b_1}{T_r} + \frac{b_2}{T_r^2} + \frac{b_3}{T_r^3} & T_r \geq 1 \end{cases} \quad (2.9)$$

$$b_1 = 0,25(12 - 11m + m^2) \quad (2.10)$$

$$b_2 = 0,5(-6 + 9m - m^2) \quad (2.11)$$

$$b_3 = 0,25(4 - 7m + m^2) \quad (2.12)$$

$$m = 0,4857 + 1,6308\omega - 0,2089\omega^2 \quad (2.13)$$

A partir do modelo proposto, Nasrifar e Bolland (2006) obtêm resultados para diversas propriedades, dentre elas o fator de compressibilidade (Z) do GN, velocidade do som no fluido, massa específica do líquido saturado (ρ_{sat}) e capacidade calorífica a pressão constante (C_p). Além destes os autores obtêm resultados para o cálculo de pontos de orvalho, envelope de fases e rendimento de *flash*. Nasrifar e Bolland (2006) comparam os dados obtidos a partir de sua equação com os resultados de outras nove EOS (ver Tabela 2.3), dentre as quais merecem destaque PR e RKS, por serem amplamente utilizadas no processamento de GN. No Anexo A são mostradas as composições das misturas de GN utilizadas para comparação dos dados calculados com dados experimentais. Para a

propriedade ρ_{sat} , a precisão dos resultados obtidos pelas *EOS* em função do desvio médio absoluto, são apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.3: Equações de estado avaliadas por Nasrifar e Bolland (2006).

Acrônimo	Autores
NB	Nasrifar e Bolland (2006)
RKS/RKSNB	Redlich-Kwong modificada por Soave (1972) /modificada por Nasrifar e Bolland (2004)
RKTCC	Redlich-Kwong por Twu et al. (1995)
PR	Peng-Robinson (1979)
PRGGPR	Peng-Robinson modificada por Gasem et al. (2001)
MNM	Nasrifar-Moshfeghian modificada (2004)
3M	Mohsen-Nia_moddaress-Mansoori (1994)

Tabela 2.4: Desvio médio absoluto dos valores de massa específica do líquido saturado de misturas de gás natural liquefeito calculados pelas *EOS* avaliadas por Nasrifar e Bolland (2006).

Mistura	Faixa T (K)	NB	RKS/RKSNB	RKTCC	PR	PRGGPR	MNM	3M
LNG1	115-135	4,30	1,98	1,96	10,55	10,74	0,81	0,82
LNG2	115-130	4,59	1,70	1,68	10,86	11,06	0,50	0,57
LNG3	110-130	4,61	1,89	1,90	10,56	10,75	1,43	1,31
LNG4	105-120	5,58	0,84	0,91	11,80	11,97	1,31	0,94
LNG5	105-130	4,63	1,75	1,77	10,76	10,94	1,32	1,06
LNG6	105-120	4,99	1,64	1,62	10,78	10,99	1,27	1,73
LNG7	105-130	4,82	1,67	1,65	10,82	11,02	0,94	0,97
LNG8	115-130	4,34	1,95	1,93	10,58	10,77	0,82	0,53
LNG9	105-130	4,80	1,45	1,48	11,17	11,34	1,05	0,72
LNG10	110-130	4,54	1,90	1,91	10,58	10,76	1,30	1,22
LNG11	110-130	4,69	1,67	1,69	10,81	11,05	1,21	0,88
LNG12	115-135	4,23	1,99	1,98	10,55	10,74	0,75	0,74
LNG13	115-130	4,59	1,70	1,68	10,86	11,06	0,50	0,57
LNG14	105-120	5,58	0,84	0,91	11,80	11,97	1,31	0,94
LNG15	105-120	4,61	2,05	2,02	10,30	10,51	1,94	1,96
LNG16	105-120	4,99	1,64	1,62	10,78	10,99	1,27	1,73
LNG17	105-110	5,17	1,65	1,61	10,69	10,92	1,56	1,93
LNG18	105-120	4,91	1,73	1,69	10,68	10,90	1,33	1,56
LNG19	115-135	4,20	2,06	2,02	10,46	10,65	0,71	0,48
LNG20	110-125	4,33	2,33	2,33	9,99	10,18	1,84	1,98

Klimeck et al. (1996) *apud* Kunz e Wagner (2012) avaliam a *EOS* Peng-Robinson em aplicações técnicas que requerem alta precisão na predição de propriedades dos gases naturais. Os autores encontram diversas deficiências na representação das propriedades térmicas na fase líquida e na descrição de propriedades calóricas do GN. O maior erro ocorre na descrição da relação PpT do metano puro a temperaturas e pressões tipicamente encontradas na transmissão e distribuição de gases através de gasodutos. Ainda, comparações com valores experimentais da velocidade do som apresentam desvios de cerca de $\pm 10\%$ para as mesmas faixas de temperatura e pressão. Os valores de massa específica do líquido saturado de gases naturais e de substâncias puras diferem de

dados experimentais em até 15%. Para Kunz e Wagner (2012) estes resultados demonstram que a equação cúbica de estado de Peng e Robinson não é adequada para uma descrição precisa de propriedades térmicas e calóricas em regiões homogêneas e para o cálculo da massa específica do líquido saturado.

2.2.2 Modelo AGA8-DC92

A equação desenvolvida por Starling and Savidge (1992) foi originalmente proposta como uma equação de estado explícita no fator de compressibilidade (Z). Esta equação permite o cálculo de propriedades termodinâmicas do GN consistindo de até 21 componentes típicos do gás natural. A equação é limitada à fase gasosa e abrange as temperaturas de $143 \text{ K} \leq T \leq 673 \text{ K}$ e pressões de até 280 MPa. Atualmente, a equação AGA8-DC92 é considerada pela norma ISO 20765-1:2005 como a *EOS* padrão para o cálculo de propriedades termodinâmicas do GN na fase gás. A equação para a parte residual da Energia Livre Reduzida de Helmholtz (α^r) é dada por:

$$\frac{\alpha^r}{RT} = \alpha^r(\delta, \tau, x) = \delta \frac{B}{K^3} - \delta \sum_{n=13}^{18} C_n^* \tau^{u_n} + \sum_{n=13}^{58} C_n^* \tau^{u_n} \delta^{b_n} \exp(-c_n \delta^{b_n}) \quad (2.14)$$

onde o segundo coeficiente do virial, B , é calculado através dos parâmetros binários para os 21 componentes considerados, de acordo com:

$$B = \sum_{n=1}^{18} a_n \tau^{u_n} \sum_{i=1}^{21} \sum_{j=1}^{21} x_i x_j E_{ij}^{u_n} (K_i K_j)^{\frac{3}{2}} B_{nij}^* \quad (2.15)$$

com

$$\delta = K^3 \rho \quad (2.16)$$

$$\tau = \frac{T_r}{T} \quad (2.17)$$

O parâmetro K depende da composição da mistura e é calculado utilizando parâmetros binários. Os coeficientes C_n^* e B_{nij}^* também dependem da composição e contém parâmetros que levam em conta propriedades físicas dos componentes.

2.2.3 Equação GERG-2008

A partir dos estudos de Klimeck (2000) *apud* Kunz e Wagner (2007) apresentam uma nova equação de estado para gases naturais baseada em uma aproximação do tipo multi-fluído. O objetivo do desenvolvimento da equação GERG-2008 é obter uma equação de estado adequada para todas as aplicações técnicas que utilizam gases naturais e outras misturas contendo componentes do gás natural. O estudo é patrocinado pelo *DVGW (German Technical and Scientific Association on Gas and Water)* e por companhias europeias de gás natural, as quais são membros do *GERG (Groupe Européen de Recherches Gazières)*. A principal proposta do projeto de pesquisa europeu é desenvolver um modelo de propriedade termodinâmica que seja apropriado como uma equação de referência internacional para todas as aplicações do gás natural.

A equação GERG-2008 (2012) é uma versão expandida da equação GERG-2004. Esta equação é explícita na energia livre de Helmholtz, sendo uma função da massa específica, temperatura e composição. A faixa de validade da equação abrange as temperaturas 90 K

$\leq T \leq 450$ K e $P \leq 35$ MPa. É baseada em 21 componentes do gás natural: metano, nitrogênio, dióxido de carbono, etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, hidrogênio, oxigênio, monóxido de carbono, água, sulfeto de hidrogênio, hélio e argônio.

A equação de estado GERG-2008 é descrita como a soma de duas parcelas:

$$\alpha(\delta, \tau, x) = \alpha^o(\rho, T, x) + \alpha^r(\delta, \tau, x) \quad (2.18)$$

onde α^o representa a parcela do gás ideal, ρ é a massa específica, T é a temperatura e x é a composição molar de acordo com:

$$\alpha^o(\rho, T, x) = \sum_{i=1}^N x_i [\alpha_{oi}^o(\rho, T) + \ln x_i] \quad (2.19)$$

a parte residual α^r é dada por:

$$\alpha^r(\delta, \tau, x) = \sum_i^N x_i \alpha_{oi}^r(\delta, \tau) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij} \alpha_{ij}^r(\delta, \tau) \quad (2.20)$$

onde δ é a massa específica reduzida da mistura e τ é o inverso da temperatura reduzida da mistura, como mostrado nas Equações 2.21 e 2.22, respectivamente. F_{ij} é um parâmetro ajustável e seus valores são fornecidos por Kunz e Wagner (2012).

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_r(x)} \quad (2.21)$$

$$\tau = \frac{T_r(x)}{T} \quad (2.22)$$

Na Equação 2.19 a forma adimensional da energia livre de Helmholtz no estado de gás ideal, para um componente i é dada pela Equação 2.23 onde $\rho_{c,i}$ e $T_{c,i}$ são os parâmetros críticos massa específica e temperatura, respectivamente, dos componentes puros.

$$\alpha_{oi}^o(\rho, T) = \ln\left(\frac{\rho}{\rho_{c,i}}\right) + \frac{R^*}{R} [n_{oi,1}^o + n_{oi,2}^o \frac{T_{c,i}}{T} + n_{oi,3}^o \ln\left(\frac{T_{c,i}}{T}\right) + \sum_{k=4,6} n_{oi,k}^o \ln(|\sinh(\vartheta_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T})|) - \sum_{k=5,7} n_{oi,k}^o \ln(\cosh(\vartheta_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T}))] \quad (2.23)$$

A constante dos gases ($R = 8,314472$ J.mol⁻¹.K⁻¹) corresponde ao valor padrão aceito internacionalmente quando a equação GERG-2008 foi desenvolvida. As equações para α_{oi}^o resultam da integração de equações de capacidade calorífica ideal de Jaeschke e Schley (1995) *apud* Kunz e Wagner (2012) que utilizam uma constante dos gases distinta da utilizada no desenvolvimento deste modelo. A relação R^*/R , com $R^* = 8,314510$ J.mol⁻¹.K⁻¹ leva em conta esta diferença. Na Equação 2.20 a parte residual da energia livre reduzida de Helmholtz para um componente i é dada pela Equação 2.24. Os respectivos valores para os coeficientes $n_{oi,k}$ e $\vartheta_{oi,k}^o$, assim como os expoentes $d_{oi,k}$, $t_{oi,k}$, e $c_{oi,k}$ para todos os componentes considerados são fornecidos por Kunz e Wagner (2012).

$$\alpha_{oi}^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{K_{Pol,i}} n_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}} + \sum_{k=K_{Pol,i}+1}^{K_{Pol,i}+K_{Exp,i}} n_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}} \cdot e^{-\delta^{c_{oi,k}}} \quad (2.24)$$

A função $\alpha_{ij}^r(\delta, \tau)$ da Equação 2.20 depende somente das variáveis reduzidas de mistura δ e τ e é dada pela Equação 2.25.

$$\alpha_{ij}^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{K_{Pol,i}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} + \sum_{k=K_{Pol,i}+1}^{K_{Pol,i}+K_{Exp,ij}} n_{ij} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} \cdot \exp[-\eta_{ij,k}(\delta - \varepsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k}(\delta - \gamma_{ij,k})] \quad (2.25)$$

Os valores dos coeficientes $n_{ij,k}$, e os expoentes $d_{ij,k}$, $t_{ij,k}$, $\eta_{ij,k}$, $\varepsilon_{ij,k}$, $\beta_{ij,k}$ e $\gamma_{ij,k}$ para todas as funções de desvio binárias (tanto as específicas quanto as generalizadas) consideradas na equação GERG-2008 são fornecidos por Kunz e Wagner (2012).

As variáveis reduzidas de mistura δ e τ são calculadas a partir das Equações 2.21 e 2.22.

$$\frac{1}{\rho_r(x)} = \sum_{i=1}^N x_i^2 \frac{1}{\rho_{c,i}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 2x_i x_j \beta_{v,ij} \gamma_{v,ij} \cdot \frac{x_i + x_j}{\beta_{v,ij}^{x_i + x_j}} \frac{1}{8} \left(\frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}} \right)^3 \quad (2.26)$$

$$T_r(x) = \sum_{i=1}^N x_i^2 T_{c,i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 2x_i x_j \beta_{T,ij} \gamma_{T,ij} \cdot \frac{x_i + x_j}{\beta_{T,ij}^{x_i + x_j}} (T_{c,i} \cdot T_{c,j})^{0,5} \quad (2.27)$$

Os parâmetros binários $\beta_{v,ij}$ e $\gamma_{v,ij}$ da Equação 2.26 e $\beta_{T,ij}$ e $\gamma_{T,ij}$ da Equação 2.27 são ajustados para os dados de misturas binárias, e estão descritos no estudo de Kunz e Wagner (2012).

Atilhan *et al.* (2012) avaliam pressão, massa específica e temperatura para cinco misturas de GN que representam o gás encontrado em reservas ao norte do Qatar. A massa específica foi medida para uma faixa de temperaturas de 250 K a 450 K e pressões de até 65 MPa através de uma célula de alta pressão do tipo Anton Paar DMA 512P. Após, os dados experimentais foram comparados com os resultados obtidos pelas EOS AGA8-DC92 e GERG-2008. As misturas avaliadas no estudo estão descritas na Tabela 2.5

Para todas as misturas estudadas, a baixas temperaturas, a EOS AGA8-DC92 apresenta melhor desempenho e para a isoterma 450 K a EOS GERG-2008 apresenta melhores resultados. Nas Figuras 2.3 e 2.4 são mostrados os resultados para as misturas QNG-S1 e QNG-S4.

Tabela 2.5: Composição de misturas (fração molar) de GN avaliadas no estudo de Atilhan *et al.*(2012).

Componente	QNG-S1	QNG-S2	QNG-S3	QNG-S4	QNG-S5
Metano	0,84990	0,90260	0,80340	0,84700	0,85094
Etano	0,05529	0,05828	0,05189	0,05584	0,05529
Propano	0,02008	0,02106	0,01878	0,01962	0,02009
2-metilpropano	0,0041	0,00412	0,00384	0,00416	0,00401
Butano	0,00585	0,00641	0,00573	0,00553	0,00612
2-metilbutano	0,00169	0,00214	0,00188	0,00214	0,00171
Pentano	0,00147	0,00162	0,00140	0,00155	0,00141
Octano	0,00152	0,00161	0,00145	0,00150	0,00152
Tolueno	0,00090	0,00110	0,00092	0,00098	-
Metilciclopentano	0,00102	0,00111	0,00092	-	0,00099
Nitrogênio	0,03496	-	0,06596	0,03711	0,03496

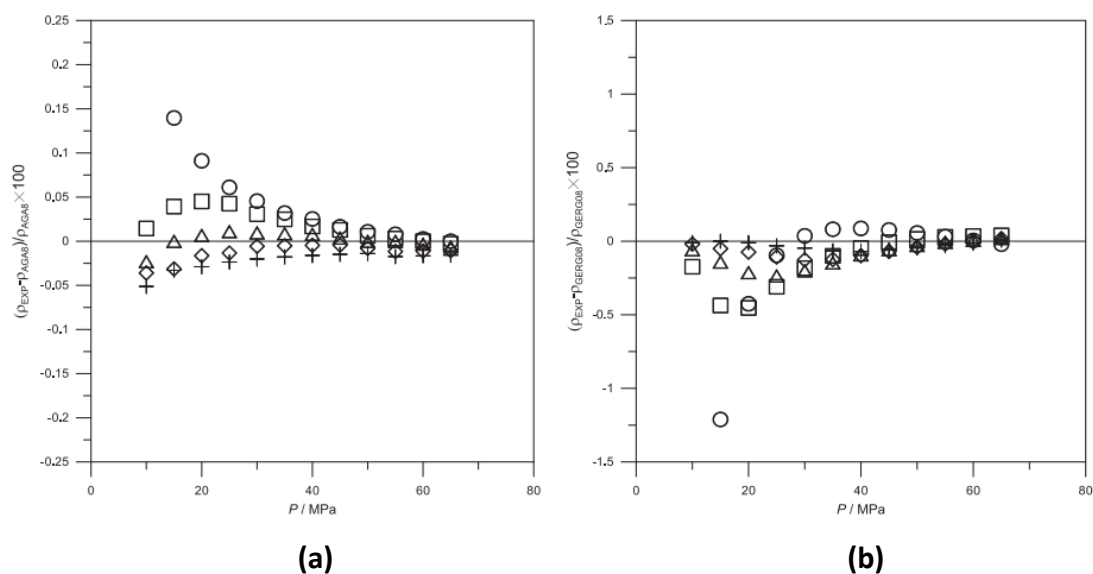


Figura 2.3: Desvio percentual dos valores experimentais obtidos por Atilhan *et al.* (2012) de massa específica em relação aos valores calculados pelas EOS AGA8-DC92 e GERG-2008 para a mistura QNG-S1 (a) AGA8-DC92 e (b) GERG-2008 (Isotermas: o 250K, □ 300K, Δ 350K, ◇ 400K + 450K).

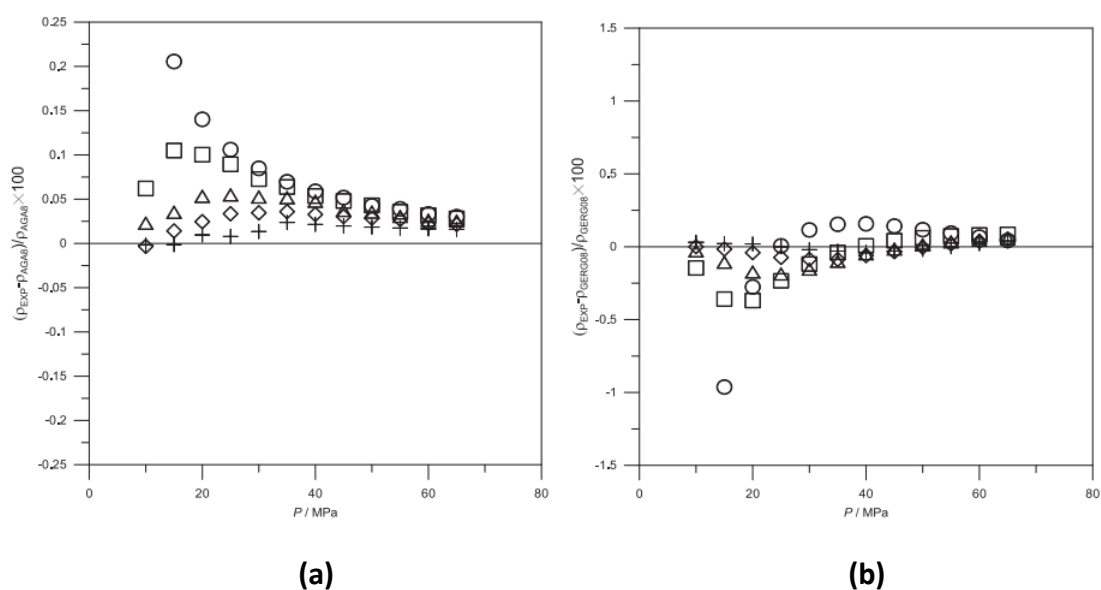


Figura 2.4: Desvio percentual dos valores experimentais obtidos por Atilhan *et al.* (2012) de massa específica em relação aos valores calculados pelas EOS AGA8-DC92 e GERG-2008 para a mistura QNG-S2 (a) AGA8-DC92 e (b) GERG-2008 (Isotermas: o 250K, □ 300K, Δ 350K, ◇ 400K + 450K).

3 Metodologia

Este capítulo apresenta a metodologia empregada neste trabalho. Serão apresentadas: as equações utilizadas para o cálculo das propriedades termodinâmicas, a ferramenta computacional utilizada para a resolução do problema e os detalhes da implementação do mesmo, assim como os dados experimentais utilizados como referência para a avaliação da precisão dos modelos considerados.

A simplicidade de um modelo termodinâmico geralmente está relacionada com a sua facilidade de implementação em algum tipo de linguagem de programação (Staudt, 2010). Modelos mais complexos, como por exemplo, a equação GERG-2008, que é explícita na energia livre de Helmholtz, requerem um esforço maior para sua implementação e normalmente não estão disponíveis na maior parte dos pacotes termodinâmicos comerciais. Já as equações de estado cúbicas são de fácil implementação e normalmente disponíveis na maior parte dos *softwares* utilizados pelas indústrias de processamento de gás natural. Neste contexto, este trabalho compara os dados calculados por uma equação de estado de fácil implementação, a qual, porém apresenta diversas deficiências no cálculo de propriedades (por exemplo, propriedades da fase líquida, propriedades calóricas, etc.), e os resultados obtidos pelo modelo GERG-2008.

Ambos os modelos foram implementados tendo como variável dependente a massa específica, em função da temperatura, pressão e composição das misturas. O conhecimento preciso da massa específica é importante para o cálculo da vazão mássica a partir da medição da vazão volumétrica (Atilhan *et al.*, 2012). Em teoria, para cada mistura de GN seria desejável o conhecimento dos dados experimentais de PpT. No entanto, é inviável a medição de composições de todas as reservas que são atualmente exploradas e a quantidade de dados publicados para misturas multicomponentes de GN é escassa (Kunz e Wagner, 2012).

Neste estudo, foi utilizado o *software* MATLAB 7.8.0 (R2009a) para obtenção das propriedades termodinâmicas avaliadas. O MATLAB é um *software* interativo de alto desempenho voltado para o cálculo numérico que permite a análise de dados, o desenvolvimento de algoritmos e a criação de modelos e aplicações. O *software* permite que se programe de forma interativa no *prompt* de comando ou execute arquivos de script salvos no computador.

3.1 Cálculo da massa específica pelo modelo GERG-2008

Kunz e Wagner (2012) apresentam em seu trabalho a *EOS* GERG-2008 que, segundo os autores, é o modelo atual mais adequado e preciso para o cálculo de propriedades termodinâmicas de misturas do gás natural. Conforme citado anteriormente, o modelo abrange 21 compostos e é considerado preciso para amplas faixas de temperatura e pressão. Atualmente, diversos autores têm avaliado a precisão do modelo GERG-2008 no cálculo de propriedades termodinâmicas de misturas do GN, e estes confirmam a alta precisão do modelo. A partir da Equação 2.16, todas as propriedades termodinâmicas podem ser obtidas pela combinação de derivadas parciais da função do potencial em termos de suas variáveis canônicas (T , v e x). A pressão está relacionada com a energia livre de Helmholtz reduzida pela seguinte definição:

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

Uma vez que o modelo GERG-2008 emprega como variáveis independentes T , ρ e x , a relação se torna

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

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

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

sendo δ a massa específica reduzida da mistura, τ o inverso da temperatura reduzida de mistura (Equações 2.21 e 2.22, respectivamente) e α_{δ}^r obtida a partir da Equação 2.19 e definida como:

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

A parte residual da energia livre de Helmholtz adimensional para um componente i , $\alpha_{oi}^r(\delta, \tau)$, e sua derivada em relação às variáveis reduzidas de mistura δ e τ é dada por:

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

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

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

Os valores dos coeficientes $n_{ij,k}$ e os expoentes $d_{ij,k}$, $t_{ij,k}$, $\eta_{ij,k}$, $\varepsilon_{ij,k}$, $\beta_{ij,k}$ e $\gamma_{ij,k}$ utilizados para o cálculo da pressão, são fornecidos por Kunz e Wagner (2012) e mostrados no Apêndice D. O código computacional detalhado é mostrado nos Apêndices A e B. As Equações 3.3 a 3.6 foram implementadas no Matlab e, como para o modelo PR, fez-se uma rotina externa para a determinação dos valores de massa específica em função da temperatura, pressão e composição da mistura. Esta resolução foi feita através da função `fzero` do Matlab, empregando-se como estimativa inicial a massa específica molar do gás ideal (ρRT) para a fase gasosa ou o valor da massa específica experimental correspondente para a fase líquida.

3.2 Cálculo da massa específica pelo modelo Peng – Robinson

Mesmo com o desenvolvimento de diversas equações de estado para o cálculo de propriedades do GN, as equações cúbicas de estado PR e RKS ainda são largamente utilizadas pela indústria de óleo e gás para uso em simulações e cálculos de equilíbrio. A equação de Peng-Robinson para uma substância pura pode ser escrita como:

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

com a_{ii} e m dados pela Equações 3.8 e 3.9, respectivamente:

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

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

sendo que ω é o fator acêntrico, b é covolume que pode ser calculado a partir das propriedades críticas (T_c e P_c) como mostrado na Equação 3.10:

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.10)$$

Para o cálculo de propriedades de mistura a equação de PR fica:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (3.11)$$

a e b são calculados pelas regras de misturas descritas nas Equações a seguir:

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

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (3.13)$$

onde y_i é a fração molar do componente i na mistura. A partir da equação de PR, a qual é explícita na pressão, é necessária a resolução em um procedimento externo para se obter a propriedade massa específica em função da pressão, temperatura e composição da mistura. Neste trabalho utilizou-se a forma explícita no fator de compressibilidade (Z) para o cálculo da massa específica, dada pelas Equações 3.14 e 3.15:

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

$$Z = \frac{P}{\rho RT} \quad (3.15)$$

com

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (3.16)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3.17)$$

As raízes foram obtidas através da função `roots` do Matlab, sendo classificadas através da sua grandeza (a menor para a fase líquida e a maior para a fase vapor) no caso de múltiplas raízes reais.

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

Tabela 3.1: Parâmetros de interação binária dos componentes considerados no modelo PR.

Componente i/j	Metano	Nitrogênio	Etano	Propano	n-Butano	Isobutano
Metano	0	0,0311	-0,0026	0,014	0,0133	0,0256
Nitrogênio	0,0311	0	0,0515	0,0852	0,08	0,1033
Etano	-0,0026	0,0515	0	0,0011	0,0096	-0,0067
Propano	0,014	0,0852	0,0011	0	0,0033	-0,0078
n-Butano	0,0133	0,08	0,0096	0,0033	0	-0,0004
Isobutano	0,0256	0,1033	-0,0067	-0,0078	-0,0004	0

Tabela 3.2: Propriedades críticas e fatores acêntricos para os componentes considerados no modelo PR.

Componente	P_c (Pa)	T_c (K)	ω
Metano	45,99	190,56	0,115
Nitrogênio	33,9	126,2	0,039
Etano	48,72	305,32	0,0995
Propano	42,48	369,83	0,1523
n-Butano	37,96	425,12	0,2002
Isobutano	36,5	408,2	0,183

3.3 Dados experimentais utilizados no cálculo de propriedades

Neste trabalho, a precisão dos modelos GERG-2008 e PR no cálculo da massa específica foi comparada através de dados experimentais disponíveis na literatura. Com base em dois estudos dos autores Hiza e Haynes (1977 e 1979), um trabalho desenvolvido por Chamorro *et al.* (2006) e nos dados experimentais de Michelsen *et al.* (2007), os valores calculados pelos modelos tiveram sua precisão avaliada. Diversos estudos, entre os quais os de Kunz e Wagner (2012), Dauber e Span (2011) e Atilhan *et al.* (2012), que tratam do cálculo de propriedades do GN, utilizam os trabalhos de Hiza e Haynes (1979 e 1980) e Chamorro *et al.* (2006) como dados experimentais de referência para fins de comparação.

Dos trabalhos de Hiza e Haynes (1977 e 1979), foram avaliados um conjunto de misturas binárias e um conjunto de misturas multicomponentes. Foram calculadas as

massas específicas de nove misturas binárias que abrangem os componentes metano, nitrogênio, etano e propano, nas temperaturas de $105\text{ K} \leq T \leq 140\text{ K}$ e pressões de até 2 MPa. No conjunto de misturas multicomponentes, foram avaliadas dez diferentes misturas de GN formadas pelos compostos metano, nitrogênio, etano, propano, n-butano e isobutano, nas temperaturas de $105\text{ K} \leq T \leq 125\text{ K}$ e pressões de até 1 MPa. Nas Tabelas 3.3 e 3.4 são mostradas as composições dos conjuntos de misturas binárias e multicomponentes, respectivamente.

Tabela 3.3: Composição molar das misturas binárias de GN (retirado de Hiza e Haynes, 1977)

Mistura	Metano	Nitrogênio	Propano
A1	95,248	4,752	-
A2	69,651	30,349	-
A3	50,758	49,242	-
A4	-	5,933	94,067
A5	-	2,014	97,986
A6	-	3,794	96,206
A7	-	6,740	93,260
A8	34,457	-	64,543
A9	49,325	-	50,675

Tabela 3.4: Composição molar das misturas multicomponentes de GN (retirado de Hiza e Haynes, 1979)

Mistura	Metano	Nitrogênio	Etano	Propano	n-Butano	Isobutano
B1	34,242	-	31,372	34,386	-	-
B2	80,284	-	9,902	9,814	-	-
B3	85,443	-	5,042	4,038	2,901	2,577
B4	34,14	33,80	32,06	-	-	-
B5	67,04	16,35	16,61	-	-	-
B6	79,77	9,95	-	10,28	-	-
B7	85,26	4,84	4,83	5,07	-	-
B8	80,60	4,90	4,68	4,82	-	5,00
B9	79,09	5,54	5,60	5,00	4,77	-
B10	81,30	4,25	4,75	4,87	2,42	2,41

Tabela 3.5: Composição molar das misturas binárias de metano e nitrogênio (Retirado de Chamorro *et al.*, 2006)

Mistura	Metano	Nitrogênio
C1	89,984	10,016
C2	79,998	20,002

A partir dos dados experimentais de Chamorro *et al.* (2006), avaliou-se duas misturas binárias de metano e nitrogênio nas temperaturas $240\text{ K} \leq T \leq 400\text{ K}$ e pressões de até 20 MPa. Na Tabela 3.5 são mostradas as composições das misturas binárias. Na Tabela 3.6 é mostrada a composição molar da mistura de GN utilizada no estudo de Michelsen *et al.* (2007).

Tabela 3.6: Composição da mistura de GN avaliada por Michelsen *et al.* (2007).

Composto	Composição molar (%)
Metano	91,05
Nitrogênio	0,348
Dióxido de Carbono	0,578
Etano	5,064
Propano	1,845
Butano	0,474
Isobutano	0,334
Pentano	0,088
Isopentano	0,127
Hexano	0,089

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo, a qualidade do modelo GERG-2008 para o cálculo de propriedades termodinâmicas será comparada à do modelo PR e também a dados experimentais. Os dados selecionados para os cálculos são medidas que estão disponíveis na literatura para propriedades de misturas de gás natural. Os resultados serão separados para a fase vapor e a fase líquida e, dentro desta classificação a fase líquida será subdividida em misturas binárias e misturas multicomponentes.

4.1 Resultados para a fase vapor

4.1.1 Misturas binárias na fase vapor

Os desvios percentuais dos valores calculados pelos modelos em relação às medidas experimentais da massa específica na fase gasosa são mostrados nas Figuras 4.1 a 4.12. Foram testadas duas composições da mistura binária constituída por metano e nitrogênio, conforme mostrado na Tabela 3.5. Os cálculos foram feitos para as temperaturas de 240 K, 250 K, 275 K, 300 K, 350 K e 400 K, variando-se para cada temperatura a pressão até 20 MPa, de acordo com os dados experimentais. Desta forma, os desvios dos valores calculados são mostrados em função da pressão, para uma temperatura fixa.

Para a mistura binária C1 (aproximadamente 90% de metano e 10% de nitrogênio), a média dos desvios percentuais dos valores calculados em relação aos experimentais foi de 0,24% para o modelo GERG-2008, e de -1,72% para o modelo Peng-Robinson. Para todas as temperaturas e pressões avaliadas, os valores calculados pela equação GERG-2008 apresentam um desvio praticamente constante em relação aos dados experimentais. Os desvios dos valores calculados pela equação PR para as temperaturas de 240 K, 250 K e 275 K aumentam para as pressões entre 3 e 10 MPa. Já para as demais temperaturas, os desvios dos valores calculados pelo modelo PR apresentam comportamento similar, aumentando com o aumento da pressão.

Para a mistura binária C2 (aproximadamente 80% de metano e 20% de nitrogênio), a média dos desvios percentuais dos valores calculados em relação aos experimentais foi de 0,195% para o modelo GERG-2008, e de -1,85% para o modelo Peng-Robinson. Assim, como para a mistura C1, os valores calculados pela equação GERG-2008 para a mistura C2 apresentam um desvio praticamente constante em relação aos dados experimentais. Os desvios dos valores calculados pela equação PR apresentam comportamento semelhante àquele para a mistura C1.

No trabalho de Kunz e Wagner (2012), os resultados calculados pelo modelo GERG-2008 para as misturas C1 e C2 apresentam um desvio da ordem de 0,03% e, segundo os autores, o modelo por eles proposto mostrou-se como o mais preciso dentre as equações avaliadas. Apesar dos desvios dos valores calculados neste trabalho pela equação GERG-2008 serem maiores que os apresentados por Kunz e Wagner, o modelo apresenta maior precisão do que a EOS PR.

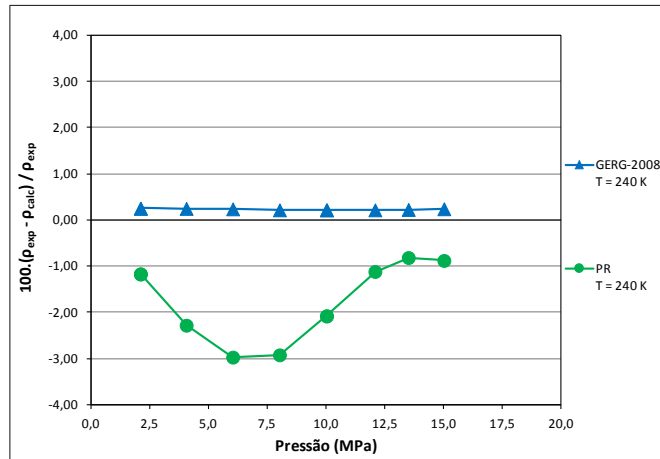


Figura 4.1: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C1 (dados experimentais de Chamorro *et al.*, 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 240 K.

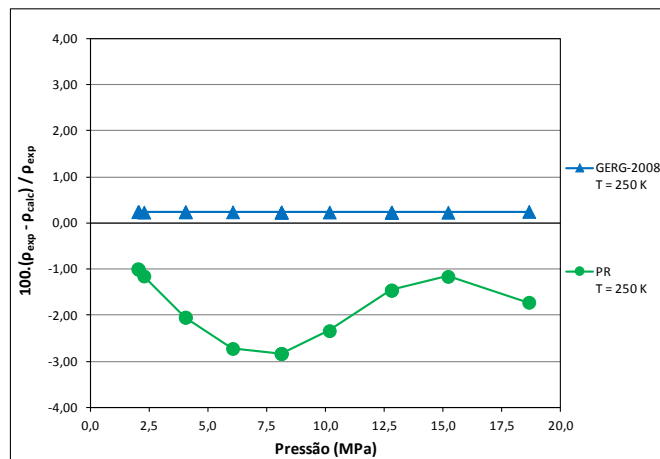


Figura 4.2: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C1 (dados experimentais de Chamorro *et al.*, 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 250 K.

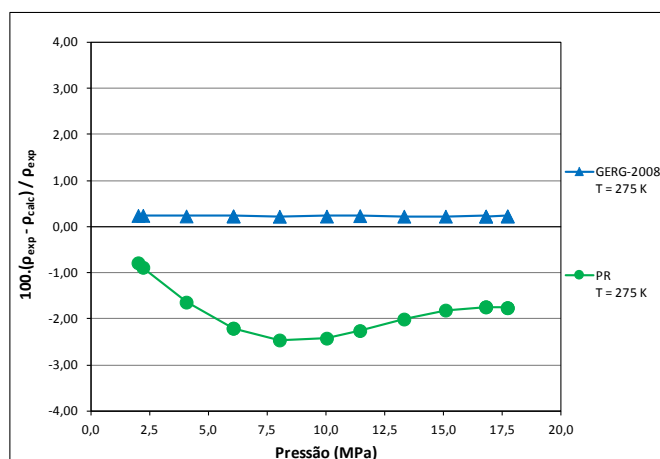


Figura 4.3: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C1 (dados experimentais de Chamorro *et al.*, 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 275 K.

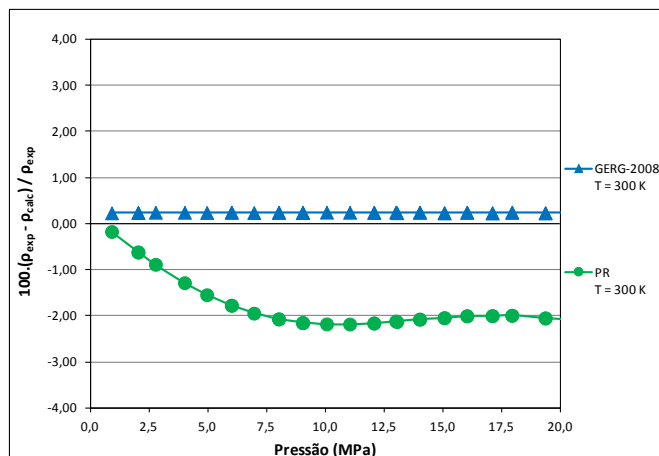


Figura 4.4: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C1 (dados experimentais de Chamorro *et al.*, 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 300 K.

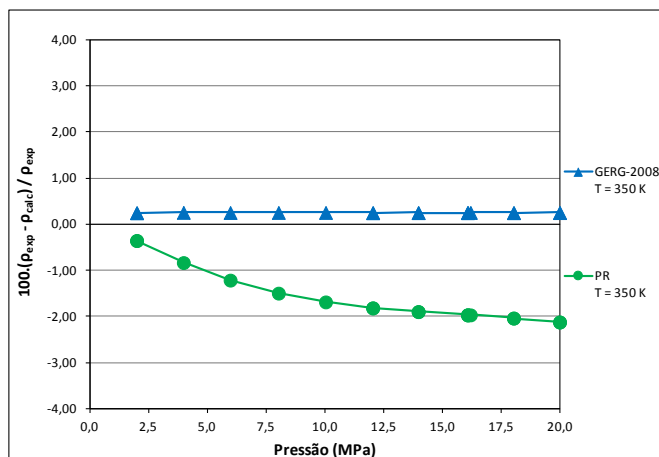


Figura 4.5: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C1 (dados experimentais de Chamorro *et al.*, 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 350 K.

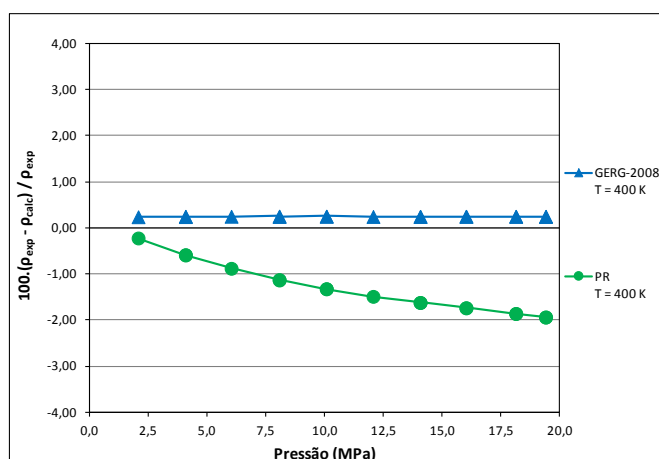


Figura 4.6: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C1 (dados experimentais de Chamorro *et al.*, 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 400 K.

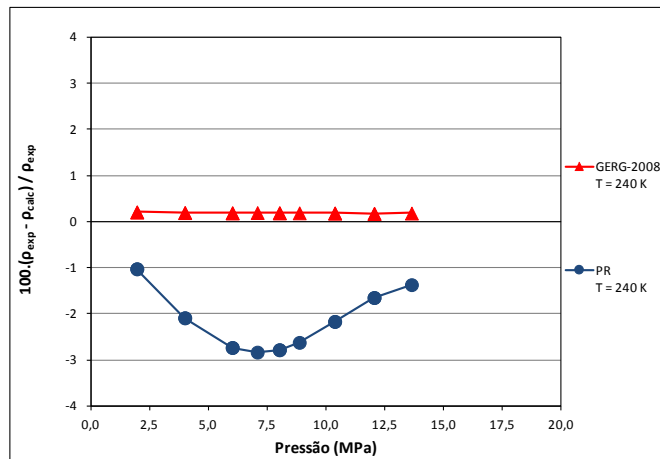


Figura 4.7: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C2 (dados experimentais de Chamorro *et al.*, 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 240 K.

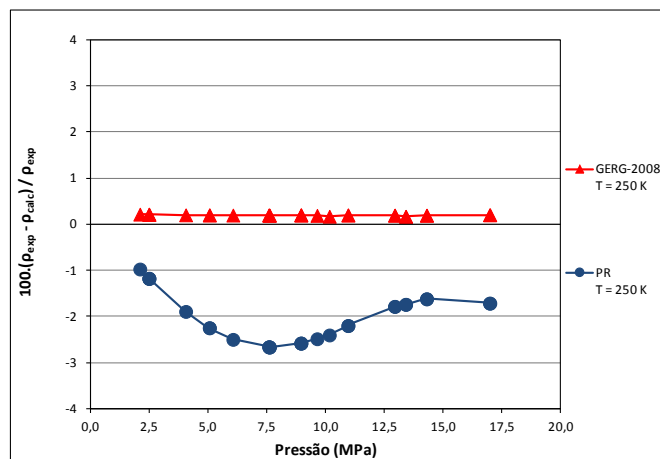


Figura 4.8: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C2 (dados experimentais de Chamorro *et al.*, 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 250 K.

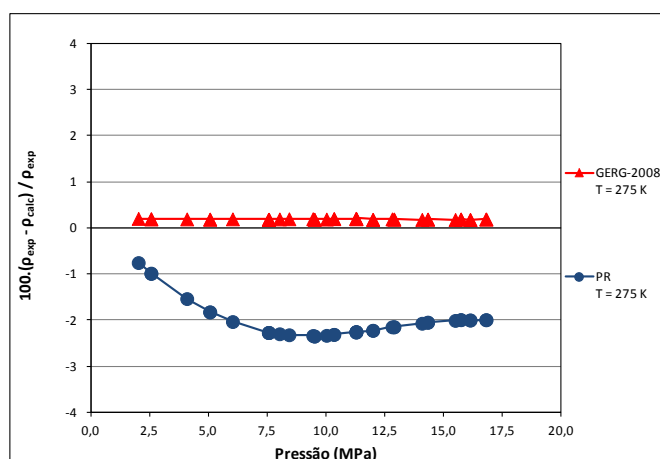


Figura 4.9: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C2 (dados experimentais de Chamorro *et al.*, 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 275 K.

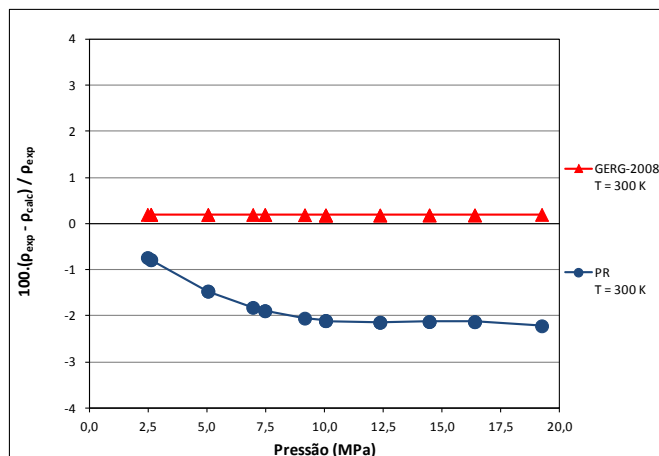


Figura 4.10: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C2 (dados experimentais de Chamorro *et al.*, 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 300 K.

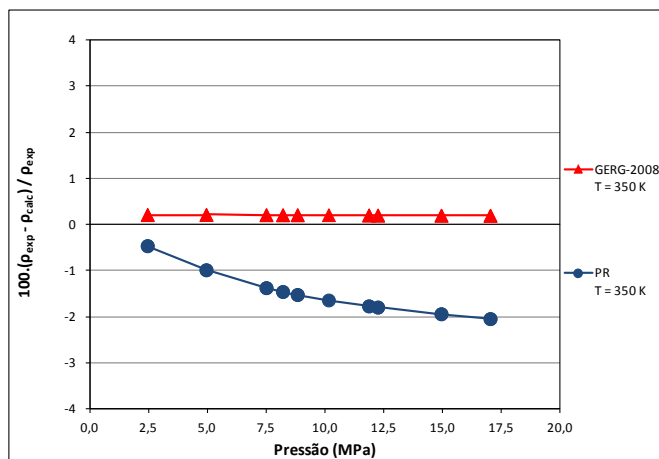


Figura 4.11: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C2 (dados experimentais de Chamorro *et al.*, 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 350 K.

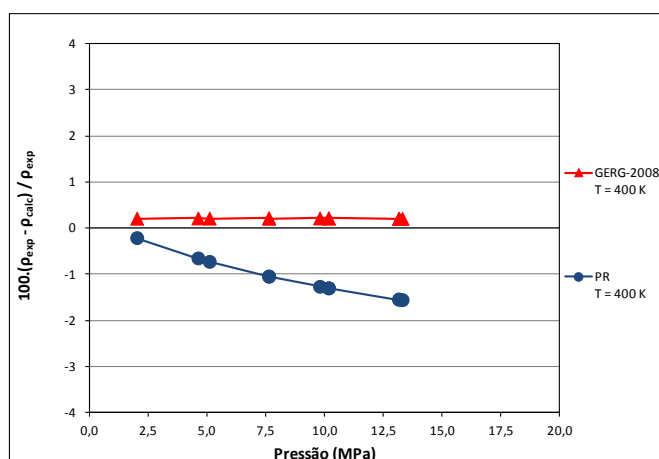


Figura 4.12: Desvio percentual da massa específica da mistura binária C2 (dados experimentais de Chamorro *et al.*, 2006) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR, na temperatura de 400 K.

4.1.2 Misturas multicomponentes na fase vapor

Kunz e Wagner (2012) apresentam em seu trabalho as propriedades termodinâmicas calculadas pelo modelo GERG-2008 apenas para misturas binárias de componentes presentes no gás natural. Porém, para que uma *EOS* possa representar de forma adequada o comportamento de misturas de GN, ela deve ser precisa também para o cálculo de propriedades de misturas multicomponentes. Assim, a partir dos dados experimentais apresentados por Michelsen *et al.* (2007) para a mistura de composição descrita anteriormente na Tabela 3.6, fez-se uma comparação do fator de compressibilidade (Z) calculado pelas equações aqui avaliadas (PR e GERG-2008), o qual é definido por:

$$Z = \frac{P}{\rho RT} \quad (4.1)$$

Para efeitos de comparação, calculou-se através do modelo GERG-2008 o valor de ρ para a mistura em função dos valores de T e P dados. Os valores calculados pela equação PR foram retirados do trabalho de Michelsen *et al.* (2007). Na Figura 4.13 são apresentados os valores de Z calculados e obtidos experimentalmente.

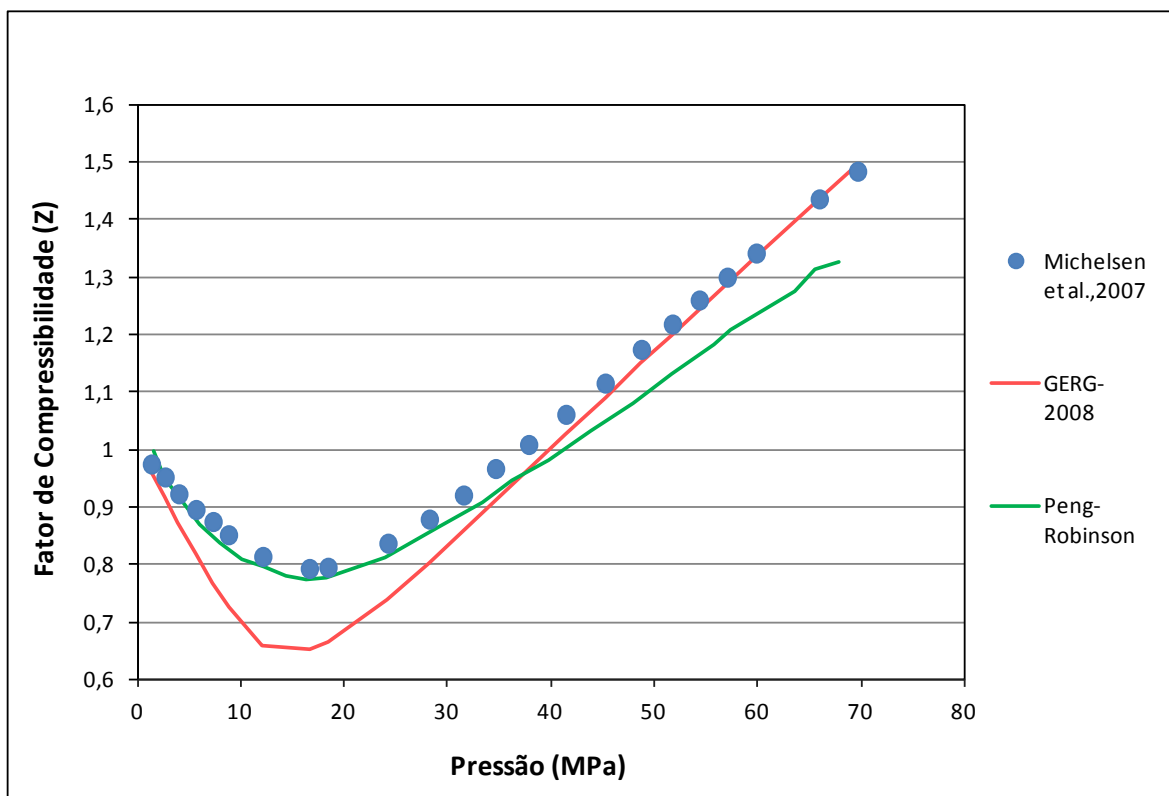


Figura 4.13: Fatores de compressibilidade calculados pelos modelos GERG-2008 e PR e obtidos por dados experimentais para uma mistura de GN à 310 K.

Observa-se que para pressões abaixo de 30 MPa a equação GERG-2008 apresenta desvios maiores que a equação PR em comparação aos dados experimentais, porém a equação de estado é bastante precisa para a região de pressão mais elevada.

4.2 Resultados para a fase líquida

Kunz e Wagner (2012) apresentam valores calculados para diversas propriedades termodinâmicas de misturas binárias de GN formadas pelos 21 componentes representados pela equação GERG-2008. Porém, os autores não apresentam os resultados para misturas multicomponentes. Com o objetivo de avaliar a precisão do modelo para diversas misturas de componentes constituintes do GN, foram avaliadas neste estudo misturas binárias e multicomponentes na fase líquida.

4.2.1 Misturas binárias na fase líquida

Na Tabela 4.1 são mostrados os desvios percentuais dos valores calculados pelos modelos em relação às medidas experimentais da massa específica do líquido. Para todas as misturas binárias avaliadas, o modelo GERG-2008 mostrou-se mais preciso que a equação de Peng-Robinson. Este fato está de acordo com a literatura, já que, apesar de amplamente utilizada para o cálculo de propriedades do GN, a equação cúbica PR não é muito precisa para o cálculo de propriedades da fase líquida.

Tabela 4.1: Desvio percentual da massa específica das misturas binárias medida por Hiza e Haynes (1977) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR.

Mistura	T (K)	P (MPa)	ρ_{exp} (mol.dm ⁻³)	$100 \cdot (\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{calc}}) / \rho_{\text{exp}}$	
				GERG-2008	PR
A1	105	0,138	26,8476	0,03	-12,83
	110	0,199	26,4052	0,10	-12,62
	115	0,263	25,9374	0,13	-12,39
	120	0,350	25,4522	0,14	-12,10
	125	0,460	24,9496	0,15	-11,73
	130	0,583	24,4210	0,14	-11,30
	135	0,730	23,8600	0,08	-10,80
	140	0,920	23,2809	0,05	-10,16
A2	100	0,345	26,8735	0,09	-13,39
	105	0,466	26,3393	0,13	-13,15
	110	0,618	25,7686	0,09	-12,91
	115	0,801	25,1790	0,06	-12,56
	120	1,011	24,5737	0,06	-12,07
A3	95	0,330	27,0801	0,10	-13,54
	100	0,465	26,4588	0,08	-13,32
	105	0,637	25,8106	0,04	-13,00
	110	0,844	25,1387	0,02	-12,55
	115	1,097	24,4431	0,02	-11,92
	120	1,398	23,7096	0,03	-11,14
	125	2,000	22,9315	0,06	-10,16
A4	130	2,000	22,1005	0,13	-8,94
	105	0,385	21,4718	0,08	-7,11
	110	0,463	21,2912	0,12	-7,30
	115	0,547	21,0845	0,05	-7,61
A5	120	0,638	20,8998	0,08	-7,80
	110	0,357	16,2131	-0,08	-3,34
A6	115	0,471	16,0931	-0,07	-3,65
	105	0,495	16,4638	-0,07	-3,16
A7	110	0,671	16,3410	-0,06	-3,48
	100	0,631	16,8055	-0,04	-3,10
A8	105	0,880	16,7084	0,14	-3,25
	105	0,0256	23,1032	-2,15	-9,20
	110	0,0392	22,8777	-2,09	-9,38
	115	0,058	22,6478	-2,04	-9,54
	120	0,0826	22,4035	-2,04	-9,75

	125	0,115	22,1872	-1,91	-9,80
	130	0,155	21,9441	-1,89	-9,94
A9	105	0,0325	23,9619	0,03	-9,14
	110	0,0503	23,6937	0,001	-9,36
	115	0,0749	23,4328	0,01	-9,52
	120	0,108	23,1559	-0,04	-9,71
	125	0,15	22,8933	-0,02	-9,80
	130	0,205	22,6290	0,01	-9,86
	135	0,272	22,3581	0,03	-9,91
	140	0,355	22,0765	0,02	-9,96

4.2.2 Misturas multicomponentes na fase líquida

Na Tabela 4.2 são mostrados os desvios percentuais dos valores obtidos pelos modelos em relação às medidas experimentais da massa específica do líquido saturado, para misturas multicomponentes. Ao contrário das misturas binárias, os desvios dos valores calculados pela equação GERG-2008 foram da mesma ordem que os desvios da equação PR.

Tabela 4.2: Desvio percentual da massa específica das misturas multicomponentes medidas por Hiza e Haynes (1979) em relação aos valores calculados pelos modelos GERG-2008 e PR.

Mistura	T (K)	P (MPa)	$\rho_{\text{exp}} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$100 \cdot (\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{calc}}) / \rho_{\text{exp}}$	
				GERG-2008	PR
B1	110	0,0427	20,5342	-14,65	-6,56
	115	0,0637	20,3497	-14,08	-6,78
	120	0,0914	20,1786	-13,43	-6,91
	125	0,128	19,9858	-12,90	-6,90
B2	105	0,0477	24,9975	-10,24	-7,13
	110	0,0747	24,6696	-10,27	-10,40
	115	0,112	24,3515	-10,24	-10,53
	120	0,162	24,0335	-10,18	-10,56
B3	105	0,0515	24,8175	-11,13	-10,54
	110	0,0818	24,5382	-10,92	-10,71
	115	0,119	24,2083	-10,90	-10,59
	120	0,17	23,8859	-10,82	-10,63
B4	105	0,719	24,9084	-12,62	-10,58
	110	0,949	24,5350	-11,80	-10,40
	115	1,237	24,1433	-13,80	-10,73
B5	105	0,369	25,8587	-4,89	-30,56
	110	0,481	25,4598	-5,69	-12,05
	115	0,618	25,0466	-6,50	-12,07
	120	0,773	24,6359	7,40	-12,07
B6	105	0,282	25,3950	-9,82	-11,97
	110	0,362	25,0153	-9,84	-11,36
	115	0,455	24,6465	-9,79	-11,42
	120	0,561	24,2667	-9,75	-11,35
B7	105	0,158	25,8910	-7,70	-11,25
	110	0,214	25,5081	-7,70	-11,75
	115	0,283	25,1224	-7,68	-11,75
	120	0,365	24,7283	-7,65	-11,70
B8	105	0,204	24,7803	7,87	-11,59
	110	0,255	24,4327	8,54	-10,56
	115	0,314	24,1039	9,31	-10,69
	120	0,379	23,7707	10,10	-10,68
B9	105	0,193	24,8080	6,21	-10,62

	110	0,253	24,4664	6,91	-10,30
B10	105	0,183	24,8496	7,95	-10,42
	110	0,252	24,5159	8,66	10,67
	115	0,338	24,1783	9,40	10,59
	120	0,443	23,8577	10,23	11,18

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Para o cálculo da massa específica, os dois modelos foram implementados no *software* Matlab. A precisão dos valores calculados para misturas binárias e multicomponentes foram mensuradas comparando-as com dados experimentais citados diversas vezes como referência na literatura. Observou-se que para misturas binárias para as regiões termodinâmicas avaliadas (fase líquida e fase vapor), os valores aqui calculados pelo modelo GERG-2008 mostraram-se mais precisos que os valores calculados neste estudo pelo modelo PR, apesar de os desvios percentuais dos valores calculados serem maiores que os resultados do trabalho de Kunz e Wagner (2012). Esta diferença pode ter ocorrido devido ao cálculo dos desvios percentuais feitos por Kunz e Wagner (2012), que foram feitos em relação aos valores do modelo GERG-2008. Para misturas multicomponentes os resultados obtidos pela equação GERG-2008 apresentaram desvios percentuais dos valores calculados da mesma ordem e até maiores para algumas misturas do que os valores calculados pela equação cúbica PR. Convém salientar que os melhores resultados foram obtidos para a mistura binária metano e nitrogênio. Uma vez que o modelo GERG-2008 depende de uma série de parâmetros obtidos experimentalmente, é possível que os resultados tenham sido influenciados pela qualidade dos parâmetros para outros pares de substâncias.

Segundo Kunz e Wagner (2012) o modelo GERG-2008 apresenta-se como o modelo mais preciso no cálculo de propriedades do GN para pressões menores do que 35 MPa. Porém, para o cálculo do fator de compressibilidade de uma mistura multicomponente na fase vapor, os valores obtidos neste estudo pela *EOS* GERG-2008 para pressões abaixo de 35 MPa são piores do que os valores calculados pela equação PR e apenas estão mais próximos dos dados reais do que a equação PR para pressões acima deste valor.

Tendo em vista que o objetivo deste estudo é avaliar a precisão de um modelo de elevada complexidade matemática frente a um modelo de fácil resolução para o cálculo de propriedades de misturas de gás natural, os resultados obtidos pela equação GERG-2008 não foram vantajosos em relação aos valores obtidos pela equação cúbica PR. Os resultados obtidos para as misturas multicomponentes apresentaram desvios percentuais muito superiores em relação aos dados experimentais, quando comparados aos resultados apresentados por recentes estudos que avaliam propriedades termodinâmicas da equação GERG-2008.

Uma possível fonte de erro para tais inconsistências seriam os parâmetros apresentados por Kunz e Wagner (2012), que são necessários para o cálculo de propriedades, conforme citado anteriormente. Outra possibilidade é a forma com que o modelo considera a contribuição de cada interação binária sobre o comportamento da mistura.

Para estudo futuros, recomenda-se:

- a avaliação de outras propriedades termodinâmicas tais como entalpia, entropia, capacidade calorífica, dentre outras, uma vez que equações cúbicas tradicionais não apresentam boa precisão para as mesmas;

- implementação do modelo GERG-2008 para o cálculo da fugacidade ou do coeficiente de fugacidade para o cálculo de equilíbrio do equilíbrio líquido-vapor;
- a execução de testes computacionais envolvendo o tempo de cálculo de propriedades termodinâmicas e de equilíbrio de fases;
- a realização de novos testes objetivando se determinar a sensibilidade da GERG-2008 com relação aos seus parâmetros, assim como se determinar se os erros do modelo para misturas multicomponente são causados pelos parâmetros binários em si ou pela forma funcional da equação.

6 Referências

AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS e BIOCOMBUSTÍVEIS. Gás natural não convencional, Nota Técnica nº 09/2010-SCM. Abril 2010

ATILHAN, M. et al. Isothermal PpT measurements on Qatar's North Field type synthetic natural gas mixtures using a vibrating-tube densimeter. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 53, n. 0, p. 1-8, 10// 2012. ISSN 0021-9614.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL 2012. Disponível em <<https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioFinal2012.aspx>>

CHAMORRO, C. R. et al. Measurement of the (pressure, density, temperature) relation of two (methane + nitrogen) gas mixtures at temperatures between 240 and 400 K and pressures up to 20 MPa using an accurate single-sinker densimeter. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 38, n. 7, p. 916-922, 7// 2006. ISSN 0021-9614.

DAUBER, F.; SPAN, R. Achieving higher accuracies for process simulations by implementing the new reference equation for natural gases. **Computers & Chemical Engineering**, v. 37, n. 0, p. 15-21, 2/10/ 2012. ISSN 0098-1354.

DAUBER, F.; SPAN, R. Modelling liquefied-natural-gas processes using highly accurate property models. **Applied Energy**, v. 97, n. 0, p. 822-827, 9// 2012b. ISSN 0306-2619.

HIZA, M. J.; HAYNES, W. M.; PARRISH, W. R. Orthobaric liquid densities and excess volumes for binary mixtures of low molar mass alkanes and nitrogen between 105 and 140 K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 9, n. 9, p. 873-896, 9. 1977.

HIZA, M. J.; HAYNES, W. M. Orthobaric liquid densities and excess volumes for multicomponent mixtures of low molar-mass alkanes and nitrogen between 105 and 125 K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 12, n. 1, p. 1-10, 1// 1979.

KLIMECK, R.; SPAN, R.; KLEINRAHM, R.; WAGNER, W. Fundamental equation for calorific properties. Collecting of data and test of existing equations; Final report to GERG WG 1.3, Lehrstuhl fuer Thermodynamik; Ruhr-University Bochum: Bochum, Germany, 1996.

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

KUNZ, O.; WAGNER, W. The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: Na Expansion of GERG-2004. **Journal of Chemical & Engineering data**, v. 57, p. 3032-3091, 10/31/2012.

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

MATHIAS, P.M. The second virial coefficient and the Redlich–Kwong equation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 7037–7044, 2003.

MICHELTSEN, M.L., MOLLERUP, J.M. Thermodynamic models, fundamentals and computational aspects. Tie-Line Publication, Lyngby, Denmark, 2004.

MICHELTSEN, M. L., MOLLERUP, J. M. Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects. 2nd Edition, Tie-Line Publications, Holte, Dinamarca, 2007.

NASRIFAR, Kh., BOLLAND, O. Square-well potential and a new α function for the Soave–Redlich–Kwong equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 6901–6909, 2004.

NASRIFAR, K.; BOLLAND, O. Prediction of thermodynamic properties of natural gas mixtures using 10 equations of state including a new cubic two-constant equation of state. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 51, n. 3–4, p. 253-266, 5/16/2006. ISSN 0920-4105.

PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1976, 15, p. 59–64.

STARLING, K. E.; SAVIDGE, J. L. Compressibility factors of natural gas and other related hydrocarbon gases; Transmission Measurement Committee Report No. 8, 2nd ed.; American Gas Association: Washington, DC, 1992.

STAUDT, P. B. Nova equação cúbica de estado para a predição do equilíbrio líquido-vapor de misturas complexas envolvendo polímeros e óleos. 2010. 1 (Doutorado). Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

U.S ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, *Annual Energy Outlook 2011*. Disponível em <[http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383\(2011\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383(2011).pdf)>

U.S ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, *International Energy Outlook 2011*. Disponível em <[http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2011\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2011).pdf)>

U.S ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, *Natural Gas Issues and Trends*; Abril (1998).

VAZ, C. E. M.; MAIA, J. L. P.; SANTOS, W. G. D. **Tecnologia da Indústria do Gás Natural**. Primeira. São Paulo, SP - Brasil: 2008.

7 Apêndice

7.1 Apêndice A

A seguir é mostrado o código computacional utilizado para o cálculo da pressão pelo modelo GERG-2008.

16/07/13 14:45 T:\FranBertotto\TCC\Matlab\Equações\Pressure.m 1 of 3

```
function p = pressure(rho,T,x)

% Function p
% SYNTAX: p = pressure(delta,tau,x)
%
% pressure: p = (1 + delta*alphan_der)*(rho*R*T) [Pa = kg/m.s2]
% rho: density [mol/dm3]
% T: absolute temperature [K]
% x: row vector of mole fractions
% R: molar gas constant [J/mol.K]
% tau: inverse reduced mixture temperature
% delta: reduced mixture density
%
% Based on the paper:
% "The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and
% Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004"
% O. Kunz and W. Wagner
% Journal of Chemical Engineering Data, 2012, V. 57, pp. 3032-3091

% v 4.0.
% P.R.B.F @GIMSCOP/DEQUI/Francielle_Bertotto
% Created 03-Jun-2013

% Definitions, constants and the like
N = 21; % Number of components
R = 8.314472;
% Retrieving parameters
[rho_c,T_c,beta_v,gama_v,beta_t,gama_t,no_oi,nuo_oi,n_oi,d_oi,t_oi,c_oi,Kpol_i,Kexp_i,
n_ij,d_ij,t_ij,eta_ij,epsilon_ij,beta_ij,gamma_ij,Kpol_ij,Kexp_ij,F_ij] =
gerg2008_pars_1;

% Mixture reduced density and temperature - Eqs. 16 and 17
% Obs: rho_r and T_r are scalar
rho_r = 0;
for i = 1:N-1
    for j = i+1:N
        if x(i) > 1e-6 && x(j) > 1e-6
            rho_r = rho_r + 2*x(i)*x(j)*beta_v(i,j)*gama_v(i,j)*((x(i)+x(j))/(beta_v(i,
j)^2)*x(i)+x(j))*(1/8)*(1/rho_c(i)^(1/3)+1/rho_c(j)^(1/3))^3;
        end
    end
end
rho_r = rho_r + sum(x.^2./rho_c);
rho_r = 1/rho_r;

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

16/07/13 14:45 T:\FranBertotto\TCC\Matlab\Equações\Pressure.m

2 of 3

```

% Calculating reduced variables:
delta = rho/rho_r;
tau = T_r/T;

% alphas_oi(delta,tau) and its derivative with respect to tau - Table B7
% Obs: alphas_oi is a row vector with same length of x
alphas_oi_der = zeros(21,1);
for i = 1:N
    if x(i) > 1e-6 % Not gonna loose time
        temp = 0;
        for k = 1:Kpol_i(i)
            temp = temp + n_oi(i,k)*d_oi(i,k)*(delta^(d_oi(i,k)-1))*(tau^t_oi(i,k));
        end
        for k = Kpol_i(i)+1:Kpol_i(i)+Kexp_i(i)
            temp = temp + n_oi(i,k)*(delta^(d_oi(i,k)-1))*(d_oi(i,k)-c_oi(i,k)*
(delta^c_oi(i,k)))*(tau^t_oi(i,k))*exp(-delta^c_oi(i,k));
        end
        alphas_oi_der(i) = temp;
    end
end

% alphas_ij(delta,tau) and its derivative with respect to tau - Table B8
% Obs: alphas_ij is a 21x21 matrix
alphas_ij_der = zeros(21,21);
temp = 0;
for i = 1:N-1
    for j = i+1:N
        if x(i) > 1e-6 && x(j) > 1e-6 % Not gonna loose time
            temp = 0;
            for k = 1:Kpol_ij(i,j)
                temp = temp + n_ij(i,j)(k)*d_ij(i,j)(k)*delta^(d_ij(i,j)(k)-1)*tau^t_ij
(i,j)(k);
            end
            for k = Kpol_ij(i,j)+1:Kpol_ij(i,j)+Kexp_ij(i,j)
                temp = temp + n_ij(i,j)(k)*delta^d_ij(i,j)(k)*tau^t_ij(i,j)(k)*exp(-
eta_ij(i,j)(k)*(delta - epsilon_ij(i,j)(k))^2 - beta_ij(i,j)(k)*(delta - gamma_ij(i,j)
(k)))*((d_ij(i,j)(k)/delta)-2*eta_ij(i,j)(k)*(delta - epsilon_ij(i,j)(k)) - beta_ij(i,
j)(k));
            end
            alphas_ij_der(i,j) = temp;
        end
    end
end

% Now adding all up

% Table B5
% Obs: alphas_der is scalar
alphas_der = 0;
for i = 1:N-1
    for j = i+1:N
        if x(i) > 1e-6 && x(j) > 1e-6
            alphas_der = alphas_der + x(i)*x(j)*F_ij(i,j)*alphas_ij_der(i,j);
        end
    end
end

```

16/07/13 14:45 T:\FranBertotto\TCC\Matlab\Equações\Pressure.m

3 of 3

```
end
alphan_der = alphan_der + sum(x.*alphan_oi_der);

% pressure equation

p = (1 + delta*alphan_der)*(1e3*rho*R*T);
```

7.2 Apêndice B

A seguir é mostrado o código computacional utilizado para o cálculo da massa específica pelo modelo GERG-2008.

```
18/07/13 15:00 T:\FranBertotto\TCC\Matlab\Equações\density.m 1 of 1

function rho = density(P,T,x,rhoguess)

% DENSITY. Calculates LNG molar density based on GERG2008(by iteration).
% SYNTAX: rho = density(P,T,x,rhoguess)
% where
% rho: molar density [mol/m3]
% rhoguess: a guess for the molar density (optional)
% P: pressure: in Pa [kg/m.s2]
% T: absolute temperature [K]
% x: row vector of mole fractions
% R: molar gas constant [J/mol.K]

% P.R.B.F @GIMSCOP/DEQUI
% Created 12-Jun-2013

if nargin < 4
    % Initial guess - based on ideal gas
    rhoguess = P/8.314472/T; % mol/m^3
end

[rho,fval,flag] = fzero('erroP',rhoguess/1000,optimset('Display','none'),T,x,P);
rho = 1000*rho;

if flag ~= 1
    disp('Ohoh ... Houston we have a problem ...')
end
```

7.3 Apêndice C

A seguir é mostrado o código computacional utilizado para o cálculo da massa específica pelo modelo Peng-Robinson.

```

18/07/13 14:56 T:\FranBertotto\TCC\Matlab\Peng_Robinson\density_pr2.m 1 of 2

function dens = density_pr2(P,T,y)

% DENSITY_PR. Density Calculation by Peng-Robinson EOS.
% SYNTAX: RHO = DENSITY_PR(P,T,z)
% T é a temperatura absoluta;
% P é pressão em Pa;
% z é um vetor coluna com as frações molares da fase vapor;
% rho é a densidade molar em mol/l.
% DENSITY_PR calcula a densidade molar de mistura (componentes listados abaixo)
% através das equações de estado (EOS) Peng-Robinson.
% Sistema (nesta ordem):
% 1 - Methane;
% 2 - Nitrogen
% 3 - Ethane;
% 4 - Propane;
% 5 - n-Butane
% 6 - Isobutane
% Esta função utiliza parâmetros de interação binária.

% Ff = -1 stands for Peng-Robinson and ff = 1 for Soave-Redlich-Kwong EOS.
%

% Parâmetros e conversão de unidades
R = 0.08205; %atm.l/mol.K - still the same!
P = P/101325; % atm
Tc = [190.56 126.2 305.32 369.83 425.12 408.2]; % K
Pc = 0.9869233*[45.99 33.9 48.72 42.48 37.96 36.5]; % atm
w = [0.0115 0.039 0.0995 0.1523 0.2002 0.183];
kij = [0 0.0311 -0.0026 0.014 0.0133 0.0256;0.0311 0 0.0515 0.0852 0.08 0.1033;-0.0026
0.0515 0 0.0011 0.0096 -0.0067;0.014 0.0852 0.0011 0 0.0033 -0.0078;0.0133 0.08 0.0096
0.0033 0 -0.0004;0.0256 0.1033 -0.0067 -0.0078 -0.0004 0];
% Fixed options:
root = 'all';
ff = -1;
y = y';

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

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

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

```


18/07/13 14:56 T:\FranBertotto\TCC\Matlab\Peng Robinson\density_pr2.m 2 of 2

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

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

% Volume and density:
v = R*T*Z/P; % l/mol
dens = 1./v;
for i = 1:length(dens)
    disp(['A massa específica é ' num2str(dens(i)) ' mol/l']);
end
```

7.4 Apêndice D

A seguir são mostrados os parâmetros da Equação GERG-2008 fornecidos por Kunz e Wagner e utilizados no cálculo da massa específica.

$\eta_{oi,k}^o$	k						
	1	2	3	4	5	6	7
no1ko	19,5975088170	-83.959667892	3,0008800000	0,7631500000	0,0046000000	8,7443200000	-4.4692100000
no2ko	11,0834074890	-22.202102428	2,5003100000	0,1373200000	-0.1466000000	0,9006600000	0,0000000000
no3ko	11,9251527580	-16.118762264	2,5000200000	2,0445200000	-1.0604400000	2,0336600000	0,0139300000
no4ko	24,6754375270	-77.425313760	3,0002630000	4,3393900000	1,2372200000	13,1974000000	-6.0198900000
no5ko	31,6029081950	-84.463284382	3,0293900000	6,6056900000	3,1970000000	19,1921000000	-8.3726700000
no6ko	20,8841433640	-91.638478026	3,3394400000	9,4489300000	6,8940600000	24,4618000000	14,7824000000
no7ko	20,4137260780	-94.467620036	3,0671400000	8,9757500000	5,2515600000	25,1423000000	16,1388000000
no8ko	14,5366112170	-89.919548319	3,0000000000	8,9504300000	21,8360000000	33,4032000000	0,0000000000
no9ko	15,4499076930	-101.298172792	3,0000000000	11,7618000000	20,1101000000	33,1688000000	0,0000000000
no10ko	14,3459693490	-96.165722367	3,0000000000	11,6977000000	26,8142000000	38,6164000000	0,0000000000
no11ko	15,0637866010	-97.345252349	3,0000000000	13,7266000000	30,4707000000	43,5561000000	0,0000000000
no12ko	15,8646871610	-97.370667555	3,0000000000	15,6865000000	33,8029000000	48,1731000000	0,0000000000
no13ko	16,3139132480	-102.160247463	3,0000000000	18,0241000000	38,1235000000	53,3415000000	0,0000000000
no14ko	15,8707919190	-108.858547525	3,0000000000	21,0069000000	43,4931000000	58,3657000000	0,0000000000
no15ko	13,7964433930	-175.864487294	1,4790600000	0,9580600000	0,4544400000	1,5603900000	-1.3756000000
no16ko	10,0018435860	-14.996095135	2,5014600000	1,0755800000	1,0133400000	0,0000000000	0,0000000000
no17ko	10,8133407440	-19.834733959	2,5005500000	1,0286500000	0,0049300000	0,0000000000	0,0000000000
no18ko	8,2035206900	-11.996306443	3,0039200000	0,0105900000	0,9876300000	3,0690400000	0,0000000000
no19ko	9,3361977420	-16.266508995	3,0000000000	3,1194200000	1,0024300000	0,0000000000	0,0000000000
no20ko	13,6284097370	-143.470759602	1,5000000000	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000
no21ko	8,3166315000	-4.946502600	1,5000000000	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000

Figura 7.1: Coeficiente $n_{oi,k}^o$ de α_{oi}^o para os 21 componentes considerados.

$s_{oi,k}^o$	k						
	1	2	3	4	5	6	7
nuo_o1	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	4,3064744650	0,9362209020	5,5772338950	5,7226443610
nuo_o2	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	5,2518226200	-5.393067706	13,7889882080	0,0000000000
nuo_o3	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	3,0227581660	-2.844425476	1,5899643640	1,1215960900
nuo_o4	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	1,8318824060	0,7313066210	3,3780074810	3,5087219390
nuo_o5	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	1,2975218010	0,5432109780	2,5831460830	2,7777732710
nuo_o6	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	1,1014877980	0,4319576600	4,5024404590	2,1245163190
nuo_o7	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	1,0746731990	0,4855560210	4,6712618650	2,1915834800
nuo_o8	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	0,3803917390	1,7895209710	3,7774111130	0,0000000000
nuo_o9	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	0,6353926360	1,9772716410	4,1693711310	0,0000000000
nuo_o10	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	0,3590366670	1,6919518730	3,5969241070	0,0000000000
nuo_o11	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	0,3143483980	1,5481365600	3,2593264580	0,0000000000
nuo_o12	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	0,2791435400	1,4316447690	2,9738459920	0,0000000000
nuo_o13	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	0,2638196960	1,3705861580	2,8488604830	0,0000000000
nuo_o14	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	0,2670341590	1,3538351950	2,8334790350	0,0000000000
nuo_o15	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	6,8916541130	9,8476348300	49,7652907500	50,3672793010
nuo_o16	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	14,4617225650	7,2233254630	0,0000000000	0,0000000000
nuo_o17	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	11,6698028000	5,3027623060	0,0000000000	0,0000000000
nuo_o18	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	0,4153865890	1,7638959290	3,8748037390	0,0000000000
nuo_o19	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	4,9145805410	2,2706539800	0,0000000000	0,0000000000
nuo_o20	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000
nuo_o21	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000

Figura 7.2: Parâmetro $\vartheta_{oi,k}^o$ de α_{oi}^o para os 21 componentes considerados

$d_{oi,k}$	k																							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
do1k	1	1	2	2	4	4	1	1	1	2	3	6	2	3	3	4	4	2	3	4	5	6	6	7
do2k	1	1	2	2	4	4	1	1	1	2	3	6	2	3	3	4	4	2	3	4	5	6	6	7
do3k	1	1	2	3	3	3	4	5	6	6	1	4	1	1	3	3	4	5	5	5	5	5	0	0
do4k	1	1	2	2	4	4	1	1	1	2	3	6	2	3	3	4	4	2	3	4	5	6	6	7
do5k	1	1	1	2	3	7	2	5	1	4	3	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
do6k	1	1	1	2	3	7	2	5	1	4	3	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
do7k	1	1	1	2	3	7	2	5	1	4	3	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
do8k	1	1	1	2	3	7	2	5	1	4	3	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
do9k	1	1	1	2	3	7	2	5	1	4	3	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
do10k	1	1	1	2	3	7	2	5	1	4	3	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
do11k	1	1	1	2	3	7	2	5	1	4	3	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
do12k	1	1	1	2	3	7	2	5	1	4	3	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
do13k	1	1	1	2	3	7	2	5	1	4	3	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
do14k	1	1	1	2	3	7	2	5	1	4	3	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
do15k	1	1	2	2	4	1	5	5	5	1	1	2	5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
do16k	1	1	1	2	3	7	2	5	1	4	3	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
do17k	1	1	1	2	3	7	2	5	1	4	3	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
do18k	1	1	1	2	2	3	4	1	5	5	1	2	4	4	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
do19k	1	1	1	2	3	7	2	5	1	4	3	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
do20k	1	1	1	4	1	3	5	5	5	2	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
do21k	1	1	1	2	3	7	2	5	1	4	3	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Figura 7.8: Coeficiente $d_{oi,k}$ de α_{oi}^r .

$t_{oi,k}$	k																							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
to1k	0.125	1,125	0.375	1,125	0.625	1.5	0.625	2,625	2,750	2,125	2.00	1,750	4,500	4,750	5,000	4,000	4,500	7,500	14,000	11,500	26,000	28,000	30,000	16,000
to2k	0.125	1,125	0.375	1,125	0.625	1.5	0.625	2,625	2,750	2,125	2.00	1,750	4,500	4,750	5,000	4,000	4,500	7,500	14,000	11,500	26,000	28,000	30,000	16,000
to3k	0	1,250	1,625	0.375	0.375	1,375	1,125	1,375	0.125	1,625	3,750	3,500	7,500	8,000	6,000	16,000	11,000	24,000	26,000	28,000	24,000	26,000	0	0
to4k	0.125	1,125	0.375	1,125	0.625	1.5	0.625	2,625	2,750	2,125	2.00	1,750	4,500	4,750	5,000	4,000	4,500	7,500	14,000	11,500	26,000	28,000	30,000	16,000
to5k	0.250	1,125	1.5	1,375	0.25	0.875	0.625	1.75	3,625	3,625	14.5	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
to6k	0.250	1,125	1.5	1,375	0.25	0.875	0.625	1.75	3,625	3,625	14.5	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
to7k	0.250	1,125	1.5	1,375	0.25	0.875	0.625	1.75	3,625	3,625	14.5	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
to8k	0.250	1,125	1.5	1,375	0.25	0.875	0.625	1.75	3,625	3,625	14.5	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
to9k	0.250	1,125	1.5	1,375	0.25	0.875	0.625	1.75	3,625	3,625	14.5	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
to10k	0.250	1,125	1.5	1,375	0.25	0.875	0.625	1.75	3,625	3,625	14.5	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
to11k	0.250	1,125	1.5	1,375	0.25	0.875	0.625	1.75	3,625	3,625	14.5	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
to12k	0.250	1,125	1.5	1,375	0.25	0.875	0.625	1.75	3,625	3,625	14.5	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
to13k	0.250	1,125	1.5	1,375	0.25	0.875	0.625	1.75	3,625	3,625	14.5	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
to14k	0.250	1,125	1.5	1,375	0.25	0.875	0.625	1.75	3,625	3,625	14.5	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
to15k	0.500	0.625	0.375	0.625	1,125	2,625	0	0.250	1,375	4,000	4,250	5,000	8,000	8,000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
to16k	0.250	1,125	1.5	1,375	0.25	0.875	0.625	1.75	3,625	3,625	14.5	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
to17k	0.250	1,125	1.5	1,375	0.25	0.875	0.625	1.75	3,625	3,625	14.5	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
to18k	0.500	1,250	1,875	0.125	1,500	1,000	0.750	1,500	0.625	2,625	5,000	4,000	4,500	3,000	4,000	6,000	0	0	0	0	0	0	0	0
to19k	0.250	1,125	1.5	1,375	0.25	0.875	0.625	1.75	3,625	3,625	14.5	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
to20k	0	0.125	0.750	1,000	0.750	2,625	0.125	1,250	2,000	1,000	4,500	5,000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
to21k	0.250	1,125	1.5	1,375	0.25	0.875	0.625	1.75	3,625	3,625	14.5	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Figura 7.9: Coeficiente $t_{oi,k}$ de α_{oi}^r .

Componente	N° identificação	ρ_{ci} (mol.dm ⁻³)	T_{ci} (K)	m_i (g.mol ⁻¹)
Metano	1	10,13934272	190,564	16,04246
Nitrogênio	2	11,1839	126,192	28,0134
Dióxido de Carbono	3	10,6249787	304,1282	44,0095
Etano	4	6,87085454	305,322	30,06904
Propano	5	5,000043088	369,825	44,09562
n-Butano	6	3,920016792	425,125	58,1222
Isobutano	7	3,86014294	407,817	58,1222
n-Pentano	8	3,215577588	469,7	72,14878
Isopentano	9	3,271	460,35	72,14878
n-Hexano	10	2,705877875	507,82	86,17536
n-Heptano	11	2,315324434	540,13	100,20194
n-Octano	12	2,056404127	569,32	114,22852
n-Nonano	13	1,81	594,55	128,2551
n-Decano	14	1,64	617,7	142,28168
Hydrogênio	15	14,94	33,19	2,01588
Oxigênio	16	13,63	154,595	31,9988
Monóxido de Carbono	17	10,85	132,86	28,0101
Água	18	17,87371609	647,096	18,01528
Sulfeto de Hidrogênio	19	10,19	373,1	34,08088
Hélio	20	17,399	5,1953	4,002602
Argônio	21	13,40742966	150,687	39,948

Figura 7.10: Parâmetros Críticos e Massas molares dos 21 componentes considerados.

i/j	F_{ij}																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
1	0	1	1	1	1	1	0,771035406	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
2	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0,130424765	0,281570073	0,260632376	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0,03125726	-0,0551609771024	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0	-0,0551240293009	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Figura 7.11: Parâmetro F_{ij} de α^r pra misturas binárias.

$\beta_{v,ij}$										
i / j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0	0,998721	0,999518	0,997548	1,004827	0,979106	1,01124	0,94833	1	0,958015
2	0,998721	0	0,977795	0,97888	0,974425	0,996083	0,986416	1	1	1
3	0,999518	0,977795	0	1,002526	0,996898	1,174761	1,076552	1,024311	1,060793	1
4	0,997548	0,97888	1,002526	0	0,997607	0,999157	1	0,993851	1	1
5	1,004827	0,974425	0,996898	0,997607	0	0,999796	0,999243	1,044919	1,040459	1
6	0,979106	0,996083	1,174761	0,999157	0,999796	0	1,00088	1	1	1
7	1,01124	0,986416	1,076552	1	0,999243	1,00088	0	1	1	1
8	0,94833	1	1,024311	0,993851	1,044919	1	1	0	1	1
9	1	1	1,060793	1	1,040459	1	1	1	0	1
10	0,958015	1	1	1	1	1	1	1	1	0
11	0,962051	1	1,20547	1	1	1	1	1	1	1
12	0,994741	1	1,026169	1,00747	1	1	1	1	1	1
13	1,002852	1	1	1	1	1	1	1	1	1
14	1,033086	1	1,000151	0,995676	0,984104	0,976952	1	1	1	1,001516
15	1	0,972532	0,904142	0,925367	1	1	1	1	1	1
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
17	0,997341	1	1	1	1	1	1	1	1	1
18	1,012783	0,999522	0,949056	1	1	1	1	1	1	1
19	1,012599	0,910394	0,906631	1,010818	0,936811	0,908113	1,012994	0,984613	1	0,754474
20	1	0,969501	0,846648	1	1	1	1	1	1	1
21	1,03463	1,004166	1,008392	1	1	1	1	1	1	1

Figura 7.12: Parâmetro binário $\beta_{v,ij}$ das funções reduzidas para massa específica e temperatura para j=1-10.

$\beta_{v,ij}$											
i / j	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
1	0,962051	0,994741	1,002852	1,033086	1	1	0,997341	1,012783	1,012599	1	1,03463
2	1	1	1	1	0,972532	1	1	0,999522	0,910394	0,969501	1,004166
3	1,20547	1,026169	1	1,000151	0,904142	1	1	0,949056	0,906631	0,846648	1,008392
4	1	1,00747	1	0,995676	0,925367	1	1	1	1,010818	1	1
5	1	1	1	0,984104	1	1	1	1	0,936811	1	1
6	1	1	1	0,976952	1	1	1	1	0,908113	1	1
7	1	1	1	1	1	1	1	1	1,012994	1	1
8	1	1	1	1	1	1	1	1	0,984613	1	1
9	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
10	1	1	1	1,001516	1	1	1	1	0,754474	1	1
11	0	1	1	1	1	1	1	1	0,828967	1	1
12	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
13	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1
14	1	1	1	0	1,695358	1	1	1	0,975188	1	1
15	1	1	1	1,695358	0	1	1	1	1	1	1
16	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	0,999747
17	1	1	1	1	1	1	0	1	0,79566	1	1
18	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1
19	0,828967	1	1	0,975188	1	1	0,79566	1	0	1	1
20	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1
21	1	1	1	1	1	0,999747	1	1	1	1	0

Figura 7.13: Parâmetro binário $\beta_{v,ij}$ das funções reduzidas para massa específica e temperatura para j=11-21.

		$\gamma_{v,ij}$									
i/j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	0	1,01395	1,002807	1,006618	1,038471	1,045375	1,054319	1,124508	1,343685	1,052644	
2	1,01395	0	1,047578	1,042353	1,081025	1,146949	1,100576	1,078877	1,154135	1,195952	
3	1,002807	1,047578	0	1,032877	1,047596	1,222437	1,081909	1,068406	1,116793	0,851344	
4	1,006618	1,042353	1,032877	0	1,003035	1,006179	1,006617	1,026086	1,04544	1,169701	
5	1,038471	1,081025	1,047596	1,003035	0	1,003264	1,001156	1,019922	0,999432	1,057873	
6	1,045375	1,146949	1,222437	1,006179	1,003264	0	1,000414	1,01816	1,002728	1,034995	
7	1,054319	1,100576	1,081909	1,006617	1,001156	1,000414	0	1,00278	1,002284	1,010494	
8	1,124508	1,078877	1,068406	1,026086	1,019922	1,01816	1,00278	0	1,000024	1,002481	
9	1,343685	1,154135	1,116793	1,04544	0,999432	1,002728	1,002284	1,000024	0	1,002996	
10	1,052644	1,195952	0,851344	1,169701	1,057873	1,034995	1,010494	1,002481	1,002996	0	
11	1,156656	1,404554	1,164586	1,057666	1,079648	1,019174	1,021668	1,008972	1,009928	1,001508	
12	1,116549	1,186067	1,104044	1,071918	1,102765	1,046906	1,032807	1,069224	1,017881	1,006269	
13	1,141895	1,100406	0,973386	1,143535	1,199769	1,049219	1,047298	1,034911	1,028994	1,020762	
14	1,14609	1	1,183395	1,098361	1,053041	1,027846	1,060243	1,01637	1,039373	1,013511	
15	1,018703	0,970115	1,152793	1,106072	1,074006	1,23294	1,147596	1,188335	1,18434	1,243462	
16	1	1,008691	1	1	1	1	1	1	1	1	
17	1,006103	1,09475	1	1,201418	1,108144	1,084741	1,087272	1,119954	1,116695	1,155146	
18	1,585018	0,997082	1,542329	1	1,01176	1,223639	1	0,956677	1	1,170218	
19	1,040161	1,256844	1,024086	1,030988	1,010594	1,033366	0,988591	1,076539	0,835763	1,339284	
20	0,881406	0,93263	0,864142	1	1	1	1	1	1	1	
21	1,014679	1,002212	1,029205	1	1	1,214639	1	1	1	1	

Figura 7.14: Parâmetro binário $\gamma_{v,ij}$ das funções reduzidas para massa específica e temperatura para $j=1-10$.

$\gamma_{v,ij}$		$\gamma_{v,ij}$									
i/j	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
1	1,156656	1,116549	1,141895	1,14609	1,018703	1	1,006103	1,585018	1,040161	0,881406	1,014679
2	1,404554	1,186067	1,100406	1	0,970115	1,008691	1,09475	0,997082	1,256844	0,93263	1,002212
3	1,164586	1,104044	0,973386	1,183395	1,152793	1	1	1,542329	1,024086	0,864142	1,029205
4	1,057666	1,071918	1,143535	1,098361	1,106072	1	1,201418	1	1,030988	1	1
5	1,079648	1,102765	1,199769	1,053041	1,074006	1	1,108144	1,01176	1,010594	1	1
6	1,019174	1,046906	1,049219	1,027846	1,23294	1	1,084741	1,223639	1,033366	1	1,214639
7	1,021668	1,032807	1,047298	1,060243	1,147596	1	1,087272	1	0,988591	1	1
8	1,008972	1,069224	1,034911	1,01637	1,188335	1	1,119954	0,956677	1,076539	1	1
9	1,009928	1,017881	1,028994	1,039373	1,18434	1	1,116695	1	0,835763	1	1
10	1,001508	1,006269	1,020762	1,013511	1,243462	1	1,155146	1,170218	1,339284	1	1
11	0	1,006767	1,00137	1,002972	1,159132	1	1,190354	1	1,087957	1	1
12	1,006767	0	1,001357	1,002554	1,305249	1	1,219207	0,599484	1	1	1
13	1,00137	1,001357	0	1,000811	1,342648	1	1,252151	1	1,082905	1	1
14	1,002972	1,002554	1,000811	0	1,120234	1	0,870185	0,551405	1,171715	1	1
15	1,159132	1,305249	1,342648	1,120234	0	1	1,121416	1	1	1	1
16	1	1	1	1	1	0	1	1,143174	1	1	0,993907
17	1,190354	1,219207	1,252151	0,870185	1,121416	1	0	1	1,101731	1	1,159721
18	1	0,599484	1	0,551405	1	1,143174	1	0	1,014833	1	1,038993
19	1,087957	1	1,082905	1,171715	1	1	1,101731	1,014833	0	1	1
20	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1
21	1	1	1	1	1	0,993907	1,159721	1,038993	1	1	0

Figura 7.15: Parâmetro binário $\gamma_{v,ij}$ das funções reduzidas para massa específica e temperatura para $j=11-21$.

		$\beta_{T,ij}$																	
i/j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	0	0,9981	1,02262	0,99634	0,98968	0,99417	0,98032	0,99213	1	0,98184	0,97743	0,95747	0,94772	0,93778	1	1	0,98741	1,06333	
2	0,9981	0	1,00589	1,00767	1,00268	0,99452	0,99287	1	1	1	1	1	0,95638	0,95793	0,94613	1	1	0,99719	
3	1,02262	1,00589	0	1,01387	1,03362	1,01817	1,02334	1,027	1,01918	1	1,01181	1,02969	1,00769	1,02003	0,94232	1	1	0,99737	
4	0,99634	1,00767	1,01387	0	0,9962	0,99913	1	0,99869	1	1	1	0,98407	1	0,97092	0,93297	1	1	1	
5	0,98968	1,00268	1,03362	0,9962	0	1,00031	0,99801	0,99648	0,99436	1	1	1	1	0,98533	1	1	1	1	
6	0,99417	0,99452	1,01817	0,99913	1,00031	0	1,00008	1	1	1	1	1	1	0,99369	1	1	1	1	
7	0,98032	0,99287	1,02334	1	0,99801	1,00008	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
8	0,99213	1	1,027	0,99869	0,99648	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
9	1	1	1,01918	1	0,99436	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
10	0,98184	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	0,99764	1	1	1	1	
11	0,97743	1	1,01181	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	
12	0,95747	1	1,02969	0,98407	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	
13	0,94772	0,95638	1,00769	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	
14	0,93778	0,95793	1,02003	0,97092	0,98533	0,99369	1	1	1	0,99764	1	1	1	0	1,06482	1	1,04959	0,89716	
15	1	0,94613	0,94232	0,93297	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1,06482	0	1	1	1	
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	
17	0,98741	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1,04959	1	1	0	1	
18	1,06333	0,99719	0,99737	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,89716	1	1	1	0	
19	1,01109	1,00469	1,01603	0,9902	0,99257	0,98596	0,97455	0,96201	1	0,98589	0,98894	1	1	0,97309	1	1	1,02554	1	
20	1	0,69287	0,76838	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
21	0,99095	0,99907	0,99651	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1,00002	1	1	

Figura 7.16: Parâmetro binário $\beta_{T,ij}$ das funções reduzidas para massa específica e temperatura.

		$\gamma_{T,ij}$									
i/j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	0	0,979273	0,975665	1,049708	1,098656	1,171608	1,161118	1,249174	1,1889	1,33057	
2	0,979273	0	1,107654	1,098651	1,201264	1,304887	1,284463	1,419029	1,381771	1,472608	
3	0,975665	1,107654	0	0,90095	0,908772	0,911498	0,929983	0,979217	0,961218	1,038676	
4	1,049708	1,098651	0,90095	0	1,01473	1,034833	1,033284	1,066666	1,02115	1,092178	
5	1,098656	1,201264	0,908772	1,01473	0	1,007393	1,005251	1,008344	1,00327	1,025658	
6	1,171608	1,304887	0,911498	1,034833	1,007393	0	1,001433	1,002144	1,000792	1,009157	
7	1,161118	1,284463	0,929983	1,033284	1,005251	1,001433	0	1,002496	1,001836	1,006018	
8	1,249174	1,419029	0,979217	1,066666	1,008344	1,002144	1,002496	0	1,000051	1,000761	
9	1,1889	1,381771	0,961218	1,02115	1,00327	1,000792	1,001836	1,000051	0	1,001204	
10	1,33057	1,472608	1,038676	1,092178	1,025658	1,009157	1,006018	1,000761	1,001204	0	
11	1,37985	1,520975	1,04617	1,134532	1,050044	1,021283	1,009886	1,002441	1,003195	0,999763	
12	1,449245	1,73328	1,074455	1,168636	1,063694	1,03318	1,013945	1,016422	1,005647	1,001634	
13	1,528532	1,74912	1,140671	1,056033	1,109974	1,014096	1,017817	1,103422	1,008191	1,05537	
14	1,568231	1,822157	1,145512	1,237192	1,140905	1,076467	1,021625	1,049036	1,010825	1,02894	
15	1,352643	1,175697	1,782925	1,902008	2,308215	2,50926	1,895305	2,013859	1,996387	3,021198	
16	0,95	0,993425	1	1	1	1	1	1	1	1	
17	0,987473	0,968808	1	1,069225	1,197564	1,173916	1,16139	1,206043	1,199326	1,233273	
18	0,775811	0,995157	0,775454	1	0,600341	0,615513	1	0,447666	1	0,569681	
19	0,961156	0,960174	0,926019	0,902737	0,905829	0,926157	0,937131	0,959066	0,982652	0,956076	
20	3,159777	1,471832	3,207457	1	1	1	1	1	1	1	
21	0,989843	0,990035	1,050972	1	1	1,245039	1	1	1	1	

Figura 7.17: Parâmetro binário $\gamma_{T,ij}$ das funções reduzidas para massa específica e temperatura para $j=1-10$.

i / j	$\gamma_{T,ij}$										
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
1	1,37985	1,449245	1,528532	1,568231	1,352643	0,95	0,987473	0,775811	0,961156	3,159777	0,989843
2	1,520975	1,73328	1,74912	1,822157	1,175697	0,993425	0,968808	0,995157	0,960174	1,471832	0,990035
3	1,04617	1,074455	1,140671	1,145512	1,782925	1	1	0,775454	0,926019	3,207457	1,050972
4	1,134532	1,168636	1,056033	1,237192	1,902008	1	1,069225	1	0,902737	1	1
5	1,050044	1,063694	1,109974	1,140905	2,308215	1	1,197564	0,600341	0,905829	1	1
6	1,021283	1,03318	1,014096	1,076467	2,50926	1	1,173916	0,615513	0,926157	1	1,245039
7	1,009886	1,013945	1,017817	1,021625	1,895305	1	1,16139	1	0,937131	1	1
8	1,002441	1,016422	1,103422	1,049036	2,013859	1	1,206043	0,447666	0,959066	1	1
9	1,003195	1,005647	1,008191	1,010825	1,996387	1	1,199326	1	0,982652	1	1
10	0,999763	1,001634	1,05537	1,02894	3,021198	1	1,233273	0,569681	0,956076	1	1
11	0	0,998793	1,00115	1,00223	3,169143	1	1,256124	1	1,013453	1	1
12	0,998793	0	1,000235	1,007186	2,191555	1	1,276566	0,662072	1	1	1
13	1,00115	1,000235	0	1,000182	2,234354	1	1,294071	1	1,086558	1	1
14	1,00223	1,007186	1,000182	0	3,786004	1	1,803568	0,740416	1,103693	1	1
15	3,169143	2,191555	2,234354	3,786004	0	1	1,377505	1	1	1	1
16	1	1	1	1	1	0	1	0,964768	1	1	0,99043
17	1,256124	1,276566	1,294071	1,803568	1,377505	1	0	1	1,02275	1	0,954216
18	1	0,662072	1	0,740416	1	0,964768	1	0	0,940587	1	1,070942
19	1,013453	1	1,086558	1,103693	1	1	1,02275	0,940587	0	1	1
20	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1
21	1	1	1	1	1	0,99043	0,954216	1,070942	1	1	0

Figura 7.18: Parâmetro binário $\gamma_{T,ij}$ das funções reduzidas para massa específica e temperatura para j=11-21.

8 Anexo

8.1 Anexo A

Table 3
Liquefied natural gas mixture compositions and code names (experimental data from Haynes and Hiza, 1977; Hiza and Haynes, 1980; Haynes, 1982)

Code	N ₂	C ₁	C ₂	C ₃	<i>i</i> -C ₄	<i>n</i> -C ₄	<i>i</i> -C ₅	<i>n</i> -C ₅
LNG1		0.8604, 0.85378	0.0460, 0.05178	0.0479, 0.0470	0.0457, 0.04741			
LNG2	0.04801	0.8094	0.04542	0.0505	0.04667			
LNG3		0.8534, 0.75442	0.07895, 0.15401	0.04729, 0.06950	0.00854, 0.00978	0.00992, 0.00978	0.00097, 0.00089	0.00089, 0.00083
LNG4	0.0484	0.8526	0.0483	0.0507				
LNG5		0.84558– 0.85892	0.05042– 0.11532	0.4038– 0.01341	0.0053– 0.02577	0.00705– 0.02901		
LNG6	0.049	0.8060	0.0468	0.0482	0.050			
LNG7	0.0554	0.7909	0.056	0.0500		0.0477		
LNG8	0.00601– 0.0425	0.8130– 0.90613	0.0475– 0.08477	0.02154– 0.0298	0.00300– 0.0241	0.00306– 0.0242		
LNG9		0.85133, 0.84566	0.05759, 0.07924	0.04808, 0.05060		0.02450, 0.04300		
LNG10	0.00599– 0.00859	0.74275– 0.90068	0.06537– 0.16505	0.02200– 0.06742	0.00291– 0.01336	0.00284– 0.01326	0.00010– 0.00223	0.00011– 0.00216
LNG11		0.85341	0.07898	0.04729	0.00854	0.00992	0.00097	0.00089
LNG12		0.86040	0.04600	0.04790	0.0457			
LNG13	0.0484	0.8094	0.04542	0.05050	0.04628			
LNG14	0.0484	0.8526	0.0453	0.0537				
LNG15		0.85443	0.05042	0.04038	0.02577	0.02900		
LNG16	0.049	0.8060	0.0468	0.0482	0.0500			
LNG17	0.0554	0.7909	0.056	0.05		0.0477		
LNG18	0.0425	0.8130	0.0475	0.0487	0.0241	0.0242		
LNG19		0.85133	0.05759	0.04808		0.0430		
LNG20	0.00599	0.74275	0.16505	0.06547	0.00843	0.00893	0.00069	0.00269

Figura 8.1: Composições das misturas de GN utilizadas por Nasrifar e Bolland (2006).