

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

André de Freitas Gonçalves

**PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE
HIDROCARBONETOS PRESENTES NO CICLO DE LIQUEFAÇÃO C3MR DE
GÁS NATURAL**

Belo Horizonte
2020

André de Freitas Gonçalves

**PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE
HIDROCARBONETOS PRESENTES NO CICLO DE LIQUEFAÇÃO C3MR DE
GÁS NATURAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Engenharia de Sistemas em Processos.

Orientadora: Andréa Oliveira Souza da Costa

Coorientador: Esly Ferreira da Costa Júnior

Belo Horizonte
2020

G635p	<p>Gonçalves, André de Freitas. Predição de propriedades termodinâmicas de hidrocarbonetos presentes no ciclo de liquefação C3MR de gás natural [recurso eletrônico] / André de Freitas Gonçalves. - 2020. 1 recurso online (160 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientadora: Andréa Oliveira Souza da Costa. Coorientador: Esly Ferreira da Costa Júnior.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Apêndices: f. 109-160. Bibliografia: f. 102-108.</p> <p>Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia química - Teses. 2. Equilíbrio líquido-vapor - Teses. 3. Entalpia - Teses. 4. Gás natural - Teses. I. Costa, Andréa Oliveira Souza da. II. Costa Junior, Esly Ferreira da. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0(043)</p>
-------	--



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**“PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS
DE HIDROCARBONETOS PRESENTES NO CICLO DE
LIQUEFAÇÃO C3MR DE GÁS NATURAL”**

André de Freitas Gonçalves

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

266ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 10 DE FEVEREIRO DE 2020 POR:

M. H. Andrade

Profª. Dra. Maria Helena Caño de Andrade
UFMG

Vanessa de Freitas Cunha Lins

Profª. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins
DEQ/UFMG

Eslly Ferreira da Costa Júnior

Prof. Dr. Eslly Ferreira da Costa Júnior
Coorientador - DEQ/UFMG

Andréa Oliveira Souza da Costa

Profª. Dra. Andréa Oliveira Souza da Costa
Orientadora - DEQ/UFMG

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à minha orientadora, Andréa, e ao meu coorientador, Esly, pelos valiosos conselhos, pela paciência e pela amizade. Agradeço às professoras Maria Helena e Vanessa que, além dos ensinamentos passados no decorrer de minha graduação em engenharia química, aceitaram prontamente a tarefa de avaliar este trabalho. Aos demais professores do departamento de engenharia química da UFMG, deixo também meu agradecimento. Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa que permitiu minha dedicação integral à pesquisa. Não poderia deixar de agradecer à minha companheira de todas as horas, Gabrielle, pelo suporte e companheirismo, à minha avó, Aparecida, pelo rigor na inspeção das primeiras lições de casa, e aos meus pais, Inês e Moacir, pelo apoio incessante e pela motivação diária na busca pelo conhecimento.

RESUMO

O balanço favorável entre eficiência energética e emissão de poluentes faz do gás natural uma alternativa atrativa como combustível, em substituição ao petróleo e ao carvão. A elevada distância entre as reservas e os centros consumidores torna necessária a liquefação do gás, visando a redução volumétrica para um transporte adequado. A simulação computacional apresenta-se como ferramenta importante para a análise do desempenho, *design* de equipamentos e otimização dos diversos ciclos de liquefação disponíveis. Para tanto, são necessários modelos termodinâmicos que viabilizem a predição acurada das propriedades do gás natural e dos refrigerantes envolvidos. Neste trabalho, é avaliada a adequação das equações de estado de Peng-Robinson e Soave-Benedict-Webb-Rubin quanto à previsão da entalpia, entropia e equilíbrio de fases de gases naturais e fluidos refrigerantes, visando a aplicação em simulações do ciclo de liquefação intitulado "*propane pre-cooled mixed refrigerant*", ou C3MR. Os resultados foram validados a partir de dados experimentais reportados na literatura, comprovando-se a boa capacidade de predição das propriedades termodinâmicas em questão por ambas as equações de estado.

Palavras-chave: Gás natural. Peng-Robinson. Soave-Benedict-Webb-Rubin. Entalpia. Equilíbrio líquido-vapor.

ABSTRACT

Natural gas is an attractive replacement for oil and coal, as fuel, given the favorable balance between energetic efficiency and pollutant emissions. To make the gas suitable for transportation between the large distances that separate reservoirs and customers, it must be liquefied. Computational simulation is an important tool in the analysis of efficiency, equipment design and optimization of the liquefaction cycles available in industry. Thermodynamic models that enable accurate predictions of the natural gas and the refrigerant streams are, therefore, needed. In this work, the Peng-Robinson and the Soave-Benedict-Webb-Rubin equations of state are evaluated for prediction of enthalpy, entropy and liquid-vapor equilibrium of natural gas and refrigerant fluids, aiming its utilization as mathematical model in simulations of the propane pre-cooled mixed refrigerant cycle (C3MR). Based on experimental data available in the literature, results were validated. The Peng-Robinson and the Soave-Benedict-Webb-Rubin equations were considered adequate calculation methods for thermodynamic properties of the natural gas and refrigerant mixtures analyzed.

Keywords: Natural gas. Peng-Robinson. Soave-Benedict-Webb-Rubin. Enthalpy. Liquid-vapor equilibrium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Percentual do custo de setores específicos em relação ao custo total da cadeia de valor do LNG.....	20
Figura 2 – Possíveis processos para a liquefação de um gás genérico.....	21
Figura 3 – Ilustração esquemática (a) e diagrama temperatura-entropia (b) do ciclo de liquefação Linde-Hampson.....	22
Figura 4 – Ilustração esquemática (a) e diagrama Temperatura-Entropia (b) do ciclo de liquefação Linde-Hampson pré-resfriado	24
Figura 5 – Ilustração esquemática (a) e diagrama Temperatura-Entropia (b) do ciclo de liquefação Linde-Hampson com compressão em dois estágios.....	26
Figura 6 – Ilustração esquemática do ciclo Claude	28
Figura 7 – Configuração simplificada de um ciclo em cascata, com fluidos refrigerantes puros.	30
Figura 8 – Curvas de refrigeração para ciclos em cascata com 3 (a) e com 9 estágios de compressão (b).	31
Figura 9 – Curvas de resfriamento para um fluido refrigerante puro (a) e para um fluido refrigerante misto (b).	33
Figura 10 – Ciclo de liquefação SMR simplificado (PRICO).....	34
Figura 11 – Ciclo de liquefação SMR em dois estágios (KOREA)	35
Figura 12 – Ciclo de liquefação C3MR.....	36
Figura 13 – Parte do ciclo C3MR conhecida como subciclo do propano	38
Figura 14 - <i>Layout</i> alternativo para o subciclo do propano.....	39
Figura 15 - Ciclo de liquefação DMR.....	40
Figura 16 - Curvas de resfriamento dos sistemas C3MR (a) e DMR (b).	41
Figura 17 – Envelope de saturação de uma mistura de hidrocarbonetos de composição genérica	57
Figura 18 – Envelope de saturação de uma mistura de hidrocarbonetos, nitrogênio e dióxido de carbono, predito através da metodologia descrita por Khodapanah (2015).	58
Figura 19 – Envelopes de saturação de uma mistura composta por metano, n-butano e n-decano, preditos a partir das equações de estado de Peng-Robinson e PC-Saft. Pontos críticos preditos com as equações são representados pelos quadrados preto e branco.	59

Figura 20 – Representação esquemática da metodologia adotada neste estudo	64
Figura 21 – Curvas de pontos de orvalho experimentais e preditos, a partir dos modelos PR-BIPs, PR-SZ e PR-Flöter, para a mistura NG1.....	86
Figura 22 – Curvas de pontos de orvalho experimentais e preditos, a partir dos modelos PR-BIPs, PR-SZ e PR-Flöter para a mistura NG2.....	86
Figura 23 – Curvas de pontos de orvalho experimentais e preditos, a partir dos modelos PR-BIPs, PR-SZ e PR-Flöter para a mistura NG3.....	87
Figura 24 – Curvas de pontos de orvalho experimentais e preditos, a partir dos modelos PR-BIPs, PR-SZ e PR-Flöter, para a mistura NG4.....	87
Figura 25 - Curvas de pontos de orvalho experimentais e preditos, a partir dos modelos PR-BIPs, PR-SZ e PR-Flöter, para a mistura NG5.	88
Figura 26 – Envelope de saturação da mistura SNG1, predito com as equações de estado de Peng-Robinson, com parâmetros binários (PR BIPs), e Soave-BWR, com parâmetros binários (Soave-BWR BIPs).	90
Figura 27 - Envelope de saturação da mistura SNG2, predito com as equações de estado de Peng-Robinson, com parâmetros binários (PR-BIPs), e Soave-BWR, com parâmetros binários (Soave-BWR BIPs).	90
Figura 28 - Envelope de saturação da mistura SNG3, predito com as equações de estado de Peng-Robinson, com parâmetros binários (PR-BIPs), e Soave-BWR, com parâmetros binários (Soave-BWR BIPs).	91
Figura 29 - Envelope de saturação da mistura SNG4, predito com as equações de estado de Peng-Robinson, com parâmetros binários (PR-BIPs), e Soave-BWR, com parâmetros binários (Soave-BWR BIPs).	91
Figura 30 - Envelope de saturação da mistura SNG5, predito com as equações de estado de Peng-Robinson, com parâmetros binários (PR-BIPs), e Soave-BWR, com parâmetros binários (Soave-BWR BIPs).	92
Figura 31 - Envelope de saturação da mistura SNG6, predito com as equações de estado de Peng-Robinson, com parâmetros binários (PR-BIPs), e Soave-BWR, com parâmetros binários (Soave-BWR BIPs).....	92
Figura 32 – Comparação entre as composições experimentais e calculadas, a partir do modelo PR-BIPs, para as fases de líquido e vapor nas misturas ELV1 e ELV2..	95
Figura 33 – Comparação entre as composições experimentais e calculadas, a partir do modelo PR-BIPs, para as fases de líquido e vapor nas misturas ELV3, ELV4 e ELV5	96

Figura 34 - Comparação entre as composições experimentais e calculadas, a partir do modelo Soave-BWR BIPs, para as fases de líquido e vapor nas misturas ELV1 e ELV2	98
Figura 35 - Comparação entre as composições experimentais e calculadas, a partir do modelo Soave-BWR BIPs, para as fases de líquido e vapor nas misturas ELV3, ELV4 e ELV5	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Constantes da equação MBWR para o propano	45
Tabela 2 - Constantes para determinação do calor específico ($G_i(n)$) e da pressão de vapor (V_p) do propano	46
Tabela 3 - Constantes das correlações para determinação das densidades do propano nas condições de líquido saturado e vapor saturado	47
Tabela 4 - Entalpia padrão de formação (Δh_f°) dos componentes presentes no gás natural analisado	66
Tabela 5 - Coeficientes binários (k_{ij}) da equação de Peng-Robinson-I	66
Tabela 6 - Coeficientes binários (k_{ij}) da equação de Peng-Robinson-II	66
Tabela 7 - Coeficientes binários (k_{ij}) da equação de Soave-BWR-I	67
Tabela 8 - Coeficientes binários (k_{ij}) da equação de Soave-BWR-II	67
Tabela 9 - Entropia do estado de referência (s°)	69
Tabela 10 - Funções alpha comparadas neste trabalho	72
Tabela 11 – Valores calculados de entalpia (h) e entropia (s) para o propano e desvio relativo percentual (%AD) em relação aos valores determinados por Younglove e Ely (1987)	78
Tabela 12 – Composição, temperaturas inicial (T_0) e final (T_f) e pressão das misturas utilizadas para validação dos cálculos de entalpia	79
Tabela 13 - Desvio percentual relativo (%AD) entre entalpias experimentais e calculadas a partir de diferentes funções alpha, para transições na fase gasosa (continua)	80
Tabela 14 - Desvio percentual relativo (%AD) entre entalpias experimentais e calculadas a partir de diferentes funções alpha, para transições entre as fases de gás e líquido	81
Tabela 15 - Desvio percentual relativo (%AD) entre entalpias experimentais e calculadas a partir da equação de estado Soave-BWR, sem (Soave-BWR) e com coeficientes binários (Soave-BWR-BIPs), para transições na fase gasosa	82
Tabela 16 - Desvio percentual relativo (%AD) entre entalpias experimentais e calculadas a partir da equação de estado Soave-BWR, sem (Soave-BWR) e com coeficientes binários (Soave-BWR-BIPs), para transições entre as fases de gás e líquido	82
Tabela 17 – Composição das misturas utilizadas para cálculo de entropia	83

Tabela 18 - Desvio percentual relativo (%AD) entre dados de entropia reportados na literatura (ΔS_{rep}) e calculados a partir da equação da EDE PR com coeficientes binários ($\Delta S_{PR-BIPs}$), para transições entre as fases de gás e líquido e somente na fase de gás	84
Tabela 19 - Desvio percentual relativo (%AD) entre dados de entropia reportados na literatura (ΔS_{rep}) e calculados a partir da equação da EDE Soave-BWR com coeficientes binários ($\Delta S_{SBWR-BIPs}$), para transições entre as fases de gás e líquido e somente na fase de gás	84
Tabela 20 - Composição das misturas avaliadas na predição de pontos de orvalho de gases naturais	85
Tabela 21 – Composição dos gases naturais utilizados para predição do envelope de saturação.....	89
Tabela 22 - Composição das misturas avaliadas em cálculos de equilíbrio líquido-vapor de gases naturais	93
Tabela 23 – Frações molares experimentais e preditas, a partir do modelo PR-BIPs, para a mistura ELV1 (P=5729 kPa, T=243,21 K).	94
Tabela 24 – Frações molares experimentais e preditas, a partir do modelo PR-BIPs, para a mistura ELV2 (P=4060 kPa, T=189,39 K).	94
Tabela 25 – Frações molares experimentais e preditas, a partir do modelo PR-BIPs, para a mistura ELV3 (P=2785 kPa, T=180,98 K).	94
Tabela 26 – Frações molares experimentais e preditas, a partir do modelo PR-BIPs, para a mistura ELV4 (P=4202 kPa, T=184,1 K).	95
Tabela 27 – Frações molares experimentais e preditas, a partir do modelo PR-BIPs, para a mistura ELV5 (P=7340 kPa, T=233,01 K).	95
Tabela 28 – Frações molares experimentais e preditas, a partir do modelo Soave-BWR BIPs, para a mistura ELV1 (P=5729 kPa, T=243,21 K).	96
Tabela 29 – Frações molares experimentais e preditas, a partir do modelo Soave-BWR BIPs, para a mistura ELV2 (P=4060 kPa, T=189,39 K).	97
Tabela 30 – Frações molares experimentais e preditas, a partir do modelo Soave-BWR BIPs, para a mistura ELV3 (P=2785 kPa, T=180,98 K).	97
Tabela 31 – Frações molares experimentais e preditas, a partir do modelo Soave-BWR BIPs, para a mistura ELV4 (P=4202 kPa, T=184,1 K).	97
Tabela 32 – Frações molares experimentais e preditas, a partir do modelo Soave-BWR BIPs, para a mistura ELV5 (P=7340 kPa, T=233,01 K).	97

LISTA DE ABREVIACÕES

APCI – *Air Products and Chemicals, Incorporated*

BIPs – *Binary interaction parameters*

BOG – *Boil off gas*

BWR – *Benedict-Webb-Rubin*

C3MR – *Propane precooled mixed refrigerant*

DMR – *Dual mixed refrigerant*

EDE BWR – *Equação de estado de Benedict-Webb-Rubin*

EDE MBWR – *Verso modificada da equação de estado de Benedict-Webb-Rubin*

EDE PR – *Equação de estado de Peng-Robinson*

EDE Soave-BWR – *Equação de estado de Soave-Benedict-Webb-Rubin*

KOGAS – *Korea Gas Corporation*

Lq. Comp. – *Líquido comprimido*

LKP – *Lee-Kesler-Plocker*

LNG – *Liquefied Natural Gas*

MTPA – *Million tons per annum*

PRICO – *Polyrefrigerant integrated cycle operation*

PR-Flter – *Peng-Robinson modificada por Flter*

PR-SZ – *Peng-Robinson modificada por Saffari-Zahedi*

PVT – *Pressão-volume-temperatura*

SRK – *Soave-Redlich-Kwong*

SRM – *Single mixed refrigerant*

GN – *Gás natural*

RM – *Refrigerante misto*

%AD – *Desvio relativo percentual*

LISTA DE SÍMBOLOS

a_m	Parâmetro da equação de Peng-Robinson, aplicada a misturas	$[m^3.kmol]^2$
a^{res}	Energia de Helmholtz residual específica	$[kJ.kg^{-1}]$
$a(T)$	Termo de atratividade da equação de Peng-Robinson	$[m^3.kmol]^2$
A	Parâmetro da equação de Peng-Robinson	-
$A(n)$	Parâmetros da equação MBWR	-
b	Parâmetro da equação de Peng-Robinson	$[m^3.kmol]$
b	Parâmetro da equação Soave-BWR	-
B	Parâmetro da equação de Peng-Robinson	-
B	Parâmetro da equação Soave-BWR	$[m^3.kmol^{-1}]$
b_m	Parâmetro da equação de Peng-Robinson, aplicada a misturas	$[m^3.kmol]$
C	Parâmetro da equação de Benedict-Webb-Rubin	$[m^6.kmol^{-2}]$
C_p	Capacidade térmica a pressão constante	$[kJ.kg^{-1}.K]$
d	Parâmetro da equação Soave-BWR	-
d_1	Parâmetro da equação Soave-BWR	-
d_2	Parâmetro da equação Soave-BWR	-
D	Parâmetro da equação Soave-BWR	$[m^{12}.kmol^{-4}]$
e	Parâmetro da equação Soave-BWR	-
e_1	Parâmetro da equação Soave-BWR	-
e_2	Parâmetro da equação Soave-BWR	-
e_3	Parâmetro da equação Soave-BWR	-
E	Parâmetro da equação Soave-BWR	$[m^6.kmol^{-2}]$
f	Parâmetro da equação Soave-BWR	-
f_i	Fugacidade da espécie i , pura	$[kPa]$
\hat{f}_i^v	Fugacidade da espécie i em mistura gasosa	$[kPa]$
\hat{f}_i^l	Fugacidade da espécie i em mistura líquida	$[kPa]$
F	Parâmetro da equação Soave-BWR	$[m^6.kmol^{-2}]$
$G_i(n)$	Parâmetros da equação MBWR	-
h	Entalpia específica	$[kJ.kg^{-1}]$
h^{res}	Entalpia residual específica	$[kJ.kg^{-1}]$

h°	Entalpia específica do estado de referência (298 K, 1 bar)	[kJ.kg ⁻¹]
H	Entalpia total	[kJ]
i	Razão entre as taxas mássicas de gás a pressão intermediária e a alta pressão	-
k_{ij}	Parâmetro binário associado aos componentes i e j	-
K_i	Razão entre as frações molares do componente i	-
\dot{m}	Taxa mássica de gás	[kg.s ⁻¹]
m_m	Parâmetro da equação Soave-BWR	-
\dot{m}_r	Taxa mássica de refrigerante	[kg.s ⁻¹]
M_c	Propriedade genérica M crítica	[M]
M_{calc}	Valor calculado para a propriedade genérica M	[M]
M_{cm}	Propriedade genérica M crítica de mistura	[M]
M_{exp}	Valor experimental da propriedade genérica M	[M]
M_l	Propriedade genérica M da fase líquido saturado	[M]
M_r	Propriedade genérica M reduzida	[M]
M_t	Propriedade genérica M no ponto triplo	[M]
M_v	Propriedade genérica M da fase vapor saturado	[M]
n_i	Número de mols da espécie i	kmol
N	Número de componentes do sistema	-
P	Pressão	[kPa]
\dot{Q}	Taxa de calor	[kJ.s ⁻¹]
r	Razão entre as taxas mássicas de refrigerante e gás comprimido	-
R	Constante universal dos gases	[kJ.K ⁻¹ .kmol ⁻¹]
s	Entropia específica	[kJ.K ⁻¹ .kg ⁻¹]
s^{res}	Entropia residual específica	[kJ.K ⁻¹ .kg ⁻¹]
s°	Entropia específica do estado de referência (298 K, 1 bar)	[kJ.K ⁻¹ .kg ⁻¹]
S	Entropia total	[kJ]
S_1	Parâmetro de regra de mistura para Soave-BWR	[K ² .kPa ⁻¹]
S_2	Parâmetro de regra de mistura para Soave-BWR	[K.kPa ⁻¹]
S_3	Parâmetro de regra de mistura para Soave-BWR	[K.kPa ⁻¹]
T	Temperatura	[K]
v	Volume específico	[m ³ .kmol ⁻¹]

V	Volume total	[m ³]
$V_P(n)$	Parâmetros da equação MBWR	-
w_{\min}	Trabalho mínimo requerido por unidade de massa	[kJ.kg ⁻¹]
\dot{W}	Taxa de trabalho	[kJ.s ⁻¹]
\dot{W}_C	Taxa de trabalho de compressão	[kJ.s ⁻¹]
\dot{W}_e	Taxa de trabalho de expansão	[kJ.s ⁻¹]
x	Fração do gás conduzida a um expensor	-
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida	-
y_i	Fração molar do componente i na fase vapor	-
z_i	Fração molar da espécie i na mistura bifásica	-
Z	Fator de compressibilidade	-
$\alpha(T)$	Função alpha	-
β	Fração de vapor em mistura bifásica	-
β	Parâmetro da equação Soave-BWR	-
β_C	Parâmetro da equação Soave-BWR	-
δ	Parâmetro da equação Soave-BWR	-
δ_C	Parâmetro da equação Soave-BWR	-
Δh_f°	Entalpia padrão de formação	[kJ.kg ⁻¹]
ε	Parâmetro da equação Soave-BWR	-
ε_C	Parâmetro da equação Soave-BWR	-
γ_i	Coefficiente de atividade da espécie i	-
κ	Parâmetro da equação de Peng-Robinson	-
ω	Fator acêntrico	-
μ	Parâmetro de regra de mistura para Soave-BWR	-
ω_m	Fator acêntrico equivalente de uma mistura (EDE Soave-BWR)	-
Ω_a	Parâmetro da equação de Peng-Robinson	-
Ω_b	Parâmetro da equação de Peng-Robinson	-
$\hat{\phi}_i^g$	Coefficiente de fugacidade da espécie i em mistura gasosa	-
$\hat{\phi}_i^l$	Coefficiente de fugacidade da espécie i em mistura líquida	-
ϕ	Parâmetro da equação Soave-BWR	-
ψ	Densidade reduzida	-
ρ	Densidade	[kg.m ⁻³]

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	17
2.OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 GÁS NATURAL: CARACTERÍSTICAS E IMPORTÂNCIA	19
3.2 CICLOS DE LIQUEFAÇÃO: ASPECTOS TERMODINÂMICOS	20
3.2.1 Ciclos clássicos	22
3.3 PROCESSOS DE LIQUEFAÇÃO DE GÁS NATURAL	32
3.3.1 <i>Single Mixed Refrigerant (SMR)</i>	34
3.3.2 <i>Propane pre-cooled Mixed Refrigerant (C3MR)</i>	36
3.3.3 <i>Dual Mixed Refrigerant (DMR)</i>	40
3.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	42
3.4.1 Equações de estado	44
3.4.1.1 Equação de Benedict-Webb-Rubin modificada (EDE MBWR).....	44
3.4.1.2 Equação de estado de Peng-Robinson (EDE PR)	47
3.4.1.3 Equação de estado de Soave-Benedict-Webb-Rubin (EDE Soave-BWR)....	50
3.4.2 Derivação de propriedades caloríficas	55
3.4.3 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)	56
4.METODOLOGIA	62
4.1 PROPRIEDADES CALORÍFICAS	64
4.1.1 Entalpia	64
4.1.2 Entropia	68
4.1.3 Aplicação para o propano	70
4.1.4 Aplicação ao gás natural (GN) e refrigerante misto (MR)	71
4.2 CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV)	72
4.2.1 Propano	72
4.2.2 Gás natural (GN) e refrigerante misto (MR)	73
4.2.2.1 Algoritmo de pontos de orvalho	74
4.2.2.2 Algoritmo de pontos de bolha	76
4.2.2.3 Algoritmo de flash isotérmico e isobárico	77
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	78

5.1 VALIDAÇÃO DOS CÁLCULOS DE ENTALPIA E ENTROPIA	78
5.2 VALIDAÇÃO DOS CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO	85
5.2.1 Predição do ponto de orvalho de gases naturais.....	85
5.2.2 Predição do envelope de fases	89
5.2.3 Predição da composição das fases em equilíbrio.....	93
6.CONCLUSÃO	99
7.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102
APÊNDICE A – Códigos implementados em MATLAB.....	109

1. INTRODUÇÃO

A busca por fontes energéticas eficientes e a urgente necessidade de redução dos impactos ambientais levaram o gás natural a uma posição de destaque no cenário mundial, conforme será apresentado na seção “3.1 Gás natural: características e importância”. Com frequência, a elevada distância entre centros consumidores e as reservas inviabiliza o transporte por gasodutos, de maneira que a alternativa economicamente viável passa ser a liquefação do gás. Contudo, a necessidade de refrigeração a $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$, a pressão atmosférica, faz deste processo um dos mais caros da cadeia produtiva do gás natural.

Entre os ciclos de liquefação estudados, aquele intitulado *propane pre-cooled mixed refrigerant* ou C3MR apresenta destaque: combina os efeitos de um ciclo pré-resfriado - apresentado inicialmente na seção “3.2.1 Ciclos Clássicos” – com as potencialidades que a introdução de uma mistura de refrigerantes, em substituição a um fluido único oferece – detalhadas na seção “3.3 Ciclos de Liquefação de Gás Natural”. Segundo Khan, Karimi e Wood (2017), trata-se do ciclo de liquefação de gás natural mais utilizado em plantas comerciais, atualmente.

A modelagem e a simulação adequadas do ciclo de liquefação apresentam-se como importantes alternativas para a análise de desempenho e melhorias na performance, como redução da vazão de fluidos refrigerantes, simplificação de layouts e redução de custos. Dado que alguns dos princípios e restrições matemáticas nos quais a modelagem é baseada são advindos da termodinâmica clássica, esta apresenta uma importância inquestionável. Como exemplo, podem ser citadas as pesquisas conduzidas por Wang *et al.* (2011) e Lee *et al.* (2014), em que uma redução do consumo energético do ciclo C3MR foi alcançada a partir do mapeamento das condições operacionais de casos base do ciclo em diagramas pressão-entalpia e temperatura-entalpia.

Dessa forma, o domínio da etapa de derivação de propriedades termodinâmicas a partir de equações de estado é essencial para a descrição e análise dos subsistemas encontrados no ciclo de liquefação C3MR, bem como para a proposição de melhorias. Dada a ocorrência de sistemas bifásicos, a modelagem do equilíbrio líquido-vapor é igualmente relevante. Justificam-se, portanto, o estudo e o desenvolvimento de modelos matemáticos que viabilizem a determinação da composição das fases em equilíbrio e de propriedades necessárias para a simulação

de ciclos de liquefação e sistemas análogos, essencialmente, entalpia e entropia de gases naturais e fluidos refrigerantes.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a aplicação de diferentes equações de estado para a representação do comportamento volumétrico e do equilíbrio líquido-vapor de gases naturais e fluidos refrigerantes, empregados no ciclo de liquefação de gás natural intitulado *propane pre-cooled mixed refrigerant (C3MR)*.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos, destacam-se:

- Predizer as propriedades termodinâmicas de interesse – entalpia e entropia –, para o propano, a partir de uma versão da equação de estado de Benedict-Webb-Rubin, modificada por Younglove e Ely (1987) (MBWR);
- Predizer as propriedades termodinâmicas de interesse – entalpia e entropia –, para o gás natural e o fluido refrigerante misto, a partir das equações de estado de Peng-Robinson (PR) e Soave-Benedict-Webb-Rubin (Soave-BWR);
- Comparar diferentes funções alpha da equação de estado de Peng-Robinson (EDE PR), disponíveis na literatura, quanto à predição de entalpias e pontos de orvalho de gases naturais;
- Investigar o desempenho das equações de estado EDE PR e EDE Soave-BWR na predição das composições das fases em equilíbrio de sistemas bifásicos de gás natural;
- Investigar o desempenho das equações de estado EDE PR e EDE Soave-BWR na predição do envelope de fases de gases naturais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 GÁS NATURAL: CARACTERÍSTICAS E IMPORTÂNCIA

A crescente demanda energética global e a necessidade imediata de redução dos impactos ambientais das atividades antrópicas motivam a busca por fontes energéticas limpas e economicamente viáveis. Baixas emissões de gases de efeito estufa e elevada eficiência energética fazem do gás natural uma alternativa promissora, em comparação com outros combustíveis fósseis (QYYUM; QADEER; LEE, 2018; KHAN *et al.*, 2015). A agência governamental norte-americana *US Energy Information Administration* projetava, em 2016, um crescimento anual de 1,9% no consumo global de gás natural. Espera-se que, até 2030, o gás natural ultrapasse o carvão e se torne o segundo combustível mais consumido no mundo (U.S. EIA, 2016).

O gás natural é constituído majoritariamente por metano – 55,8% a 98,1%, em volume - e pequenas quantidades de etano, propano, butano e outros hidrocarbonetos de maior massa molar, além de nitrogênio, dióxido de carbono e água (HE; JU, 2014; AMIRANTE *et al.*, 2017). Componentes sulfurosos podem eventualmente estar presentes, adicionados como agentes odorizantes (AMIRANTE *et al.*, 2017).

Um problema relevante relacionado à utilização do gás natural decorre da elevada distância entre centros consumidores e reservas. Usualmente, a solução empregada é a liquefação e transporte do gás na forma de gás natural liquefeito ou LNG – *liquefied natural gas*.

No processo de liquefação, o gás é resfriado a -160 °C, à pressão atmosférica, tendo seu volume específico reduzido em 600 vezes. Essa significativa redução volumétrica torna o transporte do gás natural na forma de LNG preferível por razões técnicas, econômicas, políticas e por questões de segurança (QYYUM; QADEER; LEE, 2018).

O processo de liquefação, contudo, é um dos mais caros da cadeia produtiva do LNG, conforme evidenciado na Figura 1.



Figura 1 – Percentual do custo de setores específicos em relação ao custo total da cadeia de valor do LNG. Fonte: (Adaptado) Qyyum, Qadeer e Lee (2018).

A elevada demanda energética e a ampla faixa de temperaturas comuns ao processo de liquefação do gás natural levaram ao desenvolvimento de diversas tecnologias e ciclos para refrigeração e liquefação do gás (AUSTBØ; LØVSETH; GUNDERSEN, 2014). Diante dos custos elevados, inerentes ao processo de liquefação, a otimização de parâmetros operacionais e maximização da eficiência energética das plantas figuram como linhas de pesquisa ativas, conforme apontado por Qyyum, Qadeer e Lee (2018).

Detalhes sobre os ciclos de liquefação comumente utilizados na indústria serão apresentados na seção “3.3 Processos de liquefação de gás natural”.

3.2 CICLOS DE LIQUEFAÇÃO: ASPECTOS TERMODINÂMICOS

Os primeiros ciclos de liquefação de gases remontam à segunda metade do século XIX. À época, já se resfriava ar e produzia-se gelo a partir da expansão de gases através de válvulas ou expansores. A liquefação de um gás-permanente – acima da temperatura crítica – se deu primeiramente em 1877, quando Caillet obteve gotículas de ar atmosférico condensado a partir da expansão do ar confinado em um container pressurizado e previamente resfriado (BARRON, 1966). No decorrer da década de 1880, pesquisadores da universidade de Cracóvia, na Polônia, obtiveram oxigênio e nitrogênio líquido através de processos semelhantes (TIMMERHAUS; FLYNN, 1989). Em 1895, Carl von Linde conquistou a patente para produção de ar liquefeito na Alemanha, sendo um dos primeiros a reconhecer a importância industrial

do ar liquefeito e suas aplicações. A partir daí, sistemas foram sendo modernizados e técnicas avançadas foram implementadas. Os princípios termodinâmicos envolvidos na liquefação de gases - via compressão de vapor – não mudaram, entretanto.

Smith, Van Ness e Abbott (2007) mencionam três maneiras para se liquefazer um gás. Os três processos citados são apresentados em um diagrama temperatura (T)-entropia (S) para uma substância genérica, conforme se vê na Figura 2:

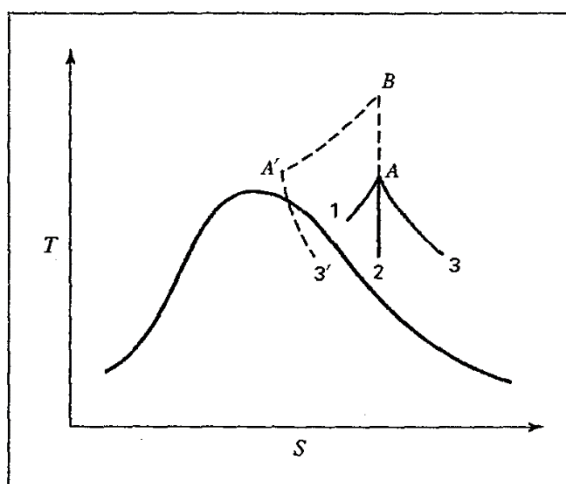


Figura 2 – Possíveis processos para a liquefação de um gás genérico. Fonte: Smith, Van Ness e Abbott (2007).

A partir do estado inicial A, o alcance da região bifásica pode se dar, a princípio, pela refrigeração à pressão constante (processo A-1) ou expansão isentrópica do gás (processo A-2). Uma expansão isentálpica a partir do estado A – processo A-3 – não viabilizaria a liquefação. A partir do estado A', entretanto, a liquefação é viável. Para isso, o gás pode ser comprimido até a pressão em B e resfriado isobaricamente até o estado A' (processo ABA'3').

A liquefação de gases ocorre, usualmente, através dos processos A-2 e ABA'3', sendo o processo A-1 utilizado como etapa de pré-resfriamento do gás, antes de sua liquefação. Dado que o emprego de expansores na região bifásica é impraticável, – apesar de, teoricamente, mais eficiente – processos normalmente usados em plantas comerciais de liquefação incluem, em algum momento, uma etapa de expansão isentálpica, também conhecida como estrangulamento (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007) ou expansão Joule-Thomson (CHANG, 2015).

Apesar da existência de outros métodos para obtenção de baixas temperaturas, estes seguem como os mais utilizados em processos de liquefação e refrigeração

industrial e doméstica (MA *et al.*, 2017; LLOPIS; SÁNCHEZ; CABELLO, 2017; DE SALVE *et al.*, 2015).

3.2.1 Ciclos clássicos

Nesta seção, são apresentados os primeiros ciclos empregados na liquefação de gases. Todo o desenvolvimento matemático e as ilustrações baseiam-se no livro *Cryogenic Systems*, de Randall Barron (BARRON, 1966). Outras referências, quando consultadas, são devidamente apresentadas.

O sistema denominado Linde-Hampson é considerado o mais simples entre os sistemas de liquefação (BARRON, 1966). As Figuras 3(a) e 3(b) são, respectivamente, uma representação esquemática e o digrama temperatura-entropia do processo.

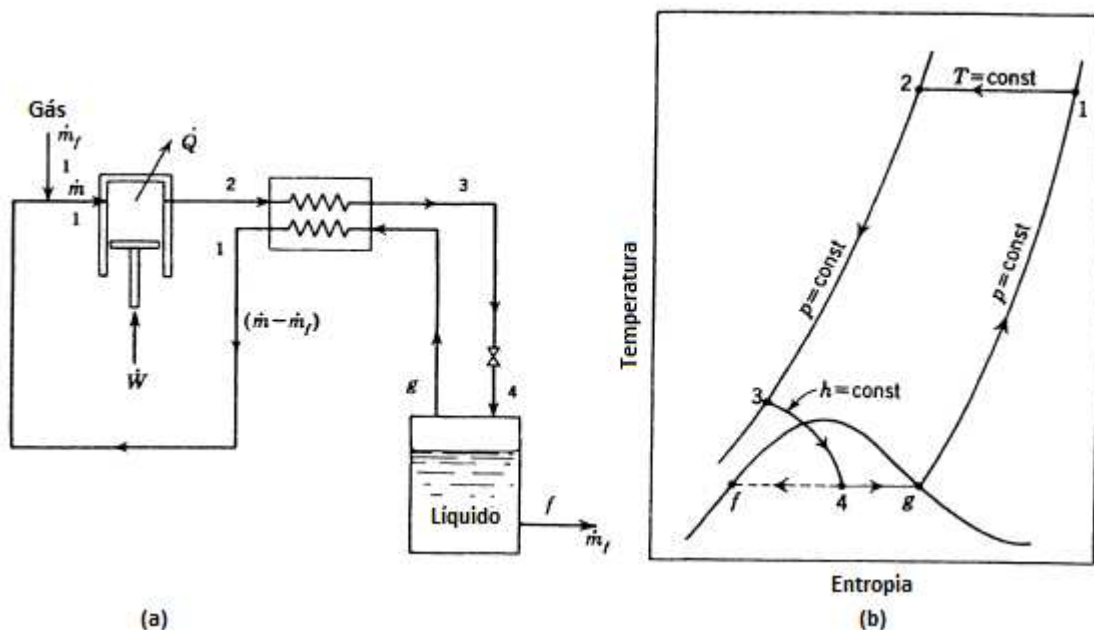


Figura 3 – Ilustração esquemática (a) e diagrama temperatura-entropia (b) do ciclo de liquefação Linde-Hampson. Fonte: (Adaptado) Timmerhaus e Flynn (1989).

O gás de trabalho, à temperatura e pressão ambientes (ponto 1) é comprimido isotermicamente e reversivelmente até a condição representada pelo ponto 2. O gás é então conduzido a um trocador de calor em que é refrigerado pela parcela remanescente de gás não liquefeito que deixa o reservatório de líquido, atingindo o estado representado pelo ponto 3. Após passagem por uma válvula de expansão, o

gás expande-se, atingindo a região bifásica no diagrama T-S. Gás liquefeito é retirado na condição de líquido saturado (ponto f), enquanto o vapor saturado é conduzido ao trocador de calor e resfria a corrente de gás que deixa o compressor, aquecendo-se à temperatura ambiente. Um balanço de energia englobando o trocador de calor, válvula de expansão e reservatório de líquido resulta na Equação 1:

$$\dot{m}h_2 = (\dot{m} - \dot{m}_f)h_1 + \dot{m}_fh_f \quad (1)$$

Dividindo os termos pelo fluxo mássico total, obtém-se a fração do gás comprimido que é efetivamente liquefeita ao término do processo (y), conforme explicitado na Equação 2:

$$y = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_f} \quad (2)$$

O trabalho de compressão requerido pelo processo é obtido a partir do balanço de energia para o compressor (Equação 3):

$$\frac{\dot{W}}{\dot{m}} = T(s_1 - s_2) - (h_1 - h_2) \quad (3)$$

Uma inspeção da Equação 2 revela que a fração liquefeita pode ser aumentada se o sistema Linde-Hampson for modificado de maneira a reduzir a temperatura do gás na entrada do trocador de calor (ponto 2). Um ciclo de refrigeração adicional pode ser empregado com este propósito, conforme ilustra a Figura 4(a). O diagrama T-s do sistema encontra-se na Figura 4(b).

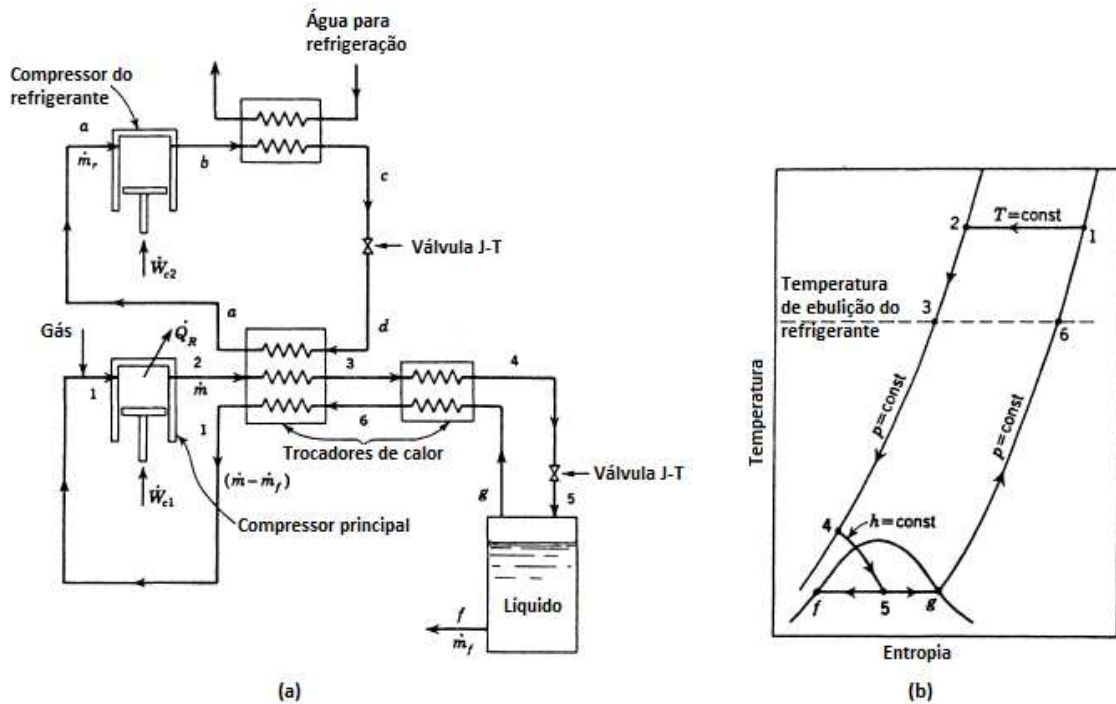


Figura 4 – Ilustração esquemática (a) e diagrama Temperatura-Entropia (b) do ciclo de liquefação Linde-Hampson pré-resfriado. Fonte: (Adaptado) Barron (1966).

O ciclo de liquefação Linde-Hampson pré-resfriado (Figura 4 (a)) opera de maneira similar ao ciclo Linde-Hampson tradicional, isto é, o fluido a ser liquefeito expande-se através de uma válvula isentálpica (pontos 4 e 5), liquefazendo-se parcialmente. A parcela não liquefeita refrigera o gás que deixa o compressor (pontos 6 e 1) e é reconduzida ao compressor (ponto 1), reiniciando o ciclo. O gás que deixa o compressor é também refrigerado por um fluido externo, que atua como refrigerante de um ciclo adjacente (pontos a, b, c, d). A inclusão desse ciclo de refrigeração é o que distingue esse ciclo do apresentado anteriormente (Figura 3(a) e Figura 3(b)).

O balanço de energia no volume de controle que engloba os trocadores de calor, a válvula de expansão principal e o reservatório de líquido é dado pela Equação 4:

$$0 = (\dot{m} - \dot{m}_r)h_1 + \dot{m}_r h_a + \dot{m}_f h_f - \dot{m} h_2 - \dot{m}_r h_d \quad (4)$$

O termo \dot{m}_r a é taxa mássica de fluido refrigerante que circula no ciclo de refrigeração adicional. Os termos h_d e h_a são as entalpias do fluido refrigerante antes e após sua passagem pelo evaporador – trocador de calor à direita do compressor principal, na Figura 4(a). Define-se r como a razão entre as taxas mássicas de fluido refrigerante e o gás comprimido (Equação 5):

$$r = \frac{\dot{m}_r}{\dot{m}} \quad (5)$$

Dividindo-se os termos da Equação 4 pela taxa mássica total, obtém-se a fração de gás comprimido efetivamente liquefeita (Equação 6):

$$y = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_f} + r \frac{h_a - h_d}{h_1 - h_f} \quad (6)$$

O segundo termo da equação 6 representa o acréscimo da fração liquefeita do gás comprimido em relação a um ciclo Linde-Hampson que opera entre os mesmos estados (pontos 1, 2 e f da Figura 3(a)).

O trabalho requerido por cada compressor pode ser obtido a partir do balanço de energia, conforme representado pelas Equações 7 e 8, relativas aos compressores 1 e 2, respectivamente.

$$\dot{W}_{c1} = \dot{m}[T(s_1 - s_2) - (h_1 - h_2)] \quad (7)$$

$$\dot{W}_{c2} = \dot{m}_r(h_b - h_a) \quad (8)$$

Na equação 8, o termo h_b é a entalpia do fluido refrigerante após passagem pelo compressor do ciclo de refrigeração.

A soma das equações anteriores e divisão pela taxa mássica de gás fornece o trabalho total requerido pelo sistema por unidade de massa de gás, conforme representado pela Equação 9:

$$\frac{\dot{W}}{\dot{m}} = T(s_1 - s_2) - (h_1 - h_2) + r(h_b - h_a) \quad (9)$$

Uma comparação entre as expressões 9 e 3 revela que a incorporação de um ciclo de refrigeração adicional resulta em aumento do trabalho total requerido. Barron (1966) afirma, entretanto, que este aumento é compensado pelo aumento da fração

de gás liquefeita, de maneira que o trabalho requerido, por unidade de massa liquefeita é inferior para o ciclo pré-resfriado.

Outra maneira de melhorar o desempenho térmico do ciclo Linde-Hampson é realizar a etapa de compressão em dois ou mais estágios, conforme esquematizado na Figura 5(a) e no diagrama T-S (Figura 5(b)).

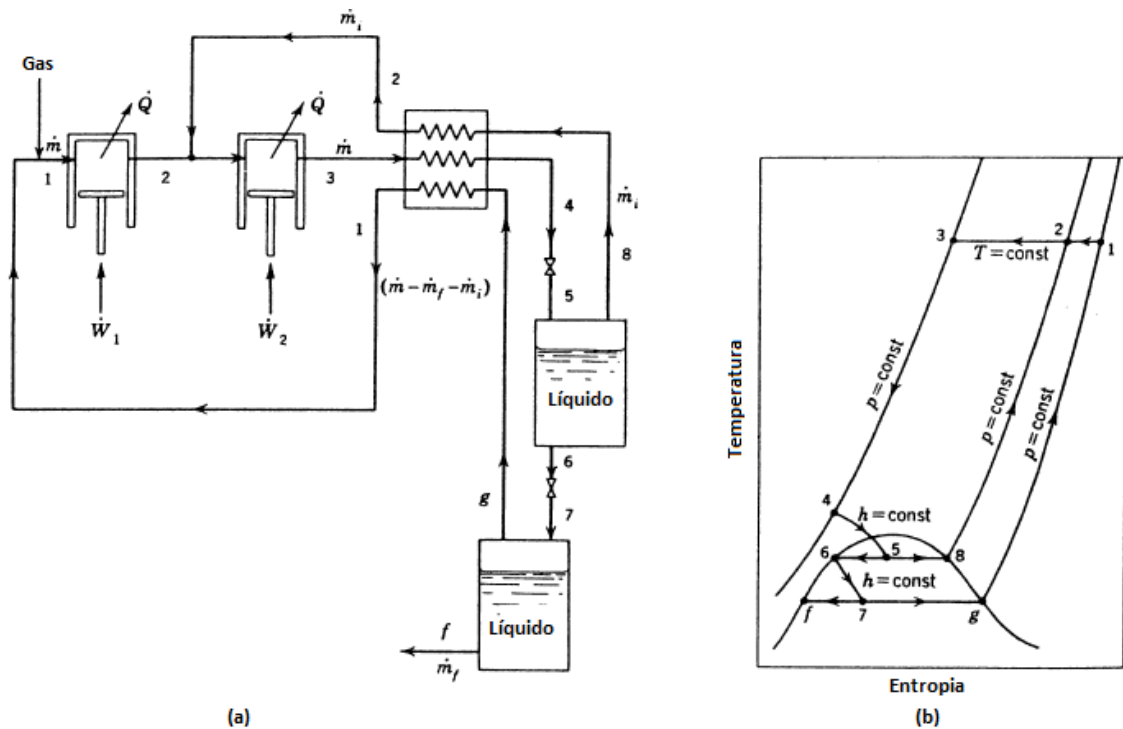


Figura 5 – Ilustração esquemática (a) e diagrama Temperatura-Entropia (b) do ciclo de liquefação Linde-Hampson com compressão em dois estágios. Fonte: (Adaptado) Barron (1966).

Nesta configuração, a compressão se dá em dois estágios. Parte do gás comprimido expande-se da pressão relativa ao estado 3 (P_3) até uma pressão intermediária (P_2), correspondente ao estado 2 (processo 4-5). O restante expande-se até a menor pressão (P_1), relativa ao estado 1 (processo 6-7), sendo novamente comprimido à pressão correspondente ao estado 2, após passagem pelo trocador de calor. Dessa forma, apenas uma parcela do gás é submetida ao processo de compressão realizado entre os estados 1 e 2. Para um gás ideal, o trabalho necessário em um processo de compressão, da pressão P_i à pressão P_f é dado pela Equação 10:

$$\dot{W} = \dot{m}RT \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right) \quad (10)$$

Para o esquema da Figura 5(a), o trabalho total necessário é fornecido pela Equação 11:

$$\dot{W} = RT \ln\left(\frac{P_3}{P_1}\right) \dot{m} - RT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \dot{m}_i \quad (11)$$

Vê-se que, para um gás ideal, a nova configuração proporciona uma economia de energia correspondente ao segundo termo da Equação 11.

O trabalho total requerido no processo esquematizado na Figura 5(a) pode ser obtido a partir de um balanço de energia para um volume de controle que englobe os dois compressores (Equação 12):

$$\frac{\dot{W}}{\dot{m}} = h_3 - h_1 + T(s_1 - s_3) - i[T(s_1 - s_2) + (h_2 - h_1)] \quad (12)$$

O termo i é a razão entre as taxas mássicas de gás à pressão intermediária (P_2) e gás a alta pressão (P_3), conforme apresentado na Equação 13:

$$i = \frac{\dot{m}_i}{\dot{m}} \quad (13)$$

O trabalho requerido pelo sistema esquematizado na Figura 5(a), por unidade de massa de gás é inferior àquele relativo ao ciclo Linde-Hampson tradicional, conforme revela a comparação entre as equações 12 e 3. A diferença é dada pelo termo entre colchetes da Equação 12.

A fração do gás liquefeita ao término do processo pode ser obtida a partir de um balanço de energia no volume de controle delimitado pelo trocador de calor, pelas válvulas de expansão e pelos reservatórios de líquido da Figura 5(a), conforme apresentado na Equação 14:

$$y = \frac{h_1 - h_3}{h_1 - h_f} - i \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_f} \quad (14)$$

A fração liquefeita em um ciclo de compressão em dois estágios que opera entre os estados simbolizados pelos pontos 1,3 e f é inferior àquela obtida em um ciclo

Linde-Hampson tradicional que opera entre os mesmos estados. A diferença entre ambas é dada pelo segundo termo no lado direito da Equação 14. Barron (1966) afirma que, tal como ocorre para o ciclo pré-resfriado, o trabalho requerido por unidade de massa de gás liquefeito é inferior para o ciclo Linde-Hampson com compressão em múltiplos estágios, quando comparado ao trabalho relativo ao ciclo Linde-Hampson tradicional.

Os ciclos de liquefação apresentados podem ter as eficiências ainda mais aumentadas mediante a incorporação de expansores, de maneira que a expansão possa ser considerada um processo adiabático e reversível e, portanto, isoentrópico. O ciclo de Claude incorpora essa modificação, conforme esquematizado na Figura 6.

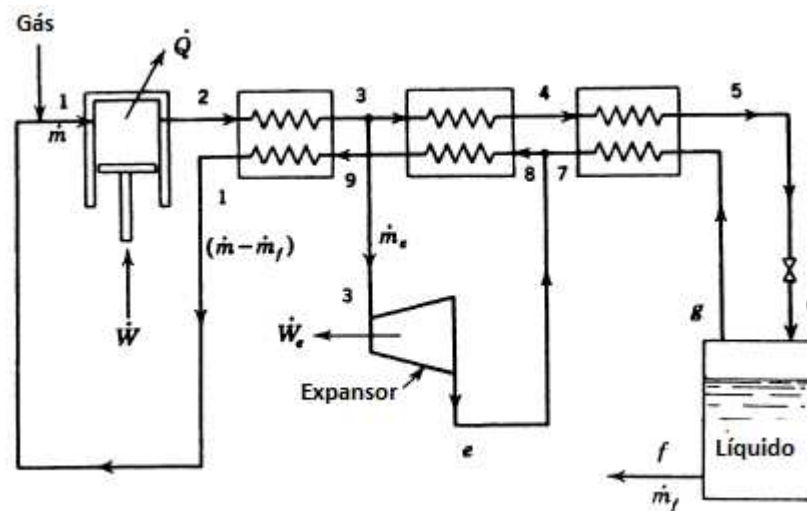


Figura 6 – Ilustração esquemática do ciclo Claude. Fonte: (Adaptado) Barron (1966).

O gás que deixa o expansor é direcionado a um trocador de calor, resfriando a corrente remanescente de gás comprimido que, então, se expande em uma válvula de expansão. A parcela não liquefeita do gás é reconduzida a um trocador de calor.

Aplicando-se um balanço de energia a um volume de controle que inclua os trocadores de calor, a válvula de expansão, o expansor e o reservatório de líquido, obtém-se (Equação 15):

$$\dot{W}_e = \dot{m}_f(h_f - h_1) + \dot{m}(h_1 - h_2) \quad (15)$$

A partir de um balanço de energia restrito ao expansor, obtém-se (Equação 16):

$$\dot{W}_e = \dot{m}_e(h_e - h_3) \quad (16)$$

O trabalho de compressão é dado pela equação 17:

$$\dot{W}_c = \dot{m}[T(s_1 - s_2) - (h_1 - h_2)] \quad (17)$$

A fração da massa de gás que passa pelo expensor é definida como (Equação 18):

$$x = \frac{\dot{m}_e}{\dot{m}} \quad (18)$$

A partir das equações anteriores, obtém-se uma expressão para a fração do gás que é liquefeita (Equação 19):

$$y = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_f} + x \frac{h_3 - h_e}{h_1 - h_f} \quad (19)$$

O segundo termo do lado direito da Equação 19 é o acréscimo de fração líquida que o ciclo Claude proporciona em relação ao ciclo Linde-Hampson.

O trabalho líquido total, por unidade de massa de gás comprimido, pode ser obtido somando-se as parcelas relativas aos trabalhos do compressor (Equação 17) e do expensor (Equação 16), obtendo-se a Equação (20):

$$\frac{\dot{W}}{\dot{m}} = T(s_1 - s_2) + (h_2 - h_1) - x(h_3 - h_e) \quad (20)$$

Uma comparação com a Equação 3 revela que o ciclo Claude apresenta uma performance superior ao ciclo Linde-Hampson. Se o trabalho obtido no expensor não for efetivamente aproveitado no processo, reduzindo o trabalho líquido, o trabalho requerido nos ciclos Claude e Linde-Hampson será o mesmo, relativo ao processo de compressão. Como a fração de líquido é superior para o ciclo Claude, o trabalho necessário, por unidade de líquido, continua inferior para este processo.

As estratégias de compressão em múltiplos estágios e pré-resfriamento podem ser combinadas em um sistema denominado ciclo em cascata. Um sistema de liquefação em cascata consiste, essencialmente, em uma sobreposição de ciclos Linde-Hampson pré-resfriados, em que o gás a ser liquefeito é pré-resfriado por um fluido externo, sendo este refrigerado por outro fluido refrigerante, e assim sucessivamente (TIMMERHAUS; FLYNN, 1989). Uma configuração simplificada de um ciclo em cascata, aplicado à liquefação de gás natural é mostrada na Figura 7.

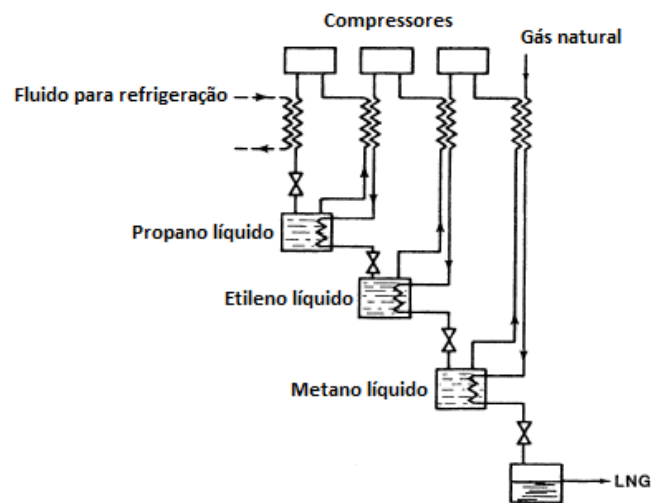


Figura 7 – Configuração simplificada de um ciclo em cascata, com fluidos refrigerantes puros. Fonte: (Adaptado) Timmerhaus e Flynn (1989).

No sistema ilustrado na Figura 7, propano é utilizado para liquefazer etileno que, por sua vez, é utilizado para liquefazer metano. Finalmente, metano é utilizado para liquefazer o gás natural. Cada subciclo de refrigeração pode envolver dois ou três níveis de pressão. Na Figura 8, encontram-se duas curvas de refrigeração de ciclos de liquefação de gás natural em cascata. À esquerda (figura 8-a), o ciclo apresenta três níveis de pressão. À direita (figura 8-b), nove níveis de pressão são utilizados. Os termos C_1 , C_2 e C_3 designam três fluidos refrigerantes genéricos, não especificados por Timmerhaus e Flynn (1989).

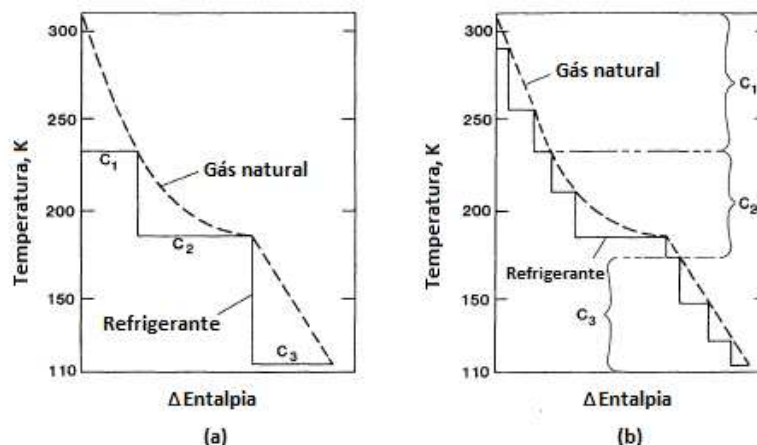


Figura 8 – Curvas de refrigeração para ciclos em cascata com 3 (a) e com 9 estágios de compressão (b). Fonte: (Adaptado) Timmerhaus e Flynn (1989).

As curvas de refrigeração da Figura 8 relacionam as variações de temperatura das correntes de gás natural e refrigerantes com o calor trocado pelas correntes. Como as trocas térmicas ocorrem à pressão constante, o calor trocado iguala-se à variação da entalpia total de cada corrente, em módulo. As curvas associadas aos fluidos refrigerantes exibem linhas verticais – processo de expansão isentálpico – e linhas horizontais – processo de evaporação do fluido refrigerante. No ciclo com maior número de estágios, o gradiente de temperatura existente entre a corrente de gás natural e as correntes de refrigerantes é inferior, o que se reflete na aproximação entre as curvas. O menor gradiente de temperatura das trocas térmicas implica menor geração entrópica e, portanto, aumento da eficiência termodinâmica. Usualmente, o eixo horizontal dos diagramas da Figura 8 é intitulado fluxo térmico ou fluxo de entalpia, dado em unidades de potência, portanto. Neste caso, as curvas são denominadas curvas compostas, conforme descrito por Kemp (2007).

Barron (1966) afirma que, entre os sistemas apresentados anteriormente, os sistemas em cascata são os que, na prática, mais se aproximam de um sistema ideal. Como as expansões envolvem diferenças de pressão menores que aquelas observadas para outros ciclos, as irreversibilidades inerentes ao processo de expansão isentálpica são, também, menores.

3.3 PROCESSOS DE LIQUEFAÇÃO DE GÁS NATURAL

Diferentes critérios podem ser utilizados para categorizar os processos de liquefação de gás natural. Qyyum, Qadeer e Lee (2018) sugerem uma divisão em dois grupos: processos baseados em expansão de nitrogênio e processos baseados em fluidos refrigerantes mistos. Segundo os autores, os grupos diferem-se, principalmente, quanto a eficiência energética, potencial de impacto ambiental dos fluidos refrigerantes utilizados, taxa mássica e grau de complexidade.

Lee, Smith e Zhu (2002) afirmam existirem dois grandes grupos de sistemas de refrigeração utilizados na liquefação de gases naturais: sistemas em cascata e sistemas que utilizam fluidos mistos. He, Karimi e Ju (2018) combinam as duas classificações anteriores, dividindo os processos em três grupos: aqueles que utilizam fluidos refrigerantes mistos, aqueles baseados em expansão de nitrogênio e aqueles em cascata.

Ciclos de expansão de nitrogênio figuram como os mais adequados para liquefação de gás natural em plataformas marítimas – *offshore plants*, em inglês (QYYUM; QADEER; LEE, 2018). De acordo com Khan, Karimi e Wood (2017), processos de liquefação em pequena escala – tais como os ciclos de expansão de N₂ e CO₂ – atraem considerável atenção, tendo em vista as menores emissões, maior facilidade operacional e maior segurança que proporcionam. Apesar do maior consumo energético e desempenho econômico inferior em relação ao ciclo C3MR, os ciclos de expansão de nitrogênio requerem menor área de operação e apresentam maior adaptabilidade a fontes diversas de gás natural, tendo em vista que os gradientes de temperatura são elevados e o fluido de trabalho, nitrogênio, permanece em estado gasoso em todos os estágios. Possíveis layouts e condições operacionais são detalhados por Qyyum, Qadeer e Lee (2018), Khan *et al.* (2015) e Khan, Karimi e Wood (2017).

Ciclos em cascata para liquefação de gás natural foram primeiramente empregados pela companhia ConocoPhillips, em 1969 (QYYUM; QADEER; LEE, 2018). O processo consiste em uma sobreposição de ciclos de refrigeração, em que cada ciclo é responsável por pré-resfriar os fluidos refrigerantes dos demais ciclos e o fluido a ser liquefeito, de maneira análoga ao que foi descrito na seção '3.2 Ciclos de liquefação: aspectos termodinâmicos'. Usualmente, utilizam-se propano, etileno e metano como fluidos refrigerantes (TIMMERHAUS; FLYNN, 1989). Detalhes acerca

de condições operacionais e capacidade produtiva são apresentados por Qyyum, Qadeer e Lee (2018).

A principal diferença entre fluidos refrigerantes puros e mistos é o perfil de temperatura nas etapas de condensação e evaporação do fluido refrigerante (LEE; SMITH; ZHU, 2002), conforme ilustrado na Figura 9, um diagrama qualitativo temperatura (T)-entalpia (H).

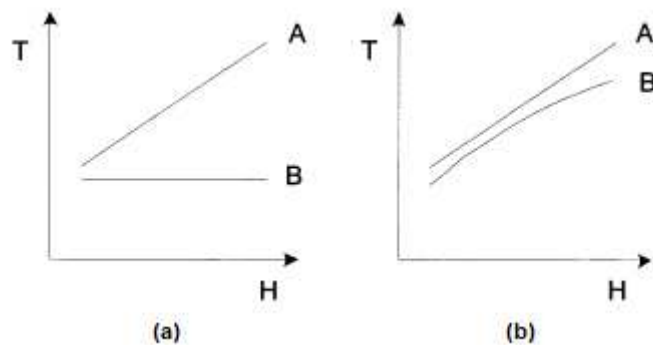


Figura 9 – Curvas de resfriamento para um fluido refrigerante puro (a) e para um fluido refrigerante misto (b). Fonte: (Adaptado) Lee, Smith e Zhu (2002).

Na Figura 9(a), B representa um fluido refrigerante puro durante o processo de evaporação, responsável pelo resfriamento de um fluido A qualquer. Na figura 9(b), o mesmo fluido A é resfriado por uma mistura de refrigerantes B'. Como misturas não apresentam temperatura e fases de composição constante durante a evaporação e a condensação, à pressão constante – supondo-se que não formem azeótropos –, pode-se escolher uma mistura cuja evaporação se dê a uma faixa de temperatura similar àquela demandada pela corrente que se deseja resfriar. Nesse sentido, um refrigerante desejável é aquele para o qual as curvas da Figura 9 – denominadas curvas compostas – estejam o mais próximo possível entre si. Isso implica gradientes de temperatura reduzidos e, portanto, minimização das irreversibilidades inerentes às trocas térmicas. Normalmente, misturas de hidrocarbonetos – usualmente, do metano ao pentano – e nitrogênio atendem a esse requisito (LEE; SMITH; ZHU, 2002).

Sistemas de refrigeração baseados em refrigerantes mistos apresentam *design* mais simples e custos operacionais menores que aqueles que utilizam fluidos puros. Apesar da maior eficiência termodinâmica nas trocas térmicas, requerem maior quantidade de trabalho por unidade de massa de gás liquefeito, uma vez que a circulação de fluido refrigerante é superior àquela de ciclos com fluidos puros. Uma

outra desvantagem desses sistemas é a elevada sensibilidade a mudanças na composição do gás natural. A composição do refrigerante deve ser reajustada cada vez que a composição do gás sofrer alterações, de modo que as curvas compostas de resfriamento e aquecimento fiquem tão próximas quanto possível.

Entre os ciclos que utilizam refrigerantes mistos, destacam-se os ciclos *Single Mixed Refrigerant* (SMR), *Propane pre-cooled mixed refrigerant* (C3MR) e *Dual Mixed Refrigerant* (DMR), detalhados a seguir. Será mostrado que os sistemas empregados são, essencialmente, extensões dos ciclos apresentados na seção ‘3.2 Ciclos de liquefação: aspectos termodinâmicos’, combinando os efeitos de compressão em múltiplos estágios e pré-resfriamento.

3.3.1 *Single Mixed Refrigerant (SMR)*

O ciclo intitulado SMR foi primeiramente empregado na década de 1970 (QYYUM; QADEER; LEE, 2018). Sua representação encontra-se na Figura 10.

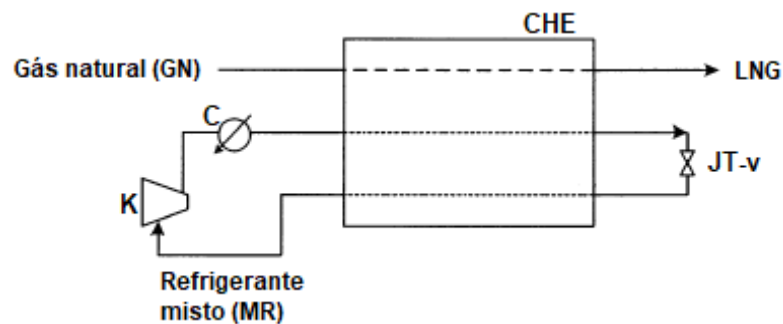


Figura 10 – Ciclo de liquefação SMR simplificado (PRICO). Fonte: (Adaptado) Lee, Smith e Zhu (2002).

Tal como representado na Figura 10, o ciclo é também intitulado PRICO ou *Polyrefrigerant integrated cycle operation*. Trata-se do ciclo mais simples, entre aqueles que utilizam fluidos refrigerantes mistos. Em uma operação convencional, gás natural (GN) a elevada pressão e a temperatura ambiente é refrigerado e condensado por uma corrente de fluido refrigerante misto (MR) que evapora em um trocador de calor criogênico (CHE). O fluido refrigerante circulante, após evaporar-se, passa por sucessivas etapas de compressão (componente K), intercaladas com resfriamento por água ou ar (componente C). Após uma segunda passagem pelo trocador de calor principal, o fluido refrigerante expande-se em uma válvula isentrópica (JT-v),

liquefazendo-se parcialmente e sendo reconduzido ao trocador de calor principal, reiniciando o ciclo (QYYUM; QADEER; LEE, 2018).

Conforme apresentado por Qyyum, Qadeer e Lee (2018), o processo SRM apresenta uma baixa eficiência, quando comparado aos processos em cascata e aos demais ciclos de fluidos mistos, mas menor complexidade e menor necessidade de investimento. A capacidade produtiva das plantas que o utilizam é inferior a 1 MTPA (*Million Tonnes Per Annum*). Um design alternativo para o processo foi proposto pela empresa *Korea Gas Corporation* (KOGAS) e encontra-se representado na Figura 11. De maneira análoga à compressão em múltiplos estágios abordada para os ciclos Linde-Hampson e Claude, o fluido refrigerante passa por múltiplos estágios de compressão (compressores K1, K2, K2' e K3), sendo que apenas uma parcela (MR-v), contendo os componentes mais voláteis do fluido expande-se até a menor pressão (válvula JT-v1). A parcela remanescente (MR-f), com componentes menos voláteis expande-se até pressões intermediárias (válvula JT-v2). Pham *et al.* (2016) apontam que a separação do fluido refrigerante em duas correntes (MR-v, MR-f) possibilita aumento da eficiência energética em relação ao ciclo SMR convencional.

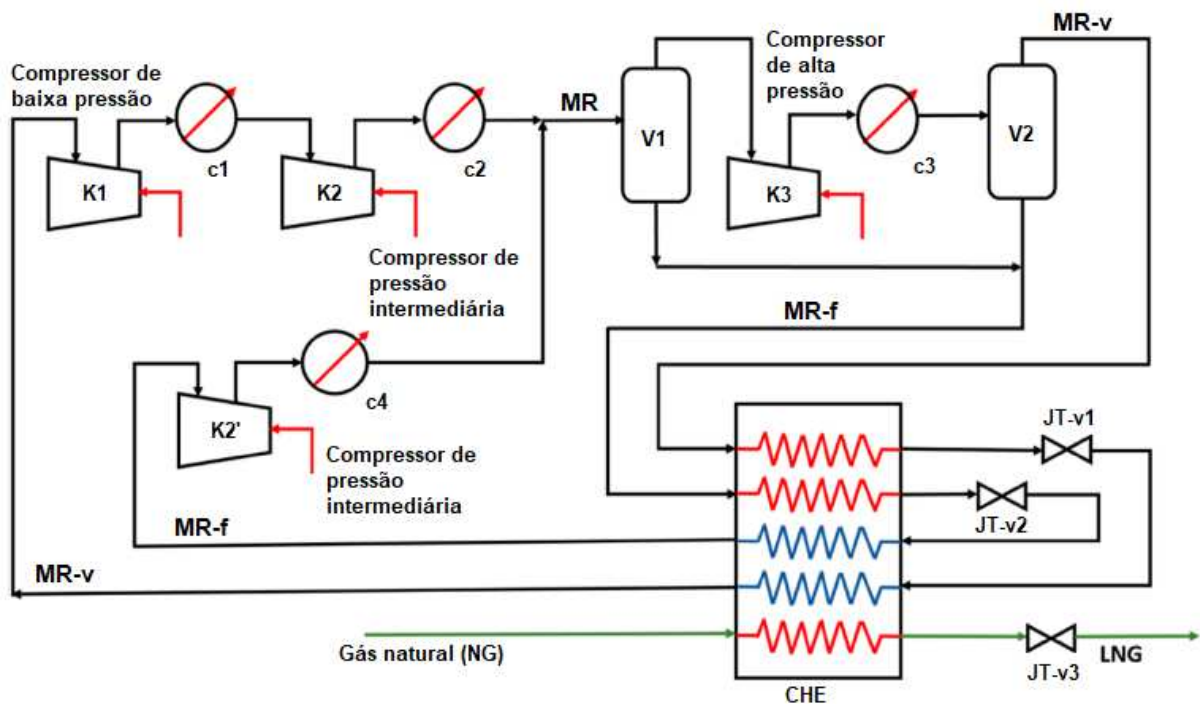


Figura 11 – Ciclo de liquefação SMR em dois estágios (KOREA). Fonte: (Adaptado) Qyyum, Qadeer e Lee (2018).

3.3.2 Propane pre-cooled Mixed Refrigerant (C3MR)

O processo de liquefação C3MR figura como um dos mais utilizados na liquefação de gás natural. Qyyum, Qadeer e Lee (2018) estimam que cerca de 81% da chamada produção de base de gás natural liquefeito – *baseload production* – seja obtida empregando-se este ciclo. Lim, Choi e Moon (2013) afirmam que se trata da tecnologia dominante em plantas de liquefação de gás, e atribuem a ampla utilização ao fato de o ciclo ser mais eficiente que ciclos em cascata e que o processo SMR. Khan, Karimi e Wood (2017) afirmam que, no período de 2009 a 2018, o processo de liquefação C3MR da companhia *Air Products and Chemicals, Inc. (APCI)* foi o mais empregado em plantas de liquefação, seguido pelo sistema em cascata da *Conoco Phillips* e pelo sistema *Dual Mixed Refrigerant (DMR)* da companhia *Shell*.

Conforme descrito por Qyyum, Qadeer e Lee (2018), o sistema consiste em dois ciclos de refrigeração adjacentes: o primeiro utiliza propano como fluido refrigerante, enquanto o segundo utiliza uma mistura de refrigerantes. No primeiro ciclo, o propano é responsável por pré-resfriar a corrente de gás natural e por liquefazer parcialmente a corrente de fluido refrigerante misto que, em um segundo ciclo, liquefaz o gás natural, conforme ilustrado na Figura 12.

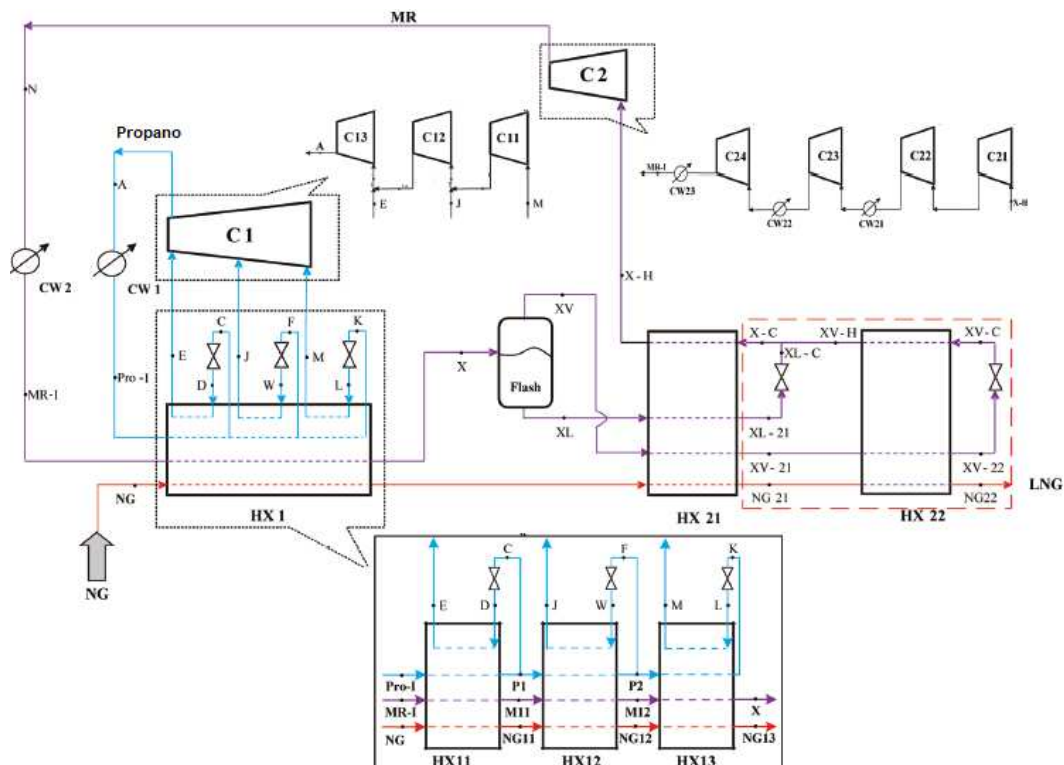


Figura 12 – Ciclo de liquefação C3MR. Fonte: (Adaptado) Wang *et al.* (2011).

Na Figura 12, o gás natural (NG) e o fluido refrigerante misto (MR) são inicialmente resfriados à -40°C no trocador de calor HX1, em que as correntes frias são três correntes de propano na condição bifásica, após passagem por válvulas de expansão isentálpicas (processos K-L, F-W e C-D). Na passagem por HX1, todo o propano é evaporado, sendo posteriormente comprimido em três estágios (compressores C11, C12 e C13). Após passagem pelos compressores, o propano é resfriado por água (CW1) e levado à condição de líquido comprimido, à 30°C e 18 bar (Pro-1), conforme sugerido por Wang *et al.* (2011). Segundo os autores, em uma operação normal, a pressão de entrada no compressor C11 é 1 bar. Os compressores C11 e C12 apresentam uma razão de compressão – razão entre as pressões de saída e entrada – de 2,5. Para o compressor C13, a razão de compressão é estimada em 2,88, de forma que a pressão de descarga (ponto A) é estimada em 18 bar. A corrente de refrigerante misto, à -40°C (ponto X) é conduzida a um tanque *flash*, gerando uma corrente líquida (XL) e uma de vapor (XV). A corrente XL é resfriada no trocador de calor HX21, expandindo-se até 1 bar (XL-C) após passagem por uma válvula isentálpica. A corrente XV é resfriada e liquefeita, após passagem pelos trocadores HX21 e HX22. Após passagem por uma válvula isentálpica (XV-C), é reconduzida ao trocador HX22 e, na condição XV-H, é misturada à corrente de refrigerante na condição XL-C. A corrente resultante, na condição XC, é superaquecida à condição X-H, após passagem pelo trocador HX21, sendo conduzida ao processo de compressão em 4 estágios (C21, C22, C23 e C24), intercalados com três trocadores de calor (CW21, CW22 e CW23). A pressão de entrada no compressor C21 é 1 bar. A razão de compressão dos compressores C21, C22 e C23 é estimada em 3. Para o compressor C24, uma razão de compressão de 1,926 é estipulada, de forma que a pressão final do refrigerante misto é 52 bar e sua temperatura, 30°C (ponto MR-I). A corrente de gás natural é liquefeita a 8 bar e -160°C (ponto NG-22).

Wang *et al.* (2011) investigaram se uma redução na razão de compressão do último compressor de propano – compressor C13, na Figura 12 –, em relação pressão operacional usual, resultaria em aumento da eficiência energética do ciclo. Os autores concluíram que a pressão relativa ao último estágio pode ser reduzida para pressões próximas da pressão de vapor do propano à 30°C – 10,81 bar –, chegando a um valor de 10,83 bar, mantendo as mesmas condições das correntes de refrigerante misto e gás natural e reduzindo, portanto, o trabalho total requerido.

Lee *et al.* (2014), em uma análise semelhante àquela conduzida por Wang *et al.* (2011) propuseram alterações no layout do ciclo relativo ao propano. O ciclo inicialmente simulado encontra-se representado na Figura 13.

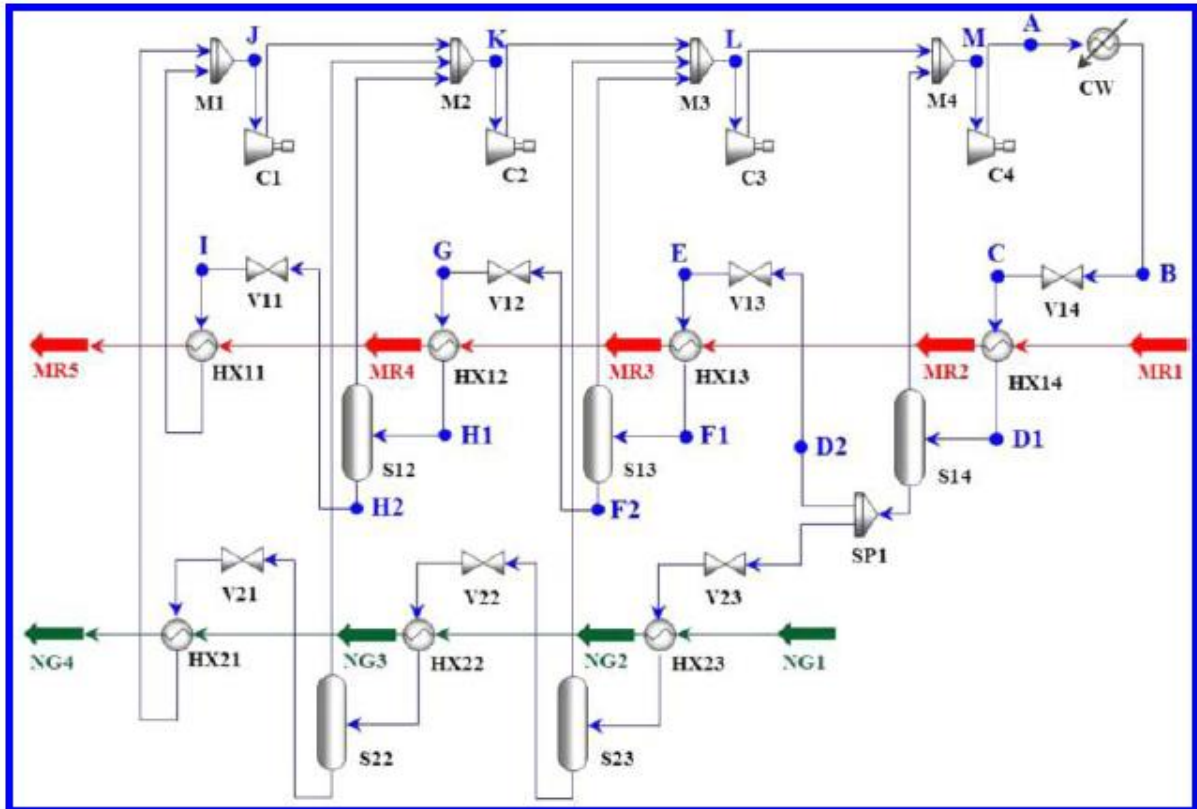


Figura 13 – Parte do ciclo C3MR conhecida como subciclo do propano. Fonte: Lee *et al.* (2014).

Na Figura 13, o propano é comprimido em 5 estágios. No primeiro estágio (compressor C1), vapor saturado a 130 kPa é comprimido a 250 kPa. Após passagem pelo segundo compressor (C2), o propano encontra-se a 420 kPa (ponto L), sendo comprimido a 750 kPa (ponto M), após passagem pelo compressor C3. No último estágio de compressão (C4), o propano atinge 1730 kPa (ponto A), sendo liquefeito e resfriado a 37 °C, após passagem pelo trocador CW (ponto B). Após uma primeira expansão na válvula V14, o propano é parcialmente vaporizado no trocador de calor HX14, resfriando a corrente de refrigerante misto (MR). Líquido e vapor saturado são separados em um tanque flash (S14). A fração de vapor é conduzida ao misturador M4, sendo novamente comprimida a 1730 kPa. A fração líquida é conduzida ao separador SP1, originando duas correntes. Após expansão nas válvulas V13 e V23, o propano é parcialmente vaporizado, resfriando as correntes de gás natural (NG) e refrigerante misto. A partir deste ponto, vapor e líquido saturado são sucessivamente

separados em tanques *flash*: a fração líquida é expandida em válvulas isoentálpicas e a fração de vapor é conduzida aos compressores. O gás natural inicia o processo a 6260 kPa e 15°C (NG1). O refrigerante misto encontra-se, inicialmente, a 6150 kPa e 45°C (MR1). Ao término do processo, gás natural e refrigerante misto são refrigerados a -33 °C.

Lee *et al.* (2014) propuseram, ainda, a inclusão de um trocador de calor e de uma válvula adicionais ao ciclo da Figura 13, de maneira a garantir que o propano, após passagem pelo condensador (ponto B), chegasse à condição de líquido comprimido, - o que poderia reduzir a demanda energética do ciclo, conforme apresentado em Jensen e Skogestad (2007) – sem que a pressão no ponto A fosse aumentada, para isso.

O ciclo modificado encontra-se na Figura 14. Foram acrescentados a válvula V3 e o trocador HX31, apenas.

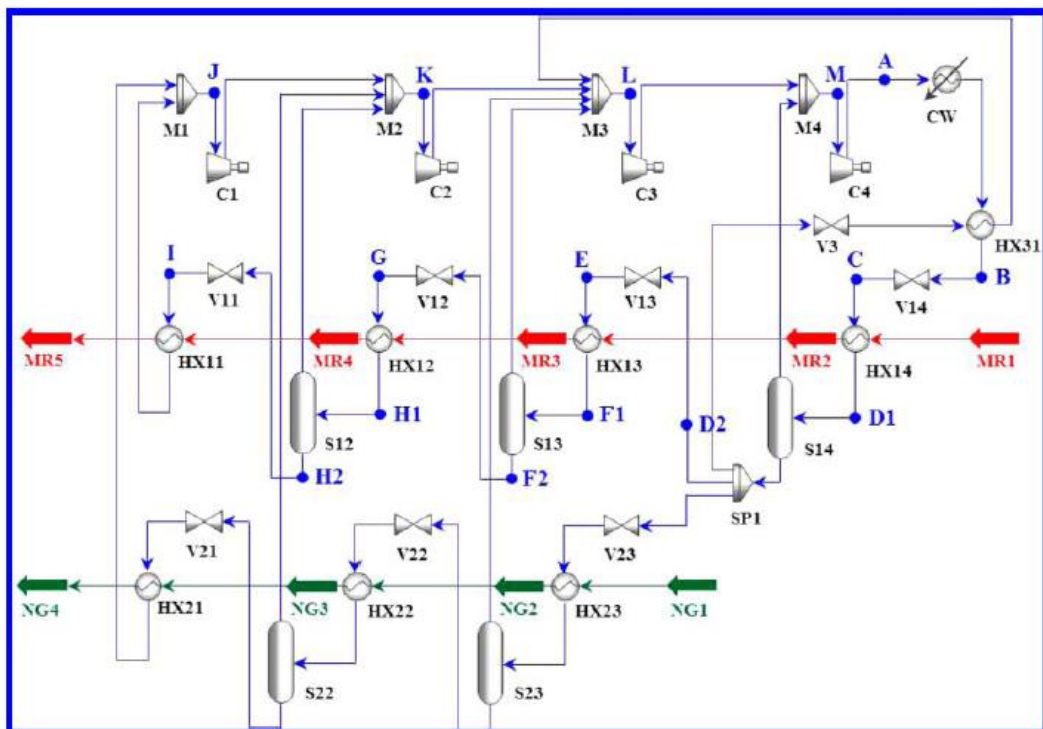


Figura 14 - Layout alternativo para o subciclo do propano. Fonte: Lee *et al.* (2014).

Os autores chegaram a resultados semelhantes àqueles obtidos por Wang *et al.* (2011). A redução na razão de compressão do último compressor de propano (C4, na Figura 14) foi a principal responsável pela economia de 17,74% na demanda energética do ciclo proposto, em relação ao caso-base.

3.3.3 Dual Mixed Refrigerant (DMR)

O processo DMR foi introduzido em 1978 (QYYUM; QADEER; LEE, 2018). Consiste na utilização de dois ciclos de refrigeração de fluidos mistos em cascata, em que o primeiro é responsável por pré-resfriar as correntes de gás natural e do segundo fluido refrigerante que, por sua vez, liquefaz o gás natural em um segundo ciclo de refrigeração, conforme ilustrado na Figura 15.

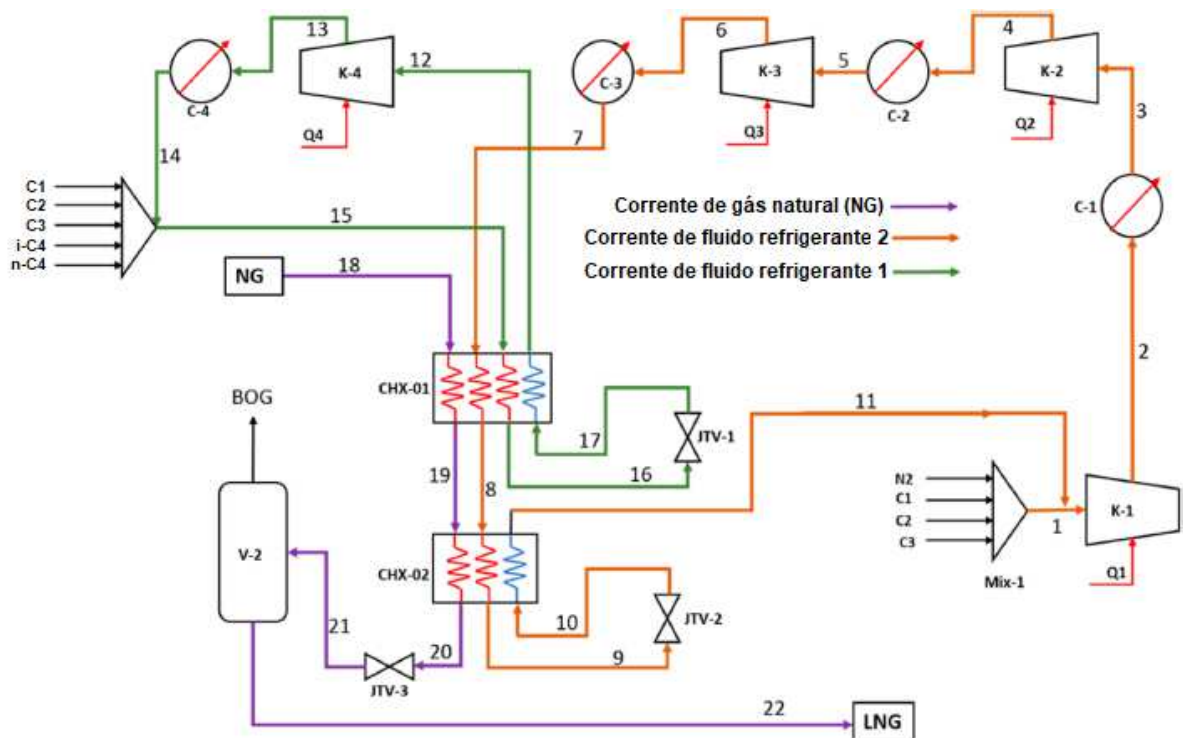


Figura 15 - Ciclo de liquefação DMR. Fonte: (Adaptado) Qyyum, Qadeer e Lee (2018); Khan, Karimi e Lee (2016).

Na Figura 15, uma mistura de metano, etano, propano, iso-butano e n-butano atua como o refrigerante designado por 1. Após um processo de compressão (12-13), é refrigerado por água em um trocador de calor (C-4). A mistura passa por uma expansão isoentálpica (JTV-1) e resfria as correntes do segundo refrigerante (2) – constituído por metano, etano, propano e nitrogênio – e de gás natural em um trocador de calor criogênico (CHX-01). Em um ciclo adjacente, o refrigerante 2 é comprimido em três estágios (1-2, 3-4, 5-6), intercalados com trocadores de calor (C-1, C-2, C-3). Após ser resfriado pelo refrigerante 1, expande-se, em passagem pela válvula JTV-2, resfriando e liquefazendo a corrente de gás natural em um segundo trocador

criogênico (CHX-2). Gás natural liquefeito (LNG) é obtido em um tanque flash (V-2), em equilíbrio com seu vapor saturado (BOG).

Trata-se de um ciclo desenvolvido a partir do processo C3MR, substituindo-se o propano por um fluido refrigerante misto (QYYUM; QADEER; LEE, 2018). Essa modificação foi incorporada como tentativa de adaptação do ciclo C3MR – usualmente empregado em regiões tropicais – para regiões árticas. A composição do primeiro refrigerante é ajustada de maneira a se adequar à temperatura ambiente, verificando-se um aumento da eficiência termodinâmica em regiões de temperaturas inferiores à -3°C (SMORODIN; PARSHIN, 2018). Isso possibilita maior aproximação das curvas compostas, conforme se vê pela comparação entre as curvas da Figura 16, diagramas de temperatura (T) em função do fluxo térmico (Q) para as correntes de gás natural e refrigerantes, relativas aos sistemas C3MR (Figura 16-a) e DMR (Figura 16-b):

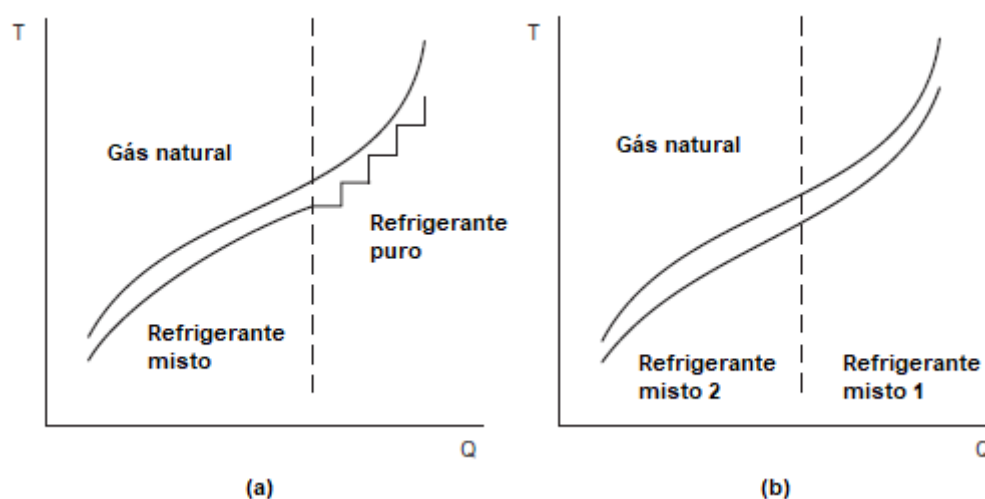


Figura 16 - Curvas de resfriamento dos sistemas C3MR (a) e DMR (b). Fonte: (Adaptado) Wang, Khalilpour e Abbas (2014).

Assim como para a Figura 9, a maior proximidade entre as curvas do gás natural e do refrigerante misto 1 (Figura 16(b)) em relação às curvas do refrigerante puro e do gás natural (Figura 16(a)) indica que o ciclo DMR apresenta maior eficiência energética que o ciclo C3MR. Segundo Hwang, Roh e Lee (2013), o ciclo DMR é tido como o de maior eficiência, entre os ciclos de liquefação de gás natural. Ma *et al.* (2017) apontam uma demanda de trabalho 10,9% inferior que aquela associada ao ciclo C3MR, menor vazão de refrigerante e menor demanda de água para

refrigeração. A tarefa de otimizar a composição dos refrigerantes mistos é, entretanto árdua (HWANG; ROH; LEE, 2013).

3.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA

A simulação do processo de liquefação de gás natural figura-se como importante método para redução dos custos operacionais e aumento da eficiência econômica do processo.

A variação das condições operacionais no decorrer dos processos de compressão, expansão e troca térmica implica mudanças nos valores das propriedades e nas condições das fases das correntes de gás natural e fluidos refrigerantes. Nesse sentido, modelos que permitam a predição acurada de propriedades termodinâmicas – especialmente densidade, calores específicos, entalpia e entropia – em função das condições operacionais do sistema são de suma importância para a simulação e design de ciclos de liquefação (YUAN *et al.*, 2015).

Kunz e Wagner (2012) afirmam que propriedades termodinâmicas do gás natural sob condições operacionais, que variam da região de líquido comprimido a fluido supercrítico, são convenientemente calculadas por equações de estado. A escolha de uma equação em detrimento das demais é função da região do diagrama de fases em que o fluido se encontra.

Até o ano de 2012, a equação de Starling e Savidge – ou AGA8-DC92 – era o modelo internacionalmente aceito para cálculo de propriedades termodinâmicas na chamada região clássica do gás natural: temperaturas de 250 K a 350 K e pressões inferiores à 30MPa. A partir de 2012, a equação de estado GERG-2008 passou a ser recomendada internacionalmente – norma ISO 20765-2/3 (KUNZ; WAGNER, 2012). Ambas as equações, explícitas na energia de Helmholtz, baseiam-se em equações fundamentais para cada componente do gás considerado (21 componentes). Os efeitos residuais associados à mistura são calculados por correlações desenvolvidas a partir de dados experimentais de cada binário formado pelos componentes analisados. A região de validade da equação GERG-2008 inclui temperaturas de 90K a 450K e pressões até 35 MPa.

Apesar de não serem as mais precisas para cálculos envolvendo fluidos puros e apresentarem limitações associadas à descrição microscópica de fluidos, equações

de estado cúbicas destacam-se em aplicações industriais, apresentando um balanço favorável entre acurácia, confiabilidade, complexidade e esforço computacional. São usualmente empregadas para cálculos de equilíbrio de fases em sistemas multicomponentes, frequentemente presentes em processos industriais (ANDERKO, 2000).

Especificamente para o gás natural, são vastos os trabalhos em que equações de estado cúbicas são empregadas como método de cálculo. Vaidyaraman e Maranas (2002) determinaram a composição de refrigerantes e condições operacionais de um ciclo de liquefação em cascata a partir da equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK). Castillo *et al.* (2013) compararam ciclos de liquefação de gás natural com diferentes subciclos de pré-resfriamento, empregando a equação de estado de Peng-Robinson (EDE PR). Utilizando a EDE PR, Moein *et al.* (2015) determinaram as condições operacionais ótimas de um ciclo de liquefação de fluido refrigerante misto. Yuan *et al.* (2015) afirmam que as equações SRK, PR e Lee-Kesler-Plocker (LKP) são os principais modelos empregados para predição de propriedades termodinâmicas na simulação e otimização do processo de liquefação de gás natural. Dessas, as duas primeiras são cúbicas.

Diante da complexidade das equações de AGA8-DC92 e GERG-2008 e das conhecidas limitações das equações cúbicas, a equação de Soave-Benedict-Webb-Rubin (SOAVE, 1995; SOAVE, 1999) apresenta-se como um modelo promissor. Soave (1999) propôs alterações na equação de estado de Benedict-Webb-Rubin (BENEDICT; WEBB; RUBIN, 1940), uma equação de cinco parâmetros, do tipo virial, reconhecida pela descrição acurada do comportamento volumétrico de hidrocarbonetos (YAN; VARZANDEH; STENBY, 2015). Segundo o autor, a equação proposta apresenta melhorias notáveis na descrição do comportamento volumétrico e de fases de hidrocarbonetos puros, particularmente na região crítica, em comparação com equações cúbicas. Yan, Varzandeh e Stenby (2015) confirmaram a superioridade da EDE Soave-BWR na determinação de densidades de hidrocarbonetos puros em amplas faixas de pressão e temperatura, mas não constataram desempenho significativamente superior na predição de pressão de vapor, composição da fase vapor de misturas binárias e predição do envelope de fases de sistemas multicomponentes.

Varzandeh, Stenby e Yan (2017) compararam as equações SRK, PR, PC-SAFT e Soave-BWR quanto à predição de capacidades caloríficas e coeficientes Joule-

Thomson de hidrocarbonetos puros e sistemas multicomponentes relacionados. Para substâncias puras, a EDE Soave-BWR apresentou desempenho superior na predição de ambas as propriedades. No caso dos sistemas multicomponente, a predição das capacidades caloríficas a partir da equação de Peng-Robinson foi mais precisa. Para o coeficiente de Joule-Thomson, a EDE Soave-BWR apresentou resultados mais acurados.

Não foram encontradas referências que abordassem o desempenho da EDE Soave-BWR quanto ao cálculo de entalpia e entropia de gases naturais e misturas relacionadas.

3.4.1 Equações de estado

3.4.1.1 Equação de Benedict-Webb-Rubin modificada (EDE MBWR)

Younglove e Ely (1987) propuseram modificações na equação de estado de Benedict-Webb-Rubin (EDE BWR) com o intuito de representar de maneira mais fidedigna as superfícies pressão-volume-temperatura (PVT) de metano, etano, propano, iso-butano e n-butano. A equação de estado desenvolvida, intitulada MBWR, apresenta 32 parâmetros e é particularmente útil para ajustes simultâneos a diferentes dados experimentais, como dados PVT, capacidade calorífica e velocidade do som (YOUNGLOVE; ELY, 1987). Em sua forma original, a EDE MBWR permite o cálculo da pressão como função da densidade e temperatura do fluido (Equação 21).

$$\begin{aligned}
P = & \rho RT + \rho^2 [G(1)T + G(2)T^{1/2} + G(3) + G(4)/T + G(5)/T^2] \\
& + \rho^3 [G(6)T + G(7) + G(8)/T + G(9)/T^2] \\
& + \rho^3 [G(10)T + G(11) + G(12)/T] + \rho^5 [G(13)] \\
& + \rho^6 [G(14)/T + G(15)/T^2] + \rho^7 [G(16)/T] \\
& + \rho^8 [G(17)/T + G(18)/T^2] + \rho^9 [G(19)/T^2] \\
& + \rho^3 [G(20)/T^2 + G(21)/T^3] \exp(\gamma\rho^2) \\
& + \rho^5 [G(22)/T^2 + G(23)/T^4] \exp(\gamma\rho^2) \\
& + \rho^7 [G(24)/T^2 + G(25)/T^3] \exp(\gamma\rho^2) \\
& + \rho^9 [G(26)/T^2 + G(27)/T^4] \exp(\gamma\rho^2) \\
& + \rho^{11} [G(28)/T^2 + G(29)/T^3] \exp(\gamma\rho^2) \\
& + \rho^{13} [G(30)/T^2 + G(31)/T^3 + G(32)/T^4] \exp(\gamma\rho^2)
\end{aligned} \tag{21}$$

Na equação anterior, os termos na forma $G(n)$ são os parâmetros da EDE. Parâmetros ajustados para o propano são fornecidos na Tabela 1.

Tabela 1 - Constantes da equação MBWR para o propano

G(1)	-2,804337729x10 ⁻⁴	G(17)	-1,004655900x10 ⁻⁴
G(2)	1,180666107x10 ⁻¹	G(18)	4,363693352x10 ⁻²
G(3)	-3,756325860x10 ⁰	G(19)	-1,249351947x10 ⁻³
G(4)	5,624374521x10 ⁻²	G(20)	2,644755879x10 ⁴
G(5)	-9,354759605x10 ⁴	G(21)	-7,944237270x10 ⁶
G(6)	-4,557405505x10 ⁻⁵	G(22)	-7,239992085x10 ²
G(7)	1,530044332x10 ⁻¹	G(23)	5,381095003x10 ⁷
G(8)	-1,078107476x10 ²	G(24)	3,450217377x10 ⁰
G(9)	2,218072099x10 ⁴	G(25)	9,936666689x10 ²
G(10)	6,629473971x10 ⁻⁶	G(26)	-2,166699036x10 ⁻¹
G(11)	-6,199354447x10 ⁻³	G(27)	-1,612103424x10 ⁴
G(12)	6,754207966x10 ⁰	G(28)	-3,633126990x10 ⁻⁴
G(13)	6,472837570x10 ⁻⁴	G(29)	1,108612343x10 ⁰
G(14)	-6,804325262x10 ¹	G(30)	-1,330932838x10 ⁻⁵
G(15)	-9,726162355x10 ⁰	G(31)	-3,157701101x10 ⁻³
G(16)	5,097956459x10 ⁻³	G(32)	1,423083811x10 ⁻¹

Fonte: Younglove e Ely (1987)

O termo γ é função da densidade crítica (ρ_c), conforme explicitado na Equação 22.

$$\gamma = -1/\rho_c \tag{22}$$

Os autores também disponibilizaram correlações para calores específicos do gás ideal e pressões de vapor (P_{vap}), conforme apresentado nas Equações 23 e 24.

$$\frac{C_p^{id}}{R} = \sum_{n=1}^7 G_i(n)T^{(n-4)} + \frac{G_i(8) \left[\frac{G_i(9)}{T} \right]^2 \exp^{G_i(9)/T}}{[\exp^{G_i(9)/T} - 1]^2} \quad (23)$$

$$\ln P_{vap} = \ln P_t + V_p(1)x + V_p(2)x^2 + V_p(3)x^3 + V_p(4)x^4 + V_p(5)x^5(1-x)^{V_p(6)} \quad (24)$$

Nas equações anteriores, os termos na forma $G_i(n)$ e $V_p(n)$ são parâmetros das correlações. Parâmetros relativos ao propano são fornecidos na Tabela 2.

Tabela 2 - Constantes para determinação do calor específico ($G_i(n)$) e da pressão de vapor (V_p) do propano

$G_i(1)$	$3,1252450099 \times 10^6$
$G_i(2)$	$-1,1415253638 \times 10^5$
$G_i(3)$	$1,4971650720 \times 10^3$
$G_i(4)$	$-5,4041204338 \times 10^0$
$G_i(5)$	$3,9215452897 \times 10^{-2}$
$G_i(6)$	$-2,1738913926 \times 10^{-5}$
$G_i(7)$	$4,8274541303 \times 10^{-9}$
$G_i(8)$	$3,1907016349 \times 10^0$
$G_i(9)$	$1,500 \times 10^3$
$V_p(1)$	$1,5410153272 \times 10^1$
$V_p(2)$	$1,1870733615 \times 10^1$
$V_p(3)$	$-8,7495835500 \times 10^{-1}$
$V_p(4)$	$-2,4489719340 \times 10^0$
$V_p(5)$	$1,1400962259 \times 10^1$
$V_p(6)$	$1,2 \times 10^0$

Fonte: Younglove e Ely (1987)

O termo x é dado por (Equação 25):

$$x = \frac{1 - T_c/T}{1 - T_t/T_c} \quad (25)$$

Foram também apresentadas relações para as densidades do líquido saturado (ρ_l) e do vapor saturado (ρ_v) como funções da temperatura, conforme apresentado nas Equações 26 e 27.

$$\ln \rho_v = \ln \rho_c - \ln(\rho_c/\rho_{tv}) \left[A(1)T_c \frac{y}{T} + A(2)y^{A(14)} + \sum_{n=3}^6 A(n)y^{n/3} \right] \quad (26)$$

$$\rho_l = \rho_c + (\rho_{tl} - \rho_c) \exp \left[A(7) \ln y + \sum_{n=8}^{10} A(n)(1 - y^{(n-11)/3}) + \sum_{n=11}^{13} A(n)(1 - y^{(n-10)/3}) \right] \quad (27)$$

Nas equações anteriores, os termos na forma $A(n)$ são parâmetros das correlações. Parâmetros relativos ao propano são fornecidos na Tabela 3.

Tabela 3 - Constantes das correlações para determinação das densidades do propano nas condições de líquido saturado e vapor saturado

A(1)	$2,77609660772 \times 10^{-1}$
A(2)	$9,96316211526 \times 10^{-2}$
A(3)	$-9,35103011479 \times 10^{-2}$
A(4)	$-3,93181193381 \times 10^{-1}$
A(5)	$7,80393332334 \times 10^{-1}$
A(6)	$-5,94672265524 \times 10^{-1}$
A(7)	$-1,70353717858 \times 10^1$
A(8)	$8,50718580945 \times 10^{-2}$
A(9)	$-1,69899508271 \times 10^0$
A(10)	$1,84206833899 \times 10^1$
A(11)	$-8,15334435591 \times 10^1$
A(12)	$3,30612340278 \times 10^1$
A(13)	$-7,3763651103 \times 10^0$
A(14)	$3,9 \times 10^{-1}$

Fonte: Younglove e Ely (1987)

Os termos ρ_{tv} e ρ_{tl} referem-se às densidades do vapor e do líquido no ponto triplo, respectivamente. O termo y é dado por (Equação 28):

$$y = \frac{T_c - T}{T_c - T_t} \quad (28)$$

3.4.1.2 Equação de estado de Peng-Robinson (EDE PR)

A equação de estado de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976) é representada pela Equação 29:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (29)$$

Em que P é a pressão, T é a temperatura, v é o volume molar e R é a constante universal dos gases. Os parâmetros $a(T)$ – parâmetro de atratividade – e b – parâmetro de co-volume – resultam de restrições matemáticas no ponto crítico (Equações 30 e 31):

$$a(T) = \left[\frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c^2} \right] \alpha(T) \quad (30)$$

$$b = \frac{0,0780RT_c}{P_c} \quad (31)$$

O termo $\alpha(T)$ ou função alpha da equação de PR, originalmente proposto por Soave (SOAVE, 1972), tem a forma (Equações 32 e 33):

$$\alpha(T) = \left[1 + \kappa \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right) \right]^2 \quad (32)$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (33)$$

O subscrito c denota propriedade crítica e ω é o fator acêntrico. O parâmetro κ é gerado através do ajuste da equação de estado a dados experimentais de pressão de vapor. A Equação 33 relaciona κ ao fator acêntrico de cada substância.

Escrita em termos do fator de compressibilidade (Z), a Equação 29 torna-se (Equação 34):

$$Z = \frac{v}{v-b} + \frac{-a(T)/RT}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (34)$$

Alternativamente, a equação de estado de Peng-Robinson pode ser escrita em forma polinomial (Equações 35, 36 e 37):

$$Z^3 - (1 + B - 2B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (35)$$

$$A = \frac{a(T)P}{(RT)^2} \quad (36)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (37)$$

A resolução da Equação 35 pode fornecer até três valores distintos para o fator de compressibilidade, quando o fluido se encontra em região bifásica. A menor solução corresponde ao fator de compressibilidade da fase líquida e a maior, àquele da fase vapor. A solução intermediária não apresenta significado físico (SMITH; VAN NESS; ABOU, 2007). Uma vez que Z é computado, o volume molar do fluido é obtido através da Equação 38:

$$v = \frac{RTZ}{P} \quad (38)$$

Para estender a aplicação da EDE PR a misturas, os parâmetros da equação devem ser recalculados através de regras de mistura convenientes. Segundo Nasrifar, Bolland e Mosfeghian (2005), regras de mistura de Van der Waals descrevem misturas de gás natural de maneira satisfatória, na maior parte dos casos. Dessa forma, os parâmetros $a(T)$ e b (Equações 30 e 31) da EDE PR tornam-se (Equações 39, 40 e 41):

$$a(T) = \sum_i \sum_j (y_i y_j a_{ij}(T)) \quad (39)$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (40)$$

$$a_{ij}(T) = \sqrt{a_i(T) a_j(T)} (1 - k_{ij}) \quad (41)$$

Nas equações anteriores, y_i é a fração molar do componente i da mistura. O parâmetro k_{ij} é chamado parâmetro de interação binária, e é específico para cada binário do sistema. Parâmetros binários (BIPs) são obtidos a partir do ajuste da equação de estado a dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor da mistura binária analisada.

Melhorias nas previsões de propriedades termodinâmicas a partir de equações de estado podem ser obtidas através do refinamento de parâmetros individuais – $a(T)$ ou b – ou através da adoção de regras de mistura baseadas em modelos de energia

de Gibbs em excesso (NOVAK *et al.*, 2018). No que se refere ao refinamento de parâmetros individuais, muitas modificações foram propostas para o termo de atratividade da EDE PR, de maneira a melhorar predições da pressão de vapor ou para representar o comportamento supercrítico de alguns componentes de maneira mais precisa. Gasem *et al.* (2001) propuseram modificações na função alpha original de Peng-Robinson e obtiveram 1,1% de desvio relativo médio entre pressões de vapor experimentais e calculadas para 28 componentes, incluindo vários hidrocarbonetos. Saffari e Zahedi (2013) propuseram uma nova função alpha para a EDE PR, ajustando os parâmetros da função a dados de pressão de vapor de 10 componentes usualmente encontrados em gases naturais. O novo modelo apresentou um desvio relativo médio de 1,42%. Coquelet *et al.* (2004) propuseram uma nova função baseada nas funções de Mathias e Copeman (1983) e Trebble e Bishnoi (1987). Os autores ajustaram os parâmetros do modelo a pressões de vapor experimentais de 22 componentes. Um desvio relativo médio de 1,2% foi obtido, em comparação ao desvio original de 2,1%, para a função alpha original da EDE PR (Equações 32 e 33). Flöter, De Loos e De Swaan Arons (1998) ajustaram uma nova função alpha a dados de fugacidade de metano supercrítico, recomendados pela IUPAC. Os autores avaliaram o desempenho do novo modelo na modelagem do equilíbrio líquido-vapor (ELV) de misturas binárias, constituídas por metano e por um hidrocarboneto de elevada massa molar (decano, hexadecano e outros). Foi constatada uma melhor performance do novo modelo na reprodução de diagramas pressão-composição das misturas binárias estudadas, em comparação à EDE PR original.

3.4.1.3 Equação de estado de Soave-Benedict-Webb-Rubin (EDE Soave-BWR)

A equação de estado intitulada EDE Soave-BWR foi proposta a partir de uma modificação na equação de estado de Benedict-Webb-Rubin, aqui representada pela Equação 42:

$$Z = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^5 + E\rho^2(1 + F\rho^2)\exp(-F\rho^2) \quad (42)$$

Os parâmetros B,C,D,E e F são funções da composição e temperatura. Soave (1999) propôs duas alterações na equação original: redução do expoente da

densidade de 5 para 4 – relativo ao termo D – e retirada do termo $C\rho^2$. Dessa forma, a expressão resultante é representada pela Equação 43:

$$Z = 1 + B\rho + D\rho^4 + E\rho^2(1 + F\rho^2)\exp(-F\rho^2) \quad (43)$$

Escrita em termos da densidade reduzida (ψ), a EDE Soave-BWR torna-se (Equação 44):

$$Z = 1 + \beta\psi + \delta\psi^4 + \varepsilon\psi^2(1 + \phi\psi^2)\exp(-\phi\psi^2) \quad (44)$$

Os 4 parâmetros da equação de estado são calculados pelas Equações 45 a 48:

$$\beta = \beta_c + 0,422 \left(1 - \frac{1}{T_r^{1,6}}\right) + 0,234\omega \left(1 - \frac{1}{T_r^3}\right) \quad (45)$$

$$\delta = \delta_c \left[1 + d_1 \left(\frac{1}{T_r} - 1\right) + d_2 \left(\frac{1}{T_r} - 1\right)^2\right] \quad (46)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_c + e_1 \left(\frac{1}{T_r} - 1\right) + e_2 \left(\frac{1}{T_r} - 1\right)^2 + e_3 \left(\frac{1}{T_r} - 1\right)^3 \quad (47)$$

$$\phi = fZ_c^2 \quad (48)$$

Os parâmetros com subscrito c (β_c , δ_c e ε_c) são determinados a partir de restrições matemáticas do ponto crítico (primeira e segunda derivadas da isoterma crítica são nulas), de maneira análoga ao que ocorre com as equações cúbicas, conforme descrito para a EDE PR. As restrições resultam nas seguintes relações (Equações 49 a 53):

$$\beta_c = bZ_c, \quad \delta_c = dZ_c^4, \quad \varepsilon_c = eZ_c^2 \quad (49)$$

$$e = \frac{2 - 5Z_c}{(1 + f + 3f^2 - 2f^3)\exp(-f)} \quad (50)$$

$$d = \frac{1 - 2Z_c - e(1 + f - 2f^2)\exp(-f)}{3} \quad (51)$$

$$b = Z_c - 1 - d - e(1 + f)\exp(-f) \quad (52)$$

$$f = 0,77 \quad (53)$$

Os demais parâmetros são calculados a partir do ajuste das expressões a dados de pressão de vapor, densidades do líquido saturado, densidades do líquido comprimido e densidades do fluido supercrítico para componentes puros, sendo apresentados nas Equações 54 a 58:

$$d_1 = 0,4912 + 0,6478 \omega \quad (54)$$

$$d_2 = 0,3000 + 0,3619 \omega \quad (55)$$

$$e_1 = 0,0841 + 0,1318 \omega + 0,0018\omega^2 \quad (56)$$

$$e_2 = 0,0750 + 0,2408 \omega - 0,0140\omega^2 \quad (57)$$

$$e_3 = -0,0065 + 0,1798 \omega - 0,0078\omega^2 \quad (58)$$

Dessa forma, os parâmetros da EDE Soave-BWR são funções do fator acêntrico, temperatura reduzida e fator de compressibilidade crítico do componente. A temperatura é, portanto, a única variável a afetar o valor dos parâmetros, tal como ocorre com os parâmetros da EDE PR. Parâmetros das equações 43 e 44 são relacionados pelas expressões 59 a 62:

$$\beta = B \left(\frac{P_c}{RT_c} \right) \quad (59)$$

$$\delta = D \left(\frac{P_c}{RT_c} \right)^4 \quad (60)$$

$$\varepsilon = E \left(\frac{P_c}{RT_c} \right)^2 \quad (61)$$

$$\phi = F \left(\frac{P_c}{RT_c} \right)^3 \quad (62)$$

De maneira a estender a aplicação da EDE Soave-BWR a misturas, Soave (1999) propõe uma metodologia que consiste em tratar a mistura como um fluido puro fictício, cujos parâmetros temperatura crítica (T_{cm}), fator acêntrico (ω_m), pressão crítica (P_{cm}) e fator de compressibilidade crítico (Z_{cm}) são calculados a partir das regras de mistura de Van der Waals. Dessa forma, assume-se que os parâmetros a e b da mistura possuam a forma dos parâmetros a e b de um componente qualquer, conforme evidenciam as Equações 63, 64 e 65:

$$a = \Omega_a \alpha(T_r, \omega) R^2 \frac{T_c^2}{P_c} \quad (63)$$

$$b = \Omega_b R \frac{T_c}{P_c} \quad (64)$$

Em que (Equação 65):

$$\alpha(T_r, \omega) = [1 + m(\omega)(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (65)$$

As fórmulas dos parâmetros a e b (Equação 63 e Equação 64, respectivamente) são genéricas, de forma que os parâmetros Ω_a e Ω_b podem assumir diferentes valores, dependendo da equação. No caso da equação de Peng-Robinson, assumem os valores de 0,4568 e 0,0780. No caso do desenvolvimento proposto por Soave (1999), não há um valor específico, dado que estes parâmetros não serão necessários, conforme será visto a seguir.

Relacionando-se as Equações 63 e 64 àquelas correspondentes às regras de Van der Waals (equações 39, 40 e 41), obtém-se as Equações 66, 67 e 68:

$$\frac{T_{cm}^2}{P_{cm}} (1 + m_m)^2 = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \frac{T_{ci} T_{cj}}{\sqrt{P_{ci} P_{cj}}} (1 + m_i)(1 + m_j) \quad (66)$$

$$\frac{T_{cm}}{P_{cm}} m_m^2 = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{\frac{T_{ci} T_{cj}}{P_{ci} P_{cj}}} m_i m_j \quad (67)$$

$$\frac{T_{cm}}{P_{cm}} = \sum x_i \frac{T_{ci}}{P_{ci}} \quad (68)$$

Simbolizando os termos à esquerda das Equações 66, 67 e 68 como S_1 , S_2 e S_3 , respectivamente, chegam-se a três expressões relacionadas à temperatura crítica (T_{cm}), pressão crítica (P_{cm}) e função do fator acêntrico (m_m) para a mistura (Equações 69 a 71):

$$T_{cm} = S_1 / (\sqrt{S_2} + \sqrt{S_3})^2 \quad (69)$$

$$P_{cm} = T_{cm} / S_3 \quad (70)$$

$$m_m = \sqrt{S_2 / S_3} \quad (71)$$

A obtenção de um fator acêntrico para a mistura decorre da utilização da Equação 71, assumindo-se uma relação de proporcionalidade com o fator m_m , conforme indica a Equação 72:

$$m_m = \mu \omega_m \quad (72)$$

Na equação anterior, o parâmetro μ , denominado constante universal, é calculado a partir de dados de ELV de sistemas binários de alcanos. Para todos os sistemas considerados por Soave (1999), os valores de μ encontram-se na faixa entre 1,2 e 1,3. O valor adotado neste trabalho foi 1,20.

Soave (1999) assume uma regra de mistura linear para a densidade crítica, tal como é feito para a relação T_{cm}/P_{cm} (Equação 68). Dessa forma, o fator de compressibilidade crítico é calculado a partir das equações 73 e 74:

$$Z_{cm} = \frac{1}{R} \frac{v_{cm}}{T_{cm}/P_{cm}} \quad (73)$$

$$Z_{cm} = \frac{\sum_i (x_i Z_{ci} T_{ci}/P_{ci})}{\sum_i (x_i T_{ci}/P_{ci})} \quad (74)$$

De posse de expressões para a temperatura crítica, fator acêntrico e fator de compressibilidade crítico da mistura, a EDE Soave-BWR pode ser aplicada a sistemas multicomponentes.

3.4.2 Derivação de propriedades caloríficas

Michelsen e Mollerup (2007) afirmam que, na derivação de propriedades termodinâmicas a partir de equações de estado, a função energia de Helmholtz (A) é a mais importante das funções termodinâmicas, do ponto de vista prático, por ser convenientemente definida a partir de propriedades acessíveis, isto é, temperatura (T), volume (V) e número de mols do sistema (n), conforme apresentado pelas equações 75 e 76:

$$A(T, V, n) = U - TS \quad (75)$$

$$dA = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (76)$$

A energia de Helmholtz residual de uma mistura (A^{res}) – diferença entre a energia de Helmholtz da mistura no estado termodinâmico definido por (T, V, n) e a energia de Helmholtz da mistura na condição de gás ideal, sob as mesmas condições (T, V, n) – é definida, conforme apresentado por Michelsen e Mollerup (2007), pela Equação 77:

$$A^{res}(T, V, n) = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{nRT}{V} \right) dV \quad (77)$$

Diversas propriedades residuais podem ser obtidas a partir da diferenciação da expressão anterior em relação às variáveis independentes T, V e n. Expressões para a entropia residual (S^{res}), energia interna residual (U^{res}) e entalpia residual (H^{res}) de uma mistura correspondem às Equações 78, 79 e 80 (MICHELSEN;MOLLERUP, 2007).

$$S^{res}(T, V, n) = - \left(\frac{\partial A^{res}}{\partial T} \right)_{V, n} \quad (78)$$

$$U^{res}(T, V, n) = A^{res}(T, V, n) + TS^{res}(T, V, n) \quad (79)$$

$$H^{res}(T, V, n) = U^{res}(T, V, n) + PV - nRT \quad (80)$$

Expressões para a entalpia e entropia de uma mistura podem ser obtidas somando-se os termos residuais (Equações 78 e 80) aos termos correspondentes a entalpia e entropia da mistura na condição de gás ideal, a temperatura T e volume V, conforme evidenciado nas Equações 81 e 82, adaptadas de Smith, Van Ness e Abott (2007).

$$H(T, V, n) = H^{res}(T, V, n) + H^{id}(T, V, n) \quad (81)$$

$$S(T, V, n) = S^{res}(T, V, n) + S^{id}(T, V, n) \quad (82)$$

Nas equações anteriores, o sobrescrito *id* indica gás ideal.

3.4.3 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

Sistemas multicomponentes exibem diagramas de fases muito distintos daqueles exibidos por substâncias puras. No caso dos gases naturais e refrigerantes mistos usualmente empregados, espera-se um comportamento similar ao representado pela Figura 17, a seguir, correspondente a uma mistura de hidrocarbonetos de composição genérica (GUITERAS, 2003).

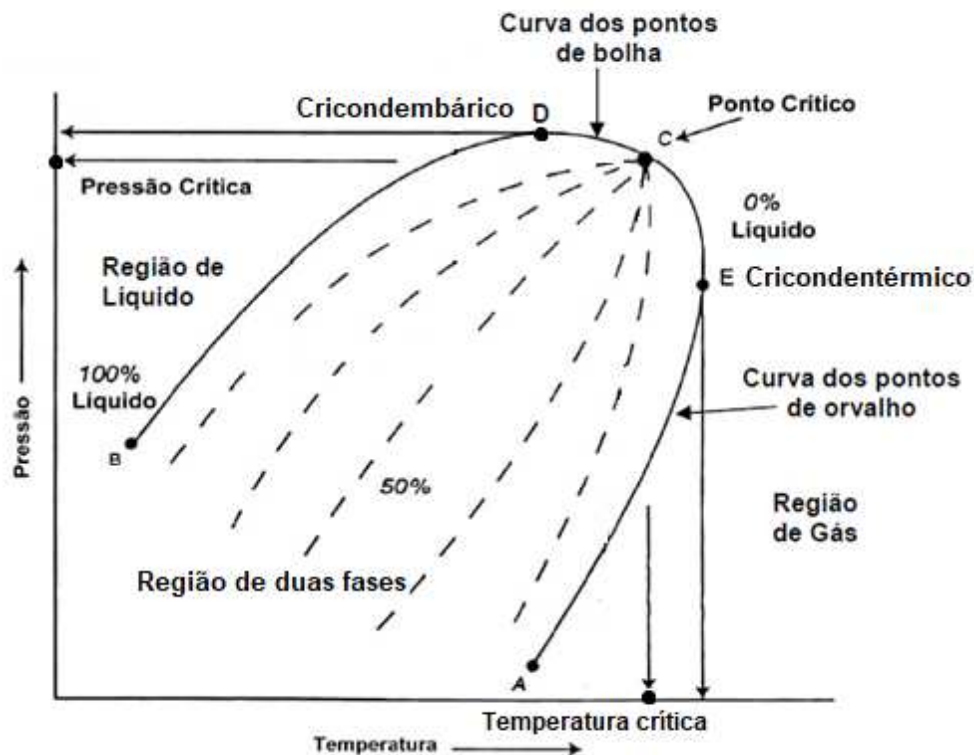


Figura 17 – Envelope de saturação de uma mistura de hidrocarbonetos de composição genérica. Fonte: (Adaptado) Guiteras (2003).

Trata-se de um envelope de saturação ou envelope de fases (TERRON, 2017). As curvas de ponto de orvalho, à direita, representam o conjunto de pontos de temperatura e pressão em que a mistura exibe uma fração infinitesimal de fase líquida. As curvas de ponto de bolha, à esquerda, correspondem aos pares de temperatura e pressão em que o sistema exibe uma fração infinitesimal de vapor. O ponto crítico da mistura é definido como o estado termodinâmico em que as composições das fases de líquido e vapor são idênticas. Corresponde, na Figura 17, ao ponto de interseção das curvas de bolha e orvalho. A região de ocorrência de sistema bifásico é delimitada pelas curvas de bolha e orvalho da mistura. Corresponde, portanto, à região abaixo do domo da Figura 17. Linhas tracejadas são denominadas isocurvas (RITSCHER; JØRGENSEN, 2017). Ao longo de uma mesma isocurva, o sistema exibe uma fração de vapor constante.

Os pontos D e E correspondem, respectivamente, aos pontos cricondembárico e cricodontérmico do sistema. Define-se por ponto cricodontérmico o ponto do diagrama de fases correspondente à maior temperatura (cricodonterma) em que há

possível ocorrência de sistema bifásico. A maior pressão em que o sistema exibe duas fases (cricondembar) define o ponto cricondembárico.

A forma exata de um envelope de saturação varia, contudo, de acordo com a composição do sistema. Na figura 18 é apresentado o envelope de fases predito por Khodapanah (2015), para um sistema constituído por hidrocarbonetos (metano a n-hexano), dióxido de carbono e nitrogênio.

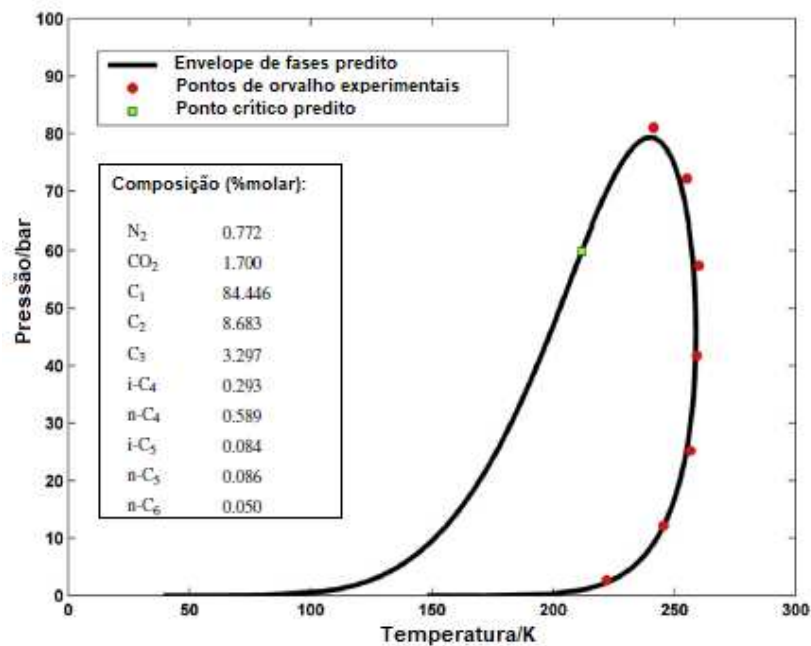


Figura 18 – Envelope de saturação de uma mistura de hidrocarbonetos, nitrogênio e dióxido de carbono, predito através da metodologia descrita por Khodapanah (2015). Fonte: (Adaptado) Khodapanah (2015).

De maneira análoga, Alfradique e Castier (2007) construíram o envelope de saturação de um sistema constituído por metano (C₁), n-butano (n-C₄) e n-decano (n-C₁₀), a partir das equações de estado de Peng-Robinson e PC-SAFT, conforme evidenciado na Figura 19.

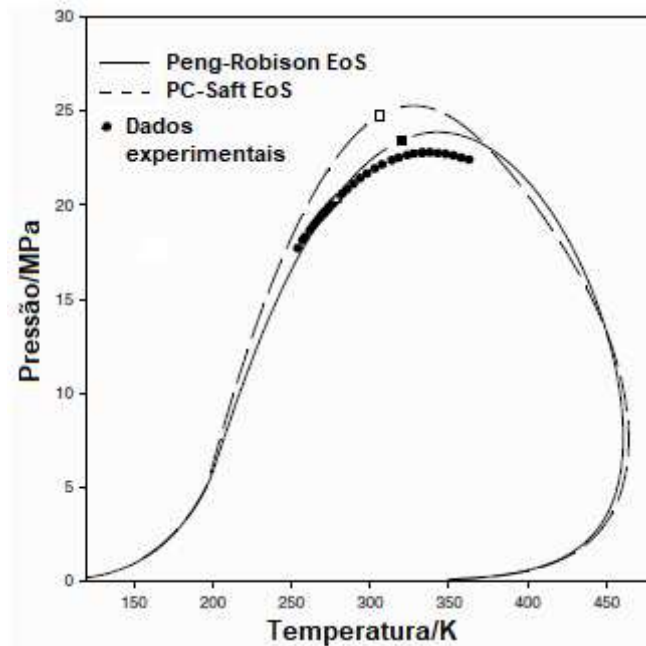


Figura 19 – Envelopes de saturação de uma mistura composta por metano, n-butano e n-decano, preditos a partir das equações de estado de Peng-Robinson e PC-Saft. Pontos críticos preditos com as equações são representados pelos quadrados preto e branco. Fonte: Alfradique e Castier (2007).

A construção de um envelope de fases requer uma série de cálculos de ponto de bolha e ponto de orvalho para uma mistura de composição fixa (ALFRADIQUE; CASTIER, 2007).

Conforme descrito por Smith, Van Ness e Abbott (2007), o cálculo dos pontos de orvalho permite determinar a temperatura e a composição da fase líquida como funções da pressão e composição da fase de vapor – algoritmo denominado “orvalho T”. Alternativamente, definem-se a temperatura e a composição da fase de vapor como variáveis de entrada, calculando-se a pressão e a composição da fase líquida – algoritmo denominado “orvalho P”. Para a determinação das curvas de ponto de bolha, a composição da fase líquida, e não da fase de vapor, é conhecida. De maneira análoga ao que ocorre para o cálculo dos pontos de orvalho, pode-se especificar a pressão – “bolha T” – ou a temperatura – “bolha P” – como variáveis de entrada. Para ambos os algoritmos – bolha e orvalho – as equações consistem nas restrições associadas ao equilíbrio termodinâmico e limitações algébricas.

O critério de equilíbrio termodinâmico em um sistema bifásico, à temperatura (T) e pressão (P) uniformes, resume-se à igualdade das fugacidades de cada componente nas fases coexistentes (TERRON, 2017), conforme evidenciado pela Equação 83:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad i = 1, 2 \dots N \quad (83)$$

Ainda segundo Terron (2017), um dos parâmetros mais importantes para a compreensão e modelagem do equilíbrio líquido-vapor de misturas é a constante de equilíbrio líquido-vapor (K_i), definida como (Equação 84):

$$K_i = y_i/x_i \quad i = 1, 2 \dots N \quad (84)$$

Dois metodologias são usualmente adotadas para cálculo da constante de equilíbrio (TERRON, 2007): a simétrica - ou *Phy* - e a assimétrica - ou *Gamma*. Na abordagem simétrica, a Equação 83 é reescrita em termos dos coeficientes de fugacidade (Equação 85):

$$y_i \hat{\phi}_i^v = x_i \hat{\phi}_i^l \quad i = 1, 2 \dots N \quad (85)$$

A constante de equilíbrio é, então, calculada a partir dos coeficientes de fugacidade da fase líquida e da fase vapor (Equação 86):

$$K_i = \hat{\phi}_i^l / \hat{\phi}_i^v \quad i = 1, 2 \dots N \quad (86)$$

Coefficientes de fugacidade podem ser relacionados a propriedades volumétricas de fluidos por intermédio de funções residuais (MICHELSEN; MOLLERUP, 2007), como a energia de Helmholtz residual (Equação 87):

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln Z + \left(\frac{\partial (A^{res}/RT)}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \quad (87)$$

Utilizando-se a expressão desenvolvida para a energia de Helmholtz residual (Equação 77) e a equação de estado de Peng-Robinson (Equação 29), a expressão resultante para o coeficiente de fugacidade do componente i é representada pela Equação 88 (SANDLER, 1989):

$$\ln \hat{\phi}_i = (Z - 1) \frac{b_i}{b_m} - \ln(Z - B) - \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{1}{RTb_m} \left(2 \sum_j z_j a_{ij} - a_m \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right) \quad (88)$$

Os parâmetros A e B são definidos pelas Equações 36 e 37. Os parâmetros a_i e b_i da equação de Peng-Robinson são apresentados nas Equações 30 e 31. Os demais parâmetros (a_{ij} , a_m e b_m) são relativos às regras de mistura de Van der Waals – Equações 39 a 41.

Para a avaliação do desempenho da EDE Soave-BWR na predição de envelopes de saturação, coeficientes de fugacidade também devem ser calculados a partir da equação de estado. Soave (1999) disponibiliza, em seu trabalho original, todas as derivadas envolvidas no processo de cálculo, além da expressão resultante para o coeficiente de fugacidade (Equação 89):

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i = & -\ln Z + \frac{1}{B} \left[\frac{\partial(Bn_T^2)}{\partial n_i} \right] (\beta\psi) + \frac{1}{D} \left[\frac{\partial(Dn_T^5)}{\partial n_i} \right] \frac{(\delta\psi^4)}{4} \\ & + \frac{1}{E} \left[\frac{\partial(En_T^3)}{\partial n_i} \right] \frac{\varepsilon}{\phi} \left[1 - \left(1 + \frac{1}{2} \phi\psi^2 \right) \exp(-\phi\psi^2) \right] \\ & + \frac{1}{F} \left[\frac{\partial(Fn_T^2)}{\partial n_i} \right] \frac{\varepsilon}{\phi} \left[\left(1 + \phi\psi^2 + \frac{1}{2} \phi^2\psi^4 \right) \exp(-\phi\psi^2) - 1 \right] \end{aligned} \quad (89)$$

Os parâmetros B , D , E e F são os parâmetros originais da EDE Soave-BWR (Equação 43). Os parâmetros n_i e n_T simbolizam o número de mols da espécie i e o número de mols da mistura, respectivamente.

Na abordagem assimétrica, aplica-se uma equação de estado para cálculo do coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor e um modelo termodinâmico para estimativa do coeficiente de atividade do mesmo componente (γ_i) na fase líquida (TERRON, 2007). Neste caso, a Equação 83 é convenientemente rescrita como Equação 90 (MICHELSEN;MOLLERUP, 2007):

$$P y_i \hat{\phi}_i^v(T, P, n) = f_i^l(T, P) \gamma_i(T, P, n) x_i \quad (90)$$

Na equação anterior, f_i é a fugacidade do componente puro i , sujeito à mesma temperatura e pressão da mistura.

A constante de equilíbrio é, então, calculada a partir das equações 84 e 90 (Equação 91):

$$K_i = f_i^l \gamma_i / P \hat{\phi}_i^v \quad (91)$$

Coefficientes de atividade são calculados a partir de modelos para a energia de Gibbs em excesso (G^E), conforme a relação apresentada por Michelsen e Mollerup (2007), Equação 92:

$$\left(\frac{\partial(G^E)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = RT \ln \gamma_i \quad (92)$$

Apesar de uma gama de modelos disponíveis para o cálculo da energia de Gibbs em excesso, Terron (2007) afirma que a abordagem assimétrica é limitada a condições de baixas pressões (próximas da pressão ambiente), dado que os dados experimentais usados na gênese dos parâmetros dos modelos para estimativa do coeficiente de atividade são obtidos a baixas pressões. A construção de envelopes de saturação para gases naturais requer o emprego de modelos termodinâmicos válidos a pressões muito superiores à pressão atmosférica. Dessa forma, modelos de energia de Gibbs em excesso não serão abordados.

4. METODOLOGIA

Conforme apresentado na seção “Modelagem Termodinâmica”, a simulação e análise de ciclos de liquefação de gás natural requerem o emprego de modelos termodinâmicos que viabilizem o cálculo de propriedades volumétricas e caloríficas do gás natural e dos fluidos refrigerantes envolvidos.

Neste trabalho, optou-se pela utilização das equações de estado de Peng-Robinson e Soave-Benedict-Webb-Rubin, previamente apresentadas na revisão bibliográfica, para cálculo das propriedades termodinâmicas de interesse –

nomeadamente, densidade, entalpia e entropia – e composição das fases em equilíbrio, no caso de sistemas bifásicos. De maneira a representar mais fielmente os dados relativos ao propano, sem aumentar significativamente a complexidade dos cálculos realizados, optou-se pela utilização da equação desenvolvida por Younglove e Ely (1987), aqui abreviada por MBWR. Gás natural e refrigerante misto serão simbolizados pelas mesmas misturas, designadas por SNG e NG, constituídas por nitrogênio e hidrocarbonetos de baixa e média massa molar. Eventualmente, dióxido de carbono também estará presente.

A primeira etapa da metodologia proposta consiste na obtenção das propriedades entalpia e entropia a partir de duas propriedades intensivas do sistema. Como a maior parte dos dados operacionais disponíveis consiste em valores de temperatura (T) e pressão (P), essa foram as duas variáveis independentes utilizadas nos cálculos.

Na segunda etapa, são conduzidos cálculos de equilíbrio líquido-vapor, de maneira a determinar as temperaturas e pressões de saturação, além da composição das fases em equilíbrio, no caso de sistemas bifásicos. Uma vez que as misturas analisadas são constituídas essencialmente por hidrocarbonetos de baixa massa molar e tendo-se em vista a baixa disponibilidade de modelos de energia de Gibbs em excesso para a fase líquida nas faixas de pressão em questão, optou-se pela utilização da abordagem simétrica ou *Phy* (TERRON, 2017), em que ambas as fases – líquida e de vapor – são modeladas pela equação de estado.

Os cálculos são inicialmente realizados para o propano e, então, estendidos para o gás natural e para o refrigerante misto, a partir da incorporação de regras de mistura clássicas (regras de Van der Waals), no caso da EDE PR, e regras de mistura desenvolvidas por Soave (1999), também baseadas nas regras de Van der Waals.

Uma síntese da metodologia descrita nos parágrafos anteriores é apresentada na Figura 20.

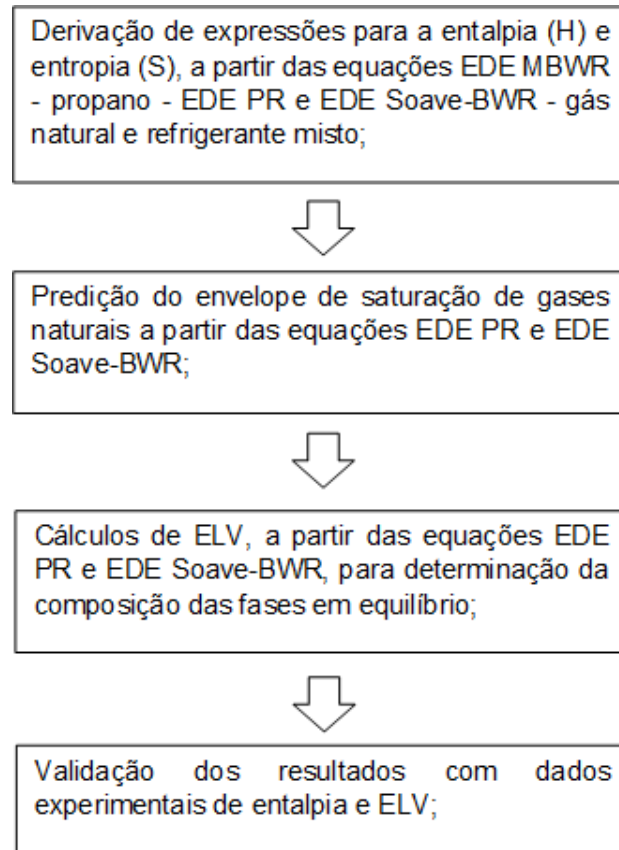


Figura 20 – Representação esquemática da metodologia adotada neste estudo. Fonte: elaborado pelo autor.

4.1 PROPRIEDADES CALORÍFICAS

4.1.1 Entalpia

Para cálculo da entalpia, torna-se conveniente a utilização de propriedades residuais, conforme abordado na seção “3.4.2 Derivação de propriedades caloríficas”. Optou-se pela adoção da função energia de Helmholtz residual molar (a^{res}) como função geratriz de propriedades termodinâmicas, conforme descrito por Michelsen e Mollerup (2007). Aplicando-se a Equação 77 a um componente puro, dividindo-a pelo número de mols do sistema (n) – mantido constante – e empregando-se o fator de compressibilidade (Z), obtém-se a Equação 93 (NEAU et al., 2009):

$$a^{res}(T, v) = -RT \int_{\infty}^v (Z - 1) \frac{dv}{v} \quad (93)$$

A relação entre energia de Helmholtz residual molar e entalpia residual molar é dada pela Equação 94:

$$h^{res} = RT(Z - 1) - T^2 \left(\frac{\partial \alpha^{res}(T, v)/T}{\partial T} \right)_v \quad (94)$$

Substituindo-se a Equação 93 na Equação 94, obtém-se uma expressão para a entalpia residual molar como função do fator de compressibilidade (Equação 95):

$$h^{res}(T, v) = RT(Z - 1) + RT^2 \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_v \frac{dv}{v} \quad (95)$$

Dessa forma, uma vez disponível uma equação de estado explícita em P (ou Z), é possível calcular a entalpia residual de uma substância qualquer a partir da Equação 95.

A entalpia associada ao estado termodinâmico definido pelas condições de temperatura T e pressão P é então calculada pela Equação 96:

$$h(T, P) = h^{id}(T, P) + h^{res}(T, P) \quad (96)$$

Considerando-se que a entalpia de um gás ideal é função apenas da temperatura e, da definição de capacidade calorífica à pressão constante (C_p), resulta (Equação 97):

$$h(T, P) = h^o + \int_{T_0}^T C_p^{id} dT + h^{res}(T, P) \quad (97)$$

O primeiro termo do lado direito da equação 97 (h^o) é a entalpia do estado de referência (T_0, P_0). Neste trabalho, T_0 e P_0 assumem os valores de 298,15 K e 1 bar, respectivamente, de forma que h^o é a entalpia padrão de formação da espécie química em questão. Valores do parâmetro h^o foram retirados de Perry e Green (2008) e encontram-se na Tabela 4:

Tabela 4 - Entalpia padrão de formação (Δh_f°) dos componentes presentes no gás natural analisado

$\Delta h_f^\circ, \text{ kJ/kmol} \times 10^{-4}$							
CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	N ₂
-7,4520	-8,3820	-10,4680	-13,4180	-12,5790	-15,37	-14,6760	0

Fonte: Perry e Green (2008)

Através das regras de mistura de Van der Waals, apresentadas na seção “3.4.1 Equações de estado”, estende-se as equações 93 a 97 a misturas. Para a maior parte dos componentes, os parâmetros binários das regras de mistura (BIPs) utilizados nesse trabalho, relativos à equação de estado de Peng-Robinson foram retirados de Li, Jia e Li (2016). Apenas para o componente n-octano, BIPs foram retirados de Novak et al. (2018). O fato de os BIPs serem provenientes de duas fontes distintas poderia ser visto como uma fonte de erros nos cálculos de ELV. Entretanto, como ambos os autores alegam ter obtido os BIPs de um mesmo software (ASPEN HYSYS), espera-se que erros decorrentes dessa abordagem sejam desprezíveis. Os BIPs encontram-se transcritos nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 - Coeficientes binários (k_{ij}) da equação de Peng-Robinson-I

Espécie	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₅ H ₁₂
CH ₄	-	0,0022400	0,0068300	0,0131100	0,0123000	0,0176000
C ₂ H ₆	0,0022400	-	0,0012600	0,0046000	0,0041000	0,0074000
C ₃ H ₈	0,0068300	0,0012600	-	0,0010406	0,0008200	0,0025834
i-C ₄ H ₁₀	0,0131134	0,0045736	0,0010406	-	0,0000133	0,0003462
n-C ₄ H ₁₀	0,0123000	0,0041000	0,0008200	0,0000133	-	0,0004951
i-C ₅ H ₁₂	0,0176275	0,0074133	0,0025834	0,0003462	0,0004951	-
n-C ₅ H ₁₂	0,0179254	0,0076095	0,0027005	0,0003900	0,0005472	0,0000013
n-C ₆ H ₁₄	0,0234741	0,0114138	0,0051420	0,0015653	0,0018663	0,0004400
n-C ₇ H ₁₆	0,0288643	0,0153243	0,0078874	0,0032212	0,0036464	0,0014592
n-C ₈ H ₁₈	0,03416	0,01932	0,01085	-	0,00575	0,00288
CO ₂	0,1000000	0,1298000	0,1350000	0,1298000	0,1298000	0,1250000
N ₂	0,0360000	0,0500000	0,0800000	0,0949990	0,0900000	0,0949990

Fonte: Li, Jia e Li (2016); Novak et al. (2018)

Tabela 6 - Coeficientes binários (k_{ij}) da equação de Peng-Robinson-II

Espécie	n-C ₅ H ₁₂	n-C ₆ H ₁₄	n-C ₇ H ₁₆	n-C ₈ H ₁₈	CO ₂	N ₂
CH ₄	0,0179000	0,0234741	0,0288643	0,03416	0,1000000	0,0360000
C ₂ H ₆	0,0076000	0,0114138	0,0153243	0,01932	0,1298000	0,0500000
C ₃ H ₈	0,0027005	0,0051420	0,0078874	0,01085	0,1350000	0,0800000
i-C ₄ H ₁₀	0,0003900	0,0015653	0,0032212	-	0,1298000	0,0949990
n-C ₄ H ₁₀	0,0005472	0,0018663	0,0036464	0,00575	0,1298000	0,0900000
i-C ₅ H ₁₂	0,0000013	0,0004400	0,0014592	0,00288	0,1250000	0,0949990
n-C ₅ H ₁₂	-	0,0003934	0,0013733	0,00276	0,1250000	0,1000000
n-C ₆ H ₁₄	0,0003934	-	0,0002972	0,00107	0,1250000	0,1490000
n-C ₇ H ₁₆	0,0013733	0,0002972	-	0,00024	0,1199000	0,1439000
n-C ₈ H ₁₈	0,00276	0,00107	0,00024	-	0,11500	0,10000
CO ₂	0,1250000	0,1250000	0,1199000	0,11500	-	-0,0199970
N ₂	0,1000000	0,1490000	0,1439000	0,10000	-0,0199970	-

Fonte: Li, Jia e Li (2016); Novak et al. (2018)

No caso da EDE Soave-BWR, parâmetros binários foram obtidos por Varzandeh, Stenby e Yan (2017) e encontram-se transcritos nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7 - Coeficientes binários (k_{ij}) da equação de Soave-BWR-I

Espécie	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₅ H ₁₂
CH ₄	-	0,0003	0,0021	-0,0079	-0,0046	-0,0142
C ₂ H ₆	0,0003	-	-0,0035	-0,0138	-0,0043	-
C ₃ H ₈	0,0021	-0,0035	-	-0,0032	-0,0006	-
i-C ₄ H ₁₀	-0,0079	-0,0138	-0,0032	-	-0,0035	-
n-C ₄ H ₁₀	-0,0046	-0,0043	-0,0006	-0,0035	-	-
i-C ₅ H ₁₂	-0,0142	-	-	-	-	-
n-C ₅ H ₁₂	-0,0076	-0,0036	0,0137	-	0,0049	0,0116
n-C ₆ H ₁₄	-0,0046	-0,0149	-0,0045	-	-0,0079	0,0116
n-C ₇ H ₁₆	-0,0153	-0,0132	-0,0044	-	0,0003	-
n-C ₈ H ₁₈	-0,0164	-0,0071	-0,008	-	-0,0005	-
CO ₂	0,0803	0,0935	0,0891	0,0656	0,0737	0,0550
N ₂	0,0250	0,0334	0,0445	0,0361	0,0339	0,0148

Fonte: Varzandeh, Stenby e Yan (2017)

Tabela 8 - Coeficientes binários (k_{ij}) da equação de Soave-BWR-II

Espécie	n-C ₅ H ₁₂	n-C ₆ H ₁₄	n-C ₇ H ₁₆	n-C ₈ H ₁₈	CO ₂	N ₂
CH ₄	-0,0076	-0,0046	-0,0153	-0,0164	0,0803	0,0250
C ₂ H ₆	-0,0036	-0,0149	-0,0132	-0,0071	0,0935	0,0334
C ₃ H ₈	0,0137	-0,0045	-0,0044	-0,0080	0,0891	0,0445
i-C ₄ H ₁₀	-	-	-	-	0,0656	0,0361
n-C ₄ H ₁₀	0,0049	-0,0079	0,0003	-0,0005	0,0737	0,0339
i-C ₅ H ₁₂	0,0116	0,0116	-	-	0,0550	0,0148
n-C ₅ H ₁₂	-	0,0056	0,0050	-	0,0567	0,0145
n-C ₆ H ₁₄	0,0056	-	-0,0016	-0,0202	0,0538	0,0300
n-C ₇ H ₁₆	0,0050	-0,0016	-	0,0021	0,0300	0,0087
n-C ₈ H ₁₈	-	-0,0202	0,0021	-	0,0388	0,0143
CO ₂	0,0567	0,0538	0,03	0,0388	-	0,0167
N ₂	0,0145	0,0300	0,0087	0,0143	0,0167	-

Fonte: Varzandeh, Stenby e Yan (2017)

Uma expressão para a entalpia residual pode ser obtida diretamente a partir da equação de estado, de maneira análoga ao que foi feito para componentes puros (Equação 95).

Considerando a composição dos gases invariável, a entalpia da mistura, na condição gás ideal, é a soma ponderada das entalpias de cada um de seus componentes (Equação 98):

$$h(T, P)^{id} = \sum_i \left(h_0 + \int_{T_0}^T C_p^{id} dT \right)_i y_i \quad (98)$$

Somando-se à expressão anterior o termo relativo à entalpia residual, obtém-se uma expressão para a entalpia da mistura gasosa (Equação 99):

$$h(T, P) = h_m^o + \int_{T_0}^T \sum_i C_p^{id} y_i dT + h^{res}(T, P) \quad (99)$$

O termo h_m^o é a soma das entalpias padrões de formação, ponderadas pelas frações molares de seus respectivos componentes (Equação 100):

$$h_m^o = \sum_i h_{0i} y_i \quad (100)$$

4.1.2 Entropia

A função entropia residual (s^{res}) foi obtida a partir das expressões para a energia de Helmholtz residual molar (Equação 93) e entalpia residual molar (Equação 95). Entalpia, entropia e energia de Helmholtz para gases ideais e gases reais são relacionadas pelas Equações 101 e 102, respectivamente:

$$a^{id} = h^{id} - RT - Ts^{id} \quad (101)$$

$$a = h - Pv - Ts \quad (102)$$

Subtraindo-se a Equação 101 da Equação 102, obtém-se (Equação 103):

$$a^{res} = h^{res} + RT - Pv - Ts^{res} \quad (103)$$

Substituindo-se os termos associados a entalpia residual molar (Equação 95) e energia de Helmholtz residual molar (Equação 93), obtém-se uma expressão para a entropia residual molar como função do fator de compressibilidade (Equação 104):

$$s^{res}(T, v) = R \int_{\infty}^v (Z - 1) \frac{dv}{v} + RT \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_v \frac{dv}{v} \quad (104)$$

Uma vez que as variáveis independentes dos algoritmos são a temperatura e a pressão, é conveniente expressar a entropia residual como função de ambas. Para

isso, é necessário levar o gás ideal a pressão corresponde ao volume v para a pressão P , isotermicamente (Equação 105):

$$s^{res}(T, P) = s^{res}(T, v) + s^{id}\left(T, \frac{RT}{v}\right) - s^{id}(T, P) \quad (105)$$

Reconhecendo os dois últimos termos como a variação de entropia de um gás ideal, obtém-se (Equação 106):

$$s^{res}(T, P) = R \int_{\infty}^v (Z - 1) \frac{dv}{v} + RT \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v \frac{dv}{v} + R \ln(Z) \quad (106)$$

A entropia de um gás real a temperatura T e pressão P , a partir de um estado de referência (s^0) a temperatura T_0 e pressão P_0 é, então, dada pela Equação 107:

$$s(T, P) = s^0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p^{id}}{T} dT - \int_{P_0}^P \frac{R}{P} dP + s^{res}(T, P) \quad (107)$$

Valores para a entropia no estado de referência (s^0) foram retirados de Perry e Green (2008) e são apresentados na Tabela 9:

Tabela 9 - Entropia do estado de referência (s^0)

s^0 , kJ/(kmol.K)							
CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	N ₂
186,27	229,12	270,20	295,39	309,91	343,74	349,45	191,50

Fonte: Perry e Green (2008)

De maneira análoga ao desenvolvido para a entalpia, o cálculo da entropia de uma mistura de composição fixa é realizado a partir da incorporação das regras de mistura nas equações de estado – Equações 39, 40 e 41, para a EDE PR, e Equações 66 a 71, para a EDE Soave-BWR

A entropia de uma mistura de gases ideais é a soma das entropias individuais dos componentes, acrescida de um termo associado ao processo de mistura (Equação 108):

$$s^{id}(T, P) = \sum_i \left[\left(s^o + \int_{T_0}^T \frac{Cp^{id}}{T} dT - \int_{P_0}^P \frac{R}{P} dP \right) y_i \right] - R \sum_i y_i \ln(y_i) \quad (108)$$

Somando-se a equação anterior o termo associado à entropia residual da mistura (Equação 106), tem-se uma expressão para a entropia da mistura gasosa (Equação 109):

$$s(T, P) = s_m^o + \int_{T_0}^T \frac{\sum_i Cp^{id} y_i}{T} dT - \int_{P_0}^P \frac{R}{P} dP + s^{res}(T, P) \quad (109)$$

A expressão anterior é idêntica àquela apresentada por Hwang, Roh e Lee (2013). O termo s_m^o incorpora o efeito de mistura e as entropias do estado de referência, ponderadas pelas frações molares dos componentes (Equação 110):

$$s_m^o = \sum_i (s^o - R \ln y_i) y_i \quad (110)$$

4.1.3 Aplicação para o propano

A equação de estado utilizada para o propano foi desenvolvida por Younglove e Ely (1987).

Expressões para cálculo de propriedades termodinâmicas a partir da equação de estado foram também fornecidas. Destacam-se, a seguir, expressões para a entalpia (Equação 111) e para a entropia (Equação 112).

$$h(T, \rho) = h^o(T^o) + \int_{T_0}^T C_p^o dT + (P - \rho RT)/\rho + \int_0^\rho \left[\frac{P}{\rho^2} - \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho \right] d\rho \quad (111)$$

$$s(T, \rho) = s^o(T^o) + \int_{T_0}^T \frac{C_p^o}{T} dT - R \ln \left(\frac{RT\rho}{P^o} \right) + \int_0^\rho \left[\frac{R}{\rho} - \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho \right] d\rho \quad (112)$$

As mesmas expressões sugeridas pelos autores são obtidas a partir da abordagem das propriedades residuais, quando empregadas as Equações 95 e 104

da seção anterior. Dessa forma, verifica-se a consistência da metodologia empregada para derivação das propriedades em questão.

Considerando que os dados relacionados às condições operacionais dos ciclos de liquefação estão normalmente disponíveis na forma de pressão e temperatura, a primeira etapa para cálculo das propriedades termodinâmicas de interesse consiste na resolução da equação de estado para a densidade. Dessa forma, as Equações 21 a 28 e Equações 111 e 112 foram implementadas no software Matlab. Para a resolução da equação de estado, foi utilizada a função *vpasolve*. A escolha das estimativas iniciais para a densidade está detalhada na seção “Cálculos de ELV – Propano”.

Younglove e Ely (1987) compilaram em tabelas parte dos dados obtidos a partir das relações desenvolvidas. Os dados encontrados a partir da implementação das Equações 21 a 28, 111 e 112 serão comparados aos dados tabelados pelos autores na seção “5.1 Validação dos cálculos de entalpia e entropia”.

4.1.4 Aplicação ao gás natural (GN) e refrigerante misto (MR)

Conforme abordado na seção anterior, optou-se pela utilização das equações de estado de Peng-Robinson e Soave-BWR a para representação do comportamento volumétrico de sistemas multicomponentes. Dessa forma, entalpia e entropia foram obtidas a partir da substituição da equação de estado, escrita em termos do fator de compressibilidade – Equações 34 e 44 – nas expressões relativas às propriedades residuais – Equações 95 e 106.

Os processos de derivação e integração da EDE PR foram realizados analiticamente. As expressões obtidas para a entalpia e entropia residuais são detalhadas pelas Equações 113 e 114, respectivamente.

$$h^{res}(T, P) = RT(Z - 1) + \left[a(T) - T \frac{da(T)}{dT} \right] \cdot \left[\frac{1}{2\sqrt{2}b} \ln \left(\frac{Z - B(\sqrt{2} - 1)}{Z + B(\sqrt{2} + 1)} \right) \right] \quad (113)$$

$$s^{res}(T, P) = R \ln(Z - B) + \frac{da(T)}{dT} \cdot \left[\frac{1}{2\sqrt{2}b} \ln \left(\frac{Z + B(\sqrt{2} + 1)}{Z - B(\sqrt{2} - 1)} \right) \right] \quad (114)$$

No caso da EDE Soave-BWR, optou-se pela derivação e integração simbólicas, disponível no software MATLAB. Dessa forma, soluções analíticas não foram diretamente obtidas.

A partir das relações obtidas para a entalpia e entropia residuais, calculam-se a entalpia e entropia da mistura a partir das Equações 99 e 109.

Também foi investigado se alterações no termo de atratividade da EDE PR - $a(T)$ – resultariam em mudanças no cálculo das entalpias do gás natural. Para isso, foram também implementadas 4 funções alpha (α) adicionais, disponíveis na literatura, previamente mencionadas na seção “3.4.1 Equações de Estado”. As funções alpha e suas respectivas referências são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Funções alpha comparadas neste trabalho

Função	Referência/Autor
$\alpha = [1 + S(1 - \sqrt{T_r})]^2$ $S = 0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2$	Peng e Robinson (1976)
$\alpha = [1 + C_1(1 - \sqrt{T_r}) + C_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + C_3(1 - \sqrt{T_r})^3]^2$ $C_2 = C_3 = 0, T_r > 1$	Mathias e Copeman (1983)
$\alpha = \exp[(A + BT_r)(1 - T_r^S)]$ $S = C + D\omega + E\omega^2$	Gasem <i>et al.</i> (2001)
$\alpha = \exp[c_1(1 - T_r)][1 + c_2(1 - T_r^{1/2})^2 + c_3(1 - T_r^{1/2})^3]^2, T_r < 1;$ $c_2 = c_3 = 0, T_r > 1$	Coquelet, Chapoy e Richon (2004)
$\alpha = \exp[k_1T_r + k_2\ln T_r + k_3(1 - T_r^{1/2})]$	Saffari e Zahedi (2013)

Fonte: elaborada pelo autor

Ressalta-se que os parâmetros $a(T)$ e b relativos à EDE PR são calculados a partir das regras de mistura clássicas (Equações 39, 40 e 41).

4.2 CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV)

4.2.1 Propano

Os cálculos relativos ao equilíbrio líquido-vapor do propano resumiram-se à utilização das Equações 21 a 28. Para implementação, foram considerados os seguintes casos, relativos às regiões do diagrama de fases da substância:

- i) Temperatura de operação inferior à temperatura crítica do propano ($T < T_c$)

Neste caso, as possíveis ocorrências do propano incluem as fases de líquido comprimido, vapor superaquecido, líquido saturado e vapor saturado. Definiu-se que, caso a pressão de trabalho e a pressão de saturação diferissem por um valor inferior à tolerância (10^{-2}), as densidades seriam calculadas pelas Equações 26 e 27, relativas ao vapor saturado e líquido saturado, respectivamente. Para uma pressão de trabalho superior, a densidade do líquido comprimido foi calculada a partir da equação de estado, sendo a densidade do líquido saturado à mesma temperatura a estimativa inicial da solução. Para uma pressão de trabalho inferior – região de vapor superaquecido –, a densidade do vapor saturado foi utilizada como estimativa inicial para cálculo da densidade, a partir da equação de estado.

- ii) Temperatura de operação igual ou superior à temperatura crítica do propano ($T > T_c$ ou $T = T_c$)

Neste caso, o fluido tem sua existência limitada a duas regiões do diagrama de fases: região de gás – quando submetido a uma pressão operacional inferior à pressão crítica – ou região de fluido supercrítico – quando a pressão operacional é superior à pressão crítica. Para pressões operacionais iguais ou superiores à pressão crítica, a estimativa inicial para a densidade foi considerada a densidade do líquido saturado a temperatura de 360 K – temperatura próxima à temperatura crítica do propano, 368,2 K. Para pressões operacionais inferiores, a densidade do vapor saturado à mesma temperatura foi considerada como estimativa inicial para o cálculo da densidade do gás, a partir da equação de estado.

4.2.2 Gás natural (GN) e refrigerante misto (MR)

A seguir, são detalhados os algoritmos propostos para o cálculo dos pontos de orvalho, de bolha e de flash isotérmico e isobárico.

4.2.2.1 Algoritmo de pontos de orvalho

A curva de pontos de orvalho foi construída partindo-se de um valor de pressão de 200 kPa. Trata-se de um valor próximo das menores pressões experimentais reportadas para os sistemas de gás natural utilizados na validação dos resultados. A escolha entre os algoritmos “orvalho T” e “orvalho P” pautou-se na região do diagrama em que o cálculo seria realizado. Até o ponto cricodentérmico, optou-se pelo algoritmo “orvalho T”, especificando-se a pressão como variável de entrada. A partir de 200 kPa, elevou-se a pressão em 10 kPa, utilizando como estimativa inicial os resultados obtidos para o ponto anterior. O procedimento foi realizado sucessivamente. A partir do ponto cricodentérmico, empregou-se o algoritmo “orvalho P”, fixando-se a temperatura. A partir daí diminuições sucessivas de 0,1 K na temperatura foram consideradas, calculando-se a pressão de equilíbrio correspondente. Essa estratégia permitiu o alcance dos pontos cricodentérmico e cricodembárico sem que se houvesse a necessidade de arbitrar valores limites para a pressão e a temperatura desses pontos.

Dado que os coeficientes de fugacidade são funções da temperatura, pressão e composição das fases, o cálculo dos pontos de orvalho consiste na resolução de um sistema não-linear de $N+3$ incógnitas – Z_l , Z_v , T (ou P) e as frações molares da fase líquida, x_i 's – e $N+3$ equações – N equações para o equilíbrio (Equação 115), duas equações de estado (Equações 116 e 117) e uma limitação algébrica associada às frações molares (Equação 118).

$$y_i \hat{\phi}_i^v = x_i \hat{\phi}_i^l \quad i = 1, 2 \dots N \quad (115)$$

$$Z_l^3 - (1 + B - 2B)Z_l^2 + (A - 2B - 3B^2)Z_l - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (116)$$

$$Z_v^3 - (1 + B - 2B)Z_v^2 + (A - 2B - 3B^2)Z_v - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (117)$$

$$\sum_i x_i = 1 \quad (118)$$

As equações 116 e 117 representam a EDE PR em sua forma polinomial. Para a EDE Soave-BWR, devem ser substituídas pela Equação 44 – sendo um fator de

compressibilidade relativo à fase líquida e outro à fase vapor. Em ambos os casos – EDE PR e EDE Soave-BWR – o sistema foi resolvido por meio da função *fsolve* do software MATLAB.

Como saída do algoritmo “orvalho T”, obtém-se um vetor contendo os fatores de compressibilidade das fases de líquido (Z_L) e vapor (Z_V), a temperatura de equilíbrio (T) e a composição da fase líquida [$x_1, x_2 \dots x_N$]. Para o algoritmo “orvalho P”, a diferença encontra-se apenas no terceiro elemento do vetor resposta: obteve-se a pressão de equilíbrio (P), ao invés da temperatura.

Dada a necessidade de estimação de um vetor inicial para a solução, à pressão de 200 kPa, a composição, a temperatura e os fatores de compressibilidade foram inicialmente aproximados a partir da correlação de Wilson (1969), que relaciona o fator K de um componente de uma mistura bifásica de hidrocarbonetos à pressão P e temperatura T , conforme apresentado pelas Equações 119 e 120:

$$K_i(T, P) = \frac{y_i}{x_i} \quad (119)$$

$$K_i(T, P) = \frac{P_{c,i}}{P} \exp\left(5,373(1 + \omega)\left(1 - \frac{T_{c,i}}{T}\right)\right) \quad (120)$$

Combinando-se as duas equações anteriores com a restrição imposta pela equação 118, obtém-se a Equação 121:

$$\sum_i \frac{y_i}{\frac{P_{c,i}}{P} \exp\left(5,373(1 + \omega)\left(1 - \frac{T_{c,i}}{T}\right)\right)} - 1 = 0 \quad (121)$$

A equação anterior pode, então, ser resolvida para a temperatura. As composições da fase líquida são calculadas a partir das Equações 119 e 120. Determina-se, em sequência, os fatores de compressibilidade das fases líquida e de vapor, completando-se o vetor de estimativas iniciais para o processo iterativo.

Assim, como nos cálculos de entalpia, as funções alpha de Saffari-Zahedi, Mathias-Copeman e Coquelet também foram comparadas quanto à previsão dos pontos de orvalho. As expressões relativas às funções alpha utilizadas foram apresentadas na Tabela 10.

4.2.2.2 Algoritmo de pontos de bolha

Dois abordagens distintas foram empregadas para a construção das curvas de bolha. Para a EDE Soave-BWR, empregou-se o algoritmo “bolha T” descrito anteriormente – especificam-se as composições da fase líquida e a pressão (200 kPa) –, calculando-se a composição da fase de vapor e a temperatura de equilíbrio do sistema. Para a EDE PR verificou-se, entretanto, que o algoritmo convergia, ainda a pressões supostamente inferiores à pressão do ponto crítico, para a solução trivial, ou seja, fornecia como composição da fase de vapor uma composição idêntica à da fase líquida. Dessa forma, utilizou-se uma metodologia similar àquela descrita por Michelsen e Mollerup (2007): as variáveis independentes do sistema passam a ser o logaritmo natural da temperatura e o logaritmo natural dos fatores K (Equação 119). Obtém-se, neste caso, um sistema não-linear de N+1 incógnitas – $\ln(T)$, $\ln(K_i)_{i=1:N}$ – e N+1 equações (Equações 122 e 123):

$$\ln K_i + \ln \hat{\phi}_i^v - \ln \hat{\phi}_i^l = 0 \quad i = 1, 2 \dots N \quad (122)$$

$$\sum_i y_i = 1 \quad (123)$$

Os fatores de compressibilidade e os coeficientes de fugacidade são variáveis dependentes do sistema, sendo calculados a partir das Equações 88 (ou 89) e 35 (ou 44), a depender da equação de estado utilizada. O vetor de estimativas iniciais para o processo iterativo foi gerado de maneira idêntica ao descrito para as curvas de orvalho, variando-se apenas a restrição algébrica (Equação 123). Definiu-se como critério de parada uma diferença de 1×10^{-5} entre os fatores de compressibilidade das fases de vapor e líquido.

Dadas instabilidades numéricas verificadas nas proximidades do ponto crítico – convergência para a solução trivial ou soluções sem significado físico –, adotou-se um critério de parada diferente para o algoritmo de pontos de orvalho. Resultados mais consistentes foram obtidos definindo-se, como última temperatura para cálculo de ponto de orvalho, a temperatura calculada no último ponto de bolha, acrescida de um delta de temperatura de 2K. Os resultados obtidos serão apresentados na seção “5.2. Validação dos Cálculos de Equilíbrio”.

4.2.2.3 Algoritmo de flash isotérmico e isobárico

O cálculo das composições das fases em equilíbrio, à pressão P e temperatura T é intitulado cálculo de *flash* (isotérmico e isobárico). De maneira análoga ao que ocorre nos cálculos do envelope de saturação, trata-se da resolução de um sistema de equações não lineares. Além das relações de equilíbrio e da equação de estado, aplicadas a cada fase, N relações adicionais resultam do balanço de massa para os componentes (Equação 124):

$$\beta y_i + (1 - \beta)x_i = z_i \quad i = 1, 2 \dots N \quad (124)$$

Na equação anterior, z_i é a fração molar de i e β é a fração de vapor da mistura. Limitações algébricas associadas às frações molares são representadas convenientemente pela Equação 125:

$$\sum_{i=1}^N (y_i - x_i) = 0 \quad (125)$$

Para todos os valores que β possa assumir ($0 \leq \beta \leq 1$), as Equações 124 e 125 garantem que as somas das frações molares de ambas as fases totalizem 1 (MICHELSEN; MOLLERUP, 2007).

O vetor de variáveis independentes é constituído, portanto, por $2N+3$ variáveis, correspondentes às frações molares, fatores de compressibilidade das fases líquida e de vapor e a fração de vapor do sistema (β). A relação resultante da combinação das equações 124 e 125 é denominada equação de Rachford-Rice (Equação 126):

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i - 1)}{1 - \beta + \beta K_i} = 0 \quad (126)$$

Um vetor de estimativas iniciais para o processo iterativo pode ser obtido pelo cálculo de K a partir da correlação de Wilson (Equação 120) e resolução da Equação 126 para a fração de vapor (β). Frações molares são então calculadas a partir de β .

Os resultados anteriores também foram apresentados nas Figuras 34 e 35, diagramas que relacionam as frações molares preditas a partir do modelo Soave-BWR BIPs (y,x calc.) com as frações molares experimentais (y,x exp.) de cada mistura.

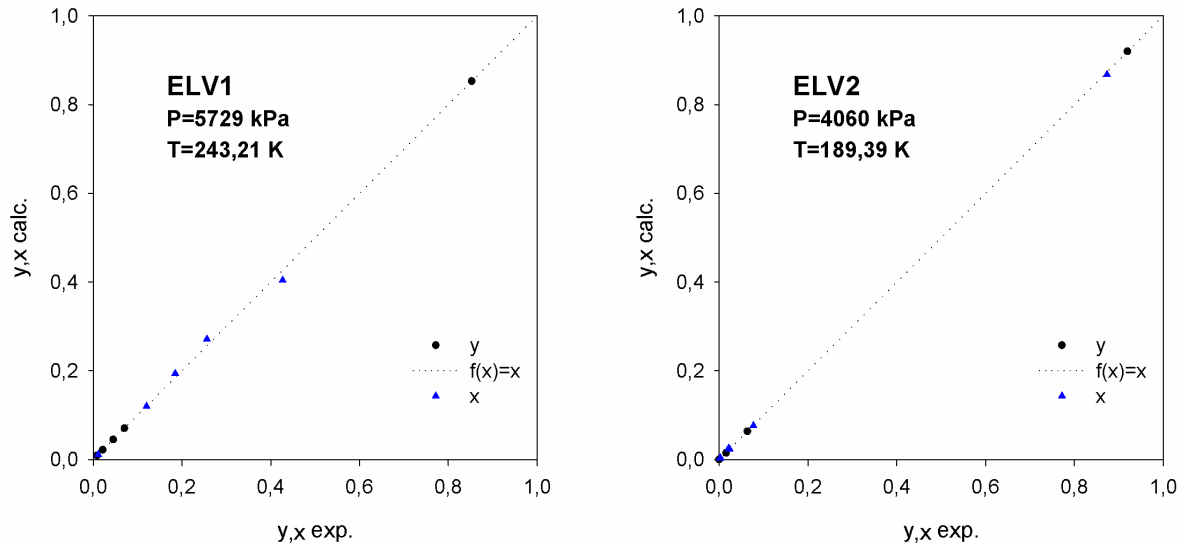


Figura 34 - Comparação entre as composições experimentais e calculadas, a partir do modelo Soave-BWR BIPs, para as fases de líquido e vapor nas misturas ELV1 e ELV2. Fonte: elaborado pelo autor.

Idealmente, os pontos representados nos diagramas das Figuras 32 a 35 deveriam estar localizados na bissetriz dos gráficos. Para as misturas analisadas, as pequenas distâncias entre os pontos e a bissetriz confirmam a adequação das equações de estado de Peng-Robinson e Soave-BWR para cálculos de equilíbrio de misturas de hidrocarbonetos de baixa massa molar ($<C_6$) e nitrogênio. Não há diferença significativa entre o desempenho das duas equações. Chega-se à mesma conclusão analisando-se os desvios absolutos representados nas Tabelas 23 a 32. Erros associados à composição da fase líquida – pontos representados por triângulos, nas Figuras 32 a 35 – são maiores que aqueles associados à fase de vapor.

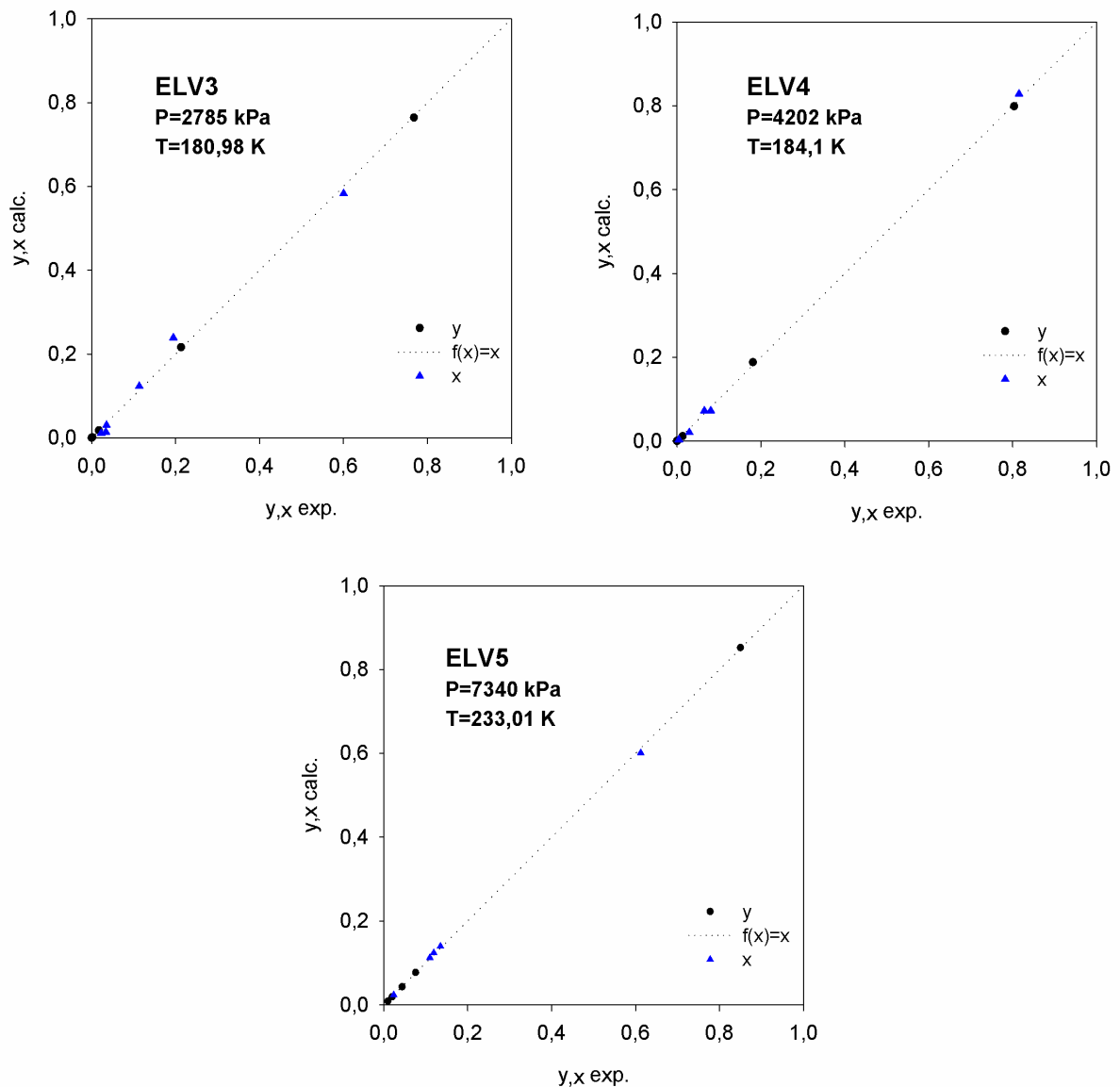


Figura 35 - Comparação entre as composições experimentais e calculadas, a partir do modelo Soave-BWR BIPs, para as fases de líquido e vapor nas misturas ELV3, ELV4 e ELV5. Fonte: elaborado pelo autor.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, as equações de estado de Peng-Robinson (EDE PR) e Soave-Benedict-Webb-Rubin (EDE Soave-BWR) foram empregadas em cálculos de entalpia, entropia, *flash* isotérmico e isobárico e predições do envelope de saturação de misturas de hidrocarbonetos, nitrogênio e dióxido de carbono, representantes dos sistemas multicomponentes encontrados no ciclo de liquefação C3MR: gás natural e refrigerante misto. Uma versão estendida da equação de Benedict-Webb-Rubin foi

utilizada para cálculos relativos ao propano, componente também empregado como fluido refrigerante.

Para as todas as propriedades analisadas, resultados similares foram obtidos com as equações de PR e Soave-BWR, o que leva ao questionamento da necessidade de se utilizar equações de estado extensas e matematicamente complexas frente à precisão oferecida pela equação de estado cúbica de Peng-Robinson, no que diz respeito aos sistemas aqui analisados.

Especificamente para o cálculo de entalpias, confirmou-se um desempenho superior da equação de Peng-Robinson em relação à equação Soave-BWR. Modificações no termo de atratividade da EDE PR não alteraram as previsões.

Para a predição dos pontos de bolha, nenhuma variação significativa entre as duas equações de estado foi observada. Para a predição dos pontos de orvalho, um desempenho similar dos dois modelos foi verificado. Neste caso, porém, previsões da EDE Soave-BWR são levemente superiores para a maior parte dos sistemas analisados, especialmente para pressões inferiores à pressão do ponto cricodentérmico. Também se verificou que alterações no termo de atratividade da EDE PR podem resultar em melhorias importantes na região do ponto cricodembárico.

Quanto aos cálculos de *flash* isotérmico e isobárico, ambas as equações apresentaram desempenho similar: desvios reduzidos entre as composições calculadas e experimentais, sendo os desvios da fase líquida mais significativos.

Dessa forma, conclui-se que as equações de estado de Peng-Robinson, Soave-BWR e MBWR são modelos termodinâmicos adequados para a modelagem e simulação de processos relativos ao ciclo C3MR. Reforça-se que outros sistemas que apresentem componentes análogos aos aqui estudados, isto é, hidrocarbonetos e, em menor concentração, nitrogênio e dióxido de carbono, podem ser considerados.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em relação aos envelopes de saturação dos sistemas investigados neste trabalho, verificou-se, para ambos os modelos utilizados (EDE PR e EDE Soave-BWR), imprecisões nos cálculos de ponto de bolha e orvalho nas proximidades do ponto crítico. Acredita-se que as previsões aqui obtidas possam ser melhoradas. A

principal sugestão, nesse sentido, é incorporar ao algoritmo estratégias de cálculo numérico que possibilitem a obtenção de estimativas iniciais mais precisas nas imediações do ponto crítico, a exemplo do que é sugerido por Michelsen e Mollerup (2007) e Ritschel e Jørgensen (2017).

Pode-se, também, comparar as equações apresentadas neste trabalho quanto à localização estimada para o ponto crítico, comparando os resultados obtidos com resultados experimentais ou resultados reportados na literatura.

Dados os resultados acurados obtidos com a equação de Peng-Robinson, encoraja-se a comparação com outras equações de estado cúbicas, tais como Soave-Redlich-Kwong e Redlich-Kwong.

Ressalta-se que as equações de estado apresentadas neste trabalho podem ser utilizadas, também, para a predição de capacidades caloríficas, de coeficientes Joule-Thomson e de outros dados termodinâmicos especialmente significativos para o projeto de trocadores de calor e de válvulas de expansão, equipamentos presentes em ciclos de liquefação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFRADIQUE, M. F.; CASTIER, M. Calculation of phase equilibrium of natural gases with the Peng-Robinson and PC-SAFT equations of state. *Oil and Gas Science and Technology*, v. 62, n. 5, p. 707–714, 2007.

AMIRANTE, R.; DISTASO, E.; DI Iorio, S.; SEMENTA, P.; TAMBURRANO, P.; VAGLIECO, B.M.; REITZ, R.D. Effects of natural gas composition on performance and regulated, greenhouse gas and particulate emissions in spark-ignition engines. *Energy Conversion and Management*, v. 143, n. x, p. 338–347, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.016>>.

ANDERKO, Andrzej. 4 Cubic and generalized van der waals equations. *Experimental Thermodynamics*, v. 5, n. C, p. 75–126, 2000.

ASHTON, G. J.; HASELDEN, G. G. Measurements of enthalpy and phase equilibrium for simulated natural gas mixtures and correlation of the results by a modified Starling equation. *Cryogenics*, v. 20, n. 1, p. 41–47, 1980.

AUSTBØ, Bjørn; LØVSETH, Sigurd Weidemann; GUNDERSEN, Truls. Annotated bibliography-Use of optimization in LNG process design and operation. *Computers and Chemical Engineering*, v. 71, p. 391–414, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2014.09.010>>.

AVILA, S.; BLANCO, S.T.; VELASCO, I.; RAUZY, E.; OTÍN, S. Thermodynamic properties of synthetic natural gases. 1. Dew-point curves of synthetic natural gases and their mixtures with water and methanol. Measurement and correlation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 15, p. 3714–3721, 2002a.

AVILA, S.; BLANCO, S.T.; VELASCO, I.; RAUZY, E.; OTÍN, S. Thermodynamic properties of synthetic natural gases. Part 2. Dew point curves of synthetic natural gases and their mixtures with water and methanol. Measurement and correlation. *Energy and Fuels*, v. 16, n. 4, p. 928–934, 2002b.

BARRON, Randall F. *Cryogenic systems*. New York: McGraw-Hill, 1966.

BENEDICT, Manson; WEBB, George B.; RUBIN, Louis C. An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures. I. Methane, ethane, propane and n-butane. *The Journal of Chemical Physics*, v. 8, n. 4, p. 334–345, 1940.

BLANCO, S.T.; AVILA, S.; VELASCO, I.; RAUZY, E.; OTÍN, S. Dew points of ternary methane + ethane + butane and quaternary methane + ethane + butane +

water mixtures: Measurement and correlation. *Fluid Phase Equilibria*, v. 171, n. 1–2, p. 233–242, 2000.

CASTILLO, L.; MAJZOUB Dahouk, M.; DI Scipio, S.; DORAO, C.A. Conceptual analysis of the precooling stage for LNG processes. *Energy Conversion and Management*, v. 66, p. 41–47, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2012.09.021>>.

CHANG, Ho Myung. A thermodynamic review of cryogenic refrigeration cycles for liquefaction of natural gas. *Cryogenics*, v. 72, p. 127–147, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cryogenics.2015.10.003>>.

COQUELET, C.; CHAPOY, A.; RICHON, D. Development of a new alpha function for the Peng-Robinson equation of state: Comparative study of alpha function models for pure gases (natural gas components) and water-gas systems. *International Journal of Thermophysics*, v. 25, n. 1, p. 133–158, 2004.

DE SALVE, M.; MILANI, D.; PANELLA, B.; ROVETA, G. A Laboratory Plant for Gas Liquefaction. *International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration*, v. 23, n. 02, p. 1550010, 2015.

FLÖTER, E.; DE Loos, Th. W.; DE Swaan Arons, J. Improved Modeling of the Phase Behavior of Asymmetric Hydrocarbon Mixtures with the Peng–Robinson Equation of State Using a Different Temperature Dependency of the Parameter a. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, n. 5, p. 1651–1662, 1998.

GASEM K.A.M., W.; GAO W., Z.; PAN, R.L. Robinson Jr. A modified temperature dependence for the Peng-Robinson equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 181, n. 1–2, p. 113–125, 2001.

GONÇALVES, A. de F.; COSTA Jr., E.F. da; COSTA, A. O. da. Influência de Modificações na Função Alpha de Peng-Robinson para Determinação do Ponto de Orvalho de Gases Naturais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE TERMODINÂMICA APLICADA, 10., 2019, Nova Friburgo. Nova Friburgo: UERJ, 2019. 76p. Disponível em: <<http://www.cbtermo2019.uerj.br/arquivos/AnaisCBTermo2019.pdf>>. Acesso em: 19 dez. 2019.

GONÇALVES, A. de F.; COSTA Jr., E.F. da; COSTA, A. O. da. Applying modified alpha functions to the Peng-Robinson equation for prediction of volume and enthalpy of natural gases. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 2020. (Artigo aceito para publicação em 11 de julho de 2019).

GUITERAS, O. H. Metodologia de Análise Global para o Desenvolvimento de

um Campo de Gás natural. 2003. 285 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), PUC-RJ, Rio de Janeiro. 2003.

HAJJI, Amin; CHAHARTAGHI, Mahmood; KAHANI, Mostafa. Thermodynamic analysis of natural gas liquefaction process with propane pre-cooled mixed refrigerant process (C3MR). *Cryogenics*, v. 103, n. February, p. 102978, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2019.102978>>.

HE, Tianbiao; JU, Yonglin. Design and optimization of a novel mixed refrigerant cycle integrated with NGL recovery process for small-scale LNG plant. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 13, p. 5545–5553, 2014.

HE, Tianbiao; KARIMI, Iftexhar A.; JU, Yonglin. Review on the design and optimization of natural gas liquefaction processes for onshore and offshore applications. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 132, p. 89–114, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2018.01.002>>.

HUGHES, Thomas J.; GUO, Jerry Y.; BAKER, Corey J.; ROWLAND, Darren; GRAHAM Brendan, F.; MARSH, Kenneth, N.; HUANG, Stanley H.; MAY, Eric F. High pressure multi-component vapor-liquid equilibrium data and model predictions for the LNG industry. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 113, p. 81–90, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2017.05.023>>.

HWANG, Ji Hyun; ROH, Myung Il; LEE, Kyu Yeul. Determination of the optimal operating conditions of the dual mixed refrigerant cycle for the LNG FPSO topside liquefaction process. *Computers and Chemical Engineering*, v. 49, p. 25–36, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.09.008>>.

JARNE, C.; AVILA, S.; BLANCO, S.T.; RAUZY, E.; OTÍN, S.; VELASCO, I. Thermodynamic Properties of Synthetic Natural Gases. 5. Dew Point Curves of Synthetic Natural Gases and their Mixtures with Water and with Water and Methanol: Measurement and Correlation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 43, n. 1, p. 209–217, 2004.

JENSEN, Jørgen Bauck; SKOGESTAD, Sigurd. Optimal operation of simple refrigeration cycles. Part I: Degrees of freedom and optimality of sub-cooling. *Computers and Chemical Engineering*, v. 31, n. 5–6, p. 712–721, 2007.

KEMP, Ian C. Pinch Analysis and Process Integration: A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy. 2.ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2007.

KHAN, Mohd Shariq; LEE, Sanggyu; GETU, Mesfin; LEE, Moonyong. Knowledge inspired investigation of selected parameters on energy consumption in

nitrogen single and dual expander processes of natural gas liquefaction. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 23, n. March 2002, p. 324–337, 2015.

KHAN, Mohd Shariq; KARIMI, I. A.; LEE, Moonyong. Evolution and optimization of the dual mixed refrigerant process of natural gas liquefaction. *Applied Thermal Engineering*, v. 96, p. 320–329, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.11.092>>.

KHAN, Mohd Shariq; KARIMI, I. A.; WOOD, David A. Retrospective and future perspective of natural gas liquefaction and optimization technologies contributing to efficient LNG supply: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 45, p. 165–188, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2017.04.035>>.

KHODAPANAH, Elnaz. Application of polar coordinates to construct phase envelope of natural gases and petroleum fluids: A new robust and innovative method. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 25, p. 110–123, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2015.04.032>>.

KUNZ, O.; WAGNER, W. The GERG-2008 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures: An expansion of GERG-2004. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 57, n. 11, p. 3032–3091, 2012.

LEE, G. C.; SMITH, R.; ZHU, X. X. Optimal synthesis of mixed-refrigerant systems for low-temperature processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 20, p. 5016–5028, 2002.

LEE, Inkyu; TAK, Kyungjae; KWON, Hweeung; KIM, Junghwan; KO, Daeho; MOON, Il. Design and optimization of a pure refrigerant cycle for natural gas liquefaction with subcooling. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 25, p. 10397–10403, 2014.

LI, Zhuoran; JIA, Wenlong; LI, Changjun. An improved PR equation of state for CO₂-containing gas compressibility factor calculation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 36, p. 586–596, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2016.11.016>>.

LIM, Wonsub; CHOI, Kwangho; MOON, Il. Current status and perspectives of Liquefied Natural Gas (LNG) plant design. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 9, p. 3065–3088, 2013.

LLOPIS, Rodrigo; SÁNCHEZ, Daniel; CABELLO, Ramón. Refrigerants for Vapor Compression Refrigeration Systems. n. February, p. 463–522, 2017.

MA, Guo Guang; ZHANG, Chen; DING, Yi-ran; LI, Bo-cheng. A study on the

use of dual mixed refrigerant in a cascade dual mixed refrigerant cycle. *Advances in Mechanical Engineering*, v. 9, n. 6, p. 1–9, 2017.

MATHIAS, Paul M.; COPEMAN, Thomas W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilibria*, v. 13, n. C, p. 91–108, 1983.

MEHRPOOYA, Mehdi; OMIDI, Mehdi; VATANI, Ali. Novel mixed fluid cascade natural gas liquefaction process configuration using absorption refrigeration system. *Applied Thermal Engineering*, v. 98, p. 591–604, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.12.032>>.

MICHELTSEN, Michael L.; MOLLERUP, Jørgen M. Thermodynamic Models: Fundamentals and Computational Aspects. 2. ed. Holte: Tie-line Publications, 2007.

MOEIN, Peyman; SARMA, Mehran; EBRAHIMI, Hadi; ZARE, Marziyeh; PAKSERESHT, Saeed; VAKILI, Shahrokh Zandieh; APCI- LNG single mixed refrigerant process for natural gas liquefaction cycle: Analysis and optimization. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 26, p. 470–479, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2015.06.040>>.

MØRCH, Ø.; NASRIFAR, Kh.; BOLLAND, O.; SOLBRAA, E.; FREDHEIM, A.O.; GJERTSEN, L.H. Measurement and modeling of hydrocarbon dew points for five synthetic natural gas mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 239, n. 2, p. 138–145, 2006.

NASRIFAR, Kh.; BOLLAND, O.; MOSHFEGHIAN, M. Predicting natural gas dew points from 15 equations of state. *Energy and Fuels*, v. 19, n. 2, p. 561–572, 2005.

NEAU, Evelyne; RASPO, Isabelle; ESCANDELL, Joan; NICOLAS, Christophe; HERNÁNDEZ-GARDUZA, Otilio; The Soave, Twu and Boston-Mathias alpha functions in cubic equations of state. Part II. Modeling of thermodynamic properties of pure compounds. *Fluid Phase Equilibria*, v. 276, n. 2, p. 156–164, 2009.

NOVAK, Nefeli.; LOULI, Vasiliki.; SKOURAS, Stathis.; VOUSAS, Epaminondas. Prediction of Dew Points and Liquid Dropouts of Gas Condensate Mixtures. *Fluid Phase Equilib*, v. 457, p. 62-73, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.10.024>>.

PENG, Ding-Yu; ROBINSON, Donald B. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v.15, n.1, p.59–64, fev.1976.

PERRY, Robert H.; GREEN, Don W. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 8. ed. New York: McGraw-Hill, 2008.

PHAM, Tram Ngoc; KHAN, Mohd Shariq; MINH, Le Quang; HUSMIL, Yuli

Amalia; BAHADORI, Alireza; LEE, Sanggyu; LEE, Moonyong. Optimization of modified single mixed refrigerant process of natural gas liquefaction using multivariate Coggin's algorithm combined with process knowledge. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 33, p. 731–741, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2016.06.006>>.

QYYUM, Muhammad Abdul; QADEER, Kinza; LEE, Moonyong. Comprehensive Review of the Design Optimization of Natural Gas Liquefaction Processes: Current Status and Perspectives. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 17, p. 5819–5844, 2018.

RITSCHHEL, Tobias Kasper Skovborg; JØRGENSEN, John Bagterp. Computation of Phase Equilibrium and Phase Envelopes. *DTU Compute-Technical Report-2017*, p. 53, 2017. Disponível em: <[http://orbit.dtu.dk/en/publications/computation-of-phase-equilibrium-and-phase-envelopes\(bcd25ae4-ccf2-4e20-9279-459271b6ce73\).html](http://orbit.dtu.dk/en/publications/computation-of-phase-equilibrium-and-phase-envelopes(bcd25ae4-ccf2-4e20-9279-459271b6ce73).html)>.

SAFFARI, Hamid; ZAHEDI, Alireza. A new alpha-function for the Peng-Robinson equation of state: Application to natural gas. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n. 10, p. 1155–1161, 2013. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541\(13\)60581-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541(13)60581-9)>.

SANDLER, Stanley I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*. 2. ed. New York, Wiley, 1989.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SMORODIN, A. I.; PARSHIN, S. A. Optimization of Refrigerant Composition of Low-Temperature Stage of Dual Mixed Refrigerant Cycle. *Chemical and Petroleum Engineering*, v. 54, n. 7–8, p. 493–498, 2018.

SOAVE, Giorgio. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, 1972.

SOAVE, Giorgio S. A Noncubic Equation of State for the Treatment of Hydrocarbon Fluids at Reservoir Conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 34, n. 11, p. 3981–3994, 1995.

SOAVE, Giorgio S. An effective modification of the Benedict-Webb-Rubin equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 164, n. 2, p. 157–172, 1999.

TERRON, Luiz Roberto. *Propriedades dos fluidos derivados do petróleo*. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

TIMMERHAUS, Klaus D.; FLYNN, Thomas M. Cryogenic Process Engineering. New York: Springer US, 1989.

TREBBLE, M. A.; BISHNOI, P. R. Development of a new four-parameter cubic equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 35, n. 1–3, p. 1–18, 1987.

U.S. EIA (Energy Information Administration). International Energy Outlook 2016 Liquid fuels [online]. Disponível em: [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2016).pdf). Acessado em: 20/11/2018.

VAIDYARAMAN, Shankar; MARANAS, Costas D. Synthesis of mixed refrigerant cascade cycles. *Chemical Engineering Communications*, v. 189, n. 8, p. 1057–1078, 2002.

VARZANDEH, Farhad; STENBY, Erling H.; YAN, Wei. Comparison of GERG-2008 and simpler EoS models in calculation of phase equilibrium and physical properties of natural gas related systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 434, p. 21–43, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2016.11.016>>.

WANG, Meiqian; ZHANG, Jian; XU, Qiang; LI, Kuyen. Thermodynamic-analysis-based energy consumption minimization for natural gas liquefaction. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 22, p. 12630–12640, 2011.

WANG, Mengyu; KHALILPOUR, Rajab; ABBAS, Ali. Thermodynamic and economic optimization of LNG mixed refrigerant processes. *Energy Conversion and Management*, v. 88, p. 947–961, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.007>>.

WILSON, G. M.. A modified Redlich-Kwong equation of state, application to general physical data calculations. Proceedings of the 65th National AIChE Meeting. Cleveland, OH, 1969.

YAN, Wei; VARZANDEH, Farhad; STENBY, Erling H. PVT modeling of reservoir fluids using PC-SAFT EoS and Soave-BWR EoS. *Fluid Phase Equilibria*, v. 386, p. 96–124, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2014.11.022>>

YOUNGLOVE, B. A.; ELY, J. F. Thermophysical Properties of Fluids. II. Methane, Ethane, Propane, Isobutane, and Normal Butane. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 16, n. 4, p. 577–798, out. 1987.

YUAN, Zongming; CUI, Mengmeng; SONG, Rui; XIE, Ying. Evaluation of prediction models for the physical parameters in natural gas liquefaction processes. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 27, p. 876–886, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2015.09.042>>.