

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA**  
**CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**ERICH TAKENORE TIUMAN**  
**MATHEUS VITOR ROCHA PEREIRA**

**DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE JOULE-THOMSON**  
**ATRAVÉS DE EQUAÇÕES DE ESTADO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**  
**(TCC2 – Nº DE INSCRIÇÃO – 11)**

**CURITIBA**

**2018**

**ERICH TAKENORE TIUMAN  
MATHEUS VITOR ROCHA PEREIRA**

**DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE JOULE-THOMSON  
ATRAVÉS DE EQUAÇÕES DE ESTADO**

Monografia do Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso – TCC2 do curso de Engenharia Mecânica, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Dr. Moises Alves  
Marcelino Neto

**CURITIBA**

**2018**

## TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a Proposta de Projeto de Pesquisa “DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE JOULE-THOMSON ATRAVÉS DE EQUAÇÕES DE ESTADO”, realizada pelos alunos Erich Takenore Tiuman e Matheus Vitor Rocha Pereira, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Dr. Moises Alves Marcelino Neto  
DAMEC, UTFPR  
Orientador

Prof. Dr. Eduardo Matos Germer  
DAMEC, UTFPR  
Avaliador

Prof. Dr. Luciano Fernando Dos Santos Rossi  
DAMEC, UTFPR  
Avaliador

Curitiba, 18 de junho de 2018.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por ter nos dado saúde e força para executar o presente trabalho.

Ao professor Moisés Alves Marcelino Neto pelo trabalho de orientação, pela disponibilidade em ajudar sempre que necessário e pelo incentivo para a continuidade do trabalho.

Aos professores Luciano Fernando dos Santos Rossi e Eduardo Matos Germer por participarem da banca e contribuírem para o aperfeiçoamento do trabalho.

Aos nossos pais pelo suporte, paciência e carinho.

As instituições UTFPR e NUEM que possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os mencionados acima e outros que indiretamente auxiliaram na elaboração deste trabalho, nosso muito obrigado.

## RESUMO

TIUMAN, Erich Takenore; PEREIRA, Matheus Vitor Rocha. **Determinação do Coeficiente de Joule-Thomson Através de Equações de Estado.** 2018. 54 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

O coeficiente de Joule-Thomson é uma propriedade termodinâmica dos fluidos que informa a mudança de temperatura resultante de uma queda de pressão isoentálpica. O conhecimento dessa propriedade é muito importante para várias indústrias, e principalmente para indústria do petróleo. O presente trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia para o cálculo do coeficiente Joule-Thomson utilizando as equações de estado: SRK (Soave-Redlich-Kwong) e CPA (Cubic-Plus-Association). Essa metodologia irá utilizar apenas temperatura e pressão iniciais e a composição do fluido, o qual deseja-se encontrar este coeficiente. Para comparação dos resultados obtidos através da metodologia proposta, serão utilizados dados da literatura experimentais, simulação molecular e o banco de dados do NIST.

**Palavras-chave:** Coeficiente Joule-Thomson. Equações de Estado. Predição de propriedades termodinâmicas. Indústria do petróleo

## ABSTRACT

TIUMAN, Erich Takenore; PEREIRA, Matheus Vitor Rocha. **Joule-Thomson Coefficient Determination Through an Equation of State**. 2018. 54 p. Work of Conclusion Course (Graduation in Mechanical Engineering) - Federal Technology University - Paraná. Curitiba, 2018.

The Joule-Thomson coefficient is a fluid thermophysical property which shows the temperature change due an isenthalpic pressure drops. The knowledge of this property is very important to many industries, and mainly to the oil and gas industry. This paper intends to develop a methodology in order to calculate the Joule-Thomson coefficient using the Equations of State: SRK (Soave-Redlich-Kwong) and CPA (Cubic-Plus-Association). This methodology will use only the initial temperature and pressure and the fluid composition which one is intended to find that coefficient. For comparison of the obtained results with the proposed methodology will be used data from literature such as experimental data, molecular simulation and the NIST data base.

**Keywords:** Joule-Thomson coefficient. Equation of State. Prediction of thermodynamic proprieties. Oil industry.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplo de dispositivo de estrangulamento com volume de controle .....	19
Figura 2 - Fluxograma do cálculo de CJT .....	29
Figura 3 - Fluxograma para cálculo da SRK .....	31
Figura 4 - Fluxograma para cálculo da CPA.....	32
Figura 5 - Modelo associativo da água.....	33
Figura 6 – Curvas de CJT para gás oxigênio puro.....	37
Figura 7 – Curva de inversão para gás oxigênio puro.....	38
Figura 8 – Curva de erro percentual dos pontos de CJT do gás dióxido de carbono. Comparação com dados experimentais (PERRY, 1997). .....	39
Figura 9 – Curva de CJT para metano e gráfico de erro para metano. Comparação com dados experimentais (ERNEST, 2001).....	40
Figura 10 – Curva de CJT para etano e gráfico de erro para etano. Comparação com dados do REFPROP (NIST, 2002).....	40
Figura 11 – Curva de CJT para C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (85%) - CH <sub>4</sub> (15%) e gráfico de erro para C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (85%) - CH <sub>4</sub> (15%). Comparação com dados experimentais (ERNEST, 2001)..	41
Figura 12 – Curva de CJT para CO <sub>2</sub> (33.33%) - CH <sub>4</sub> (33.33%) - N <sub>2</sub> (33.33%) e gráfico de erro para CO <sub>2</sub> (33.33%) - CH <sub>4</sub> (33.33%) - N <sub>2</sub> (33.33%). Comparação com dados do REFPROP (NIST, 2002).....	42
Figura 13 – Curva de CJT do gás dióxido de carbono. Comparação com dados experimentais (ABBAS, 2011) representados pelos pontos. Valores calculados correspondem as linhas contínuas.....	43
Figura 14 – Curva de inversão de metano e etano respectivamente. Comparação com dados experimentais e simulação molecular (ABBAS, 2011).....	43
Figura 15 – Curva de inversão de etileno e SF <sub>6</sub> respectivamente. Comparação com dados experimentais (ABBAS, 2011). .....	44
Figura 16 – Curva de inversão de CO <sub>2</sub> 50% - CH <sub>4</sub> 50% e N <sub>2</sub> 50% - CH <sub>4</sub> 50% respectivamente. Comparação com dados de simulação molecular (ABBAS, 2011). .....	44
Figura 17 – Curva de inversão de CO <sub>2</sub> 33.33% - CH <sub>4</sub> 33.33% - N <sub>2</sub> 33.33% e N <sub>2</sub> 33.33% - CH <sub>4</sub> 33.33% - C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 33.33% respectivamente. Comparação com dados de simulação molecular (ABBAS, 2011). .....	45
Figura 18 – Curva de CJT para água e etanol respectivamente. Comparação com dados do REFPROP (NIST, 2002).....	46
Figura 19 – Curva de inversão para água e ácido sulfídrico respectivamente. Comparação com dados do REFPROP (NIST, 2002).....	47
Figura 20 – Curva de inversão para H <sub>2</sub> O 80% - C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> 20% e H <sub>2</sub> S 20% - C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> 80% respectivamente. Comparação com dados do REFPROP (NIST, 2002). .....	48
Figura 21 – Curva de inversão para H <sub>2</sub> S 80% - CO <sub>2</sub> 20%. Comparação com dados do REFPROP (NIST, 2002).....	48
Figura 22 – Curva de inversão para H <sub>2</sub> S 70% - C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> 15% - CO <sub>2</sub> 15%. Comparação com dados do REFPROP (NIST, 2002).....	49

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação dos erros obtidos para água. Comparação com REFPROP (NIST, 2002).....	46
---	----



## LISTA SIGLAS E ACRÔNIMOS

AAD	Média absoluta dos desvios
CJT	Coeficiente Joule-Thomson
CPA	Cubic Plus Association
EJT	Efeito Joule-Thomson
EdE	Equação de Estado
EUA	Estados Unidos da América
NUEM	Núcleo de Escoamentos Multifásicos
SAFT	Statistical Associating Fluid Theory
SRK	Soave-Redlich-Kwong
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

## LISTA DE SÍMBOLOS

	<b>Descrição</b>	<b>Unidade</b>
$a(T)$	Constante global SRK e CPA	$\left[ \frac{Nm^4}{mol^2} \right]$
$a_i$	Constante de componente SRK e CPA	$\left[ \frac{Nm^4}{mol^2} \right]$
$b$	Constante global SRK e CPA	$\left[ \frac{m^3}{mol} \right]$
$b_i$	Constante de componente SRK e CPA	$\left[ \frac{m^3}{mol} \right]$
$c_i$	Constante de componente SRK e CPA	$[-]$
$\bar{c}_p$	Calor específico molar à pressão constante	$\left[ \frac{J}{mol K} \right]$
$E_{VC}$	Energia dentro do volume de controle	$[J]$
$g$	Função de distribuição de potencial de ligações	$[-]$
$g_a$	Aceleração da gravidade	$\left[ \frac{m}{s^2} \right]$
$h$	Entalpia específica	$\left[ \frac{J}{kg} \right]$
$k_{ij}$	Constante binária de mistura	$[-]$
$\dot{m}$	Vazão mássica	$\left[ \frac{kg}{s} \right]$
$n$	Número de moles	$[mol]$
$p$	Pressão	$[Pa]$
$\dot{Q}_{vc}$	Calor transferido do volume de controle por unidade de tempo	$[W]$
$R$	Constante universal dos gases	$\left[ \frac{J}{mol K} \right]$
$s$	Entropia específica	$\left[ \frac{J}{kg K} \right]$
$t$	Tempo	$[s]$
$T$	Temperatura	$[K]$
$u$	Energia interna específica	$\left[ \frac{J}{kg} \right]$

$v$	Volume específico molar	$\left[\frac{m^3}{mol}\right]$
$V$	Volume total	$[m^3]$
$\dot{W}_{VC}$	Potência transferida do volume de controle	$[W]$
$x_i$	Fração molar por componente	$[-]$
$\dot{x}$	Velocidade linear	$\left[\frac{m}{s}\right]$
$X_{A_i}$	Fração de sítios não ligados	$[-]$
$Z$	Fator de compressibilidade	$[-]$
$z$	Altura relativa	$[m]$

### Símbolos Gregos

$\alpha_i$	Constante SRK e CPA	$[-]$
$\beta^{A_i B_j}$	Parâmetro associativo	$[-]$
$\Delta$	Variação	$[-]$
$\Delta^{A_i B_j}$	Parâmetro da força de associação	$\left[\frac{m^3}{mol}\right]$
$\epsilon^{A_i B_j}$	Energia de associação entre sítios	$[J]$
$\mu_{JT}$	Coefficiente de Joule-Thomson	$\left[\frac{K}{Pa}\right]$
$\omega_i$	Fator acêntrico	$[-]$

### Subscritos

$c$	Propriedade no estado crítico do fluido
$G$	Gás
$L$	Líquido
$r$	Propriedade reduzida
$total$	Propriedade da mistura

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
1.1 COEFICIENTE JOULE-THOMSON .....	13
1.2 CONTEXTO DO TEMA.....	13
1.3 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA.....	15
1.4 OBJETIVOS .....	16
1.5 JUSTIFICATIVA.....	17
1.6 ESTRUTURA.....	18
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> <b>1919</b>	
2.1 EFEITO JOULE-THOMSON .....	20
2.2 COEFICIENTE JOULE-THOMSON .....	21
2.3 EQUAÇÕES DE ESTADO .....	23
2.3.1 Soave-Redlich-Kwong (SRK).....	24
2.3.2 Cubic Plus Association EdE (CPA).....	25
2.4 RESULTADOS NA LITERTURA.....	27
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>28</b>
3.1 DESCRIÇÃO DA METODOLOGIA .....	28
3.1.1 Modelo Associativo Para a Água .....	33
3.2 JUSTIFICATIVA DA METODOLOGIA .....	34
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>37</b>
4.1 RESULTADOS COM A EDE SRK .....	37
4.2 RESULTADOS COM A EDE CPA .....	42
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>50</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>53</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Este capítulo apresentará uma introdução sobre o coeficiente Joule-Thomson, além de apresentar como será a estrutura do presente trabalho. Também serão apresentados o contexto do tema, a caracterização do problema que será abordado, os objetivos a serem alcançados e a justificativa pela qual o trabalho foi desenvolvido.

### 1.1 COEFICIENTE JOULE-THOMSON

O coeficiente de Joule-Thomson (CJT) é definido como a variação de temperatura em relação a uma variação de pressão em um processo com entalpia constante. Por se tratar de um coeficiente que depende apenas de propriedades termodinâmicas este é, também, considerado uma propriedade termodinâmica (MORAN, 2013). O CJT é utilizado para modelar o efeito Joule-Thomson (EJT) que ocorre quando um fluido passa por um processo isentálpico de queda de pressão, sendo que este processo pode ocorrer devido à passagem rápida por um componente poroso (WISNIAK, 1993) ou por uma restrição ao escoamento tal como uma placa de orifício (MARIC, 2005), válvulas de estrangulamento e bocais (WANG, 2017).

### 1.2 CONTEXTO DO TEMA

Durante muito tempo o país que produziu o maior volume de tecnologia no ramo de produção de petróleo e gás foram os EUA e o fizeram através do uso extensivo de programas de P&D (Pesquisa e Desenvolvimento), isto é, programas de pesquisa aplicada voltados à superação de desafios práticos da indústria (FREEMAN E SOETE, 1997). A tecnologia desenvolvida pelos EUA era, entretanto, insuficiente para a produção do óleo no Brasil visto que ao contrário da maioria dos outros países o Brasil possui a maior parte de suas reservas de petróleo em território marinho de grandes profundidades fazendo assim necessário o desenvolvimento de tecnologias próprias de extração (ORTIZ NETO, 2007). Novamente a pesquisa aplicada, como a desenvolvida pelo presente trabalho, desempenhou um papel fundamental no crescimento desta indústria no país. O grande investimento da principal petroleira em instituições de pesquisa, tais como o Núcleo de Escoamento Multifásico (NUEM),

colocaram a Petrobras, estatal brasileira responsável pela extração de petróleo, em posição de destaque internacional em sua área de atuação (ORTIZ NETO, 2007).

O EJT desempenha um papel importante na indústria do petróleo. Desde sua extração até seu processamento petroquímico, os produtos da indústria do petróleo passam por inúmeras restrições ao escoamento que causam o EJT. Devido às suas propriedades físicas e químicas, os hidrocarbonetos que formam o gás natural e o petróleo apresentam características que variam fortemente com a temperatura, fazendo com que a mudança na temperatura possa causar efeitos negativos e até perigosos (REGUEIRA, 2017). Um desses efeitos é causado quando a temperatura diminui, fazendo com que partículas pesadas de hidrocarboneto (asfatenos, parafinas, etc.) se precipitem podendo danificar a tubulação e os equipamentos de bombeamento (REGUEIRA, 2017). Outro efeito ocorre quando a temperatura aumenta devido a uma despressurização, causando danos aos equipamentos de produção de petróleo no fundo do oceano, o que, por sua vez, representa um risco à segurança do poço (REGUEIRA, 2017). Mudanças de temperatura também podem afetar propriedades significativas para o bombeamento do petróleo, principalmente a viscosidade do óleo, podendo dificultar o bombeamento do mesmo e aumentando a perda de carga (FOX, 2014). Sendo assim, o estudo minucioso do EJT é muito importante para a modelagem, projeto e escolha de materiais dos poços de extração e dos equipamentos adjacentes (REGUEIRA, 2017).

Algumas outras aplicações industriais comuns que despertam interesse no estudo do EJT são os refrigeradores criogênicos, a liquefação de gases (WISNIAK, 1993) e o processamento de fluidos nas indústrias químicas (NICHITA, 2006).

Devido a sua importância para a indústria, muitos estudos já foram realizados com o intuito de entender e prever o CJT. Uma das possíveis abordagens é a medição experimental, podendo ser esta através de um tampão poroso (MORAN, 2013) ou uma placa de orifício (MARIC, 2005) com medições de grande precisão no início e no final do processo. A experimentação, porém, desde os primeiros estudos apresenta algumas inconveniências, como sua grande dificuldade em ser realizada (PERRY, 1934). E ainda que realizada com equipamentos modernos esta apresenta limitações nas bancadas experimentais como, por exemplo, uma limitação na pressão máxima que a bancada consegue alcançar (WANG, 2017). Mesmo assim, atualmente, a medição experimental ainda é largamente utilizada para a predição do CJT (WANG, 2017). Devido a esse fato, foram produzidos muitos trabalhos que utilizam equações

de estado (EdE), isto é, equações que relacionam propriedades termodinâmicas como entalpia e entropia com outras propriedades termodinâmicas que são usualmente medidas em campo como temperatura e pressão (MORAN, 2013), dentre esses trabalhos pode-se mencionar: CORNER (1939), MILLER (1970), DILAY E HEIDMANN (1986), GENEÃ E FERIOU (1992), MATIN E HAGHIGHI (2000). A maioria destes trabalhos utiliza as chamadas equações de estado cúbicas como a equação de Peng-Robinson (PR) e a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK). Outra equação utilizada é a equação Virial (MARIC, 2005), a qual apresentou resultados satisfatórios para o cálculo do CJT em situações de escoamento.

Alguns softwares comerciais possuem correlações baseadas em bancos de dados experimentais como é o caso do software REFPROP que utiliza dados da National Institute of Standards and Technology (NIST-USA) para obter valores de CJT através de correlações empíricas. O uso de correlações, porém, não mostra grande embasamento teórico para aplicações em misturas multicomponente e, em especial, para casos com mudança de fase.

O CJT para sistemas bifásicos e nas regiões de mudança de fase foi pouco abordado na literatura de acordo com a pesquisa bibliográfica realizada para o presente trabalho, mesmo assim para a indústria do petróleo situações onde escoamentos com múltiplas fases passam através de restrições são muito comuns, sendo que em alguns casos durante a expansão ocorre a mudança de fase (NICHITA, 2006).

### 1.3 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

Quando um escoamento passa por uma restrição, por exemplo, um bocal, uma válvula de expansão ou uma placa de orifício este sofre uma descompressão isoentálpica, isto é, o processo não altera a entalpia do escoamento (MARIC, 2005). Quando o processo ocorre de maneira rápida, o mesmo pode ainda ser considerado um processo adiabático. Nessas condições acontece um fenômeno denominado efeito Joule-Thomson (EJT), que consiste na mudança de temperatura do fluido após a descompressão. Esta mudança pode ser de diferentes intensidades conforme as condições termodinâmicas iniciais do fluido (MARIC, 2005), sendo que a mudança para a maioria dos fluidos em temperatura ambiente resulta em um decréscimo de

temperatura, mas pode gerar um aumento de temperatura em outras condições (ADAMSON, 1973).

O valor que caracteriza esse fenômeno recebe o nome de Coeficiente de Joule-Thomson (CJT), e este é definido como a derivada da temperatura em relação à pressão (MARIC, 2005), em outras palavras, é o quanto a temperatura vai variar quando o escoamento sofre uma determinada queda de pressão.

O CJT é considerado uma propriedade termodinâmica de um fluido e depende das condições iniciais de temperatura, pressão (MORAN, 2013) e título de vapor (NICHITA, 2006), além de sua composição, uma vez que cada fluido terá seu próprio comportamento relativo ao EJT (ADAMSON, 1973).

A sensibilidade do CJT às condições iniciais de temperatura e pressão é muito elevada, sendo que, muitas vezes, o cálculo do mesmo é utilizado para avaliar a aplicabilidade de equações de estado (RANDEIMAN, 1988), mesmo para sistemas compostos por substâncias simples. Para misturas multicomponente, a predição deste coeficiente se torna ainda mais complexa. No caso da indústria do petróleo, se deseja prever o CJT para misturas de hidrocarbonetos que, muitas vezes, variam de reserva a reserva de extração, e ainda contém um grande número de outras substâncias/contaminantes em conjunto como, por exemplo, o dióxido de carbono que pode ser um componente natural do reservatório (como é o caso do Pré-sal brasileiro) ou é adicionado ao poço para realizar a elevação do óleo (ALMEIDA, 2006). Particularmente, o dióxido de carbono possui influência considerável no EJT de forma que alguns estudos específicos sobre o CJT deste composto já foram realizados (WANG, 2017).

#### 1.4 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é desenvolver uma metodologia para o cálculo do CJT através de duas equações de estado, Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Cubic-Plus-Association (CPA), de forma a possibilitar que, a partir da temperatura inicial, pressão inicial e composição do fluido, seja possível calcular com precisão compatível com as necessidades da indústria. Pretende-se também que a metodologia desenvolvida seja capaz de apresentar resultados consistentes para temperaturas e pressões iniciais compatíveis com as encontradas nos postos de



extração de petróleo, de forma a elevar a aplicabilidade da mesma para situações reais da indústria.

Como objetivos específicos, pretende-se criar um algoritmo para o cálculo do CJT e implementá-lo na linguagem de programação MATLAB.

Com o intuito de comprovar a metodologia do trabalho, tem-se como objetivo, após a obtenção dos resultados esperados, realizar uma comparação entre os dados obtidos e aqueles encontrados na literatura e através de softwares comerciais.

## 1.5 JUSTIFICATIVA

Como apresentado, o conhecimento do CJT para o dimensionamento de sistemas de escoamento, em especial sistemas de produção de petróleo, é de grande importância e sua negligência pode gerar prejuízos bem como sérios riscos à operação. Sendo assim, obter um método abrangente e viável para se obter o CJT é de interesse da indústria.

Alguns métodos já existem atualmente para a predição deste coeficiente, porém muitos deles possuem limitações ou são inviáveis para algumas aplicações. Exemplo disso são os testes em bancadas experimentais. Esses experimentos possuem resultados bastante precisos, porém não são aplicáveis a todas as situações por possuírem limitações como pressão máxima e a necessidade de repetibilidade do experimento para cada composição específica, o que faz necessário uma quantidade muito grande de ensaios, elevando o custo por consequência.

Além do método experimental, existem também os softwares comerciais que podem calcular e prever esse tipo de coeficiente, porém muitos deles não são capazes de realizar os cálculos para alguns tipos de misturas multicomponente e são limitados na questão do cálculo desta propriedade quando se trata de sistemas multifásicos como os encontrados na indústria petrolífera durante a extração de petróleo.

Considerando as limitações dos métodos atualmente utilizados, justifica-se o emprego de uma EdE, uma vez que a mesma pode atingir os resultados desejados de forma abrangente e economicamente viável. Em particular as EdEs SRK e CPA são adequadas para o objetivo deste trabalho devido a seu vasto emprego em outras aplicações na indústria do petróleo. A CPA também agrega ao método a possibilidade

de predição para substâncias associativas, o que representa uma considerável contribuição aos estudos apresentados anteriormente que buscam calcular o CJT através de equações de estados.

## 1.6 ESTRUTURA

O presente trabalho será estruturado da seguinte maneira:

1. Introdução: com uma breve descrição do tema, seu contexto, caracterização, objetivos e justificativa;
2. Fundamentação teórica e revisão bibliográfica: com uma descrição sobre o assunto, explicação sobre o coeficiente Joule-Thomson, apresentação das equações de estado e resultados existentes na literatura da obtenção do CJT através de equações de estado;
3. Metodologia: descrição da forma com a qual foram obtidos os resultados presentes neste trabalho, bem como uma apresentação sobre o modelo associativo utilizado para a água e, por fim, a justificativa para a utilização desta metodologia;
4. Resultados e discussão: apresentação dos resultados obtidos através da metodologia utilizada, tanto para a SRK quanto para a CPA, além disso, esse capítulo traz uma discussão sobre os resultados obtidos quando comparados aos resultados da literatura;
5. Conclusão: traz a conclusão sobre os resultados obtidos e as discussões realizadas neste trabalho;
6. Referências: por fim são apresentadas as referências utilizadas para este trabalho.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção será estruturada da seguinte forma:

- Efeito Joule-Thomson: onde será apresentada uma explicação física sobre este fenômeno;
- Coeficiente Joule-Thomson: mostrando como este coeficiente representa o efeito da variação de temperatura com uma alteração na pressão;
- Equações de estado: este índice será dividido em dois outros: SRK e CPA, as duas equações de estados utilizadas para a obtenção de resultados deste trabalho;
- Resultados da literatura: onde serão apresentados estudos anteriores a este, nos quais foram utilizadas equações de estado para a obtenção do coeficiente Joule-Thomson.

Para realizar a explanação do EJT, será utilizado como exemplo o dispositivo de estrangulamento por placa de orifício, como o realizado por MARIC (2007) tomando como base o volume de controle representado em vermelho na figura abaixo. A Figura 1 representa o escoamento de um fluido por uma tubulação passando por uma placa de orifício. Naturalmente ao passar pela restrição ocorrerá uma queda de pressão.

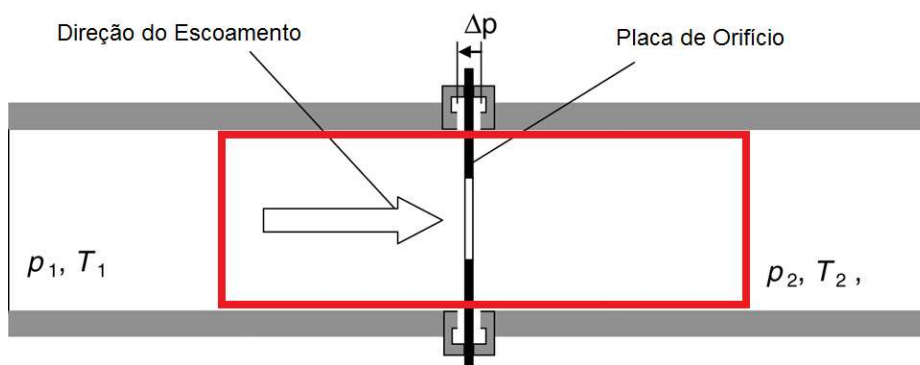


Figura 1 - Exemplo de dispositivo de estrangulamento com volume de controle

Fonte: Adaptado de MARIC, 2007.

## 2.1 EFEITO JOULE-THOMSON

Executando-se um balanço de energia sobre o volume de controle apresentado na Figura 1, temos:

$$\frac{dE_{VC}}{dt} = \dot{Q}_{VC} - \dot{W}_{VC} + \sum_1 \dot{m} \left( h_1 + \frac{\dot{x}_1^2}{2} + g_a z_1 \right) - \sum_2 \dot{m} \left( h_2 + \frac{\dot{x}_2^2}{2} + g_a z_2 \right) \quad (1)$$

Onde  $\frac{dE_{VC}}{dt}$  é a variação de energia no interior do volume de controle,  $\dot{Q}_{VC}$  é a taxa de transferência de calor através das fronteiras do volume de controle,  $\dot{W}_{VC}$  a potência realizada em forma de trabalho,  $\dot{m}$  é a vazão mássica que atravessa a fronteira do volume de controle,  $h$  é a entalpia específica do fluido na condição indicada pelo subscrito,  $\dot{x}$  é a velocidade,  $z$  é a altura relativa e  $g_a$  é a aceleração gravitacional.

Assumindo as seguintes hipóteses para caracterizar dispositivo de estrangulamento (MORAN, 2013):

- escoamento em regime permanente;
- Sem perdas de calor significativas devido à velocidade do escoamento;
- Sem significativas variações de energia potencial e cinética durante o processo;
- Propriedades uniformes nas seções avaliadas;
- Fluido não está realizando trabalho.

Aplicando as hipóteses levantadas na Eq. 1:

$$h_1 = h_2 \quad (2)$$

Por definição a entalpia específica é a soma da energia interna de um fluido com o produto de seu volume específico com a pressão, portanto:

$$u_1 + p_1 v_1 = u_2 + p_2 v_2 \quad (3)$$

Onde  $u$  é a energia interna específica,  $p$  é a pressão absoluta e  $v$  o volume específico.

Sendo a energia interna função da temperatura e da pressão do fluido, é possível perceber que quando ocorre a queda de pressão o volume e a energia interna irão se alterar de forma a manter a igualdade, sendo possíveis três resultados:

- Caso 1: O produto da pressão e volume específico fica com valor superior ao inicial fazendo com que a energia interna e, por consequência, a temperatura diminuam.
- Caso 2: A mudança no volume específico contrabalança a queda de pressão de forma que a energia interna e a temperatura se mantenham iguais.
- Caso 3: O produto da pressão e volume específico fica com valor inferior fazendo com que a energia interna e a temperatura aumentem.

## 2.2 COEFICIENTE JOULE-THOMSON

Uma vez que a temperatura é uma variável muito influente em outras propriedades dos fluidos, deseja-se saber como a mesma reagirá na ocorrência do EJT, sendo assim foi definido um coeficiente que relaciona a mudança de temperatura com a queda de pressão. Matematicamente, o CJT é definido como:

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \quad (4)$$

onde  $\mu_{JT}$  é o coeficiente de Joule-Thomson e T é a temperatura.

O CJT pode assumir valores positivos e negativos conforme os casos apresentados anteriormente. Para o Caso 1 o CJT será positivo, para o Caso 2 ele será zero e para o Caso 3 ele será negativo (MARIC 2005).

Como demonstrado por MARIC (2005), a Eq. (4) pode ser reescrita em função de outras propriedades termodinâmicas. A partir da seguinte relação fundamental:

$$dh = Tds + vdp \quad (5)$$

onde s representa a entropia específica. Dividindo a Eq. (5) por um diferencial de pressão se tem:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + v \quad (6)$$

Aplicando as relações de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (7)$$

Colocando a relação (7) na Eq. (6):

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v \quad (8)$$

Escrevendo o diferencial total da entalpia em função de T e p, se tem:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp \quad (9)$$

Sendo o primeiro termo do lado direito da Eq. (9) definido como calor específico a pressão constante ( $c_p$ ) e aplicando a Eq. (8), se tem:

$$dh = c_p dT + \left[-T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v\right] dp \quad (10)$$

Reescrevendo a Eq. (10), anulando o diferencial de entalpia, dado que o processo deverá ser isoentálpico, e deixando os diferenciais em evidência se tem:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] \quad (11)$$

Esta formulação do CJT é comumente utilizada por vários autores (PERRY, 1934; REGUEIRA, 2017; NICHITA, 2006; MORAN, 2013 E WISNIAK, 1993) e permite o cálculo do CJT através de propriedades termodinâmicas simples como: temperatura, volume específico e calor específico à pressão constante.

Outra expressão pode ser escrita ao se substituir o volume específico dado pela Eq. (12), obtida da definição de fator de compressibilidade.

$$v = \frac{RTZ}{p} \quad (12)$$

Onde  $R$  é a constante universal dos gases em base molar e  $Z$  é o fator de compressibilidade. Aplicando a Eq. (12) na Eq. (11) se obtém a seguinte expressão utilizado por MARIC (2007).

$$\mu_{JT} = \frac{RT^2}{pc_p} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \quad (13)$$

Sendo que esta equação expressa o CJT em função do fator de compressibilidade e não do volume específico.

Para as equações (11) e (13) as propriedades podem ser utilizadas nas bases mássica ou molar desde que todas estejam representadas na mesma base. No caso da equação (13), o valor de  $R$  será a constante universal dos gases quando o calor específico estiver em base molar e será a constante particular do fluido quando o calor específico estiver na base mássica.

### 2.3 EQUAÇÕES DE ESTADO

As propriedades necessárias para o cálculo do CJT a partir das equações (11) e (13) serão obtidas a partir de equações denominadas equações de estado (EdE). Essas equações partem de modelos físicos e químicos e visam descrever o comportamento das propriedades em relação à temperatura, pressão e volume específico (MORAN 2013), além da composição de determinados fluidos. A EdE mais simples e mais conhecida é a equação dos gases ideais, sendo esta válida apenas para gases em baixas pressões de forma que as moléculas não possuam grande interação entre si. Para descrever sistemas mais complexos, foram desenvolvidas novas equações de estado com maior cobertura dos fenômenos internos dos fluidos (ligações intermoleculares). Pode-se notar que, muitas vezes, modificações foram feitas de forma a adaptar uma EdE para um determinado tipo de fluido ou para uma determinada faixa de operação de  $P$  e  $T$ . Assim, muitas equações de estado foram criadas ao longo dos anos (KONTOGEOORGIS E FOLAS, 2010).

Como se observa em Kontogeorgis e Folas (2010), uma utilização comum para as equações de estado é a predição do estado de equilíbrio, isto é, estados onde

as fases líquida e gasosa coexistem. Nesse caso, a EdE deve prever quais serão as frações dos fluidos em cada estado, bem como o volume específico de cada fase.

Os tópicos a seguir descrevem as duas equações de estado que serão separadamente utilizadas para o cálculo do CJT e para a posterior comparação entre os resultados.

### 2.3.1 Soave-Redlich-Kwong (SRK)

As equações de estado são algumas vezes classificadas pelo seu número de constantes, sendo que quanto maior o número de constantes maior a empiricidade da mesma. Existem várias equações de estado que possuem duas constantes, que representam a classe de equações de estado mais simples, dentre elas destacam-se as equações de van der Waals, Berthelot, Dieterici e Soave-Redlich-Kwong (MORAN, 2013). A SRK se trata de uma modificação da equação de Redlich-Kwong que foi proposta em 1949 e possui um forte caráter empírico (MORAN, 2013). Com as modificações realizadas, a equação alcançou um grau considerável de precisão de forma que a mesma é, junto com a equação de Peng-Robinson, uma das equações de estado mais utilizadas na indústria, especialmente nas indústrias químicas e de petróleo e gás (KONTOGEOORGIS E FOLAS, 2010).

A SRK é explícita para a pressão e pode ser apresentada como:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (16)$$

onde  $b$  e  $a(T)$  são as constantes da SRK calculadas como segue:

$$a(T) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{(a_i \alpha_i)(a_j \alpha_j)} \quad (17)$$

onde  $x_i$  representa a fração molar do componente  $i$ ,  $k_{ij}$  é a constante de interação entre as moléculas dos componentes indicados em seu subscrito,  $a_i$  e  $\alpha_i$  são constantes calculadas da seguinte forma:

$$a_i = 0,42747 \frac{(RT_{c,i})^2}{P_{c,i}} \quad (18)$$



Sendo que  $T_{c,i}$  e  $P_{c,i}$  correspondem as propriedades críticas de temperatura e pressão para o componente  $i$ .

$$\alpha_i = [1 + c_i(1 - \sqrt{T_{r,i}})]^2 \quad (19)$$

onde  $T_{r,i}$  é a pressão reduzida do componente  $i$  e  $c_i$  se calcula como:

$$c_i = 0,48 + 1,547\omega_i - 0,17\omega_i^2 \quad (20)$$

Sendo que  $\omega_i$  representa o fator acêntrico.

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (21)$$

onde  $b_i$  é calculado como:

$$b_i = 0,08664 \frac{RT_{c,i}}{p_{c,i}} \quad (22)$$

Nota-se que se a Eq. (16) fosse reescrita deixando explícito o volume específico o mesmo teria um termo elevado ao cubo, por isso essa equação é classificada como cúbica.

### 2.3.2 Cubic Plus Association EdE (CPA)

Para aplicações práticas, a predição correta de propriedades de sistemas contendo ao menos uma substância associativa é muito importante. Por exemplo, para o uso na indústria alimentícia, na biotecnologia, na indústria farmacêutica, na fabricação de polímeros em geral e para cálculos envolvendo emissões de resíduos industriais para o meio ambiente (KONTOGEOGRIS E FOLAS, 2010).

A indústria do petróleo também possui uma grande gama de situações onde uma equação que considera as forças associativas das misturas é imprescindível. Por exemplo, a formação de hidratos e o estudo de inibidores de hidratos, misturas contendo álcoois, misturas ricas em água e no estudo da remoção de substâncias contaminantes a base de enxofre (KONTOGEOGRIS E FOLAS, 2010).

Nesse contexto, se desejou desenvolver uma EdE capaz de prever com precisão tanto compostos do tipo hidrocarbonetos quanto substâncias associativas. Para esse propósito, se procurou acoplar uma equação como a SRK, que já era largamente utilizada na indústria do petróleo e possuía grande confiabilidade, com os termos associativos vindos da SAFT, outra EdE que possui resultados muito precisos para substâncias associativas. Um dos principais requisitos ao se desenvolver essa EdE foi que quando aplicada a uma substância não associativa a equação deveria se reduzir a SRK (KONTOGEOGRIS E FOLAS, 2010).

A vantagem dessa equação é a simplicidade matemática, em comparação a outras equações que possuem a mesma aplicabilidade, acoplada a um referencial teórico firme sustentando sua aplicação (KONTOGEOGRIS E FOLAS, 2010).

A CPA com a pressão explícita pode ser escrita como:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{v} \left( 1 + \frac{-v^2}{g} \frac{\partial g}{\partial v} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (23)$$

onde os parâmetros  $a(T)$  e  $b$ , são calculados respectivamente pelas equações (17)-(21).

A variável  $X_{A_i}$  representa a fração de sítios associativos não ligados, sendo que  $A$  representa o sítio do componente  $i$ . Para cada mistura, deve-se realizar uma análise dos sítios e das interações entre sítios, um exemplo será demonstrado no capítulo de Metodologia deste trabalho. A formulação de  $X_{A_i}$  é dada como:

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + \frac{1}{v} \sum_j x_j \sum_{B_j} X_{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (24)$$

Sendo que:

$$\Delta^{A_i B_j} = g \left[ \exp \left( \frac{\epsilon^{A_i B_j}}{RT} \right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (25)$$

onde  $\epsilon^{A_i B_j}$  e  $\beta^{A_i B_j}$  são parâmetros que estão relacionados à energia de associação das moléculas. O parâmetro  $g$  é calculado como:

$$g = \frac{4v}{4v-1,9b} \quad (26)$$

Os termos acima são calculados da mesma forma que nas equações SRK e SAFT, com exceção dos termos  $a_i$ ,  $b_i$  e  $n_i$  que deverão ser retirados de KONTOGEOGRIS E FOLAS (2010). Para as substâncias não abordadas por esta fonte, as constantes serão calculadas de forma similar a SRK.

## 2.4 RESULTADOS NA LITERTURA

Como mencionado anteriormente vários trabalhos abordaram o cálculo do CJT com equações de estado variáveis. Um dos primeiros artigos sobre o assunto foi escrito por John Perry na década de 30 e constatava que era vantajoso utilizar equações de estado para o cálculo do CJT (PERRY, 1934). Neste trabalho se utilizou a EdE de Beattie and Bridgeman, que era considerada a mais precisa até aquele momento. A metodologia foi aplicada aos gases metano e nitrogênio e a precisão foi tida como adequada para ser utilizada em projetos de engenharia.

Em 1993 Wisniak realizou cálculos de CJT com as EdE's SRK, Peng-Robinson e Van der Waals. Os cálculos abrangeram várias misturas, e novamente os resultados foram ficando ainda evidente a melhor concordância entre as equações SRK e Peng-Robinson.

Outros trabalhos utilizaram EdE's para o cálculo de CJT, tais como Maric (2005) que utilizou a equação Virial e Wang (2017) que realizou uma comparação dos resultados obtidos com várias EdE's como SRK, Peng-Robson, Dranchuk and Abou-Kassem e Benedict–Webb–Rubin. Os resultados em geral se mostraram compatíveis com aplicações práticas de engenharia, porém os resultados focam em substâncias não associativas devido a limitações nas equações empregadas.

Maghari (2008) utilizou a PC-SAFT para obter curvas de inversão para algumas substâncias associativas como ácido sulfídrico e amônia. Os resultados foram satisfatórios justificando o emprego desta equação mais complexa.

### 3 METODOLOGIA

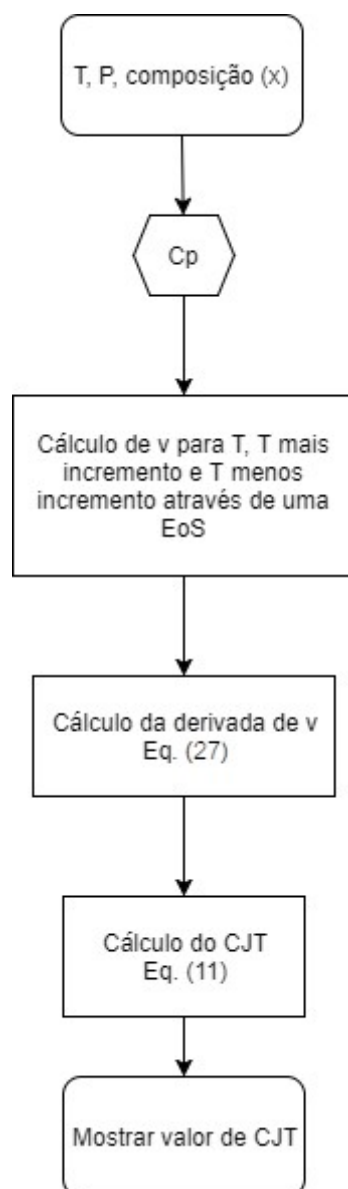
Neste capítulo, será apresentada a metodologia proposta para o cálculo do CJT tendo como base as equações introduzidas no capítulo anterior. Também serão discutidas as variáveis envolvidas.

#### 3.1 DESCRIÇÃO DA METODOLOGIA

Como citado acima, o presente trabalho tem como objetivo criar um método para o cálculo do CJT. Dessa forma, por se tratarem de equações de estado que possuem diversos cálculos intermediários, como apresentado anteriormente na Fundamentação Teórica, é necessário a utilização de uma ferramenta computacional. Assim, foi escolhido o programa MATLAB que possui diversos recursos matemáticos e que desta forma auxilia a implementação de tais equações.

Para o cálculo do CJT, são necessários alguns dados de entrada. Segundo o método proposto neste trabalho, as variáveis de entrada são sempre pressão, temperatura e composição. Além disso, também são necessários alguns dados característicos para cada substância a ser calculada que são encontrados na literatura. A composição citada anteriormente é a fração molar global de cada substância que estará presente para o cálculo da propriedade. Desta forma, é possível que sejam realizados cálculos para qualquer combinação de substâncias possível, trazendo desta forma uma grande flexibilidade para o método.

O CJT é calculado através da Eq. (11) apresentada anteriormente. Na Figura 2, observa-se o método de cálculo padrão para o CJT.



**Figura 2 - Fluxograma do cálculo de CJT**

**Fonte: Autoria própria<sup>1</sup>.**

Para calcular as equações mencionadas na Figura 2, precisamos obter o valor de algumas variáveis. A primeira variável presente na equação, o calor específico, será retirada do software comercial REFPROP. Essa decisão foi tomada, pois o objetivo principal do presente trabalho é determinar uma metodologia para o cálculo do CJT, e devido as questões de tempo a implementação de uma rotina específica para cada equação de estado para o cálculo do calor específico se torna inviável,

---

<sup>1</sup> As ilustrações, tabelas e gráficos sem indicação de fonte foram compilados pela própria equipe.

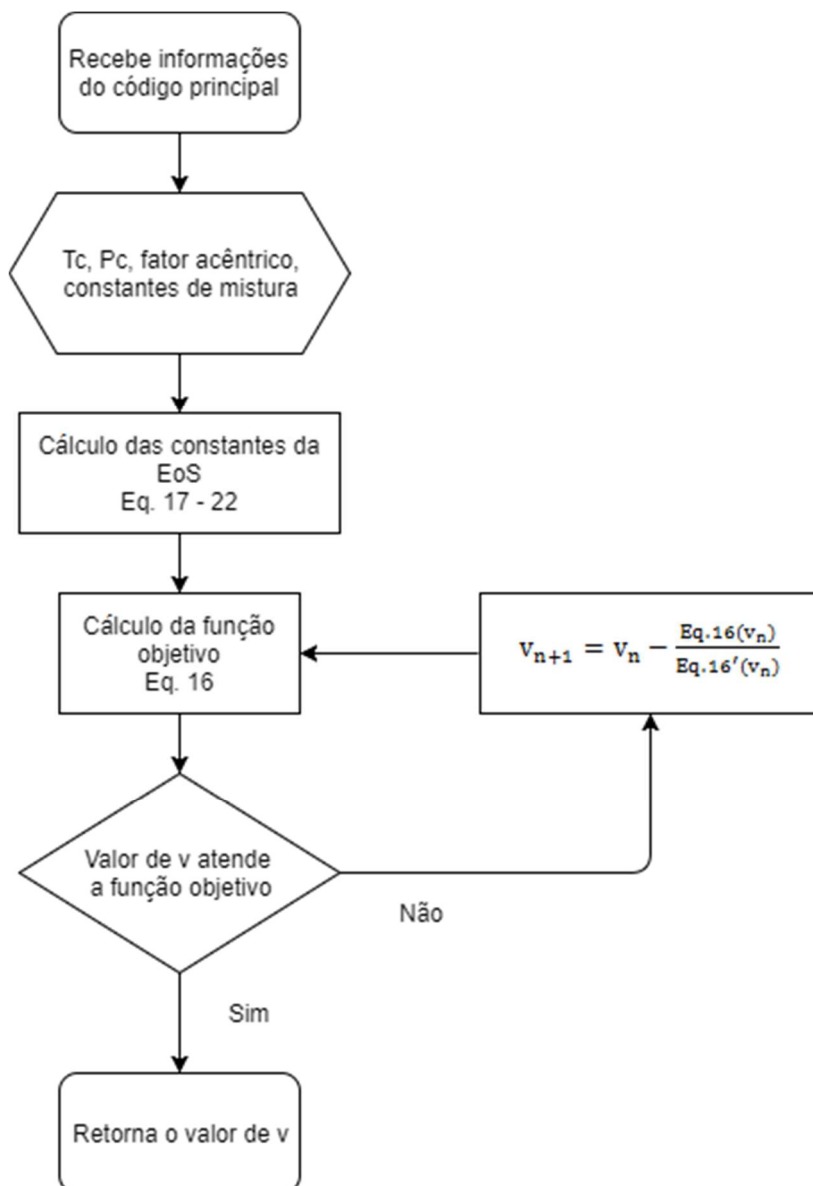
porém futuramente o cálculo do calor específico deve ser incorporado ao programa de forma a tornar a rotina mais independente. Para se obter o valor de calor específico do software escolhido, basta informar as mesmas variáveis iniciais utilizadas no programa principal. O software REFPROP foi escolhido, pois o mesmo utiliza grandes bancos de dados experimentais, com os quais são desenvolvidas correlações bem precisas. O REFPROP, desenvolvido pelo NIST, também é bem aceito na comunidade acadêmica.

O segundo termo que aparece na Eq. (11) é a temperatura. Como já explicado anteriormente, essa é uma variável de entrada. É a partir dela que é obtido o CJT, portanto essa variável é determinada pelo usuário no início da rotina. Para a seguinte variável, a derivada do volume em relação à temperatura, optou-se pela utilização de um método de Newton para a obtenção deste valor. Devido à alta complexidade das equações presentes na rotina, uma derivada analítica se torna bastante inviável, uma vez que essa derivada se tornaria algo mais complexo e passível de erro. Desta forma, optou-se pela derivada numérica expressa pela Eq. (27) abaixo. Para isso, é utilizado um valor de  $\Delta T$  que representa uma pequena variação na temperatura de entrada. Com isso, são realizados os cálculos de  $v$  para uma temperatura mais um  $\Delta T$  e para a temperatura menos um  $\Delta T$ , com isso aplicando um método numérico é possível obter a derivada numérica de  $v$  possibilitando o cálculo do CJT. É importante ressaltar que para cada variação de temperatura, o programa deve ser repassado, uma vez que as constantes de cada uma das equações de estado dependem fortemente da variável de temperatura.

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v(T+\Delta T) - v(T-\Delta T)}{\Delta T} \quad (27)$$

Por fim, para a obtenção do valor de volume específico apresentado na equação de CJT, deve se aplicar a rotina de cálculo específica para cada EoS distinta. Desta forma, após passar através da função de cada equação, recebe-se um valor de volume referente às propriedades indicadas como dado de entrada. A partir da obtenção de todas as variáveis necessárias é possível realizar o cálculo que irá determinar o CJT para as condições iniciais desejadas.

Para a implementação da equação de estado SRK foi seguido o algoritmo mostrado no fluxograma da Figura 3.



**Figura 3 - Fluxograma para cálculo da SRK**

Primeiramente são informados os valores de entrada. Após isso, são inseridos também os valores de constante de iteração caso exista mais de uma substância. Com isso, são buscados os dados dos componentes como pressão crítica, temperatura crítica, fator acêntrico e massa molar, esses valores são retirados da literatura ou do software comercial REFPROP. Desta forma, deve-se seguir com os cálculos das próximas constantes para a temperatura de entrada. Durante os cálculos da derivada, a EdE é utilizada da mesma forma, porém para a temperatura mais um incremento e para a temperatura menos um incremento, pois será utilizado o método de Newton.

Desta forma, passamos então para o cálculo da função objetivo (Equações 16 e 23 para cada uma das respectivas equações de estado) que deverá ser avaliada para que a equação de estado seja satisfeita, fazendo assim com que o volume específico seja determinado. Assim será calculado o CJT utilizando todos os valores encontrados.

Para a implementação da CPA utilizamos os seguintes passos propostos pela Figura 4.

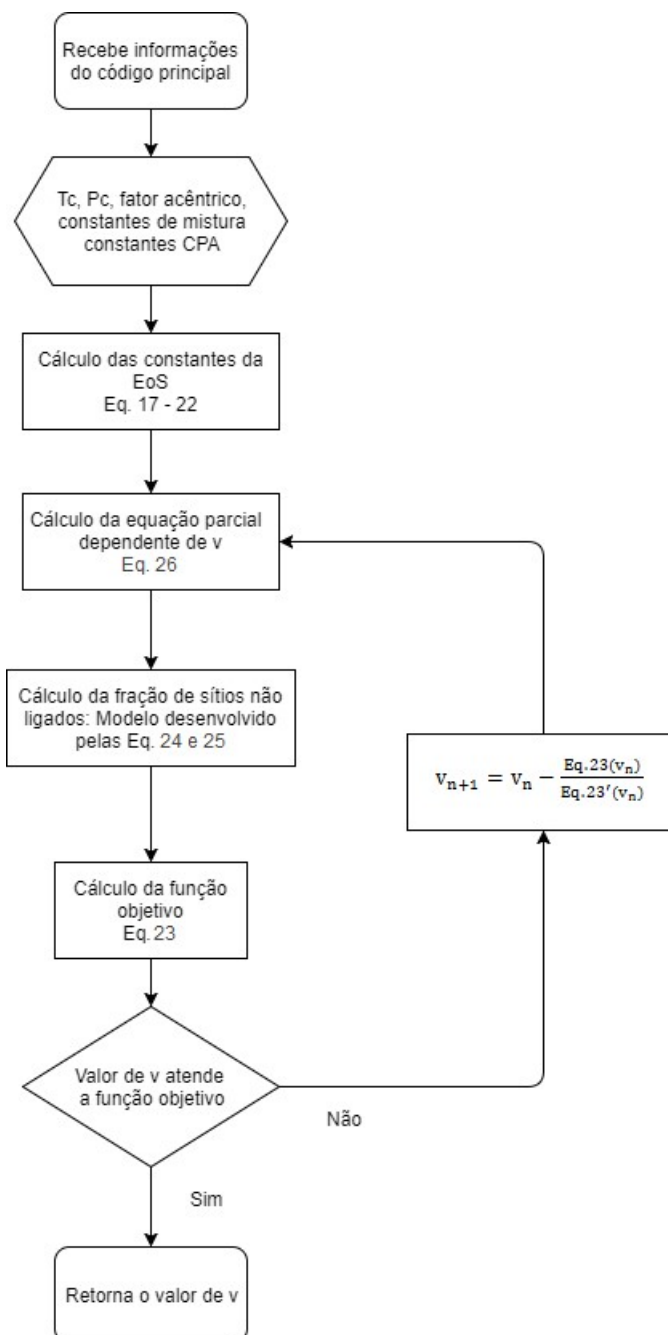


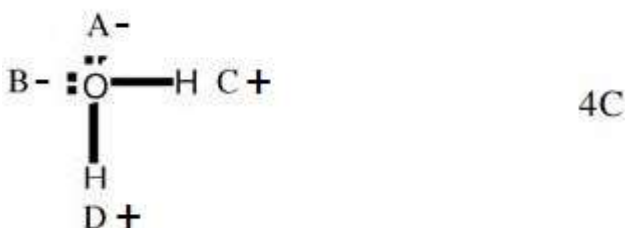
Figura 4 - Fluxograma para cálculo da CPA.



De forma bastante similar ao cálculo da SRK, a CPA também consiste em entrar com as mesmas variáveis de entrada. Após isso, deve-se buscar os valores das constantes de interação  $K_{ij}$ . Então se utilizam os dados críticos dos componentes necessários para a rotina de cálculo. Algumas constantes da CPA diferem das constantes encontradas na SRK por se tratar de uma equação de estado diferente. Depois de encontrado os valores necessários pode-se calcular, assim como a SRK, algumas constantes globais individuais e de mistura. Porém, diferente da SRK a CPA necessita de cálculos para algumas partes associativas e isso faz com que a CPA seja uma equação mais robusta no cálculo de substâncias mais complexas, como água líquida. Após isso, deve se calcular a função objetivo, que assim como na SRK, vai determinar quando o valor de volume atingiu o valor correto. Assim, pode-se calcular a derivada do volume para que então seja possível o cálculo do coeficiente Joule-Thomson.

### 3.1.1 Modelo Associativo Para a Água

Como exemplo para modelo associativo foi escolhida a água, visto que a mesma é uma substância associativa presente nos poços de extração de petróleo. Para sua modelagem será utilizado um modelo 4C como sugerido por Kontogeorgis e Folas (2010) e demonstrado na Figura 5.



**Figura 5 - Modelo associativo da água**  
 Fonte: Adaptado de KONTOGEORGIS E FOLAS (2010).

É possível observar a existência de quatro sítios associativos (A, B, C e D), sendo que os sítios positivos se associam apenas com os negativos, e os sítios negativos apenas com os sítios positivos. Aplicando o modelo na Eq. (24) temos como resultado o seguinte sistema de equações:

$$X_{A_1} = \left[ 1 + \frac{1}{v} (X_{C_1} \Delta^{A_1 C_1} + X_{D_1} \Delta^{A_1 D_1}) \right]^{-1} \quad (28)$$

$$X_{B_1} = \left[ 1 + \frac{1}{v} (X_{C_1} \Delta^{B_1 C_1} + X_{D_1} \Delta^{B_1 D_1}) \right]^{-1} \quad (29)$$

$$X_{C_1} = \left[ 1 + \frac{1}{v} (X_{A_1} \Delta^{A_1 C_1} + X_{B_1} \Delta^{B_1 C_1}) \right]^{-1} \quad (30)$$

$$X_{D_1} = \left[ 1 + \frac{1}{v} (X_{A_1} \Delta^{A_1 D_1} + X_{B_1} \Delta^{B_1 D_1}) \right]^{-1} \quad (31)$$

Deve-se então resolver numericamente o sistema de equações e utilizar os resultados na continuidade da equação CPA. Outras simplificações podem ser efetuadas para este caso específico, porém se procurou manter o equacionamento da forma mais generalizada o possível para exemplificar bem como é aplicado o modelo.

A metodologia também foi aplicada a outras substâncias associativas muitas delas com esquemas associativos diferentes. Para determinar os esquemas associativos de cada substância foram utilizadas as recomendações de Kontogeorgis e Folas (2010). As substâncias e seus respectivos esquemas associativos foram:

- Ácido Sulfídrico: Esquema associativo 4C igual ao da água.
- Etanol: Esquema associativo 3B
- Acetona: Esquema associativo 2B

### 3.2 JUSTIFICATIVA DA METODOLOGIA

Como já mencionado anteriormente, existem diversos motivos para criar uma forma de se determinar o CJT através de equações de estado. Uma vez que existe uma demanda muito grande principalmente da indústria petrolífera, a possibilidade de prever qualquer tipo de evento causado devido ao acontecimento de situações relacionadas a esse tipo de propriedade é de grande importância. Hoje em dia, existem alguns métodos para a obtenção deste coeficiente, porém são métodos que nem sempre atingem o objetivo e são normalmente inviáveis para a utilização na indústria. Existem métodos como bancadas experimentais que podem obter tal

coeficiente, porém necessitam de situações controladas e muitas vezes longe de situações extremas como as encontradas na extração de petróleo, desta forma, por se tratar de um método bastante caro e pouco flexível, o mesmo se torna inviável para tal aplicação. Ainda existem métodos como softwares comerciais existentes que tem a capacidade de calcular tal fenômeno, porém com limitações de composição, substâncias e até mesmo de número de fases presentes na simulação. Tudo isso, acaba tornando sua utilização limitada e não atendendo de forma completa a indústria que mais precisa desse tipo de informação. A partir disso, podemos afirmar que a utilização das equações de estado do presente trabalho pode, de forma bastante eficaz, tornar a predição de tal coeficiente uma tarefa mais simples e que pode ser aplicada nas mais diversas situações. Por se tratar de uma solução bastante robusta, a implementação dessas equações de estado permite que seja obtido tal coeficiente para diversas combinações de substâncias, bem como com uma grande variedade de composição. Além disso, por se tratar de um processo computacional, as faixas de temperatura e pressão são bastante grandes, tornando assim, este método bastante indicado para a obtenção de tal coeficiente para situações extremas como as encontradas na realidade. Por fim, a utilização desse tipo de abordagem necessita de pouco equipamento, tornando o método com um custo reduzido e por sua vez mais aplicável a diversas situações.

Os resultados de tal coeficiente obtidos através das equações de estado possuem uma precisão adequada para o uso na indústria, uma vez que este tipo de equação pode prever diversas propriedades de um fluido.

Além disso, pode se utilizar tal método para a obtenção deste coeficiente em situações diversas, como até mesmo em um modelo de simulação de escoamento multifásico, uma vez que é possível que seja calculado este coeficiente para diversas fases através das equações de estado como por exemplo a CPA.

Outro ponto importante a ser citado é que, além de obter resultados e compará-los aos encontrados na literatura e em softwares comerciais, ainda existe a possibilidade de utilizar o trabalho que está sendo desenvolvido para comparar as equações utilizadas e verificar como e quais são as diferenças encontradas em cada uma delas e como pode ser otimizado o método de obtenção de tal variável. É possível também, verificar para quais substâncias e misturas cada equação se comporta de melhor maneira, podendo assim orientar futuros trabalhos.

Como citado brevemente, as equações de estado podem realizar algumas operações que não são encontradas nos métodos de obtenção do coeficiente Joule-Thomson conhecido atualmente. As equações de estado permitem que sejam simulados modelos que possuem mais de uma fase, ou seja, modelos multifásicos. Isto é muito interessante, uma vez que a indústria que mais utiliza tal estudo é a indústria petrolífera, a qual, quase sempre trabalha em situações onde existem mais de uma fase circulando através das estruturas de extração de petróleo. Durante a extração de petróleo, podem existir diversas configurações de escoamento; podem existir somente líquido, somente gás, líquido-gás, líquido-gás-sólido, gás-sólido, líquido-líquido e diversas outras possibilidades. Desta forma, a obtenção deste coeficiente utilizando um modelo que seja capaz de trabalhar com simulações multifásicas é essencial para obtenção de resultados mais confiáveis.

Inicialmente, a implementação das rotinas de cálculo era feita na ferramenta de programação FORTRAN, pois havia a intenção de incorporar esta rotina a um grande projeto de criação de um software comercial. Porém, devido às questões de tempo escolheu-se a utilização da ferramenta computacional matemática MATLAB. A utilização deste programa é importante uma vez que com essa ferramenta é possível obter resultados com precisão bastante alta e com uma maior praticidade, pois esta ferramenta possui recursos internos que auxiliam na implementação de uma rotina de cálculo tão complexa. Porém, embora seja utilizada essa ferramenta computacional para a implementação, existe possibilidade de que o método seja implementado em qualquer linguagem, tornando assim o trabalho passível de ser incorporado a outro projeto trazendo resultados ainda melhores.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos com a implementação da metodologia apresentada. Primeiramente serão demonstrados os resultados obtidos com a equação SRK e por fim os resultados obtidos com a EdE CPA. Sempre que possível, os resultados serão comparados com dados experimentais ou com valores obtidos de outras EdE retirados da literatura.

### 4.1 RESULTADOS COM A EDE SRK

Como mencionado anteriormente, a SRK já é amplamente utilizada na predição de propriedades físicas de fluidos, incluindo o CJT. A equação é principalmente utilizada pela indústria do petróleo para a predição de propriedades de hidrocarbonetos.

A Figura 6 mostra os valores de CJT obtidos através da SRK para gás oxigênio puro. Para cada faixa de temperatura adotada temos uma curva mostrando como o CJT varia conforme a pressão.

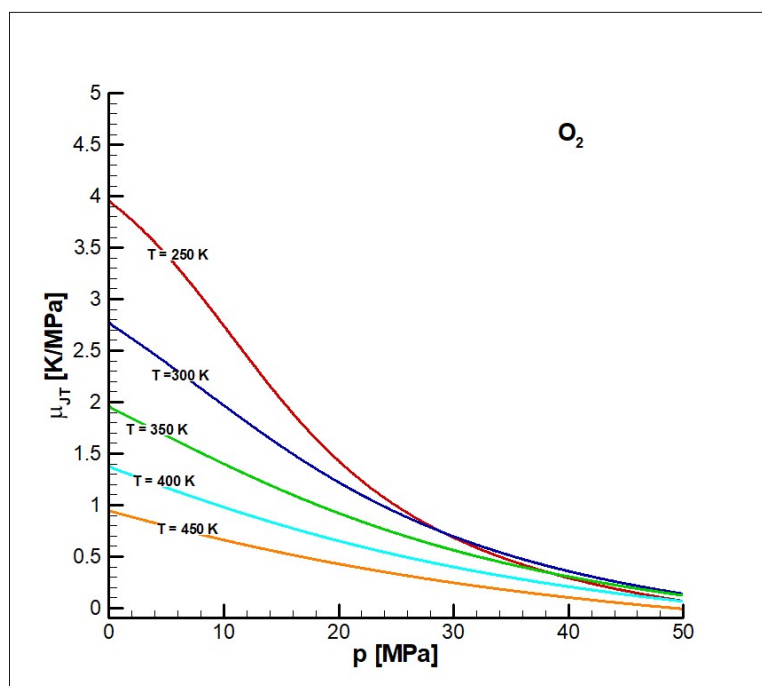


Figura 6 – Curvas de CJT para gás oxigênio puro.

Nota-se que o CJT depende fortemente da temperatura e pressão inicial do fluido. Também observa-se na Figura 6 que, independente da faixa de temperatura, as curvas tendem a decair conforme a pressão aumenta sendo que para a faixa de pressão apresentada nesse gráfico já é possível ver regiões onde o CJT é negativo, o que significa que a temperatura aumenta quando o fluido passa pela restrição.

A curva que define a transição entre a região onde todos os valores de CJT são positivos e a região onde os mesmos são negativos é denominada curva de inversão. Basicamente as curvas de inversão representam todos os pontos onde o CJT é nulo. Para cada valor de pressão existe uma temperatura em que o CJT é nulo, com exceção dos casos em que ocorre mudança de fase antes da transição entre as zonas positivas e negativas do CJT.

A complexidade para se obter um ponto qualquer de CJT já é alta, ficando ainda maior quando se deseja encontrar o ponto exato em que o CJT será nulo. Conseqüentemente, o cálculo da curva de inversão do CJT representa um desafio para qualquer EdE. Porém ao se encontrar a curva de inversão e compará-la com dados experimentais é possível validar a eficiência do método para uma grande faixa de temperatura e pressão, de modo que vários autores adotam os gráficos de curva de inversão como principal maneira de expor seus resultados.

A Figura 7 apresenta a curva de inversão do gás oxigênio.

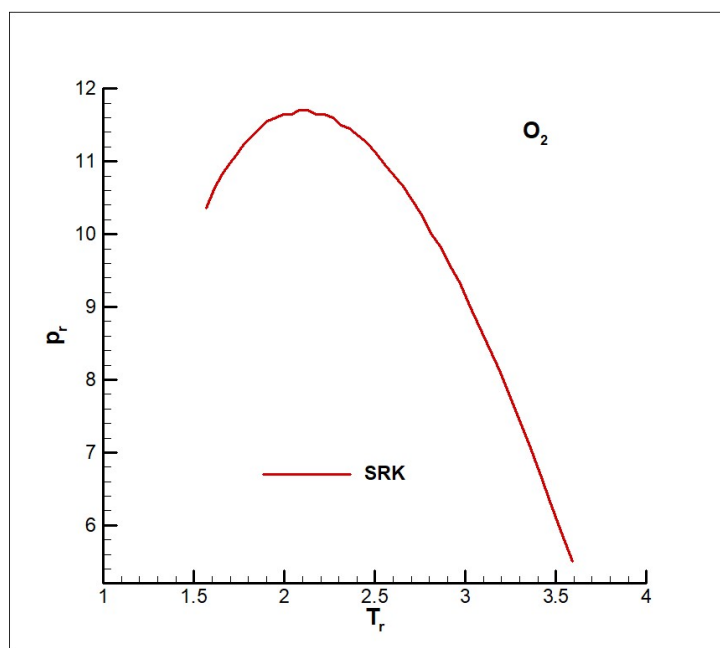
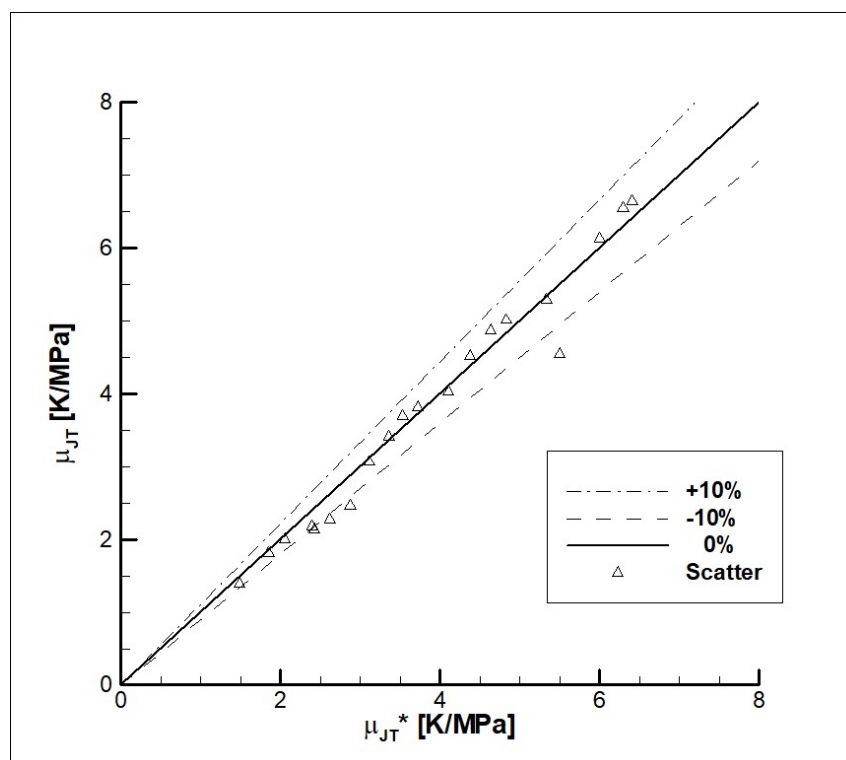


Figura 7 – Curva de inversão para gás oxigênio puro.

Outra maneira de se avaliar os resultados obtidos é através de gráficos de erro. Por padrão, se avalia o desvio percentual do valor calculado em relação ao valor de comparação. Para a maioria dos pontos, será aplicada essa forma de avaliação. A Figura 8 mostra o gráfico de erro comparando com os dados experimentais de Perry (1997) para o gás dióxido de carbono.



**Figura 8 – Curva de erro percentual dos pontos de CJT do gás dióxido de carbono. Comparação com dados experimentais (PERRY, 1997).**

No gráfico de erro, temos duas linhas tracejadas que delimitam a região do gráfico onde o erro percentual é igual ou inferior a dez por cento. Cada ponto calculado é representado por um triângulo e indica seu erro percentual. Logo todos os pontos contidos entre as linhas tracejadas possuem erro inferior a dez por cento. Ainda na Figura 8 pode-se ver que para o gás dióxido de carbono a maioria dos pontos estão dentro dessa faixa de erro.

A metodologia também foi aplicada a outras substâncias simples não associativas. As Figuras 9 e 10 mostram os resultados para metano e etano. Para cada substância, foram plotados os gráficos de CJT e de erro percentual.

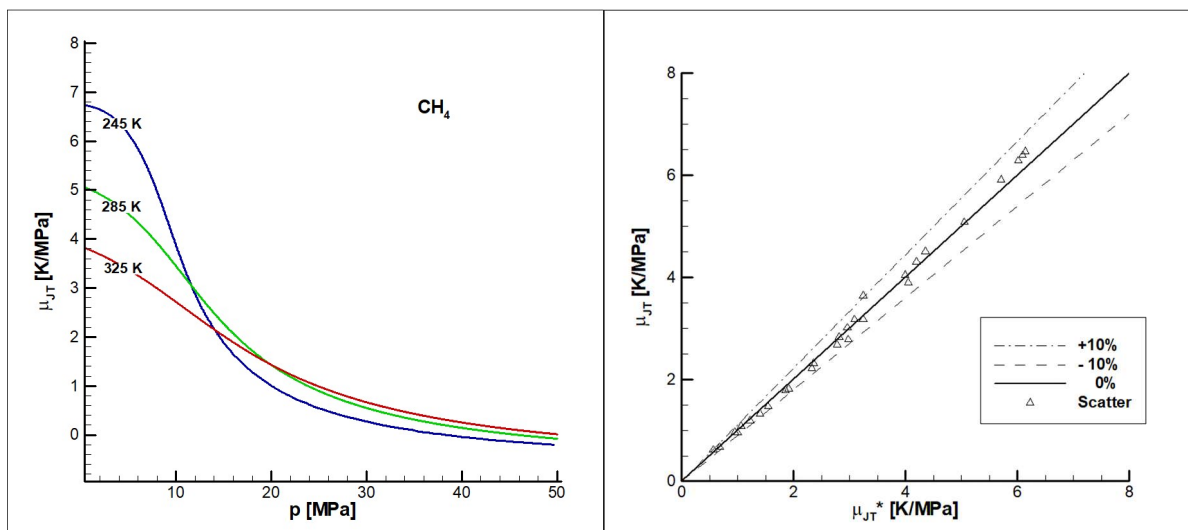


Figura 9 – Curva de CJT para metano e gráfico de erro para metano. Comparação com dados experimentais (ERNEST, 2001).

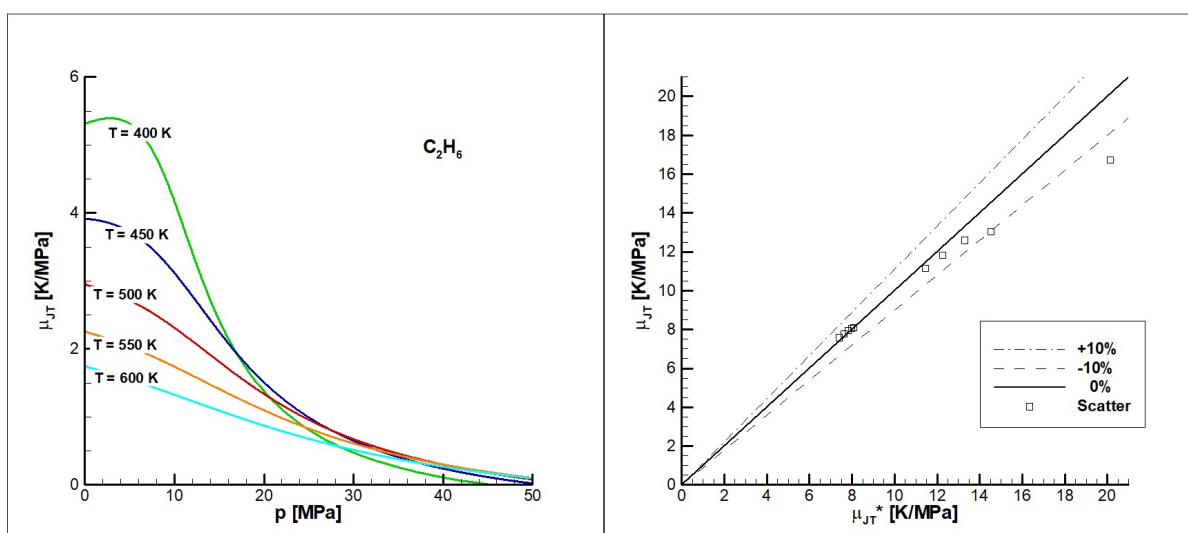


Figura 10 – Curva de CJT para etano e gráfico de erro para etano. Comparação com dados do REFPROP (NIST, 2002).

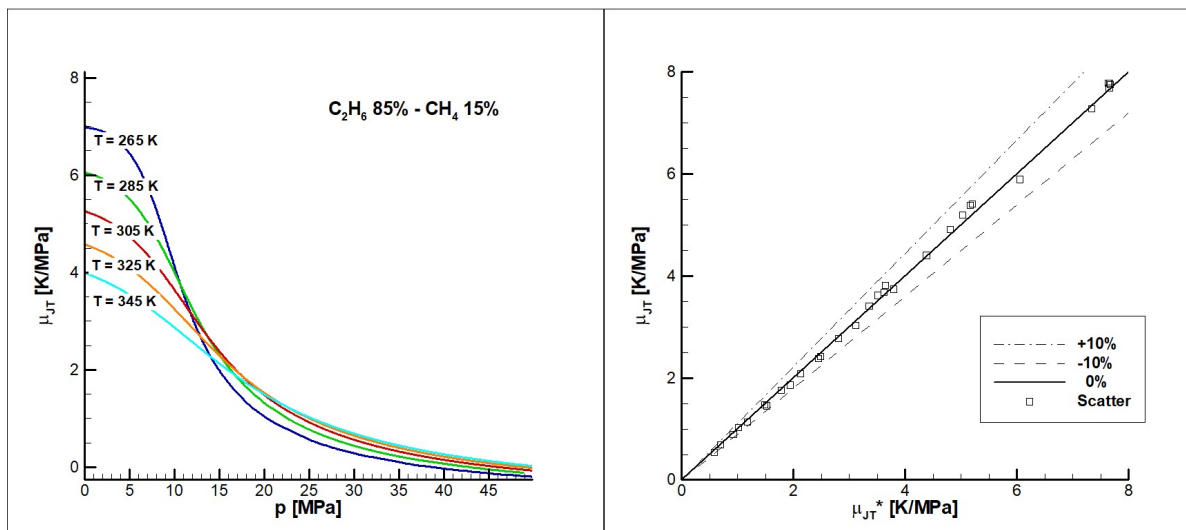
Como mencionado anteriormente, a SRK é reconhecida por ter excelentes resultados para hidrocarbonetos tais como metano e etano. Avaliando os gráficos de erro é possível concluir que a metodologia é capaz de fornecer valores dentro de uma faixa de erro de dez por cento.

O erro apresentado pela metodologia é compatível com a utilização na indústria.

Naturalmente, em aplicações industriais, especialmente na indústria do petróleo, é comum o uso de misturas. Sendo assim, para que a metodologia seja



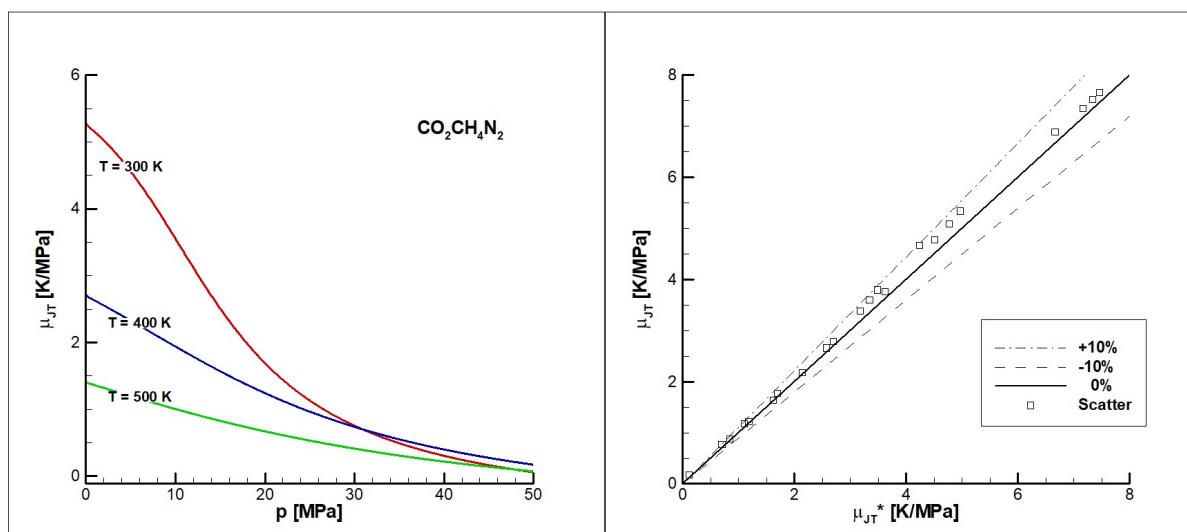
passível de utilização prática é importante que a mesma seja válida para misturas. A Figura 11 apresenta resultados para uma mistura de hidrocarbonetos.



**Figura 11 – Curva de CJT para C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(85%) - CH<sub>4</sub>(15%) e gráfico de erro para C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(85%) - CH<sub>4</sub>(15%). Comparação com dados experimentais (ERNEST, 2001).**

Podemos perceber que os resultados são compatíveis com os valores obtidos experimentalmente Ernest (2001) corroborando com a validação da metodologia. Mesmo com o aumento de complexidade devido a adição de mais uma substância, a metodologia continuou entregando resultados com a mesma precisão.

A Figura 12 mostra os resultados para um sistema ternário composto de substâncias não associativas.



**Figura 12 – Curva de CJT para CO<sub>2</sub> (33.33%) - CH<sub>4</sub>(33.33%) - N<sub>2</sub> (33.33%) e gráfico de erro para CO<sub>2</sub> (33.33%) - CH<sub>4</sub>(33.33%) - N<sub>2</sub> (33.33%). Comparação com dados do REFPROP (NIST, 2002).**

Mais uma vez os resultados foram satisfatórios, sendo condizentes com a faixa de erro esperada.

#### 4.2 RESULTADOS COM A EDE CPA

A SRK fornece resultados consistentes sendo um EdE relativamente simples e de fácil utilização. Porém, sua principal limitação é o fato de que a mesma não leva em consideração o fator associativo que algumas moléculas possuem.

A CPA possui todos os termos da equação anterior, porém com a adição dos termos associativos. Essa evolução permite obter resultados de precisão similar a SRK, entretanto com um universo maior de substâncias, muitas das quais são de extrema relevância para a indústria do petróleo.

Na literatura, é possível encontrar diversos trabalhos que utilizam a SRK para o cálculo do CJT, enquanto que até o momento da escrita do presente trabalho não é de conhecimento dos autores nenhum trabalho científico que aborde a fundo o emprego da CPA no cálculo desta propriedade.

Para avaliar a metodologia de cálculo com a CPA, serão primeiramente apresentados os resultados para substâncias não associativas. Como explicado na fundamentação teórica, para as substâncias não associativas os resultados da CPA devem ser muito próximos aos resultados da SRK.

A Figura 13 apresenta a curva de CJT para o gás dióxido de carbono.

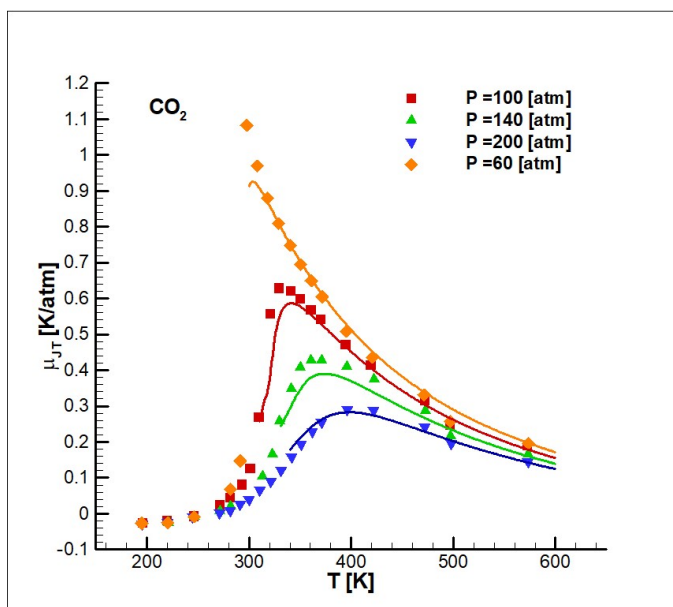


Figura 13 – Curva de CJT do gás dióxido de carbono. Comparação com dados experimentais (ABBAS, 2011) representados pelos pontos. Valores calculados correspondem as linhas contínuas.

É importante observar que, ainda que exista um erro quando comparamos os resultados calculados e os valores experimentais, a curva gerada pela metodologia segue exatamente a mesma tendência dos dados experimentais.

As figuras 14 e 15 demonstram mais resultados de curvas de inversão para substâncias não associativas.

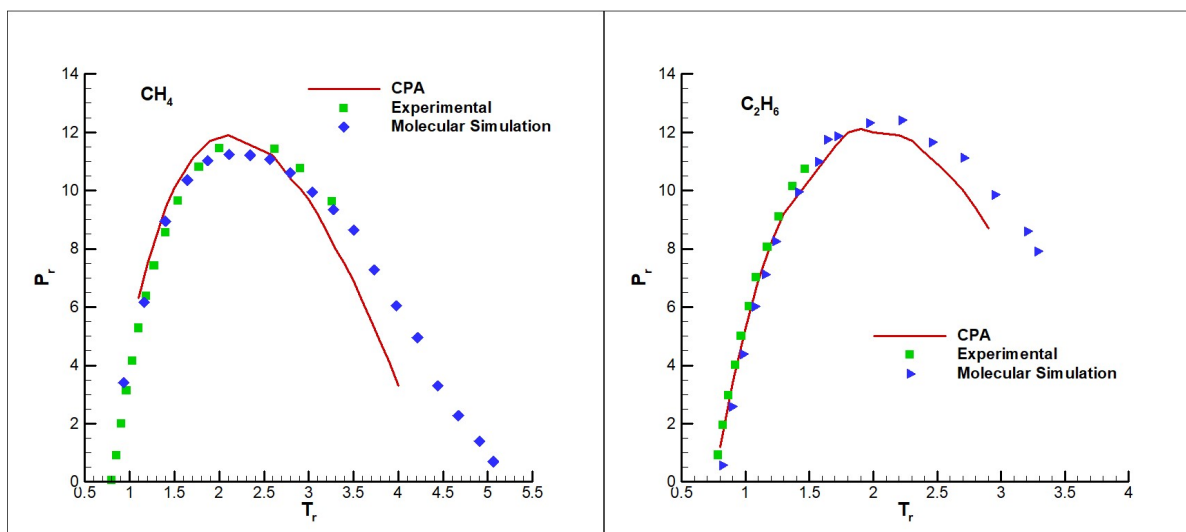
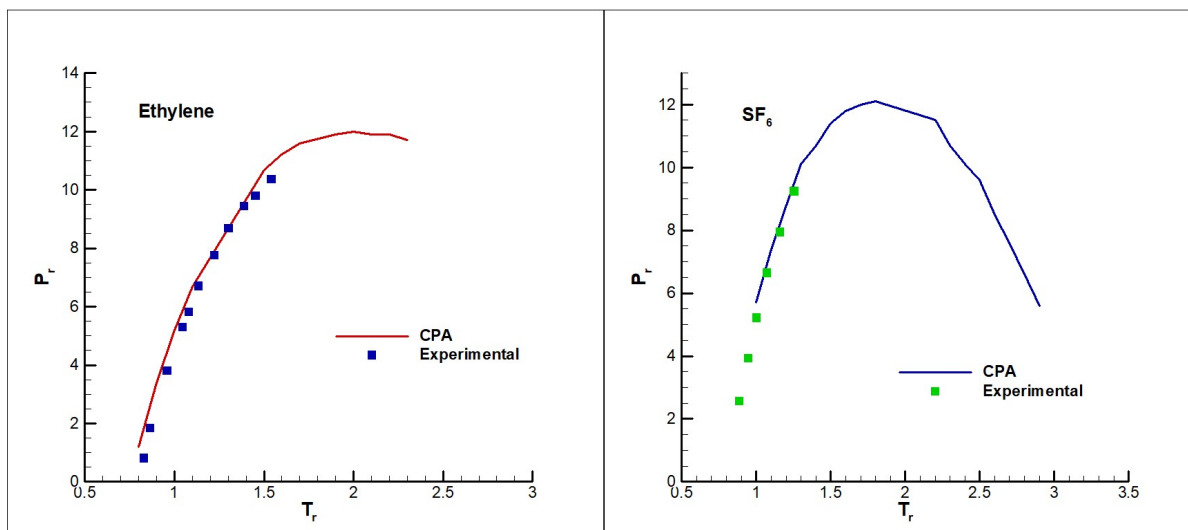


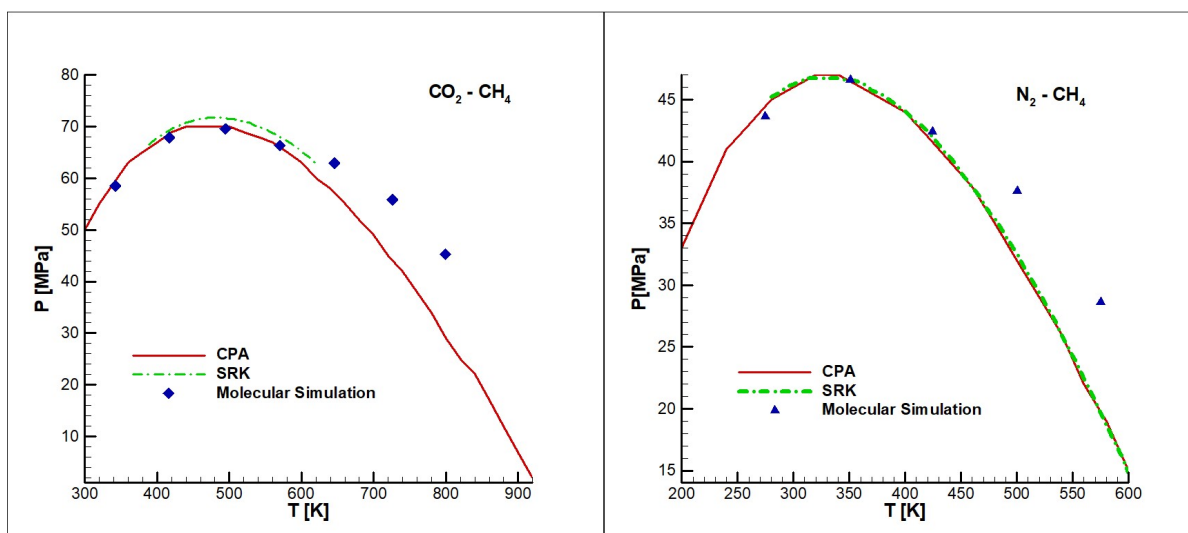
Figura 14 – Curva de inversão de metano e etano respectivamente. Comparação com dados experimentais e simulação molecular (ABBAS, 2011).



**Figura 15 – Curva de inversão de etileno e SF<sub>6</sub> respectivamente. Comparação com dados experimentais (ABBAS, 2011).**

Como esperado, os resultados para hidrocarbonetos não associativos foram satisfatórios e condizentes com os resultados obtidos anteriormente com a equação SRK.

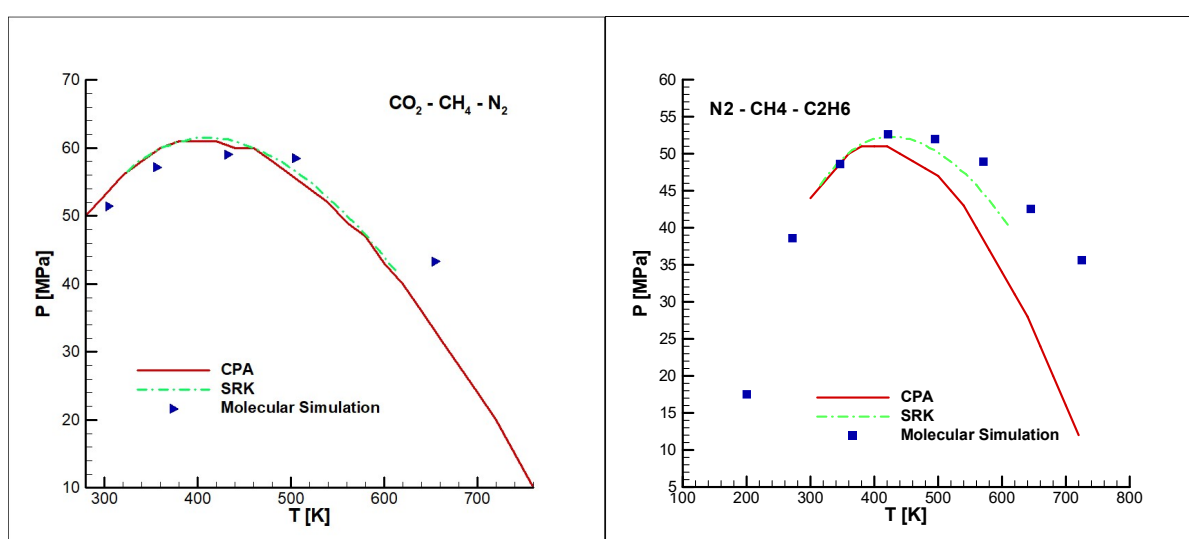
Mais uma vez, é importante avaliar se a metodologia pode ser aplicada a mistura. Para esse fim foram calculadas curvas de inversão para diversas misturas binárias e ternárias. A Figura 16 apresenta as curvas de inversão para duas misturas binárias.



**Figura 16 – Curva de inversão de CO<sub>2</sub> 50% - CH<sub>4</sub> 50% e N<sub>2</sub> 50% - CH<sub>4</sub> 50% respectivamente. Comparação com dados de simulação molecular (ABBAS, 2011).**

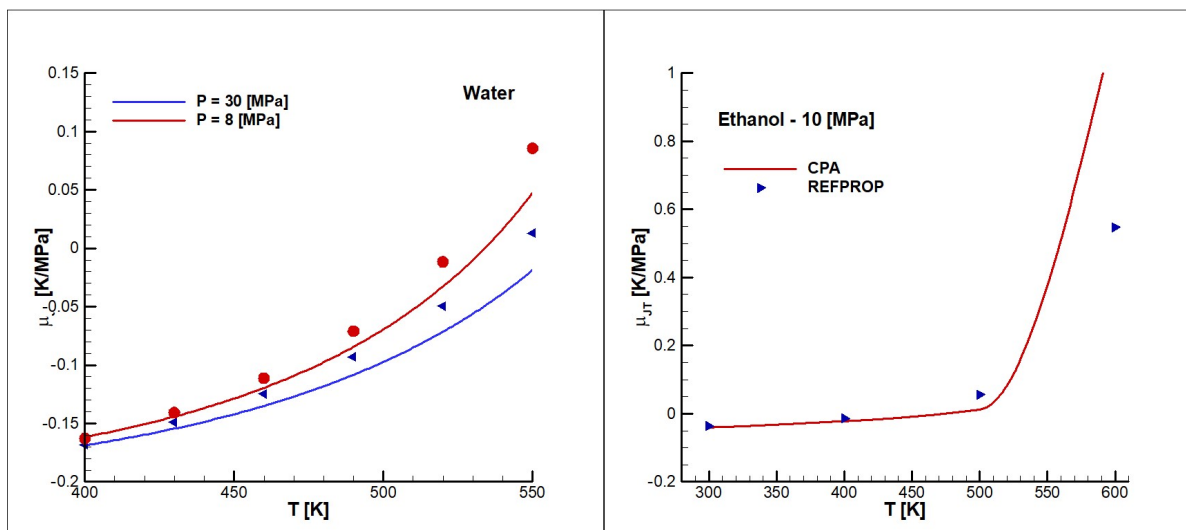
Observa-se que os resultados novamente atenderam às expectativas. Como previsto, os valores obtidos para CPA se assemelham aos da SRK, dado que todos os componentes da mistura são não associativos. A semelhança é tamanha que em alguns casos as curvas se sobrepõem completamente. Em outros casos, o uso de algumas constantes diferentes entre as equações, como por exemplo as constantes de interação entre as moléculas, produz valores diferentes, porém é perceptível que ambas as equações convergem para valores muito próximos.

A Figura 17 mostra resultados para misturas ternárias.



**Figura 17 – Curva de inversão de CO<sub>2</sub> 33.33% - CH<sub>4</sub> 33.33% - N<sub>2</sub> 33.33% e N<sub>2</sub> 33.33% - CH<sub>4</sub> 33.33% - C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 33.33% respectivamente. Comparação com dados de simulação molecular (ABBAS, 2011).**

A Figura 18 apresenta as primeiras curvas de CJT para um componente associativo. Para esses componentes, a precisão da SRK diminui, isto é, para essa categoria de substâncias se aprecia as vantagens da EdE CPA. Outras equações, como, por exemplo, a SAFT, também são aptas para cálculos envolvendo substâncias associativas, porém a complexidade das mesmas é mais alta em relação à CPA.



**Figura 18 – Curva de CJT para água e etanol respectivamente. Comparação com dados do REFPROP (NIST, 2002).**

Pode-se ver que para baixas pressões e temperaturas os resultados possuem baixo erro. Foi constatado que os resultados para a fase líquida tiveram maior precisão. E novamente a tendência da curva foi reproduzida corretamente pela metodologia.

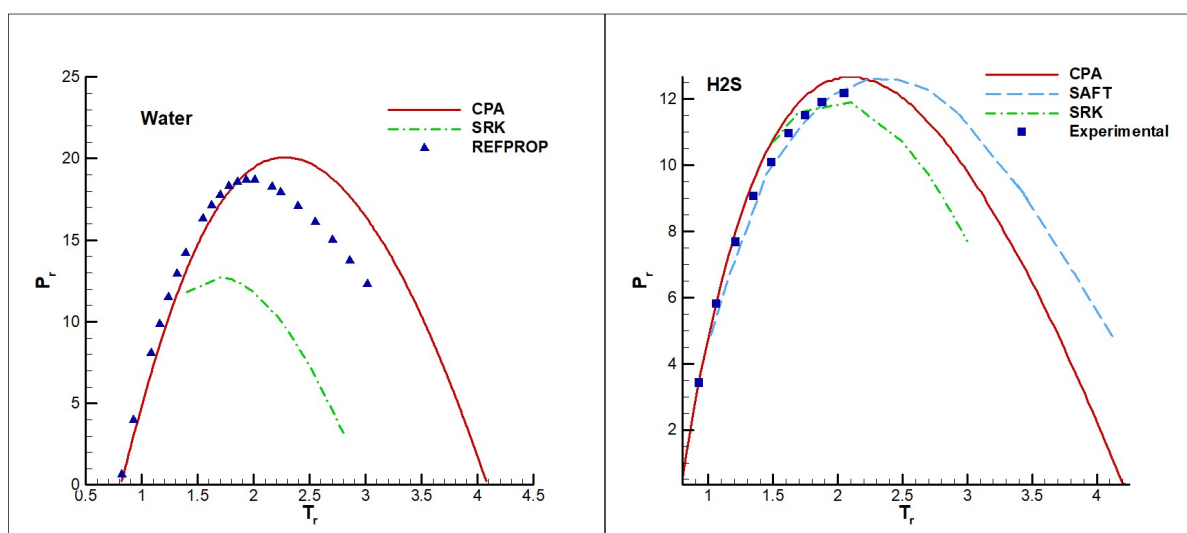
A Tabela 1 apresenta uma comparação de alguns resultados obtidos para a água no estado líquido comparando o erro percentual do CJT para a SRK e CPA. Pode-se observar que o erro para a CPA fica em média por volta de 12% enquanto o erro da SRK é demasiadamente alto. Os campos preenchidos como N/A correspondem a pontos onde a SRK não convergiu para nenhum resultado.

**Tabela 1 – Comparação dos erros obtidos para água. Comparação com REFPROP (NIST, 2002).**

T [K]	p [bar]	Erro % SRK	Erro % CPA
300	1	5769.5	17.1
300	5	6660.2	16.5
400	5	5307.8	1.3
300	10	8669.9	16.5
400	10	5759.9	1.3
300	50	4189.5	16.5
400	50	N/A	0.8
500	50	N/A	23.9
300	100	N/A	15.8
400	100	N/A	0.9
500	100	N/A	21.3

É importante notar que para os pontos contidos na Tabela 1 o valor de CJT é próximo de zero o que, conforme discussão anterior, faz com que os erros sejam elevados. Levando isso em consideração o erro encontrado para a CPA não desqualifica a metodologia para emprego na indústria.

A Figura 19 mostra as curvas de inversão obtidas para água e ácido sulfídrico.



**Figura 19 – Curva de inversão para água e ácido sulfídrico respectivamente. Comparação com dados do REFPROP (NIST, 2002).**

Como esperado, a SRK apresentou erros superiores a CPA. Também se observa que o erro aumenta consideravelmente para pressões altas, onde a água está no estado supercrítico. No gráfico de inversão do ácido sulfídrico, podemos observar que a EdE SAFT atingiu valores mais próximos aos dados experimentais para alguns pontos, porém no geral ambas as equações apresentaram resultados consistentes. Outra conclusão da análise dos gráficos acima é que a água sofreu maior influência do termo associativo em relação ao ácido sulfídrico. Pode-se ver isso comparando o erro apresentado pela SRK em relação ao erro da CPA.

Também foi avaliado como a metodologia responde a misturas binárias com ao menos uma substância associativa conforme mostra a Figura 20. Mais uma vez, notou-se que a metodologia perde eficiência para pressões muito elevadas.

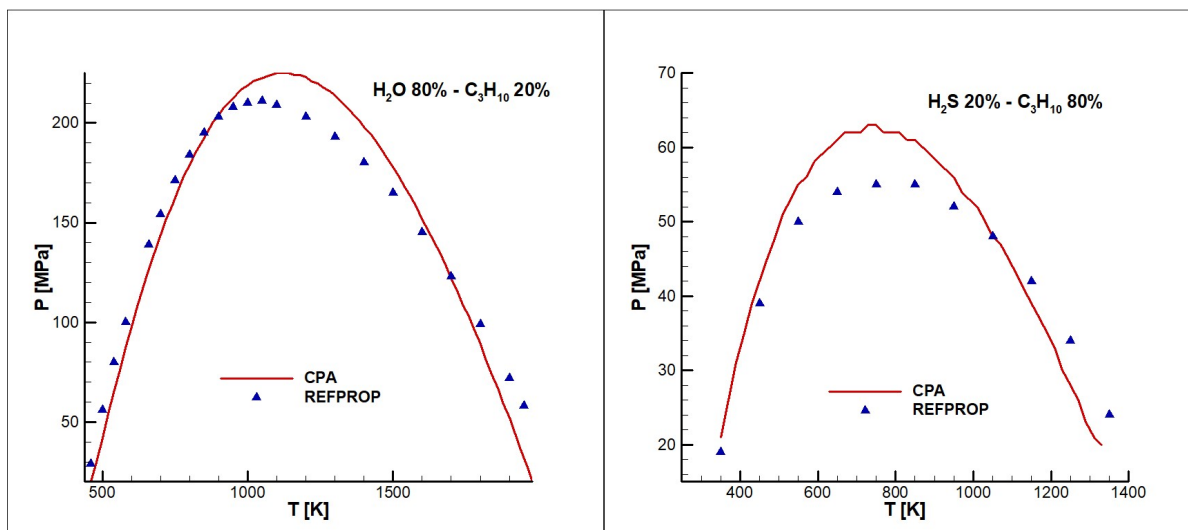


Figura 20 – Curva de inversão para  $\text{H}_2\text{O}$  80% -  $\text{C}_3\text{H}_{10}$  20% e  $\text{H}_2\text{S}$  20% -  $\text{C}_3\text{H}_{10}$  80% respectivamente. Comparação com dados do REFPROP (NIST, 2002).

A Figura 21 compara as curvas de inversão para um sistema binário com associação obtido com o emprego da SRK e CPA. Mais uma vez é possível ver como a CPA possui melhor acurácia para cálculos envolvendo esses sistemas.

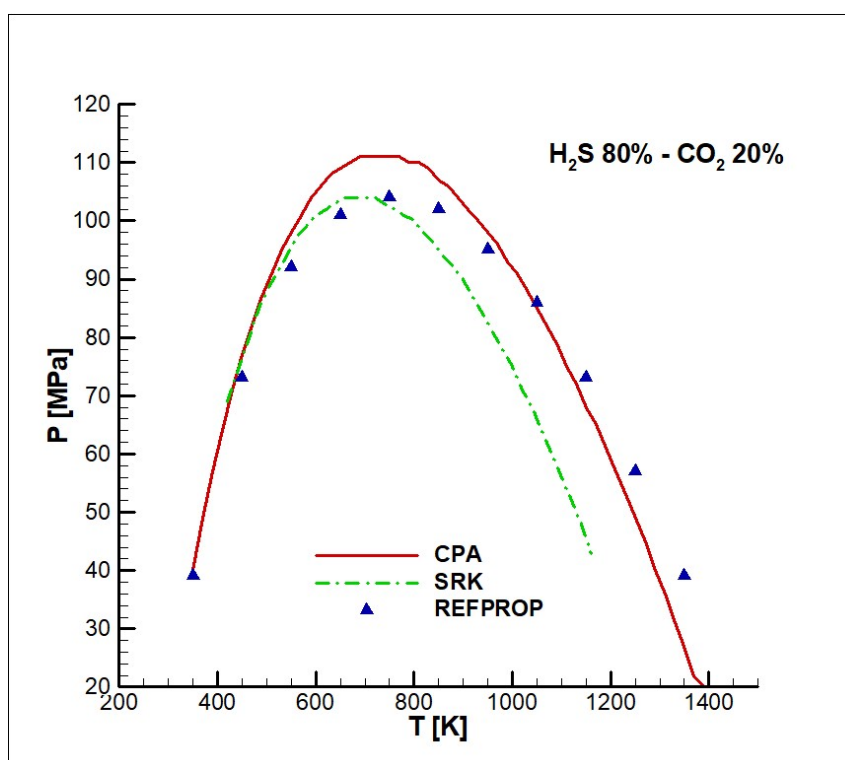


Figura 21 – Curva de inversão para  $\text{H}_2\text{S}$  80% -  $\text{CO}_2$  20%. Comparação com dados do REFPROP (NIST, 2002).



A Figura 22 mostra a curva de inversão para um sistema ternário contendo dióxido de carbono, propano e ácido sulfídrico.

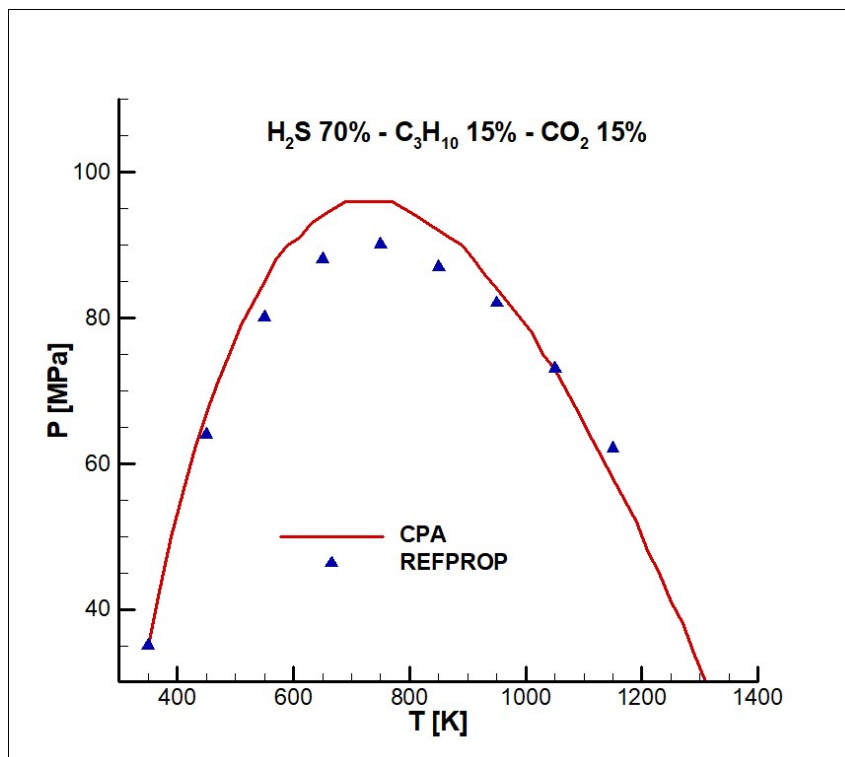


Figura 22 – Curva de inversão para H<sub>2</sub>S 70% - C<sub>3</sub>H<sub>10</sub> 15% - CO<sub>2</sub> 15%. Comparação com dados do REFPROP (NIST, 2002).

Novamente os resultados são satisfatórios. Deve-se ter em mente que a partir de sistemas ternários como este apresentado pode-se reproduzir situações práticas da indústria onde escoam em conjunto hidrocarbonetos, dióxidos de carbono e outros componentes que podem ser associativos como o ácido sulfídrico e a água.

## 5 CONCLUSÃO

Conforme demonstrado na apresentação da situação problema e na justificativa para a realização do presente estudo, pode-se concluir que o tema é relevante e atual, indo ao encontro das necessidades de grandes indústrias brasileiras. Também é possível observar através da revisão bibliográfica realizada a existência de diversos estudos que abordam o tema proposto, de forma que os mesmos forneceram orientação no desenvolvimento do presente trabalho. Ainda analisando os estudos já realizados, foi possível encontrar oportunidades concretas de contribuição, as quais foram abordadas neste trabalho.

Com a implementação das equações de estado tratadas no presente trabalho, SRK e CPA, foi possível a realização de comparações entre os resultados obtidos pelas mesmas e dados encontrados na literatura, tanto experimentais como correlatos, além de dados de outras equações de estado presentes na literatura como por exemplo a SAFT.

A implementação do cálculo de CJT utilizando a EdE mais simples presente no trabalho, a SRK, apresentou resultados bastante satisfatórios quando comparados com dados experimentais e outras bases de dados. Esses valores foram bastante precisos quando a comparação foi realizada utilizando substâncias não associativas em fase gasosa. Da mesma forma, até mesmo com a implementação de misturas binárias e ternárias, pode-se observar uma boa relação entre os resultados obtidos quando comparados com os dados experimentais. Para substâncias associativas, tal como a água, essa equação se mostrou menos precisa, uma vez que o termo associativo, não presente na SRK, traz enorme diferença para o cálculo de CJT. Além disso, o cálculo dessa propriedade para substância líquidas utilizando a SRK não traz resultados tão satisfatórios, como apresentado no gráfico referente a água.

O cálculo de CJT com a utilização da CPA é, sem dúvida, a parte mais relevante do presente trabalho, uma vez que, não é conhecido pelos autores até o presente momento, nenhum trabalho que utilize esta equação de estado para o cálculo sistemático desta propriedade na literatura. Desta forma, a execução deste trabalho se torna relevante para trazer novas possibilidades para o emprego desta equação de estado.

Além disso, os resultados apresentados para o cálculo do CJT, mostraram uma boa correlação com dados experimentais encontrados na literatura, como a

substância CO<sub>2</sub>, por exemplo. É importante salientar, também, que os resultados obtidos para esta substância foram comparados com dados em altas pressões, se aproximando mais de uma aplicação prática da utilização da predição deste efeito, tornando, desta forma, maior a contribuição deste trabalho. Também foram apresentadas as comparações com dados obtidos através de simulação molecular, onde, apesar da EdE CPA ser mais simples, a mesma ainda demonstra uma forte correlação com esses dados, indicando desta forma que a CPA é adequada para o cálculo desta propriedade.

Para misturas não associativas, pode se observar que os valores encontrados pela CPA convergiram facilmente para uma faixa muito maior de temperatura e pressão, embora na faixa em que coincida com a SRK não demonstre tanta diferença na precisão do resultado. É possível observar, que para essas misturas, quando a temperatura se torna bastante elevada, os resultados destoam um pouco quando comparados a simulação molecular.

Os resultados obtidos para as substâncias associativas são ainda mais relevantes. Estes se mostraram de extrema importância, uma vez que há uma grande disparidade entre os resultados obtidos pela SRK e pela CPA, principalmente nos resultados apresentados para água. Para essa comparação foram utilizados os resultados encontrados no banco de dados no REFPROP (NIST, 2002). Comparando com os dados de CJT encontrados nessa base de dados é possível observar que os erros da SRK chegaram a alcançarem a faixa de 8000%, enquanto a CPA teve erros de no máximo 23.9%. Isso demonstra que a aplicação do termo associativo para esta substância, em específico, é muito expressivo para o cálculo do CJT. Os erros apontados pela metodologia empregada são pequenos o suficiente para atender uma demanda real, e assim, se tornar um novo método para a predição deste fenômeno.

Por fim, para misturas entre elementos associativos e não associativos, os resultados apresentados pelo trabalho se demonstram ainda mais significativos. Uma vez que, na indústria do petróleo, é facilmente encontrada, durante o processo de extração, a mistura de elementos associativos (água) com elementos não associativos (gases ou óleos) assim, a predição do CJT, com precisão adequada para esse tipo de mistura, demonstra a abrangência do estudo realizado. É possível observar, quando comparado com dados encontrados no REFPROP, que os resultados obtidos pela CPA se relacionam bem, trazendo uma boa estimativa do valor observado

experimentalmente, tornando, desta forma, possível a utilização deste método para a predição deste fenômeno mesmo em misturas ternárias.

Deixa-se como inspiração para trabalhos futuros, a implementação de um flash que permita a predição de resultados desta propriedade mesmo em situações de mudança de fases, ou na existência simultânea de mais de uma fase, além do cálculo de Coeficiente Joule-Thomson com a interação entre duas ou mais substâncias associativas.

## REFERÊNCIAS

ABBAS, R., IHMELS, C., ENDERS, S., GMEHLING, J. **Joule–Thomson coefficients and Joule–Thomson inversion curves for pure compounds and binary systems predicted with the group contribution equation of state VTP.** Fluid Phase Equilibria, 306, 181-189, 2011.

ADAMSON, A. W. **A textbook of Physical Chemistry.** 1ª ed. Academic Press, 1973.

ALMEIDA, J. **Introdução à Indústria do Petróleo.** FURG – CTI. Rio Grande, 2006.

BENDER, N. **PC-SAFT com Associação: Implementação e Análise do Seu Desempenho no Estudo do Equilíbrio de Fases em Sistemas Complexos.** 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.

CORNER, J. **The Joule-Thomson inversion curves of recent equations of state.** Trans. Faraday Society, 35, 784, 1993.

DILAY, G. W., HEIDMANN, R. A. **Calculation of Joule-Thomson inversion curves from equations of state.** Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 25, 152, 1986.

ERNST, G., KEIL, B., WIRBSER, H. AND JAESCHKE, M. **Flow-calorimetric results for the massic heat capacity  $c_p$  and the Joule–Thomson coefficient of CH<sub>4</sub>, of (0.85 CH<sub>4</sub> + 0.15 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), and of a mixture similar to natural gas.** Journal of Chemical Thermodynamics, 33, 601-613, 2001.

FOX, R. W., PRITCHARD, P. J., MCDONALD, A. T. **Introdução a Mecânica dos Fluidos.** 8ª ed. LTC. Rio de Janeiro, 2014.

FREEMAN, C., SOETE, L. **The economics of industrial innovation volume 3.** 3ª ed. MIT press edition, 85-105, 265-285, 1997.

GENEÃ, D., FERIOIU, V. **Calculation of Joule-Thomson inversion curves from a general equation of state.** Fluid Phase Equilibria, 77, 121, 1992.

KONTOGEORGIS, G. M., FOLAS, G. K. **Thermodynamic models for industrial applications.** 1ª ed. Wiley. U.K., 2010.

MAGHARI, A., SAFAEI, Z., SARHANGIAN, S. **Predictions of the Joule–Thomson inversion curves for polar**

**and non-polar fluids from the SAFT-CP equation of state.** *Cryogenics*, 48, 48-55, 2007.

MARIC, I. **The Joule–Thomson effect in natural gas flow-rate measurements.** *Flow Measurement and Instrumentation*, 16, 387-395, 2005.

MARIC, I. **A procedure for the calculation of the natural gas molar heat capacity, the isentropic exponent, and the Joule–Thomson coefficient.** *Flow Measurement and Instrumentation*, 18, 18-26, 2007.

MATIN, N. S., HAGHIGHI, B. **Calculation of Joule-Thomson inversion curves from cubic equations of state.** *Fluid Phase Equilibria*, 175, 273, 2000.

MILLER, D.G. **Joule-Thomson inversion curve corresponding state and simpler equations of state.** *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 8, 585, 1970.

MORAN, M. J., SHAPIRO, H. N., BOETTNER, D. D., BAILEY, M. B. **Princípios de Termodinâmica para Engenharia.** 7ª ed. LTC. Rio de Janeiro, 2014.

ORTIZ NETO, J. B., COSTA, A. J. D. **A Petrobrás e a exploração de Petróleo Offshore no Brasil: um approach evolucionário.** *RBE*, 61, 95-109, 2007.

NICHITA, D. V. AND LEIBOVICI, C. F. **Calculation of Joule–Thomson inversion curves for two-phase mixtures.** *Fluid Phase Equilibria*, 246, 167-176, 2006.

NIST, 2002. **REFPROP – Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties.** Version 7.0.

PERRY, J. H., HERRMANN, C. V. **The Joule-Thomson Effect of Methane, Nitrogen and Mixtures of These Gases.** The Grasselli Chemical Company, 39, 1189-1195, 1934.

PERRY, R. H., GREEN, D.W. AND MALONEY, J. O. **Perry's chemical engineers' handbook.** 7ª ed. McGraw-Hill. New York, 1997.

RANDEIMAN, R. E. AND WENZEL, L. A. **Joule-Thomson Coefficients of Hydrogen and Methane Mixtures.** *Chem. Eng.*, 33, 293-299, 1988.

REGUEIRA, T., VARZANDEH, F., STENBY, E. H. AND YAN, W. **Heat capacity and Joule-Thomson coefficient of selected n-alkanes at 0.1 and 10 MPa in broad temperature ranges.** *J. Chem. Thermodynamics*, 111, 250-264, 2017

ROCHA. M. V., TIUMAN, E. T., BERTOLDI, D., NETO, M. A. M. AND MORALES, R. E. M. **Prediction of the Joule-Thomson coeficiente from a cubic equation of state.**

16th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering. Vitória, ES, Brazil, 2016.

WANG, J., WANG, Z. AND SUN, B. **Improved equation of CO<sub>2</sub> Joule–Thomson coefficient.** Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 19, 296-307, 2017.

WISNIAK, J. **On the Joule-Thomson coefficient for gas mixtures.** Indian Journal of Chemical Technology, 1, 1-6, 1993.