



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES CAMPOS DE FORÇA  
PARA DESCRIÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO VAPOR  
DE MISTURAS CONTENDO SULFETO DE HIDROGÊNIO**

Marcelo Melo Pirete

Uberlândia - MG

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



AVALIAÇÃO DE DIFERENTES CAMPOS DE FORÇA PARA  
DESCRIÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO VAPOR DE MIS-  
TURAS CONTENDO SULFETO DE HIDROGÊNIO

Marcelo Melo Pirete

Orientadora: Lucienne Lobato Romanielo

Co-orientador: Cassiano Gomes Aimoli

Dissertação submetida ao Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Química da  
Universidade Federal de Uberlândia como  
parte dos requisitos necessários à obtenção  
do título de Mestre em Engenharia Química

Uberlândia - MG

2019

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

P667 Pirete, Marcelo Melo, 1989-  
2019 Avaliação de diferentes campos de força para descrição do  
equilíbrio líquido vapor de misturas contendo sulfeto de hidrogênio  
[recurso eletrônico] / Marcelo Melo Pirete. - 2019.

Orientadora: Lucienne Lobato Romanielo.  
Coorientador: Cassiano Gomes Aimoli.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Pós-graduação em Engenharia Química.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2453>  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. I. Lobato Romanielo, Lucienne, 1963-,  
(Orient.). II. Gomes Aimoli, Cassiano, 1983-, (Coorient.). III.  
Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em  
Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:  
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091  
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química  
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902  
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



### ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 22/2019, PPGEQ				
Data:	vinte e cinco de outubro de dois mil e dezenove	Hora de início:	14:20	Hora de encerramento:	16:35
Matrícula do Discente:	11712EQU007				
Nome do Discente:	Marcelo Melo Pirete				
Título do Trabalho:	Avaliação de diferentes campos de força na descrição do equilíbrio líquido vapor de misturas contendo sulfeto de hidrogênio				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Termodinâmica, Cinética Química e Reatores				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Modelagem molecular				

Reuniu-se no Anfiteatro/Sala 1K228, *Campus* Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Cassiano Gomes Aimoli - Petrobras/Santos-SP; Silvana Mattedi e Silva - DEQ/UFBA; Sérgio Mauro da Silva Neiro - PPGEQ/UFU e Lucienne Lobato Romanielo - PPGEQ/UFU, orientadora do candidato. Ressalta-se que o Dr. Cassiano Gomes Aimoli participou da defesa por meio de videoconferência desde a cidade de Santos/SP e a Profa. Dra. Silvana Mattedi e Silva desde a cidade de Salvador/BA e os demais membros da banca e o aluno participaram *in loco*.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Lucienne Lobato Romanielo, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Lucienne Lobato Romanielo, Membro de Comissão**, em 25/10/2019, às 16:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Silvana Mattedi e Silva, Usuário Externo**, em 25/10/2019, às 16:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cassiano Gomes Aimoli, Usuário Externo**, em 25/10/2019, às 16:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sergio Mauro da Silva Neiro, Membro de Comissão**, em 25/10/2019, às 16:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1649368** e o código CRC **F385DB09**.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me acompanhado em todas as etapas deste mestrado me concedendo coragem e determinação ao longo deste trabalho

À minha orientadora Lucienne Lobato Romanielo, por toda orientação, paciência e confiança.

Aos meus pais Marli e Sérgio, que sempre primaram pela nossa educação e estiveram ao meu lado nas horas difíceis, meu infinito agradecimento. A minha irmã Luciana que sempre foi um exemplo de vida pra mim.

À minha esposa Dayanne por ter me apoiado nesse projeto e pela paciência durante a execução desse trabalho.

Aos professores Sérgio e Carla por terem apresentado sugestões e críticas muito construtivas na etapa de qualificação.

Ao colega de pós graduação Bruno Ferraz por ter contribuído com ideias e discussões para execução desse trabalho.

À Universidade Federal de Uberlândia e a Faculdade de Engenharia Química pela oportunidade em prosseguir com os meus estudos.

A todos que contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	vi
LISTA DE TABELAS .....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS .....	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS .....	xv
RESUMO .....	xvii
ABSTRACT .....	xviii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1.    PRESENÇA DE SULFETO DE HIDROGÊNIO (H <sub>2</sub> S) NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL .....	3
2.2.    PROCESSAMENTO PRIMÁRIO DE PETRÓLEO E GÁS .....	3
2.3.    REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO (H <sub>2</sub> S) NO PROCESSAMENTO DO GÁS NATURAL	5
2.4.    CÁLCULO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS POR EQUAÇÕES DE ESTADO ..	7
2.5.    SIMULAÇÃO MOLECULAR .....	12
2.6.    SIMULAÇÃO MOLECULAR – DINÂMICA MOLECULAR.....	17
2.7.    SIMULAÇÃO MOLECULAR – MÉTODO DE MONTE CARLO .....	18
2.7.3.1.    H <sub>2</sub> S .....	30
2.7.3.2.    CH <sub>4</sub> .....	47
2.7.3.3.    CO <sub>2</sub> .....	49
2.7.3.4.    SELEÇÃO DOS MODELOS DE CAMPO DE FORÇA.....	52
3. METODOLOGIA .....	63
3.1.    MISTURA BINÁRIA H <sub>2</sub> S+CH <sub>4</sub> .....	63
3.2.    MISTURA BINÁRIA H <sub>2</sub> S+CO <sub>2</sub> .....	64

3.3.	MISTURA TERNÁRIA $H_2S+CO_2+CH_4$ .....	65
3.4.	SOFTWARE CASSANDRA PARA SIMULAÇÃO MOLECULAR DE MONTE CARLO ...	66
3.5.	VALIDAÇÃO DAS SIMULAÇÕES .....	68
3.6.	DETALHES DAS SIMULAÇÕES.....	68
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	72
4.1.	VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA .....	72
4.1.1.	$H_2S$ PURO .....	72
4.1.2.	$H_2S+CH_4$ .....	74
4.2.	SIMULAÇÃO MOLECULAR DA MISTURA $H_2S+CH_4$ .....	77
4.3.	SIMULAÇÃO MOLECULAR DA MISTURA $H_2S+CO_2$ .....	81
4.4.	SIMULAÇÃO MOLECULAR DA MISTURA $H_2S+CO_2+CH_4$ .....	84
5.	CONCLUSÃO.....	88
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	90
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de um processamento primário de petróleo e gás (AIMOLI, 2015)..	4
Figura 2: Fluxograma do processo de absorção de H <sub>2</sub> S por amina (JENSEN; WEBB, 1995). .....	6
Figura 3: Esquema com os possíveis movimentos dos fragmentos de uma dada molécula (MAGINN, 2016). .....	14
Figura 4: Exemplos de microestados de um dado sistema. ....	15
Figura 5: Gibbs Ensemble, etapa de movimentação das moléculas (MAGINN, 2016). ..	22
Figura 6 - Gibbs Ensemble, etapa de variação de volume (MAGINN, 2016). .....	23
Figura 7 – Gibbs Ensemble, etapa de troca de moléculas (swap). .....	25
Figura 8: Relação da energia potencial com a distância entre partículas. ....	26
Figura 9: Esquema ilustrativo da molécula de H <sub>2</sub> S com os sítios de interação. ....	30
Figura 10: Representação esquemática do modelo de campo de forças utilizando 4 e 5 sítios de interação eletrostática. ....	31
Figura 11: Dados do equilíbrio líquido vapor (A) e relação da massa específica com pressão (B) para H <sub>2</sub> S puro. Para representar os dados obtidos pelo modelo de Jorgensen (JORGENSEN, 1986) foi utilizado cruces. Para o modelo de 4 sítios de Forester (FORESTER; MCDONALD; KLEIN, 1989) foram utilizados círculos vazios e para o modelo reparametrizado proposto por Kristóf e Liszi (KRISTÓF; LISZI, 1997) a indicação é por círculos cheios As linhas sólidas são ajustes polinomiais dos dados experimentais obtidos por Lewis (1968) (LEWIS; FREDERICKS, 1968). .....	32
Figura 12: Representação esquemática da molécula de H <sub>2</sub> S conforme modelo proposto por Kristóf e Liszi (1997). O sítio Xx não possui nenhum átomo e possui interação apenas do tipo eletrostática. ....	33
Figura 13: Representação esquemática da molécula de H <sub>2</sub> S conforme modelo proposto	

por Delhommelle et. al. (2000). O sítio Xx2 possui interação apenas do tipo van der Waals, enquanto os outros quatro sítios representados possuem interações apenas eletrostáticas. .... 34

Figura 14: Dados do equilíbrio líquido vapor a 344,16K da mistura de H<sub>2</sub>S + pentano (A) e relação da massa específica com pressão do H<sub>2</sub>S puro (B). As cruces indicam o resultado da simulação, os círculos fechados os dados experimentais reportados por Reamer et al. (1953) e os círculos abertos os dados experimentais reportados por Goodwin (1983). As linhas sólidas são ajustes polinomiais dos dados experimentais (DELHOMMELLE; MILLIÉ; FUCHS, 2000; GOODWIN, 1983; REAMER; SAGE; LACEY, 1953). X é a composição da fase líquida e Y a composição na fase gasosa..... 35

Figura 15: (A) Representação da molécula de pentano. (B) Descrição da molécula de pentano conforme modelo NERD..... 36

Figura 16: Diagrama de pressão-composição para mistura binária H<sub>2</sub>S+pentano a 377,6K. Círculos fechados são os dados experimentais reportados por Reamer et al. (1953). Quadrados abertos são os resultados da simulação utilizando o modelo Nerd e cruces são os resultados da simulação com o modelo de quatro sítio proposto por Delhommelle em 2000. As linhas sólidas são ajustes polinomiais dos dados experimentais (DELHOMMELLE; MILLIÉ; FUCHS, 2000; NATH, 2003; REAMER; SAGE; LACEY, 1953). .... 37

Figura 17: Resultado da simulação da mistura H<sub>2</sub>S+CH<sub>4</sub> utilizando o modelo proposto por Kamath (2005) (KAMATH; LUBNA; POTOFF, 2005) para o H<sub>2</sub>S e o modelo TRAPPE-EH para o metano. As linhas contínua e tracejada indicam os dados experimentais obtidos de Reamer e colaboradores para 311K e 277K respectivamente (REAMER; SAGE; LACEY, 1953). Os quadrados indicam os resultados da simulação para 311K e os círculos os resultados para 277K. .... 39

Figura 18: Resultado da simulação da mistura H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub> utilizando o modelo proposto por Kamath (2005) (KAMATH; LUBNA; POTOFF, 2005) para o H<sub>2</sub>S e o modelo TRAPPE para o CO<sub>2</sub>. Figura (A) indica resultados a 293K e figura (B) a 313,15K. As linhas contínuas indicam os dados experimentais obtidos de Chapoy et. al. (2005) (CHAPOY et al., 2005) e os círculos os resultados da simulação..... 39

Figura 19: Resultado da simulação da mistura  $H_2S + CO_2 + CH_4$  a 310,93K e 41,3 bar utilizando o modelo proposto por Kamath (2005) (KAMATH; LUBNA; POTOFF, 2005) para o  $H_2S$ , o modelo TRAPPE para o  $CO_2$  e TRAPPE-EH para o metano. Os asteriscos indicam os dados experimentais obtidos de Chapoy et. al. (2005) (ROBINSON; LORENZO; MACRYGEORGOS, 1959) e os círculos os resultados da simulação. .... 40

Figura 20: Modelos propostos por Shah et al., (2015). O sítio ocupado pelo átomo de enxofre em amarelo possui interação do tipo eletrostática e van der Waals. Os demais sítios quando possuem interação apenas do tipo eletrostática estão marcados em preto e quando possui ambos os tipos de interação estão em branco. .... 41

Figura 21: Resultado da simulação do equilíbrio líquido vapor do  $H_2S$  puro utilizando os modelos propostos por Shah, et. al., (2015). Triângulos para cima indicam o modelo 3-1, triângulos para baixo o modelo 4-1. Triângulos para esquerda representa o modelo 3-3 e para direita o modelo 4-3. Os círculos fechados são os dados experimentais obtidos por (BEATON; HEWITT, 1989; CUBITT et al., 1987; GOODWIN, 1983; REAMER; SAGE; LACEY, 1953). .... 42

Figura 22: Resultado das simulação da mistura  $H_2S+CH_4$  a 277,6K (A) e 310,94K (B). Cruzes indicam modelo 4-3 e triângulos modelo 3-3 de Shah (2015). Os círculos cheios são dados experimentais (REAMER; SAGE; LACEY, 1953). .... 43

Figura 23: Resultado da simulação da mistura  $H_2S+CO_2$  a 333,16K (A) e 293,16K (B).. Cruzes indicam o modelo 3-3, triângulos 4-3 e losangos o modelo 4-1. Os círculos fechados indicam os dados experimentais obtidos de Chapoy et. al. (2005) (CHAPOY et al., 2005). .... 44

Figura 24: Resultado do ternário  $CO_2+H_2S+CH_4$ . Cruzes indicam os resultados da simulação realizada por Shah, et al (2015) e os círculos fechados indicam os dados experimentais obtidos de Hensel, et al, 1964 (HENSEL; MASSOTH, 1964). .... 45

Figura 25: Representação gráfica do metano conforme modelo AA (a) e UA (b). .... 47

Figura 26: Relação entre massa específica e temperatura no equilíbrio líquido vapor do metano puro. Os círculos indicam o modelo TRAPPE-EH e os quadrados indicam o TRAPPE-UA. As linhas contínuas foram ajustes polinomiais dos dados experimentais reportados por Smith e Srivastava, 1986 (CHEN; SIEPMANN, 1999; MARTIN;

SIEPMANN, 1998; SMITH; SRIVASTAVA, 1986).....	48
Figura 27: Representação da molécula de CO <sub>2</sub> conforme modelo AA (a) e UA (b).....	51
Figura 28: Resultado da simulação do equilíbrio líquido vapor da mistura H <sub>2</sub> S+CH <sub>4</sub> a 343K. Os círculos indicam os resultados utilizando o modelo proposto por Kamath (2005) para o H <sub>2</sub> S (KAMATH; POTOFF, 2006) e os quadrados indicam os resultados reportados por Ungerer e colaboradores (2001) (UNGERER et al., 2004). As linhas contínuas são ajustes polinomiais dos dados experimentais obtidos por Kohn et. al. (1958) (KOHN; KURATA, 1958). .....	54
Figura 29: Resultado das simulação da mistura H <sub>2</sub> S+CH <sub>4</sub> a 277,6K (A) e 310,94K (B). Círculos fechados representam o modelo proposto por Kamath (2005) para o H <sub>2</sub> S. Cruzes indicam modelo 4-3 e triângulos modelo 3-3 de Shah (2015). As linhas contínuas são os ajustes polinomiais dos dados experimentais (REAMER; SAGE; LACEY, 1953). .....	57
Figura 30: Resultado da simulação da mistura H <sub>2</sub> S+CO <sub>2</sub> a 333,16K (A) e 293,16K (B). Círculos abertos indicam o modelo proposto por Kamath (2005) (KAMATH; LUBNA; POTOFF, 2005) para o H <sub>2</sub> S. Círculos fechados indicam o modelo 3-3, triângulos 4-3 e losangos o modelo 4-1. As linhas contínuas indicam os dados experimentais obtidos de Chapoy et. al. (2005) (CHAPOY et al., 2005).....	60
Figura 31: Resultado da validação da metodologia para o H <sub>2</sub> S puro utilizando o modelo de Kristóf e Lizsi (1997) (A e B) e o modelo 3-3 de Shah e Siepman (2015) (C e D). Os círculos fechados vermelhos indicam os resultados obtidos na validação e os quadrados abertos indicam os dados experimentais obtidos por Lewis (1968). As linhas sólidas são ajustes polinomiais dos resultados reportados pelos autores. Os círculos pretos também indicam os dados reportados no caso que não foi feito ajuste polinomial (KRISTÓF; LISZI, 1997; LEWIS; FREDERICKS, 1968). .....	73
Figura 33: Resultado da validação da metodologia para a mistura CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> S em relação aos modelos de Kamath (2006) (A e B) e o modelo 3-3 de Shah e Siepman (2015) (C e D) em diferentes temperaturas. Os círculos fechados vermelhos indicam os resultados obtidos na validação e os quadrados abertos indicam os dados experimentais obtidos por Lewis (1968). Os círculos pretos indicam os dados reportados pelos autores e as linhas sólidas são ajustes polinomiais desses dados na região de interesse (LEWIS;	

FREDERICKS, 1968)..... 76

Figura 34: Diagrama pressão-composição para  $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{S}$ : (a)  $T=277,6\text{K}$ ; (b)  $T=310,94\text{K}$ . Os círculos fechados são dados experimentais. Os círculos abertos, cruces e quadrados são GEMC simulações deste trabalho utilizando as combinações SS33-MS, Nath-MS e KL-Tra respectivamente. Os losangos e triângulos são simulações previamente reportadas por Kamath e Pottof (2006), utilizando a combinação KP-Tra, e por Shah e Siepman (2015) utilizando a combinação SS33-Tra, respectivamente. As linhas sólidas são ajustes polinomiais dos dados experimentais reportados por Reamer et. al., 1953.. 78

Figura 35: Diagrama pressão-composição para  $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{S}$ : (a)  $T=277,6\text{K}$ ; (b)  $T=310,94\text{K}$  utilizando os modelos da Tabela 17. A linha contínua representa um ajuste polinomial dos dados experimentais reportados por REAMER; SAGE; LACEY, 1953. As linhas tracejadas indicam o cálculo da composição pela equação cúbica de Peng-Robinson (azul) e PC-SAFT (vermelha)..... 80

Figura 36: Diagrama pressão-composição para  $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ . (a)  $T=293,47\text{K}$  e (b)  $T=333,16\text{K}$ . Os símbolos fechados são dados experimentais. Os círculos abertos e triângulos são GEMC simulações deste trabalho utilizando as combinações SS33-Zha e KP-Iwai, respectivamente. Os losangos, cruces e quadrados são simulações previamente reportadas por Kamath e Pottof (2006), utilizando a combinação KP-Tra, e por Shah et al (2015) utilizando as combinações SS33-Tra e SS41-Tra, respectivamente. As linhas sólidas são ajustes polinomiais dos dados experimentais. .... 81

Figura 37: Diagrama pressão-composição para  $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{S}$ : (a)  $T=293,47\text{K}$ ; (b)  $T=333,16\text{K}$  utilizando os modelos da Tabela 19. A linha contínua representa um ajuste polinomial dos dados experimentais reportados por BIERLEIN; KAY, 1953 e CHAPOY et al., 2005. As linhas tracejadas indicam o cálculo da composição pela equação cúbica de Peng-Robinson (azul) e PC-SAFT (vermelha). .... 84

Figura 38: Diagrama pressão-composição para  $\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2+\text{CH}_4$ . Os círculos fechados são dados experimentais. Os triângulos são simulações previamente reportadas por Shah e Siepman (2015) utilizando as combinações SS43-Tra-Tra. Os círculos abertos vermelhos são as simulações com modelos SS33-Zha-Tra e os círculos abertos azuis são com os modelos KP-Iwai-MS. .... 85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros dos modelos de campo de força presentes na literatura para o H <sub>2</sub> S. .....	46
Tabela 2: Modelos moleculares de metano mais utilizados na literatura.....	49
Tabela 3: Modelos moleculares de dióxido de carbono mais utilizados na literatura. ...	51
Tabela 4: Regressão dos dados experimentais de H <sub>2</sub> S puro.....	53
Tabela 5: Desvio médio relativo dos resultados apresentados na Figura 11 obtidos por diferentes modelos de campo de força na simulação molecular do equilíbrio líquido vapor do H <sub>2</sub> S puro.....	53
Tabela 6: Regressão dos dados experimentais da mistura H <sub>2</sub> S+CH <sub>4</sub> a 343K. ....	54
Tabela 7: Desvio médio relativo obtido por diferentes combinações de modelos de campo de força na simulação molecular do equilíbrio líquido vapor da mistura H <sub>2</sub> S+CH <sub>4</sub> reportado por Kamath, et. al. (2006) e Ungerer, et. al. (2004).....	55
Tabela 8: Desvio médio relativo dos diferentes modelos de campo de força propostos por Shah, et. al., (2015), Kristóf, et. al. (1997) e Jorgensen (1986) na simulação molecular do equilíbrio líquido vapor do H <sub>2</sub> S puro.....	56
Tabela 9: Regressão dos dados experimentais da mistura H <sub>2</sub> S+CH <sub>4</sub> .....	56
Tabela 10: Desvio médio relativo obtido por diferentes modelos de campo de força para o H <sub>2</sub> S na simulação molecular do equilíbrio líquido vapor da mistura H <sub>2</sub> S+ CH <sub>4</sub> reportado por Kamath, et. al. (2006) e Shah, et. al. (2015).....	57
Tabela 11: Regressão dos dados experimentais da mistura H <sub>2</sub> S+C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> . ....	58
Tabela 12: Desvio médio dos resultados das simulações moleculares do equilíbrio líquido vapor da mistura H <sub>2</sub> S+ C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> reportado por Nath (2003).....	59
Tabela 13: Regressão dos dados experimentais da mistura H <sub>2</sub> S+CO <sub>2</sub> .....	60

Tabela 14: Desvio médio relativo obtido por diferentes modelos de campo de força para o H <sub>2</sub> S na simulação molecular do equilíbrio líquido vapor da mistura H <sub>2</sub> S+ CO <sub>2</sub> reportado por Kamath, et. al. (2006) e Shah, et. al. (2015). Para o CO <sub>2</sub> foi utilizado o modelo TRAPPE-EH. ....	61
Tabela 15: Relação dos modelos selecionados para estudo em misturas contendo H <sub>2</sub> S e respectivas siglas utilizadas nesse trabalho. ....	62
Tabela 16: Relação da nomenclatura dada aos campos de força reportados na literatura, para simulação do equilíbrio líquido vapor da mistura CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> S.....	63
Tabela 17: Modelos de campo de força utilizados para simulação do equilíbrio líquido vapor da mistura CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> S.....	64
Tabela 18: Campos de força reportados na literatura para simulação do equilíbrio líquido vapor da mistura CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S.....	64
Tabela 19: Modelos de campo de força utilizados nessa dissertação nas simulações do equilíbrio líquido vapor da mistura CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S.....	65
Tabela 20: Campos de força reportados na literatura para simulação do equilíbrio líquido vapor da mistura CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S+CH <sub>4</sub> .....	66
Tabela 21: Modelos de campo de força utilizados nessa dissertação nas simulações do equilíbrio líquido vapor da mistura CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S+CH <sub>4</sub> .....	66
Tabela 22: Simulações realizadas para validação da metodologia. ....	68
Tabela 23: Parâmetros das simulações para validação da metodologia.....	69
Tabela 24: Parâmetros das simulações da mistura H <sub>2</sub> S+CH <sub>4</sub> .....	69
Tabela 25: Parâmetros das simulações da mistura H <sub>2</sub> S+CO <sub>2</sub> .....	70
Tabela 26: Parâmetros das simulações da mistura H <sub>2</sub> S+CO <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> .....	71
Tabela 27: Regressão dos dados reportados por Kristóf e Lizsi (1997) Shah e Siepmann (1999).....	72
Tabela 28: Desvio médio das simulações em relação aos resultados reportados por	

Kristóf e Lizsi (1997) e Shah e Siepman (2015). .....	74
Tabela 29: Regressão dos dados reportados por Kamath et al., 2016 e Shah e Siepman (2015).....	75
Tabela 30: Desvio médio das simulações em relação aos resultados reportados por Kamath et. al., (2006) e Shah e Siepman (2015). O desvio absoluto se refere à composição de H <sub>2</sub> S na respectiva fase. ....	77
Tabela 31: Desvio médio relativo obtido por diferentes combinações de modelos/campos de equilíbrio líquido vapor da mistura CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> S. ....	79
Tabela 32: Desvio médio absoluto obtido por diferentes combinações de modelos/campos de equilíbrio líquido vapor da mistura CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> S. ....	79
Tabela 33: Desvio médio relativo obtido por diferentes 'combinações de modelos/campos de equilíbrio líquido vapor da mistura CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S. ....	82
Tabela 34: Desvio médio absoluto obtido por diferentes combinações de modelos/campos de equilíbrio líquido vapor da mistura CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S. ....	82
Tabela 35: Resultados das simulações SS333-Zha-Tra com os desvios padrões de cada ponto simulado .....	86
Tabela 36: Resultados das simulações KP-Iwai-MS com os desvios padrões de cada ponto simulado .....	86

## LISTA DE ABREVIATURAS

AA	Modelo de hidrogênios explícitos ( <i>United Atom</i> )
ANP	Agência Nacional do Petróleo
CASSANDRA	<i>Computational Atomistic Simulation Software At Notre Dame for Research Advances</i>
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
DEA	Dietanolamina
ELV	Equilíbrio Líquido Vapor
GEMC	Gibbs <i>Ensemble</i> Monte Carlo
KP	Modelo proposto por Kamath e colaboradores, 2005
MDEA	Metildietanolamina
MEA	Monoetanolamina
Modelo X-Y	Modelo com X interações eletrostáticas e Y do tipo van der Waals
MS	Modelo proposto por Martin e Siepmann, 1998
NERD	Modelo proposto por Nath e colaboradores, 2003
NPT	Simulações com número de moléculas, pressão e temperatura constantes
NVT	Simulações com número de moléculas, volume e temperatura constantes
PC-SAFT	Equação Saft de cadeia perturbada
PR	Equação de Peng-Robinson
Rc	Raio de corte
SAFT	<i>Statistical Associating Fluid Theory</i>
SS33	Modelo proposto por Shah e Siepmann, 2015 do tipo 3-3
SS41	Modelo proposto por Shah e Siepmann, 2015 do tipo 4-1
SS43	Modelo proposto por Shah e Siepmann, 2015 do tipo 4-3
Tra	Modelo TRAPPE-EH
TSR	Redução térmica de sulfato
UA	Modelo de hidrogênios implícitos ( <i>United Atom</i> )
ZTM	Zona de transferência de massa

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a(T)$	Parâmetro atrativo da equação de Peng-Robinson
$a^{\text{assoc}}$	Termo de interações específicas
$a^{\text{chain}}$	Termo de ligação entre esferas rígidas
$a^{\text{disp}}$	Termo perturbação na cadeia de elementos
$b$	Parâmetro repulsivo da equação de Peng-Robinson
$E$	Energia potencial do sistema
$E_{\text{elet}}$	Contribuição da energia potencial pelas interações eletrostáticas
$E_L$	Contribuição da energia potencial pelo movimento harmônico das ligações
$E_{\theta}$	Contribuição da energia potencial pelo movimento harmônico dos ângulos
$G$	Energia livre de Gibbs
$\bar{G}$	Energia livre de Gibbs parcial molar
$k_{ij}$	Parâmetro de interação binária
$l_{ij}$	Parâmetro de interação binária
$P$	Pressão
$P_c$	Pressão crítica
$q$	Carga das partículas
$R$	Constante universal dos gases
$r_{ab}$	Distância entre duas partículas
$T$	Temperatura
$T_c$	Temperatura crítica
$V$	Volume

### Letras Gregas

$\alpha$	Razão entre funções massa específica de probabilidade
$\varepsilon$	Maior energia potencial de forças atrativas
$\theta$	Ângulo das ligações
$\pi$	Probabilidade de transição entre dois estados
$\rho$	Função massa específica de probabilidade
$\sigma$	Raio das partículas

$\omega$	Fator acêntrico
$\zeta$	Número aleatório gerado no critério de seleção de Metrópolis
$\eta$	Parâmetro da equação de van der Waals
$\kappa$	Parâmetro da equação de van der Waals
$\lambda$	Parâmetro da equação de van der Waals
$\Gamma$	Conjunto de microestados

## RESUMO

O sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) está muito presente na produção de petróleo e gás natural, estima-se que cerca de 30% da produção mundial de gás natural contém esse contaminante (SKRITC, 2006). Assim, torna-se necessário o projeto de unidades de remoção de  $H_2S$  para especificação de transporte e venda. Entretanto, nas condições de pressão que as unidades produtivas operam, há escassez de dados experimentais levando à dificuldade na validação de modelos termodinâmicos capazes de descrever esse sistema. O uso de simulação molecular tem permitido a avaliação de diversos fenômenos em condições de difícil obtenção experimental. Assim, o presente trabalho apresenta uma avaliação sobre a influência do modelo molecular e respectivos campos de força na predição do equilíbrio líquido vapor (ELV) de misturas binárias de  $H_2S$  com  $CO_2$  e  $CH_4$ . O trabalho utiliza os principais modelos de campos de força apresentados na literatura para representar o sulfeto de hidrogênio em combinação com o metano e o dióxido de carbono representados pelos modelos de átomos agrupados – *United Atom* (UA) e átomos explícitos – *All Atom* (AA). Os resultados foram comparados com dados experimentais e de simulação previamente reportados na literatura. Foi observado que o uso de modelos moleculares simplificados, do tipo *United Atom*, para representar o  $CH_4$  e o  $CO_2$ , apresentaram desempenho satisfatório, com possibilidade de melhoria com o uso de novas regras de combinação. Também foi observado um bom desempenho na aplicação do modelo proposto por Zhang e Duan (2015) para o  $CO_2$  na descrição de misturas binárias e ternárias contendo  $H_2S$ .

Palavras-chave: simulação molecular, sulfeto de hidrogênio, campos de força, equilíbrio líquido vapor.

## ABSTRACT

It is usual to find hydrogen sulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ) in oil and natural gas production, it's estimated that around 30% of the world's natural gas production contains this contaminant (SKRITC, 2006). Therefore, it is required the design of  $\text{H}_2\text{S}$  removal units for transport and sales specification. However, under the pressure conditions of the productive units, there is a lack of experimental data leading to difficulty in validating thermodynamic models capable of describing this system. The use of molecular simulation has allowed the evaluation of several phenomena under conditions where experiments are difficult. Thus, the present work presents an evaluation on the influence of the force fields on the prediction of the liquid vapor equilibrium (ELV) of the binary mixtures  $\text{H}_2\text{S}$  with  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$ . The work uses the popular force field models presented in the literature to represent hydrogen sulfide in combination with methane and carbon dioxide represented by grouped atom model - United Atom (UA) and explicit Atom (AA) models. The results were compared with experimental and simulation data previously reported in the literature. It was observed that the use of simplified United Atom molecular models to represent  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  presented satisfactory performance, with the possibility of improvement with the use of new combining rules. It was observed also a good performance with the application of the model proposed by Zhang e Duan (2015) for  $\text{CO}_2$  in binary and ternary mixtures with  $\text{H}_2\text{S}$ .

Keywords: molecular simulation, hydrogen sulfide, force fields, liquid vapor equilibrium.

# 1. INTRODUÇÃO

O uso de modelos termodinâmicos capazes de descrever o comportamento de misturas é de suma importância para o projeto e análise das operações unitárias visando o processamento do gás natural. Segundo Kontogeorgis e Folas, 2009, é comum o questionamento se existem dados suficientes ou modelos adequados para todas as aplicações específicas uma vez que as necessidades, ainda que no mesmo setor industrial, não são sempre as mesmas. O projeto e avaliação das unidades de processamento e transporte de misturas multicomponentes em condições de pressão e temperatura extremas enfrentam grandes dificuldades na utilização de modelos termodinâmicos. Nessas condições, os dados experimentais são escassos ou apresentam medição dispendiosa, o que dificulta a validação dos modelos.

O método mais comum de cálculo de propriedades termodinâmicas de misturas é através do uso de equações de estado (KAMATH; POTOFF, 2006). Porém, uma limitação desse método é a determinação do parâmetro de ajuste da interação binária ( $k_{ij}$ ), de extrema importância para acurácia na descrição da grande maioria dos sistemas de interesse. Esse parâmetro é obtido por meio de ajuste de um conjunto de dados experimentais, sendo muitas vezes dependente não só do sistema, mas também das condições de temperatura e pressão (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007). Assim, o uso das equações de estado recai na limitação de dados experimentais em condições extremas de pressão e temperatura.

Comumente as equações de estado são utilizadas para o cálculo de propriedades termodinâmicas em projetos e análises de unidades de processamento e transporte de misturas contendo  $H_2S$ , entretanto, uma vez que não se tem dados experimentais para determinadas condições de pressão e temperatura, é necessário empregar elevados fatores de segurança o que torna o projeto mais oneroso, além de impor limitações operacionais conservadoras. Esse trabalho visa avaliar a utilização da simulação molecular como ferramenta preditiva das propriedades termodinâmicas de misturas contendo  $H_2S$  frente aos dados experimentais presentes na literatura. Uma vez que essa ferramenta esteja bem consolidada em regiões que se conhece os dados experimentais novos estudos podem ser realizados extrapolando para regiões sem dados experimentais.

Nas faixas de pressão e temperatura estudadas nessa dissertação as propriedades termodinâmicas podem ser obtidas através de equações de estado com fatores de ajuste.

Entretanto, o objetivo é avaliar a simulação molecular nessa faixa a fim de tornar a metodologia de simulação e a seleção dos modelos de campo de força robustas suficientes para serem utilizadas em condições sem dados experimentais em que as equações de estado não possuem fator de ajuste, e assim, não apresentam representatividade satisfatória dos dados de realidade.

O uso da simulação molecular tem sido impulsionado não só pelos avanços na capacidade de processamento dos computadores, mas também pelo desenvolvimento e validação de algoritmos robustos, disponibilizados em diversos *softwares*. O princípio da simulação molecular, que envolve os métodos de dinâmica e Monte Carlo, é simples: o sistema é modelado através da descrição das interações entre os átomos. Assim, o campo de força da molécula, o qual descreve as interações entre os átomos é peça chave na correta descrição da propriedade de interesse. Vários campos de força tem sido desenvolvidos, em especial para hidrocarbonetos e moléculas pequenas, sendo que um grande número foi parametrizado visando a descrição adequada do equilíbrio líquido vapor (ELV) de espécies puras. Porém, observa-se que estes campos de força quando utilizados para a descrição do ELV de misturas apresentam desvios significativos. Assim, é necessário entender como os diversos parâmetros do campo de força como a distribuição entre forças de curto e de longo alcance, bem como as regras de mistura aplicadas afetam a predição da mistura. Assim, esta dissertação apresenta uma avaliação de diferentes combinações de campos de força disponíveis na literatura para a descrição do equilíbrio líquido vapor (ELV) de misturas binárias e ternárias de H<sub>2</sub>S com CO<sub>2</sub> e com CH<sub>4</sub>, visando o aprofundamento das discussões sobre o efeito das contribuições de van der Waals e eletrostáticas sobre a mistura.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. PRESENÇA DE SULFETO DE HIDROGÊNIO (H<sub>2</sub>S) NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL**

Os reservatórios de petróleo e gás natural são formados a partir da conversão térmica de matéria orgânica, denominada querogênio, presente em uma rocha sedimentar. Caso esse querogênio seja originalmente rico em enxofre ocorre a formação de H<sub>2</sub>S durante a decomposição, o qual fica dissolvido nos fluidos do reservatório (SKRTIC, 2006).

O sulfeto de hidrogênio pode ser formado, também, a partir da redução microbiológica do sulfato presente no reservatório. Essa é considerada a fonte mais comum de H<sub>2</sub>S em reservatórios de rochas sedimentares recentes e com baixa temperatura (fluidos do reservatório abaixo de 80 °C). Geralmente, esse tipo de fonte leva a baixas concentrações de H<sub>2</sub>S (abaixo de 5%) (WORDEN; SMALLEY, 1996).

Outra fonte de H<sub>2</sub>S nos reservatórios é a redução termoquímica do sulfato (TSR) que gera altas concentrações de H<sub>2</sub>S nos gases. Trata-se de uma reação entre rochas do reservatório ricas em sulfato (anidrita) com hidrocarbonetos produzindo combinações de H<sub>2</sub>S, minerais carbonáticos (calcita por exemplo), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), enxofre elementar e água (WORDEN; SMALLEY, 1996).

Existem vários reservatórios de petróleo e gás natural atualmente em produção que apresentam altos teores de H<sub>2</sub>S. Estima-se que entre 15% e 25% do gás natural produzido nos Estados Unidos contenha H<sub>2</sub>S. Para produção mundial de gás natural, acredita-se que esse número pode chegar a 30% (SKRTIC, 2006).

### **2.2. PROCESSAMENTO PRIMÁRIO DE PETRÓLEO E GÁS**

Nas plataformas de petróleo é instalada uma planta de processamento dos fluidos produzidos pelos poços a ele conectados. A corrente produzida é trifásica contendo gás, óleo e, em alguns casos, água. Em unidades que processam os fluidos advindos dos reservatórios do pré-sal brasileiro, os fluidos chegam à plataforma tipicamente a uma pressão próxima de 18 bar e passam por vasos trifásicos de produção, onde são separadas as correntes de água, óleo e gás. Após o vaso separador de produção, o gás é comprimido

até aproximadamente 70 bar, passa por uma unidade de remoção de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) e segue para unidade de desidratação onde o gás entra saturado em umidade e sai com especificação menor que 1 ppm (CARVALHO, 2016).

O gás desidratado pode então passar por um processo de ajuste de ponto de orvalho de hidrocarbonetos e, em seguida, uma unidade de remoção de  $CO_2$ . Nessa unidade, o gás entra com até 40 % molar de  $CO_2$  e é especificado na faixa de 3 a 5% de  $CO_2$  para o gás tratado. O gás residual pode ter até 90%  $CO_2$  e é comprimido para injeção no reservatório (CARVALHO, 2016).

O gás tratado é levado até a pressão de 250 bar para exportação por gasodutos a fim de ser consumido *onshore*. Tanto o gás tratado como o gás residual com altos teores de  $CO_2$  podem ser comprimidos a até 550 bar para injeção no reservatório (CARVALHO, 2016).

A Figura 1 apresenta um esquema do processamento primário de petróleo e gás.

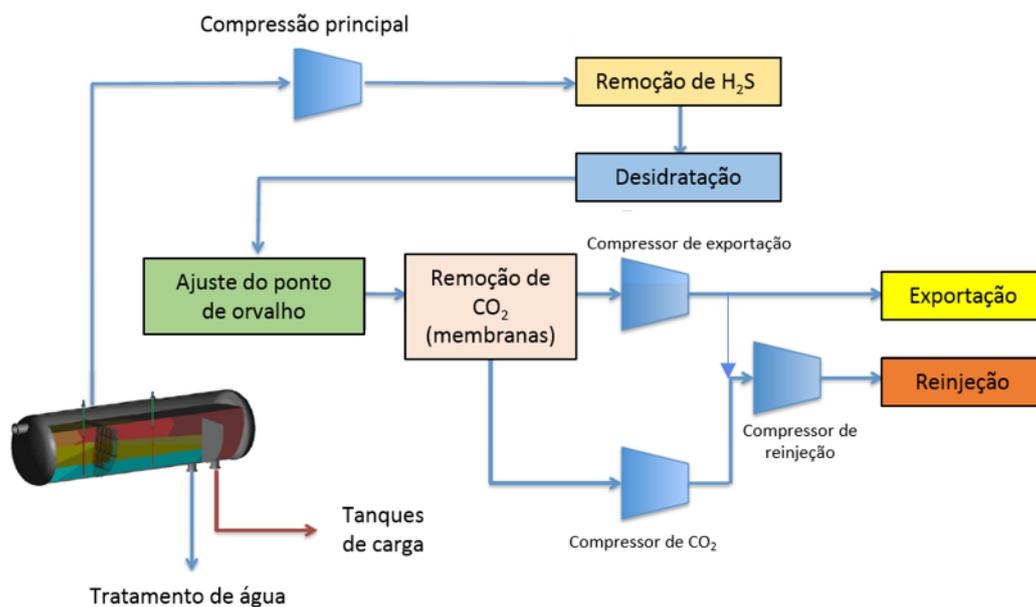


Figura 1: Esquema de um processamento primário de petróleo e gás (AIMOLI, 2015).

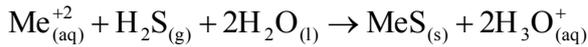
### 2.3. REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO (H<sub>2</sub>S) NO PROCESSAMENTO DO GÁS NATURAL

O sulfeto de hidrogênio é um componente altamente indesejável devido à alta toxicidade, além de elevar as taxas de corrosão. O H<sub>2</sub>S se apresenta nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) como um gás incolor com odor característico. Esse componente é considerado tóxico, pois, causa irritação e asfixia a depender da concentração e do tempo de exposição (SKRTIC, 2006). A portaria nº 1339 de 18/11/1999 do Ministério da Saúde do Brasil classificou o H<sub>2</sub>S como agente de risco de natureza ocupacional podendo levar a doenças como transtornos do nervo olfatório, conjuntivite, bronquiolite obliterante crônica, enfisema crônico difuso ou fibrose pulmonar crônica, efeitos tóxicos agudos, encefalopatia tóxica crônica, dentre outras doenças. A exposição máxima permitida por períodos prolongados é de 10 ppm, sendo que 30 minutos de exposição a concentrações superiores de 300 ppm torna-se fatal (TER MAAT; HOGENDOORN; VERSTEEG, 2005).

Além dos efeitos tóxicos, a corrosão causada pelo H<sub>2</sub>S representa um desafio importante na produção de petróleo e gás natural. Os mecanismos envolvidos na corrosão do aço por esse componente ainda não estão totalmente compreendidos, dificultando ainda mais o processamento de fluidos ricos em H<sub>2</sub>S (ZHENG, 2014). A Agência Nacional do Petróleo (ANP) estabeleceu, para comercialização de gás natural no Brasil, o limite máximo de H<sub>2</sub>S em 13 mg/L no Nordeste e em 10 mg/L para as demais regiões brasileiras conforme o Regulamento Técnico ANP nº 16/2008.

Uma das formas apresentadas na literatura para remoção de H<sub>2</sub>S é através de reação com soluções alcalinas. Nesse caso, pode-se utilizar, como reagentes, soluções aquosas de sulfato de ferro (FeSO<sub>4</sub>), sulfato de zinco (ZnSO<sub>4</sub>) ou sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>). A remoção do H<sub>2</sub>S é realizada por uma reação de precipitação que ocorre quando íons sulfeto e íons metálicos são postos em contato um com o outro. O problema dessa forma de tratamento é que o CO<sub>2</sub> também é absorvido em detrimento do H<sub>2</sub>S a depender das condições de operação (TER MAAT; HOGENDOORN; VERSTEEG, 2005).

A equação 1 apresenta a reação do H<sub>2</sub>S com uma solução aquosa genérica de MeSO<sub>4</sub>, sendo Me o metal utilizado na reação.



1

A principal desvantagem desse método é a geração de sólidos, o que representa uma dificuldade do ponto de vista logístico e de disposição final. No caso de plataformas de petróleo marítimas esses pontos são ainda mais limitantes dada a dificuldade logística em realizar o desembarque desse material continuamente.

Outra operação utilizada para remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  é através de absorção em aminas. Nessa operação unitária, a amina é adicionada em contra fluxo com o gás natural. A solução de amina após a absorção é regenerada por aquecimento em uma coluna de regeneração operando em baixas pressões. A solução regenerada é enviada à coluna absorvedora novamente. Monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e metildietanolamina (MDEA) são algumas das alcanolaminas usadas como absorventes pelo caráter básico do grupamento amino. Esse método, no entanto, apresenta inúmeras desvantagens, tais como maior investimento, necessidade de aquecimento para a regeneração, corrosão pela corrente concentrada de  $\text{H}_2\text{S}$ , possibilidade de decomposição da amina, possibilidade de precipitação de sais e formação de espuma (HUERTAS; GIRALDO; IZQUIERDO, 2011).

A Figura 2 apresenta um fluxograma dessa operação.

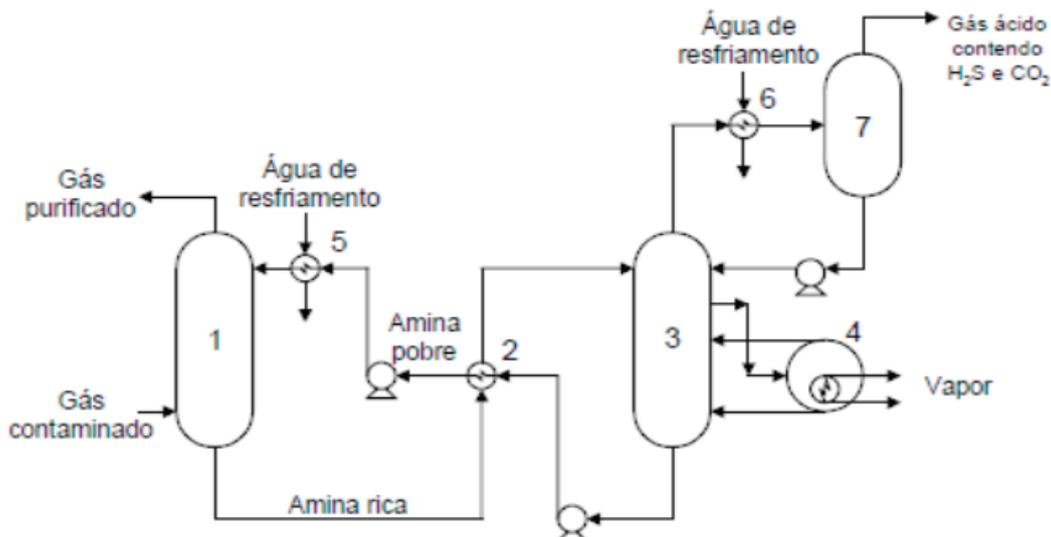


Figura 2: Fluxograma do processo de absorção de  $\text{H}_2\text{S}$  por amina (JENSEN; WEBB, 1995).

Outro processo também apresentado como opção é através de reação do H<sub>2</sub>S em leitos fixos de óxido de metais, como ferro, cobre e zinco, sendo o óxido de ferro o mais utilizado. Existem inúmeros absorventes comerciais disponíveis no mercado tendo a base comum de óxido de ferro, alterando a seletividade ao H<sub>2</sub>S, tempo de saturação do leito e formato dos granulos.

Nessa operação a fase gasosa passa por um leito fixo de óxido de ferro e o H<sub>2</sub>S do gás reage continuamente com o leito conforme equação 2.



A camada do leito em que ocorre a reação é denominada Zona de Transferência de Massa (ZTM). O gás entra pela parte inferior do leito e, assim, a ZTM desloca progressivamente para parte superior do leito até a completa saturação.

O principal problema desse método é que o sulfeto de ferro (FeS) não é regenerado e assim grandes quantidades de resíduo sólido são geradas. Além disso, esse sólido é pirofórico adicionando complicações na operação de troca do leito.

#### **2.4. CÁLCULO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS POR EQUAÇÕES DE ESTADO**

Processos irreversíveis reais são passíveis de análise termodinâmica. O objetivo de tal análise é determinar o quanto eficientemente a energia é usada ou produzida a eficiência energética do processo e mostrar quantitativamente o efeito das ineficiências em cada etapa de um processo. O custo da energia é uma preocupação em qualquer operação produtiva, e o primeiro passo em qualquer tentativa de reduzir as necessidades energéticas é a determinação de onde e com qual intensidade a energia é desperdiçada através das irreversibilidades do processo (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Para o projeto e análise de operações unitárias que realizam o processamento de gás natural é de suma importância utilizar modelos termodinâmicos que estejam coerentes com os dados de realidade adequados. Assim, a validação de um modelo termodinâmico está atrelada à sua concordância com dados experimentais.

Para cada estudo termodinâmico é importante avaliar se o modelo aplicado é adequado para a situação particular do processo, tais como a faixa de pressão e temperatura utilizada. No caso da indústria de exploração e produção de gás natural, por exemplo, é comum se deparar com situações em que os dados experimentais são escassos devido às elevadas condições de pressão, sendo uma limitação para utilização de equações de estado para descrever as propriedades termodinâmicas do sistema.

O método mais comum de cálculo de propriedades termodinâmicas é através do uso de equações de estado (KAMATH; POTOFF, 2006).

Uma limitação do uso das equações de estado é a dependência dos parâmetros de interação, os quais são, em geral, obtidos empiricamente e, assim, válidos somente na faixa de temperatura experimental (SANTOS, 2015).

Consequentemente, a principal limitação das equações de estado empíricas e semi-empíricas está associada a dependência com dados experimentais, muitas vezes escassos a depender do tipo de mistura e condições pressão e temperatura.

As equações de estado do tipo cúbica no volume molar conciliam simplicidade na resolução com uma faixa de temperatura e pressão bastante ampla. As equações cúbicas são, na realidade, as equações mais simples capazes de representar o comportamento tanto de líquidos quanto de vapores (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

A primeira equação cúbica útil foi proposta em 1873 por J. D. van der Waals, sendo conhecida como equação de van der Waals. A partir dela, algumas centenas de equações de estado cúbicas foram propostas, sendo todas casos particulares da equação 3, que apresenta a forma original da equação de van der Waals (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\theta(V-\eta)}{(V-b)(V^2+kV+\lambda)} \quad 3$$

Através da aplicação das igualdades mostradas nas equações 4 a 7 se obtém a equação 8. A partir dessa equação diversas outras foram derivadas e possuem grande importância na descrição de sistemas termodinâmicos. Dentre elas pode-se citar a equação de Redlich-Kwong, Peng Robinson, Soave-Redlich-Kwong, dentre outras (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

$$\eta = b \quad 4$$

$$\theta = a(T) \quad 5$$

$$k = (\varepsilon + \sigma)b \quad 6$$

$$\lambda = \varepsilon\sigma b^2 \quad 7$$

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{(V - \varepsilon b)(V + \sigma b)} \quad 8$$

Sendo  $\varepsilon$  e  $\sigma$  constantes definidas para cada tipo de equação.

Os parâmetros  $a(T)$  e  $b$  são específicos para cada tipo de molécula. O parâmetro  $a$  está relacionado a força de atração intermolecular e é dependente da temperatura. Já o parâmetro  $b$  está relacionado ao volume da molécula.

No caso de misturas, é necessário adotar um pseudocomponente para determinar os parâmetros  $a$  e  $b$ . Nesse caso, se usa as regras de mistura para determinação desses parâmetros. Diversas regras de mistura foram propostas na literatura. Em 1873 van der Waals propôs a regra de mistura apresentada pelas equações 9, 10, 11 e 12 a fim de estender para misturas a equação de estado proposta por esse autor (WAALS, 1873 apud SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

$$a = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j a_{ij} \quad 9$$

$$b = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j b_{ij} \quad 10$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{a_i a_j} \quad 11$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad 12$$

As equações de estado cúbicas comumente aplicadas na modelagem de fluidos na indústria são: equação de van der Waals (WAALS, 1873 apud SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007), Redlich-Kwong (REDLICH; KWONG, 1949 apud SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007), Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972 apud SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007) e Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976 apud SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007). Sendo a equação de Peng-Robinson tipicamente utilizada na indústria química e de processamento de petróleo e gás natural.

A equação 13 representa a equação de Peng Robinson e as equações 14, 15, 16 e 17 os parâmetros dessa equação.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad 13$$

$$a(Tc) = 0,45724 \frac{R^2 Tc^2}{Pc} \quad 14$$

$$a(T) = a(Tc)\alpha(Tr, \omega) \quad 15$$

$$\alpha^{1/2} = 1 + k_m(1 + Tr^{1/2}) \quad 16$$

$$k_m = 0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2 \quad 17$$

O uso de equações de estado cúbicas para misturas altamente não ideais exige a utilização de regras de misturas mais complexas utilizando parâmetros de interação binária dependentes da composição.

Como exemplo de regras de misturas presentes na literatura para misturas altamente não ideais pode-se citar os trabalhos de Panagiotopoulos et al., 1986, Adachi et al., 1986, Wilczek-Vera et al., 1989, Schwartzenuber et al., 1989 e Lasala et al., 2017.

Apesar dessas regras serem capazes de representar bem misturas não ideais, sua aplicação não pode ser generalizada, sendo imprópria para misturas mais simples (WONG; ORBEY; SANDLER, 1992).

Em quatro publicações Wertheim apresentou uma teoria de perturbação baseada em termodinâmica estatística que contabilizava, de forma explícita, as ligações de hidrogênio (WERTHEIM, 1984a, 1984b, 1986a, 1986b). Nesses trabalhos, Wertheim apresentou uma metodologia para incluir nos cálculos termodinâmicos a contribuição de interações específicas entre componentes, por exemplo, as ligações de hidrogênio (SANTOS, 2015).

Dessa forma, em 1989, Chapman e colaboradores apresentaram uma nova proposta de equação de estado levando em consideração os trabalhos de Wertheim. A equação foi denominada pelos autores de SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) (CHAPMAN et al., 1989).

Essa equação de estado é definida em termos da energia residual de Helmholtz ( $a^{res}$ ) e se baseia na soma de três termos, cada um representando diferentes contribuições das forças intermoleculares, conforme equação 18 (CHAPMAN et al., 1989)

$$a^{res} = a^{seg} + a^{chain} + a^{assoc} \quad 18$$

O termo  $a^{seg}$  representa a interação entre segmentos, como as interações de Lennard-Jones. O segundo termo  $a^{chain}$  representa as ligações covalentes formadas entre os segmentos. O último termo  $a^{assoc}$  está associado a teoria proposta por Wertheim e representa as interações específicas entre componentes, como por exemplo, as pontes de hidrogênio (CHAPMAN et al., 1989)

A equação 19 apresenta o cálculo do termo associativo, representado pelo somatório de energia por interações específicas de todos os sítios da molécula.

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_A \left[ \ln(x^a) - \frac{x^a}{2} \right] + \frac{1}{2} M \quad 19$$

Para um dado sítio A, M é o número de interações específicas como pontes de hidrogênio e  $x^a$  é a fração molar de moléculas do sítio que não possuem esse tipo de associação (CHAPMAN et al., 1989)

A equação 20 representa o cálculo da contribuição de energia residual de Helmholtz devido a cadeia de esferas rígidas.

$$\frac{a^{chain}}{RT} = \sum_i [x_i (1 - m_i) \ln(g_{ii} d_{ii})] \quad 20$$

Cada fragmento da molécula é representado por  $i$ ,  $m_i$  é o número de elementos esféricos,  $d_{ii}$  é o diâmetro efetivo de colisão entre elementos esféricos e  $g_{ii}$  representa a função média de distribuição do potencial de ligação dos segmentos esféricos do componente  $i$  calculado pelas equações 21 e 22.

$$g_{ii} = \frac{1}{1 - \zeta_3} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right)^3 \left[ \frac{3\zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} \frac{2\zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} \right] \quad 21$$

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{i=1}^{N_{comp}} x_i m_i d_i^n \quad 22$$

Ao longo dos anos foram publicadas várias equações variantes da SAFT, um destaque foi a PC-SAFT (Perturbed Chain SAFT) publicada por Gross e Sadowski em 2001. A equação PC-SAFT considera os mesmos termos de ligação covalente entre esferas rígidas ( $a^{chain}$ ) e de interações específicas ( $a^{assoc}$ ). O termo de interação entre sítios não associados ( $a^{seg}$ ) foi alterado para o termo  $a^{disp}$  que representa uma perturbação na cadeia de elementos devido a interações atrativas (GROSS; SADOWSKI, 2001).

Entretanto, mesmo diante do grande esforço na melhoria dos modelos baseados nas equações SAFT, ainda pode-se observar desvios consideráveis em relação aos dados experimentais para algumas misturas em determinadas condições (SANTOS, 2015).

## 2.5. SIMULAÇÃO MOLECULAR

O advento da termodinâmica clássica no século XIX representou um grande avanço para engenharia no sentido de estabelecer uma ferramenta para projeto e avaliação de processos industriais. Nesse período, a teoria atomística ainda não estava bem sedimentada e a correlação das propriedades microscópicas e macroscópicas da matéria ainda não era bem conhecida (MAGINN, 2016).

As propriedades termodinâmicas são definidas pelo movimento e interação entre as partículas da matéria, entretanto a contabilização das contribuições individuais de todos os átomos e moléculas presentes em um sistema não é factível mesmo considerando a tecnologia computacional atual. Assim, a relação entre o comportamento das partículas

com a termodinâmica clássica foi apresentada de forma estatística, considerando uma amostra de partículas ao invés de toda população, nascendo, assim, a mecânica estatística. Nesse cenário, Ludwig Boltzman apresentou estudos que representaram grandes avanços na correlação entre a mecânica estatística e as propriedades termodinâmicas macroscópicas. Como exemplo dos seus trabalhos, Boltzman apresentou uma correlação entre a entropia e o número de estados quânticos da matéria (MAGINN, 2016).

Conforme já apresentado, segundo a termodinâmica clássica, as propriedades termofísicas são determinadas por equações validadas e ajustadas por dados experimentais. No entanto, o cálculo dessas propriedades para condições extremas de pressão e temperatura representa um grande desafio para engenharia dada a dificuldade em obter dados experimentais em tais condições. Para esses casos, a simulação molecular aparece como ferramenta promissora na determinação das propriedades termodinâmicas.

A simulação molecular surgiu com o objetivo de determinar as propriedades macroscópicas a partir de propriedades microscópicas. Podendo, dessa forma, ser utilizada como ferramenta para o cálculo das propriedades termodinâmicas por meio da contabilização das propriedades microscópicas das partículas (mecânica estatística) (MAGINN, 2016).

Considerando um sistema tridimensional contendo N moléculas, pode-se definir  $q$  como o estado quântico do sistema. A função  $q$  representa a configuração de todas as partículas contidas no sistema tridimensional, podendo ser representado pela equação 23, sendo  $r$  os vetores que representam a posição das partículas em um volume cartesiano. (LARANJEIRAS; CHIAPPIN, 2008)

O momento das partículas ( $p$ ) pode ser representado pela equação 24, sendo  $m$  a massa e  $v$  a velocidade.

$$q^N = r^N \tag{23}$$

$$p^N = mv^N \tag{24}$$

Dessa forma, a representação completa de um microestado do sistema pode ser apresentado conforme equação 25.

$$x^N = \Gamma = (q^N, p^N) = (q_1, q_2, q_3, \dots, q_N; p_1, p_2, p_3, \dots, p_N) \tag{25}$$

A Figura 3 representa uma dada molécula com todos os movimentos possíveis de seus fragmentos. A Figura 3 representa a posição de cada átomo no volume cartesiano,  $\psi_1$  e  $\psi_2$  os ângulos de rotação dos átomos, tendo como range 0 a  $2\pi$  para  $\psi_1$  e 0 a  $\pi$  para  $\psi_2$ . O parâmetro  $\psi_3$  representa a rotação em torno do eixo de ligação. O parâmetro  $l$  representa a distância entre cada átomo e  $\theta$  é o ângulo das ligações. O parâmetro  $\Phi$  representa o ângulo de torção. Esses parâmetros são importantes na caracterização dos microestados e conseqüentemente influenciam na qualidade da simulação molecular.

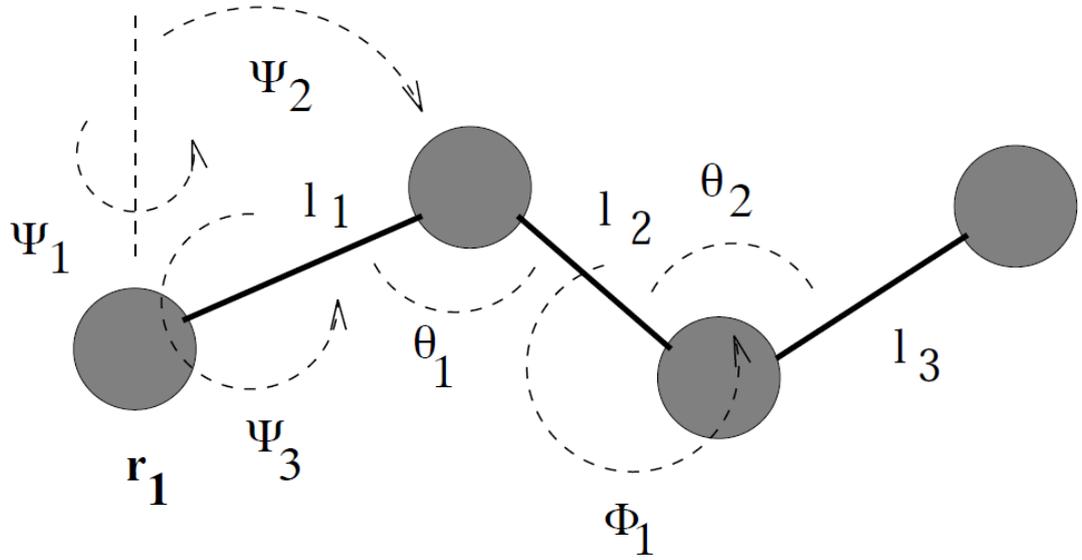


Figura 3: Esquema com os possíveis movimentos dos fragmentos de uma dada molécula (MAGINN, 2016).

Uma coleção de microestados define o estado termodinâmico da matéria, permitindo, por consequência, determinar as propriedades termodinâmicas de um dado sistema. A coleção desses microestados foi definida por Gibbs como *ensemble*.

Um *ensemble* pode ser descrito por uma função massa específica de probabilidade, conforme equações 26 e 27.

$$\rho(x^N, t) \partial x^N \equiv \rho(p^N, q^N) \partial p^N \partial q^N \quad 26$$

$$\rho(x^N, t) \partial x^N \equiv \rho(p_1, p_2, \dots, p_N; q_1, q_2, \dots, q_N) (\partial p_1, \partial p_2, \dots, \partial p_N) (\partial q_1, \partial q_2, \dots, \partial q_N) \quad 27$$

Assim, a probabilidade de se obter uma dada configuração em um *ensemble* R em um tempo t é dado pela integração da equação 26 conforme equação 28 (LARANJEIRAS; CHIAPPIN, 2008).

$$P(R, t) = \int_R \rho \delta p^N \delta q^N \quad 28$$

A função massa específica de probabilidade indica a probabilidade de se encontrar um dado *ensemble* na configuração  $X^N$  em um tempo t. Sendo N o número de elementos do sistema.

A fim de exemplificar, supondo um sistema com 48 átomos em condições de volume e temperatura fixos pode-se definir dois possíveis microestados conforme Figura 4. A função massa específica de probabilidade de cada microestado A e B da Figura 4 indica a probabilidade de se encontrar os elementos nas conformações apresentadas na figura.

A forma mais provável de conformação dos átomos seria distribuídos por todo volume de controle, dessa forma, a função massa específica de probabilidade indicaria uma maior probabilidade de encontrar os elementos na conformação do microestado B do que no A.

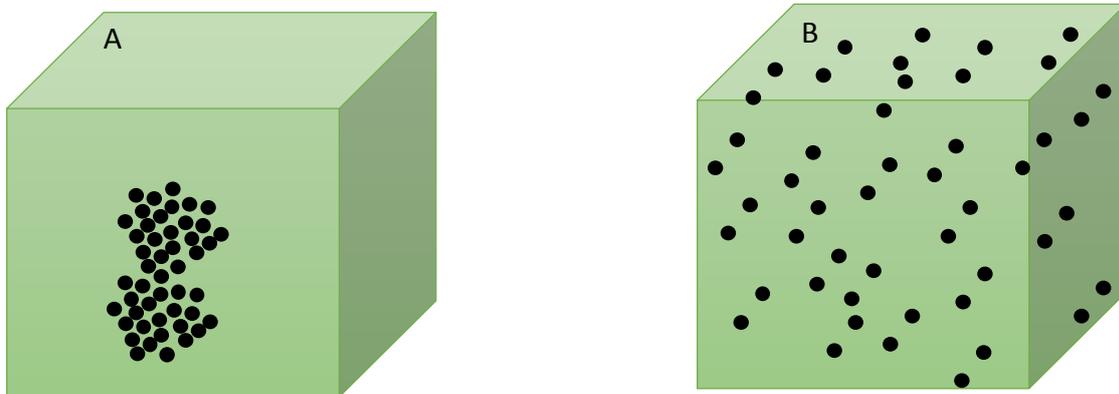


Figura 4: Exemplos de microestados de um dado sistema.

Os *ensembles* são classificados em diferentes tipos. Os ensembles microcanônicos são caracterizados por não possuírem variação de volume nem permitirem troca de massa e energia com a vizinhança. Assim as simulações que consideram esse tipo de ensemble precisam especificar a quantidade de matéria, energia e volume do sistema como dados

de entrada. O grande desafio em utilizar esse tipo de concepção é estabelecer a energia do sistema (MAGINN, 2016).

*Ensembles* do tipo canônico são caracterizados por não possuírem variação de volume nem permitirem troca de massa, no entanto, permitem troca de energia com a vizinhança. Assim, nesse caso, o parâmetro de entrada passa a ser a temperatura ao invés da energia, além do volume e a quantidade de matéria (MAGINN, 2016).

Os ensembles do tipo grande canônico possuem volume constante mas permitem troca de quantidade de matéria e energia com a vizinhança. Assim, para simulações com esse tipo de sistema, os parâmetros a serem fixados são o potencial químico, temperatura e volume (MAGINN, 2016).

Finalmente o ensemble de Gibbs é utilizado para simulações moleculares envolvendo equilíbrio de fases. A base termodinâmica do equilíbrio de fases é o mesmo que para o equilíbrio químico, ou seja, que a energia de Gibbs  $G$  seja minimizada em uma dada condição de temperatura e pressão. O que implica que em uma condição de equilíbrio,  $G$  deve permanecer constante para qualquer pequena perturbação. As equações 29 e 30 demonstram matematicamente essa teoria.

$$\partial(G)_{TP} = 0 \quad 29$$

$$\partial G = \left( \bar{G}_{n,i} - \bar{G}_{m,i} \right) \partial n_i = 0 \quad 30$$

Sendo  $\bar{G}_i$  definido como a energia parcial de Gibbs, também conhecida como potencial químico ( $\mu_i$ ).

Nessa dissertação o interesse é no estudo do equilíbrio líquido vapor, assim, foi utilizado o algoritmo Gibbs Ensemble Monte Carlo (GEMC) proposto por Panagiotopoulos et al., 1988. Em suma, a técnica envolve a criação de um sistema termodinâmico de duas fases sem contato físico entre as duas regiões e nenhuma interface, e derivando os passos de simulação molecular correspondentes necessários para satisfazer as condições de equilíbrio termodinâmico.

Os principais algoritmos GEMC são os NPT (pressão constante) e NVT (volume constante). Em uma simulação NPT, no caso de misturas, é possível especificar antecipadamente a pressão de coexistência das fases, nesse caso os volumes das duas regiões (líquida e vapor) flutuam independentemente, como se cada um estivesse

acoplado separadamente a um reservatório de pressão (PANAGIOTOPOULOS et al., 1988).

No ensemble NPT (temperatura, pressão e número de moléculas constantes), uma cadeia de configurações é gerada aleatoriamente com dois tipos de movimento, um movimento de deslocamento aleatório e um movimento de mudança de volume. A mudança de volume é feita de modo que a pressão do sistema seja igual à pressão especificada.

A suposição básica no ensemble de Gibbs é a coexistência de duas fases em equilíbrio colocadas separadamente em caixas sem contato físico. Algumas propriedades de todo o sistema (caixa I + caixa II) são mantidas constantes. As escolhas mais usuais são o número de partículas de cada espécie química, o volume e a temperatura (GMC no conjunto NVT) ou o número de partículas de cada espécie química, a pressão e a temperatura (GMC no conjunto constante NPT).

Durante o desenvolvimento desse trabalho foi possível observar que para misturas com envelopes de coexistência estreitos, pode não ser possível obter convergência usando o algoritmo NPT, nestes casos o ensemble NVT foi utilizado. Panagiotopoulos et al., 1988 apresentou essa mesma conclusão nos trabalhos de simulação molecular (PANAGIOTOPOULOS et al., 1988).

## **2.6. SIMULAÇÃO MOLECULAR – DINÂMICA MOLECULAR**

A metodologia de dinâmica molecular é fundamentada nos princípios da Mecânica Clássica e fornece informações sobre o comportamento dinâmico microscópico, dependente do tempo, dos átomos individuais que compõem o sistema. Para se obter as propriedades macroscópicas de interesse a aplicação da mecânica estatística é requerida, a qual tem a função de calcular propriedades macroscópicas (pressão, energia interna, volume, temperatura, entropia, energia livre, etc), a partir de outras microscópicas (NAMBA; SILVA; SILVA, 2008).

A simulação utilizando dinâmica molecular resolve as equações do movimento de Newton para um dado sistema molecular o que resulta em trajetórias para todos os átomos do sistema (GUNSTEREN; BERENDSEN, 1990).

A partir da posição e velocidade da partícula é possível calcular a energia potencial e cinética. Uma vez definido o campo de força, calcula-se as forças que atuam sobre cada

átomo. Calculando-se a derivada primeira da energia potencial em relação às posições desses átomos obtêm-se diretamente a aceleração da partícula. A partir desta, integrando-se as equações de movimento, pode-se obter as velocidades, cuja integral, por sua vez, proporciona a mudança de posição do átomo. Com as novas posições e velocidades de cada partícula, obtêm-se a nova energia potencial e cinética do sistema. Aplicando-se sucessivamente esse procedimento, obtêm-se o que se denomina de “trajetória” (NAMBA; SILVA; SILVA, 2008).

A partir dessas trajetórias individuais dos átomos, uma variedade de propriedades macroscópicas podem ser calculadas (GUNSTEREN; BERENDSEN, 1990)

Em 2014, Aimoli e colaboradores publicaram um trabalho comparando os campos de força na simulação por dinâmica molecular da mistura binária CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em condições supercríticas. Os autores realizaram uma comparação entre cinco diferentes campos de força para o CO<sub>2</sub>. São eles os modelos TraPPE, EPM2 e Zhang que consideram três sítios de interação rígidos e os modelos Cygan TraPPE-flex que consideram três sítios flexíveis. Os modelos Higashi e SAFT- $\gamma$  utilizados para o CH<sub>4</sub>, consideram apenas um sítio (AIMOLI; MAGINN; ABREU, 2014).

Os autores reportam que os modelos TraPPE e SAFT- $\gamma$  são bem acurados para uma grande faixa de propriedades do CH<sub>4</sub>. Já para o CO<sub>2</sub> o modelo com melhor performance foi o de Zhang (AIMOLI; MAGINN; ABREU, 2014)

Conforme já apresentado, o método de simulação por dinâmica molecular resolve as equações da quantidade de movimento de Newton e a partir daí define as trajetórias individuais dos átomos. Entretanto, um fenômeno que pode ocorrer principalmente em simulações com fase gasosa ou líquidos de baixa massa específica é a presença de grandes barreiras de energia o que leva a simulação a ficar restrita a estados de baixa energia, assim as conformações de maior energia não são avaliadas podendo levar a resultados incoerentes. Esse tipo de evento representa uma grande desvantagem da simulação por dinâmica molecular (CHEUNG, 2002).

## **2.7. SIMULAÇÃO MOLECULAR – MÉTODO DE MONTE CARLO**

O método de Monte Carlo pode ser descrito como um método estatístico, no qual se utiliza uma sequência de números aleatórios para a realização de uma simulação. Pelo fato de as simulações por esse método estarem baseadas em eventos que ocorrem aleatoriamente e, ainda, por terem uma similaridade com jogos de azar Ulam e Von

Neumann denominaram “Monte Carlo”, fazendo referência à famosa cidade de Mônaco conhecida mundialmente como a capital dos jogos de azar (JACOBONI; LUGLI, 2012).

A primeira aplicação dessa técnica data de 1947 por Metropolis e colaboradores com o intuito de simular a difusão de nêutrons em material fissionável, como parte do projeto Manhatam (FRANKEL; METROPOLIS, 1947).

As simulações moleculares pela técnica de Monte Carlo utilizam a teoria da cadeia de Markov. Um Processo de Markov é um processo estocástico onde as distribuições de probabilidade para o seu desenvolvimento futuro, dependem somente do estado presente, não levando em consideração como o processo chegou a tal estado. Seja um conjunto  $\Gamma$  de possíveis  $n$  estados para um processo qualquer:  $\Gamma = \{\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3 \dots \gamma_n\}$ . Estabelecendo que o processo inicie, randomicamente, em qualquer um destes estados e, por tentativa, move-se de um estado para outro, caracteriza-se um passo. Denomina-se  $t_{mn}$  a probabilidade de que se o sistema está no estado  $m$  em um determinado período de observação então ele estará no estado  $n$  no próximo período de observação,  $t_{mn}$  é chamado de probabilidade de transição. Esse parâmetro  $t_{mn}$  se aplica a todos os períodos de tempo, isto é, não muda com o tempo nem depende do número de tentativas ou mesmo dos estados pelo qual o processo passou anteriormente, apenas do estado atual  $\gamma_m$  e do estado seguinte  $\gamma_n$ . (KOLMAN, 1998).

Desse processo ficam estabelecidas as duas regras para a caracterização de uma Cadeia de Markov:

1. O passo seguinte deve estar compreendido no conjunto  $\Gamma$ ;
2. O estado seguinte depende apenas do estado anterior.

O conjunto das probabilidades de transição dentro do espaço de estados constitui a matriz de probabilidade de transição que contém todas as informações acerca da dinâmica que governa cada passo da simulação.

Assim, a função massa específica de probabilidade do estado  $m$  ( $\rho_m$ ) representa a probabilidade daquele determinado passo apresentar a configuração  $m$ . Já  $\pi_{mn}$  representa a probabilidade da transição do estado  $m$  para o estado  $n$ . Dessa forma, pode-se definir  $\rho_n$  conforme a equação 31.

$$\rho_n = \rho_m \pi_{mn} \quad 31$$

Apesar de ser possível determinar o estado do passo  $m$ , a complexidade enfrentada nas simulações moleculares é que não se conhece a probabilidade de transição  $\pi_{mn}$  para progredir para a configuração  $n$ .

Assim, a transição de um estado  $m$  para o estado  $n$  ocorre através da avaliação da energia total do sistema em cada etapa para ser possível realizar por amostragem o próximo estágio da cadeia de Markov. Essa amostragem é realizada segundo o método de Monte Carlo.

Assim, a partir da configuração  $m$  se altera a configuração do sistema realizando movimentos de translação, rotação, inclusão ou exclusão de moléculas das caixas, transferência de moléculas entre as caixas, reconfiguração das estruturas moleculares, alteração de volume das caixas, dentre outros. Chegando assim em um possível estado  $n$ . Após essa alteração no sistema, a energia total do novo estado é recalculada. O item 2.7.1 trata das possíveis alterações na configuração do sistema e o item 2.7.2 trata do cálculo da energia potencial

Caso a energia potencial calculada seja menor que a energia da etapa anterior, essa nova configuração é aceita, uma vez que estaria mais próximo do equilíbrio termodinâmico, e assim a simulação pode avançar para o próximo passo segundo a cadeia de Markov.

Caso a energia calculada seja maior, existe um critério de aceitação, que pode mesmo assim considerar essa configuração no próximo passo. A razão para se aceitar estados de maior energia é que apesar de improváveis, não se pode desconsiderá-los totalmente, dado que são factíveis e possíveis de serem encontrados mesmo que em menor probabilidade. Nessa etapa de cálculo a teoria estatística de Monte Carlo é aplicada através do critério de seleção de Metrópolis.

A função massa específica de probabilidade do novo estado  $n$  é calculado e uma vez que tem energia potencial maior, o valor será menor que a probabilidade do estado imediatamente anterior  $m$ . Assim, pode-se afirmar a equação 32.

$$\alpha = \frac{\rho_n}{\rho_m} < 1 \tag{32}$$

Segundo o critério de seleção de Metrópolis, é gerado um valor aleatório  $\zeta$  entre 0 e 1. Se  $\zeta$  for maior que  $\alpha$ , a nova configuração é aceita como novo estado  $n$ , do contrário

a nova configuração é descartada e o processo de alteração do estado  $m$  é reiniciado em busca do novo estado  $n$ .

O conjunto de funções massa específica de probabilidade forma uma série convergente. Esse processo é realizado até que a série de massa específica de probabilidade de todos os estados atinge a convergência. Nesse ponto de convergência é possível calcular as propriedades termodinâmicas de interesse.

### 2.7.1. ALTERAÇÕES NA CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA

Durante a simulação do tipo GEMC a etapa de movimentação das partículas ocorre em cada caixa, independentemente. Uma partícula pode ter dois tipos de movimentos internos à caixa que pertence: translação e rotação. Devem ser definidas as probabilidades de translação e de rotação (quando se tem mais de um sítio de interação) de cada molécula em cada uma das diferentes caixas assim como as distâncias máximas de translação e as rotações máximas.

Nesta etapa, pode-se considerar o sistema como um algoritmo NVT, pois número de moléculas, volume e temperatura permanecem inalterados. Para realizar a movimentação, uma partícula é escolhida aleatoriamente na caixa e uma nova posição é, também, aleatoriamente definida. A movimentação é aceita de acordo com as probabilidades calculadas pelas equações 33 e 34.

$$\gamma_{movimento}^I = \frac{\exp(-\beta E_{novo}^I)}{\exp(-\beta E_{antigo}^I)} = \exp(-\beta \Delta E^I) \quad 33$$

$$\min(1, \gamma_{movimento}^I) \quad 34$$

Se um movimento é rejeitado o estado anterior é, então, reconsiderado na Cadeia de Markov. O mesmo procedimento se aplica à segunda caixa conforme Figura 5.

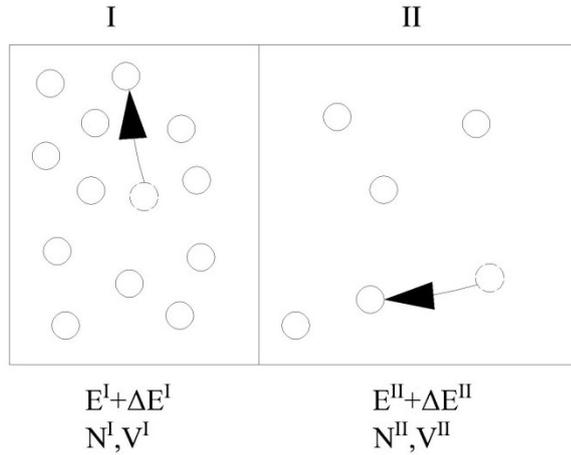


Figura 5: Gibbs Ensemble, etapa de movimentação das moléculas (MAGINN, 2016).

As tentativas de modificação de volume das duas caixas estão diretamente relacionadas, ou seja, a tentativa de variação de volume de uma caixa  $\Delta V$  significa, necessariamente, uma variação contrária no volume da outra  $-\Delta V$ .

Considera-se a caixa 1, como parte de um sistema isotérmico-isobárico (NPT). Uma tentativa nesta etapa significa uma modificação aleatória de volume  $\Delta V$ . Para a caixa 1, a razão de probabilidades dos estados antigo e novo é dada pela equação 35.

$$\gamma_{volume}^I = \exp[-\beta P \Delta V - \beta E^I + N^I \ln(V^I + \Delta V) - N^I \ln(V^I)] \quad 35$$

Uma vez que o volume total do sistema é conservado, um sistema isotérmico-isobárico para a segunda caixa é estabelecido (NPT). Deve-se ressaltar que um dos critérios de coexistência das duas fases é que a pressão na caixa 1 é igual à da caixa 2. A equação 36 apresenta a razão de probabilidades da caixa 2.

$$\gamma_{volume}^{II} = \exp[-\beta P \Delta V - \beta E^{II} + N^{II} \ln(V^{II} - \Delta V) - N^{II} \ln(V^{II})] \quad 36$$

A razão entre as probabilidades para as tentativas combinadas de movimentação é dada pela equação 50.

$$\gamma_{volume} = \gamma_{volume}^I \gamma_{volume}^{II} \quad 37$$

Ao multiplicar as probabilidades na equação 50, admite-se que as cadeias de Markov amostradas por cada região não são afetadas uma vez que as duas mudanças de volume estão diretamente correlacionadas.

O movimento de modificação do volume é de maneira similar ao processo de movimentação da molécula, aceito com uma probabilidade dada pelo critério da equação 38.

$$\min(1, \gamma_{volume})$$

38

Caso o movimento seja rejeitado, o estado antigo é mantido na Cadeia de Markov. A Figura 6 representa a etapa de variação de volume dos *ensembles*.

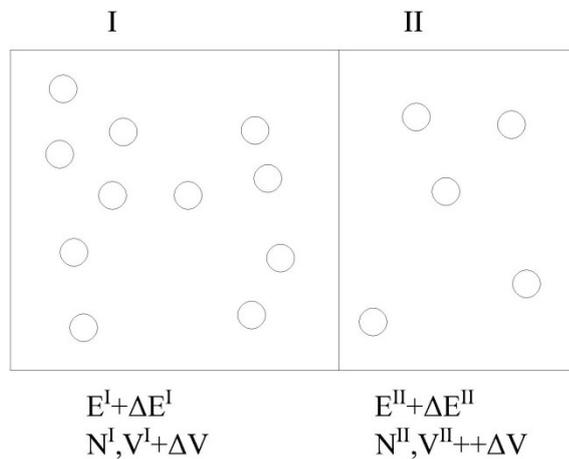


Figura 6 - Gibbs Ensemble, etapa de variação de volume (MAGINN, 2016).

Assim como acontece na etapa de tentativa de mudança de volume, as tentativas de trocas de moléculas entre as caixas estão diretamente relacionadas. A troca de partículas entre as caixas consiste, na verdade, em dois tipos de movimentos simultâneos: a inserção de uma molécula em uma das caixas e a remoção de outra molécula da mesma espécie da outra caixa. As posições em que molécula será inserida e excluída são determinadas aleatoriamente. Sendo assim, a razão entre as probabilidades dos estados novos e antigos é dada pelas equações 39 e 40 sendo  $\Phi$  a constante de Broglie,  $p$  a quantidade de movimento da partícula e  $h$  a constante de Planck.

$$P_{troca}^I = \frac{\exp\left[-\beta E_{novo}^I + \beta(N^I + 1)\mu - \ln(N^I + 1)! - 3(N^I + 1)\ln\Phi + (N^I + 1)\ln V^I\right]}{\exp\left[-\beta E_{antigo}^I + \beta N^I \mu - \ln N^I! - 3N^I \ln\Phi + N^I \ln V^I\right]} \quad 39$$

$$P_{troca}^I = \exp\left[-\beta\Delta E^I + \ln\left(\frac{zV^I}{N^I + 1}\right)\right] \quad 40$$

$$z = \frac{\exp(-\beta\mu)}{\Phi^3} \quad 41$$

$$\Phi = \frac{h}{p} \quad 42$$

Uma vez que a quantidade total de moléculas do sistema é conservada, paralela à tentativa de inclusão da molécula na caixa 1, uma tentativa simultânea de exclusão de molécula acontece na caixa 2. Ou seja, a molécula que será inserida na caixa 1 é a mesma excluída da caixa 2. Sendo assim, um átomo é aleatoriamente selecionado na caixa 2 e destruído, a razão de probabilidades dos estados antigo e novo é dada pela Equação 43.

$$P_{troca}^{II} = \exp\left[-\beta\Delta E^{II} + \ln\left(\frac{zV^{II}}{N^{II} + 1}\right)\right] \quad 43$$

A probabilidade global da etapa de troca pode ser então agora caracterizada pelas equações 44 e 45.

$$P_{troca} = P_{troca}^I P_{troca}^{II} \quad 44$$

$$P_{troca} = \exp\left[-\beta\left(\Delta E^I + \Delta E^{II} + KT \ln\left(\frac{V^{II}(N^{II} + 1)}{V^I N^{II}}\right)\right)\right] \quad 45$$

Uma tentativa é aceita com uma probabilidade dada pelo critério apresentado na equação 46.

$$\min(1, \gamma_{troca}) \quad 46$$

Movimentos que são rejeitados são recontados na cadeia de Markov. Para satisfazer a reversibilidade microscópica, a geração e deleção de moléculas nas caixa I e II devem ser tentadas com igual probabilidade. Isso é atendido escolhendo-se a caixa I ou II na tentativa de geração no decorrer da simulação. Se a caixa II for a então escolhida para a geração, os subscritos I e II na Equação 44 e 45 são intercambiáveis.

A Figura 7 é uma representação do processo de intercâmbio de moléculas entre as caixas.

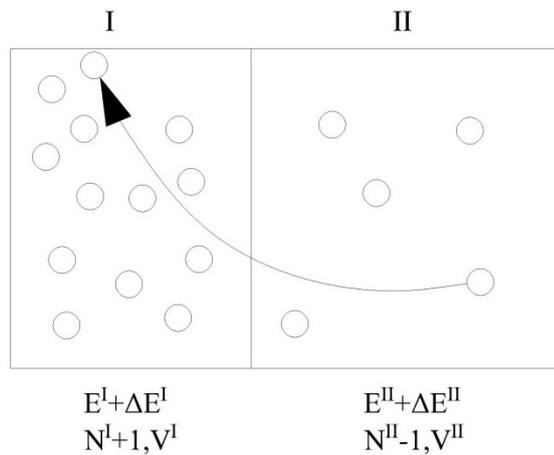


Figura 7 – Gibbs Ensemble, etapa de troca de moléculas (swap).

### 2.7.2. CÁLCULO DA ENERGIA POTENCIAL DO SISTEMA

A energia potencial de um sistema molecular é descrito como a soma das energias interatômicas (comprimentos e ângulos de ligação) e os termos de energia para átomos não-ligados que se subdivide em dois tipos, as interações de van der Waals e as de origem eletrostática decorrente das cargas de cada átomo.

A energia interatômicas do sistema decorre de movimentos harmônicos de comprimentos de ligações e ângulos.

O ângulo pode ser fixo ou apresentar um movimento harmônico, nesse último caso existe uma contribuição para energia potencial calculada pela equação , sendo necessário definir os valores das constantes  $K_\theta$  e  $\Theta_0$ .

$$E_\theta = K_\theta(\theta - \theta_0)^2 \tag{47}$$

No caso de ligações que apresentam um movimento harmônico nas distâncias interatômicas também existe uma contribuição na energia potencial do sistema dada pela equação 50.

$$E_L = \sum_{\text{ligações}} \frac{1}{2} K_b (l - l_0)^2 \quad 48$$

As interações de van der Waals são caracterizadas por forças interatômicas em função da distância entre os átomos e é representada conforme a Figura 8. Nesse gráfico, pode-se observar que quanto mais separadas as partículas, menor a força de atração, a qual aumenta consideravelmente até  $r_0$ . Reduzindo ainda mais a distância entre os átomos, a força de atração começa a diminuir até se anular em  $\sigma$ . Caso ocorra maior aproximação, passa a haver repulsão entre os átomos. O parâmetro  $\sigma$  indica o raio das partículas enquanto  $\epsilon$  representa a maior energia potencial de atração do sistema.

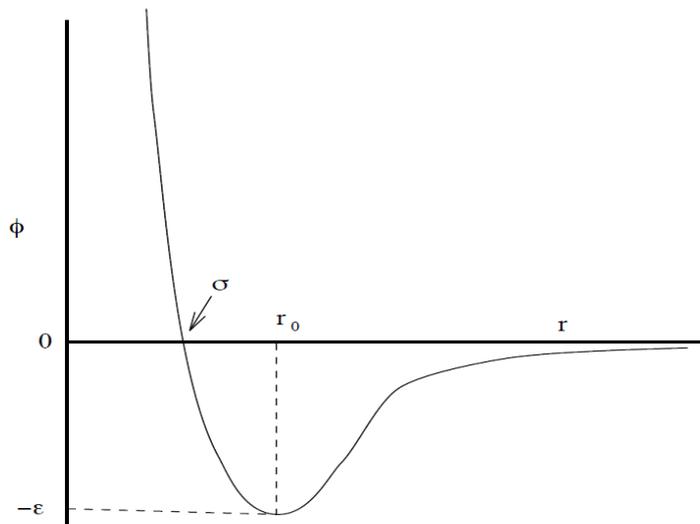


Figura 8: Relação da energia potencial com a distância entre partículas.

Em 1903, Gustav Mie publicou um trabalho onde propõe um modelo para o cálculo da energia potencial entre partículas conforme 49 e 50. Sendo  $Br^{-n}$  o termo repulsivo e  $-Ar^{-m}$  o termo atrativo (MIE, 1903).

$$E_{ij}^{\text{Mie}} = Br^{-n} - Ar^{-m} \quad 49$$

$$E_{ij}(r) = \left( \frac{n}{n-m} \right) \left( \frac{n}{m} \right)^{\frac{m}{n-m}} \varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^m \right] \quad 50$$

Em 1924, John Leonard-Jones publicou uma equação para cálculo das interações intermoleculares a partir do modelo de (MIE, 1903), atribuindo  $n=12$  e  $m=6$ . O potencial de Leonard-Jones está apresentado na equação 51 (JONES, 1924).

$$E_{ij}(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad 51$$

Para misturas, é necessário o uso de regras de misturas, nas quais os parâmetros individuais de cada espécie são combinados para gerar um único parâmetro da mistura. Existem diversas regras de misturas presentes na literatura, sendo a mais utilizada a de Lorentz-Berthelot (equações 52 e 53), cujo parâmetro da mistura é uma média geométrica para  $\varepsilon$  e uma média aritmética para  $\sigma$ .

$$\varepsilon_{ab} = \sqrt{\varepsilon_a \varepsilon_b} \quad 52$$

$$\sigma_{ab} = \frac{(\sigma_a + \sigma_b)}{2} \quad 53$$

Para espécies que possuem momentos polares ou quadrupolares, além das interações de van der Waals, é necessário considerar as interações eletrostáticas como contribuinte para energia potencial total do sistema. Isso implica em adicionar ao modelo de energia potencial um termo de soma das contribuições eletrostáticas de todas as espécies com carga (AVENDAÑO et al., 2011).

A equação 54 apresenta o modelo geral de energia potencial de um sistema considerando o termo de contribuição eletrostática (AVENDAÑO et al., 2011). Sendo esse termo, o somatório da interação entre todos os sítios carregados das moléculas do sistema (sítios a e b no caso da equação 55).

$$E_{(t)} = E_{at(r)} + E_{rep(r)} + E_{elet} \quad 54$$

$$E_{\text{elet}} = \sum_a \sum_b \frac{q_a q_b}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}}$$

A soma da equação 55 não somente converge muito lentamente, mas também se caracteriza por ser uma série condicionalmente convergente, ou seja, o resultado depende da ordem do somatório. Assim, existem inúmeros métodos para realizar a soma das contribuições eletrostáticas de todos os sítios carregados. Um deles é o método de Ewald que não somente permite uma convergência mais rápida como torna a série absolutamente convergente (LEE; CAI, 2009).

A equação 56 apresenta o método de somatório de Ewald.

$$E_{\text{elet}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha |r_{ij} + n|)}{|r_{ij} + n|} + \frac{1}{\pi L^3} \sum_{k \neq 0} 4 \frac{\pi^2}{|k^2|} e^{-\frac{\pi^2 |k^2|}{\alpha^2}} \cos(kr_{ij}) - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 +$$

$$+ \frac{2\pi}{(2\epsilon_0 + 1)L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i r_i \right|^2 \quad 56$$

Sendo  $\epsilon_0$  a permissividade no vácuo (constante dielétrica) e  $\alpha$  o fator de convergência.

Em simulações em que os sistemas tem pequenas dimensões o método de Ewald pode ser utilizado de maneira viável em toda a caixa de simulação. No entanto, os sistemas atuais cresceram o suficiente para ser necessário um ponto de corte na caixa de simulação de forma a ainda ser possível utilizar o o método de Ewald de forma viável. O parâmetro  $\alpha$  é o responsável na equação por incluir esse ponto de corte (FENNELL; GEZELTER, 2006).

Outro método de cálculo é o *Damped Shifted*, no qual a soma das contribuições eletrostáticas é feita apenas dentro de um raio  $R_c$  em torno de cada partícula. Wolf e colaboradores apresentaram um trabalho em 1999 em que propuseram uma equação denominada Shifted Coulomb para cálculo da contribuição eletrostática na energia potencial (WOLF et al., 1999).

No entanto, os próprios autores verificaram que tal equação era insuficiente para uma determinação precisa da energia com distâncias de corte razoáveis. Se tratava de um problema de convergência uma vez que conforme se aumentava o raio de corte mais a energia potencial calculada flutuava em torno do valor esperado, apesar

das oscilações convergirem para o valor correto. Assim, foi aplicada uma função *Damping* a fim de acelerar a convergência e foi denominada *Damped Shift* o novo modelo de cálculo da contribuição eletrostática na energia potencial total (WOLF et al., 1999).

A equação 57 apresenta a soma da contribuição eletrostática para cálculo da energia potencial com raio de corte  $R_c$ .

$$V_{DS}(r) = q_i q_j \left( \frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r} - \frac{\text{erfc}(\alpha R_c)}{R_c} + \left( \frac{\text{erfc}(\alpha R_c)}{R_c^2} + \frac{2\alpha}{\pi^{1/2}} \frac{\exp(-\alpha^2 R_c^2)}{R_c} \right) (r - R_c) \right) \quad 57$$

para  $r < R_c$ .

Assim, a equação da energia potencial considerando as contribuições de van der Waals e eletrostática pode ser expressa pela equação 58.

$$E_{ij}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad 58$$

### 2.7.3. CAMPOS DE FORÇA

Os modelos de campos de força entre as partículas fornecem os parâmetros necessários para o cálculo da energia potencial do sistema e portanto, determinam os resultados da simulação.

Existem algumas formas de modelar o campo de forças intermoleculares. Uma delas está relacionada à teoria quântica, na qual se calcula, com diferentes níveis de acurácia, a energia potencial a partir de uma dada configuração dos microestados. Através da teoria quântica é possível se obter modelos da energia potencial, possibilitando avaliações quantitativas e qualitativas de cada sistema. Existem inúmeros métodos para a modelagem quântica da energia potencial, entretanto, a grande desvantagem de determinar um modelo de campo de forças a partir de cálculos quânticos é que em muitos casos elas são proibitivas dada a tecnologia computacional atual. Mesmo assim, todos os

anos, novos trabalhos são publicados com sistemas mais complexos conforme a capacidade computacional evolui (MAGGIN, et. al., 2016).

Outra forma de modelagem dos campos de força é através de dados experimentais. Empiricamente obtêm-se as propriedades macroscópicas de um dado sistema e a partir desses dados obtêm-se informações sobre interações moleculares que podem ser colocadas em um campo de força e usadas para prever propriedades em condições diferentes daquelas em que os experimentos foram conduzidos (MAGGIN, et. al., 2016).

O método menos elegante (mas indiscutivelmente mais eficaz) é postular um modelo de campo de força, ajustar os parâmetros com base em dados experimentais e depois extrapolar o uso deste campo de força para outras condições (MAGINN, et. al., 2016).

### 2.7.3.1. H<sub>2</sub>S

Os modelos de campos de força presentes na literatura para misturas contendo H<sub>2</sub>S não são muito abundantes e as faixas de aplicação são restritas.

Em 1986, Jorgensen e colaboradores publicaram um estudo a respeito de simulações moleculares utilizando a técnica estatística de Monte Carlo para compostos sulfurados puros, dentre eles o H<sub>2</sub>S. O campo de força utilizado por Jorgensen considerou a molécula de H<sub>2</sub>S com um sítio de interação do tipo van der Waals e os três sítios com interações eletrostáticas (JORGENSEN, 1986).

A Figura 9 apresenta um esquema ilustrativo da molécula de H<sub>2</sub>S contendo três sítios de interação, sendo que no modelo de Jorgensen, 1986 apenas o átomo de enxofre possui interação do tipo van der Waals.

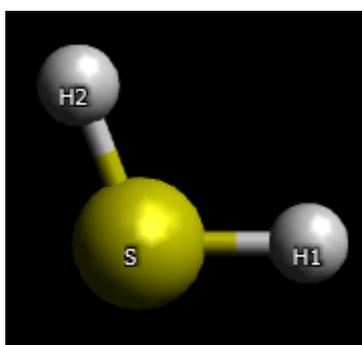
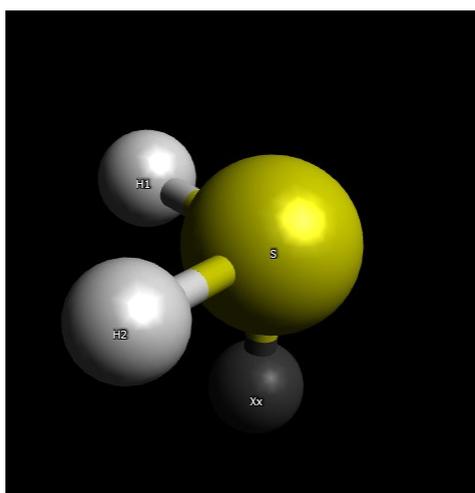


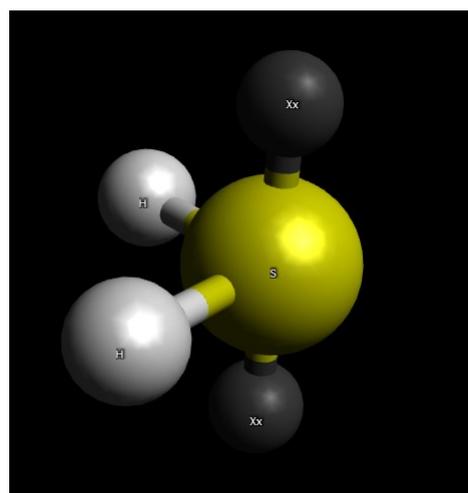
Figura 9: Esquema ilustrativo da molécula de H<sub>2</sub>S com os sítios de interação.

Na data de publicação do trabalho de Jorgensen não haviam referências de campo de força para compostos sulfurados, assim, para realização da simulação o autor utilizou as cargas e os parâmetros de Leonard Jones que estavam sendo aplicados em estudos com biomoléculas e complexos iônicos na fase gasosa (JORGENSEN, 1986). A parametrização original proposta por Jorgensen não apresentou boa acurácia no equilíbrio líquido vapor para o  $H_2S$  (KAMATH; LUBNA; POTOFF, 2005).

Em 1988, Forester e colaboradores publicaram um trabalho propondo dois novos modelos para o  $H_2S$  baseado nos modelos já existentes na época para a água. Da mesma forma que no trabalho de Jorgensen, 1986, os novos modelos consideravam apenas o átomo de enxofre com interação do tipo van der Waals, a diferença era a inclusão de novos sítios de interação eletrostática além dos dois já considerados por Jorgensen. Um dos modelos considerava 4 sítios de interação eletrostática enquanto o outro considera 5 sítios (FORESTER; MCDONALD; KLEIN, 1989).



Modelo 4 sítios



Modelo 5 sítios

Figura 10: Representação esquemática do modelo de campo de forças utilizando 4 e 5 sítios de interação eletrostática.

O objetivo do trabalho de Forester e colaboradores era determinar as propriedades termodinâmicas do  $H_2S$  puro na fase líquida e sólida através de dinâmica molecular aplicando os dois modelos propostos. Nesse trabalho também foram realizadas simulações utilizando o modelo de Jorgensen, 1986 (FORESTER; MCDONALD; KLEIN, 1989).

A conclusão do trabalho foi que apesar dos modelos propostos serem promissores seria necessário a reparametrização dada a perda de acurácia dos modelos em representar condições de baixa temperatura da fase líquida e sólida (FORESTER; MCDONALD; KLEIN, 1989). Além disso, realizando a simulação molecular pelo método Monte Carlo para determinar as propriedade termodinâmicas do  $H_2S$  puro em equilíbrio líquido vapor, pode-se observar que ambos os modelos de campo de força não apresentaram bons resultados reforçando a necessidade de reparametrização (KAMATH; POTOFF, 2006).

Diante do exposto, em 1997 os autores Kristóf e Loszi publicaram um trabalho de reparametrização dos modelos propostos por Forester e colaboradores. Nesse trabalho foram realizadas simulações moleculares pelo método de Monte Carlo para obtenção das propriedades termodinâmicas do equilíbrio líquido vapor do  $H_2S$  puro utilizando três modelos de campos de força para comparação: o modelo proposto por Jorgensen (JORGENSEN, 1986), o modelo de Forester e colaboradores com 4 sítios de interação (FORESTER; MCDONALD; KLEIN, 1989) e um terceiro modelo proposto pelos autores através da reparametrização do modelo de 4 sítios de Forester e colaboradores (KRISTÓF; LISZI, 1997). A Figura 11 apresenta os resultados obtidos pelos autores.

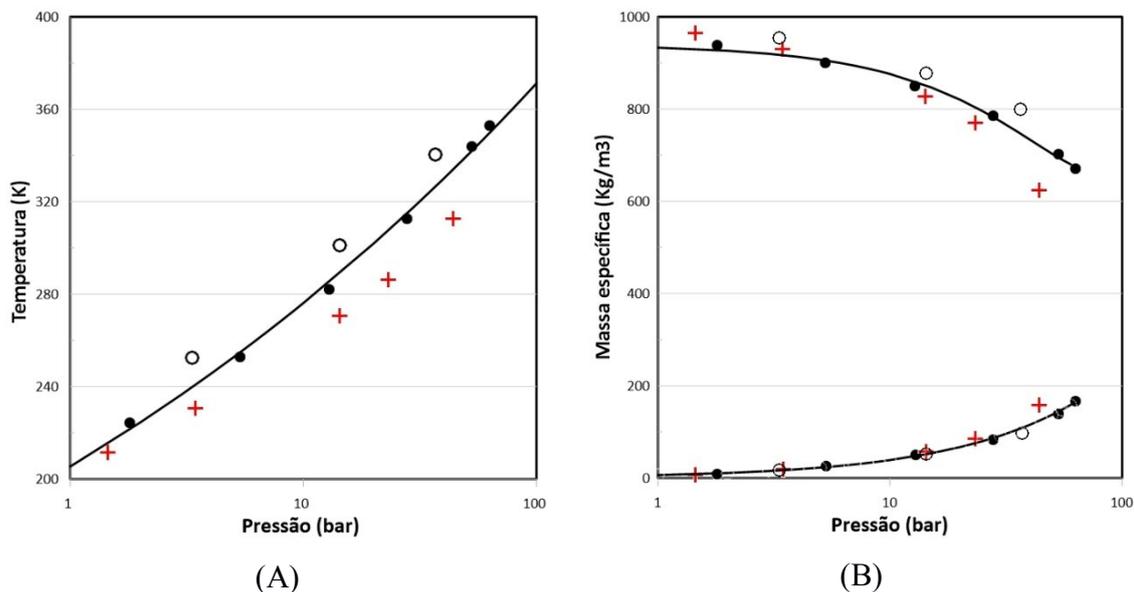


Figura 11: Dados do equilíbrio líquido vapor (A) e relação da massa específica com pressão (B) para  $H_2S$  puro. Para representar os dados obtidos pelo modelo de Jorgensen (JORGENSEN, 1986) foi utilizado cruces. Para o modelo de 4 sítios de Forester (FORESTER; MCDONALD; KLEIN, 1989) foram utilizados círculos vazios e para o modelo reparametrizado proposto por Kristóf e Liszi (KRISTÓF; LISZI, 1997) a

indicação é por círculos cheios As linhas sólidas são ajustes polinomiais dos dados experimentais obtidos por Lewis (1968) (LEWIS; FREDERICKS, 1968).

O novo modelo reparametrizado apresentou melhor concordância com os dados experimentais no equilíbrio líquido vapor em relação aos modelos propostos por Jorgensen (JORGENSEN, 1986), e Forester (FORESTER; MCDONALD; KLEIN, 1989).

A Figura 12 é uma representação da molécula de H<sub>2</sub>S sob a perspectiva do modelo de campo de força de Kristóf e Liszi (KRISTÓF; LISZI, 1997).

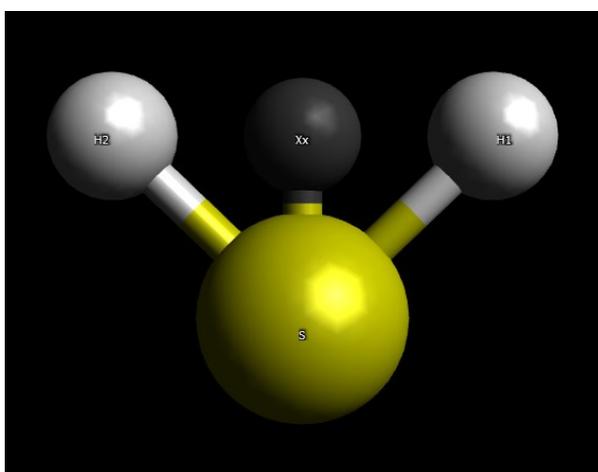


Figura 12: Representação esquemática da molécula de H<sub>2</sub>S conforme modelo proposto por Kristóf e Liszi (1997). O sítio Xx não possui nenhum átomo e possui interação apenas do tipo eletrostática.

A publicação desses novos modelos de campo de força representou um grande avanço na simulação molecular do H<sub>2</sub>S puro. O próximo passo naturalmente seria o desenvolvimento de modelos que pudessem ser aplicados para mistura e assim a simulação molecular estaria pronta para ser usada como ferramenta de predição das propriedades termodinâmicas de sistemas contendo H<sub>2</sub>S (DELHOMMELLE; MILLIÉ; FUCHS, 2000).

Na época da publicação do trabalho de Kristóf e Loszi (KRISTÓF; LISZI, 1997) os estudos estavam sendo bem sucedidos no sentido de definir modelos moleculares capazes de descrever misturas de alcanos e misturas de alcanos com CO<sub>2</sub> (ERRINGTON; PANAGIOTOPOULOS, 1999; NATH et al., 1998; NATH; BANASZAK; DE PABLO,

2001). Entretanto as pesquisas para misturas de alcanos com H<sub>2</sub>S não estavam apresentando bons avanços. Um dos motivos dessa dificuldade em encontrar modelos para essas misturas é a grande contribuição eletrostática do H<sub>2</sub>S no cálculo da energia potencial total (DELHOMMELLE; MILLIÉ; FUCHS, 2000).

Entretanto, em 2000, Delhommelle e colaboradores publicaram um estudo reportando bons resultados para simulação molecular do binário H<sub>2</sub>S+pentano. Para o H<sub>2</sub>S foi proposto um campo de forças reparametrizado a partir do modelo de cinco sítios proposto por Kristóf e Loszi (1997), já para o pentano foi utilizado um modelo de campo de força proposto por Toxsvaerd (1997) denominado pelo autor como *Anisotropic United Atom Model (AUA3)* (DELHOMMELLE; MILLIÉ; FUCHS, 2000; KRISTÓF; LISZI, 1997; TOXVAERD, 1997).

O modelo de Delhommelle e colaboradores (2000) considera cinco sítios com interação somente do tipo eletrostática, dos quais dois sítios não contêm nenhum átomo e os outros três ocupados pelo enxofre e hidrogênios. Para interações do tipo van der Waals o modelo proposto sugere apenas um sítio deslocado em 0,1254 Å do átomo de enxofre e não ocupado por nenhum átomo (DELHOMMELLE; MILLIÉ; FUCHS, 2000).

A Figura 13 é uma representação do átomo de H<sub>2</sub>S sobre a perspectiva do modelo de Delhommelle et al. (2000).

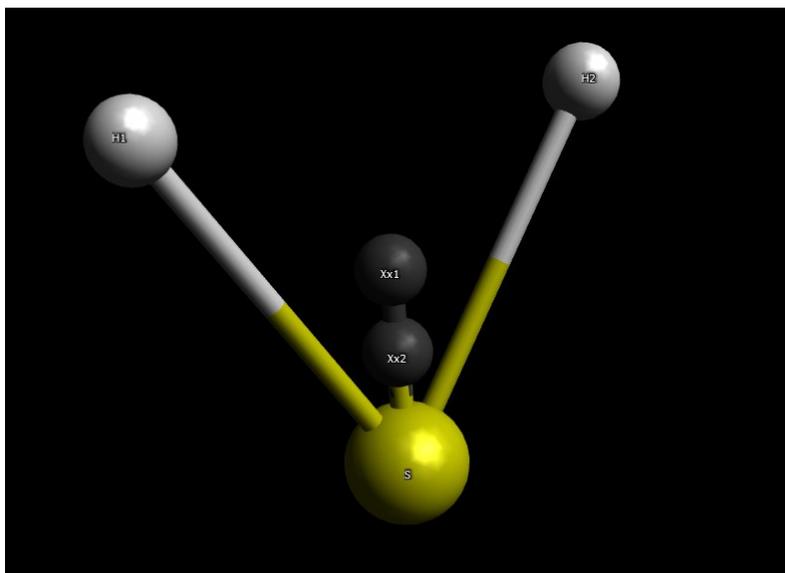


Figura 13: Representação esquemática da molécula de H<sub>2</sub>S conforme modelo proposto por Delhommelle et. al. (2000). O sítio Xx2 possui interação apenas do tipo van der

Waals, enquanto os outros quatro sítios representados possuem interações apenas eletrostáticas.

A Figura 14 apresenta os resultados obtidos na simulação molecular pelo método de Monte Carlo para o binário H<sub>2</sub>S+pentano (A) e H<sub>2</sub>S puro (B) utilizando o modelo proposto por Delhommelle e colaboradores (DELHOMMELLE; MILLIÉ; FUCHS, 2000).

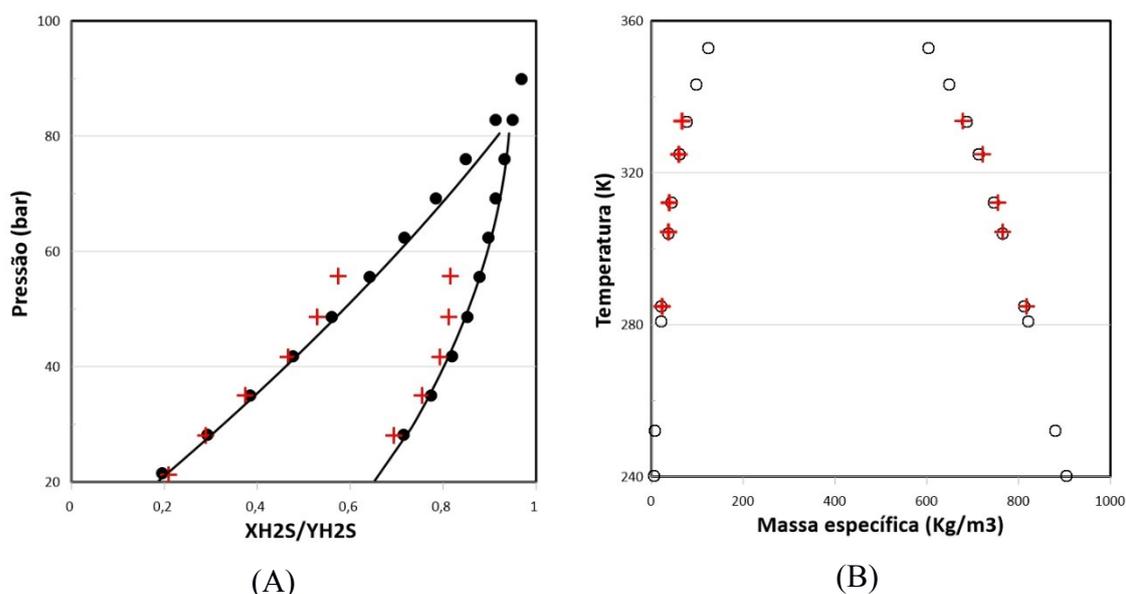


Figura 14: Dados do equilíbrio líquido vapor a 344,16K da mistura de H<sub>2</sub>S + pentano (A) e relação da massa específica com pressão do H<sub>2</sub>S puro (B). As cruces indicam o resultado da simulação, os círculos fechados os dados experimentais reportados por Reamer et al. (1953) e os círculos abertos os dados experimentais reportados por Goodwin (1983). As linhas sólidas são ajustes polinomiais dos dados experimentais (DELHOMMELLE; MILLIÉ; FUCHS, 2000; GOODWIN, 1983; REAMER; SAGE; LACEY, 1953). X é a composição da fase líquida e Y a composição na fase gasosa.

Conforme se observa nos resultados apresentados na Figura 14 o modelo de campo de força reparametrizado para H<sub>2</sub>S proposto por Delhommelle e colaboradores apresentou boa concordância com os dados experimentais para mistura binária H<sub>2</sub>S + pentano se mostrando bastante promissor para estudos futuros com outras misturas contendo H<sub>2</sub>S.

Em 1998, Nath e colaboradores publicaram um artigo propondo um novo campo de forças para alcanos. Esse modelo foi denominado pelos autores como NERD e se apresentou bem eficaz na predição das massa específicas dos alcanos C2 a C16, massa específica de líquidos de C8, C16, C36, C44 e C70, além de apresentar bons resultados na determinação dos coeficientes de Virial para alcanos de cadeia curta. Além disso, esse modelo se mostrou bastante eficaz na predição dos dados de equilíbrio de fase para componentes puros e misturas de alcanos. (NATH; ESCOBEDO; DE PABLO, 1998).

O modelo NERD aplicado em alcanos considera os grupamentos de carbono e hidrogênio como um pseudoátomo. Esse tipo de abordagem é denominado na literatura como modelo *United Atom (UA)*. A Figura 15 ilustra a forma como modelo NERD considera a molécula pentano, por exemplo (NATH; ESCOBEDO; DE PABLO, 1998).

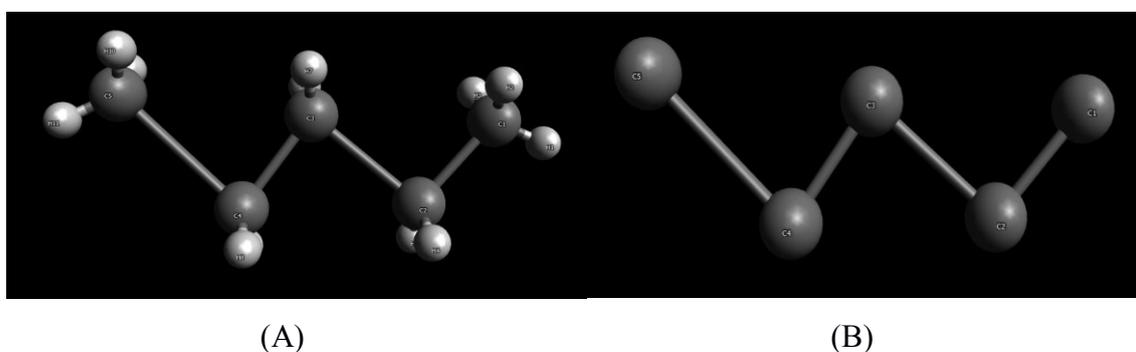


Figura 15: (A) Representação da molécula de pentano. (B) Descrição da molécula de pentano conforme modelo NERD.

Em 2003, Nath e colaboradores publicaram um estudo da aplicação do modelo de campo de força NERD para misturas de H<sub>2</sub>S com alcanos de cadeias mais longas (pentano, n-dodecano, n-hexadecano e n-eicosano). Para aplicação nas moléculas de H<sub>2</sub>S o modelo NERD foi remodelado de forma que os átomos de hidrogênio são explícitos e possuem interações de van der Waals e eletrostáticas. Para os alcanos foi utilizado o modelo NERD originalmente proposto em 1998 (UA) (NATH, 2003).

O modelo NERD para o H<sub>2</sub>S considera três sítios de interação tanto eletrostática quanto por forças de van der Waals. Diferente do modelo NERD originalmente proposto para alcanos, no H<sub>2</sub>S a interação dos átomos de hidrogênio também é considerada. Os autores acreditam que com essa alteração no modelo se obtém maior flexibilidade nas simulações de misturas de com diferentes alcanos (NATH, 2003).

Tanto o trabalho de Nath publicado em 2003 quanto o artigo de Delhomelle e colaboradores (2000) apresentaram resultados de simulações moleculares da mistura H<sub>2</sub>S+pentano em 377,6K. O primeiro autor utilizou o modelo NERD para H<sub>2</sub>S enquanto Delhomelle e colaboradores (2000) utilizaram o modelo de quatro sítios para o H<sub>2</sub>S. A Figura 16 apresenta o comparativo dos resultados encontrados em ambas simulações em relação ao dados experimentais reportados por Reamer et al. (1953). A Tabela 12 apresenta o desvio médio dos resultados das duas simulações.

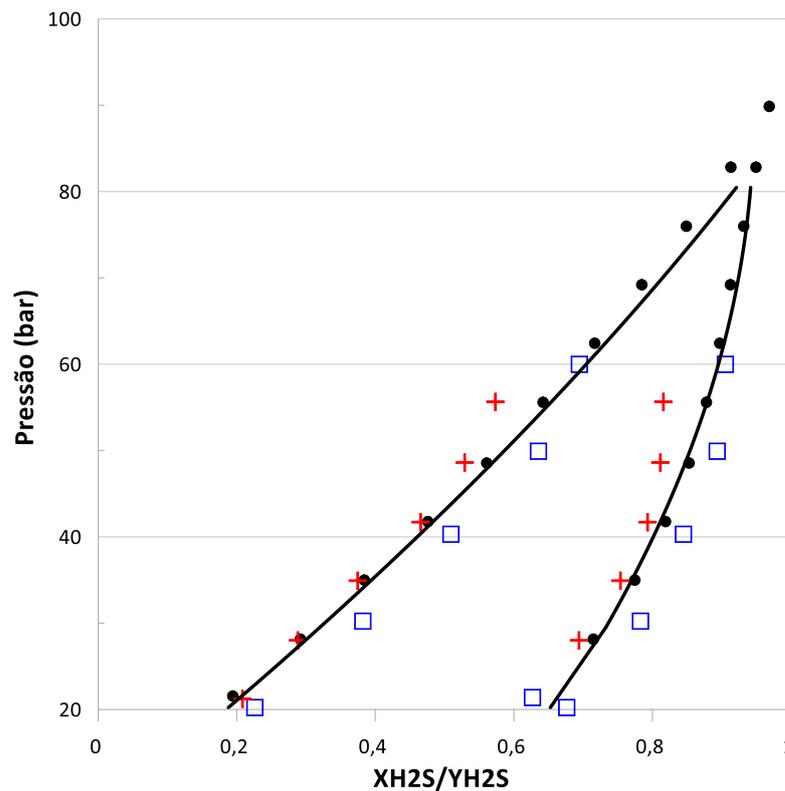


Figura 16: Diagrama de pressão-composição para mistura binária H<sub>2</sub>S+pentano a 377,6K. Círculos fechados são os dados experimentais reportados por Reamer et al. (1953). Quadrados abertos são os resultados da simulação utilizando o modelo Nerd e cruzeiros são os resultados da simulação com o modelo de quatro sítios proposto por Delhomelle em 2000. As linhas sólidas são ajustes polinomiais dos dados experimentais (DELHOMMELLE; MILLIÉ; FUCHS, 2000; NATH, 2003; REAMER; SAGE; LACEY, 1953).

Os resultados das simulações apresentaram boa concordância com os dados experimentais sem necessidade de reparametrização do modelo NERD para o H<sub>2</sub>S. Esse novo modelo proposto para o H<sub>2</sub>S representou um grande avanço na simulação molecular

uma vez que possibilitou novos estudos de aplicação para misturas diferentes do trabalho de Nath, 2003 (NATH, 2003).

Em 2005, Kamath e colaboradores propuseram um campo de força para H<sub>2</sub>S baseado no modelo de Jorgensen, onde, da mesma forma, são considerados três sítios de interação eletrostática e um sítio com interação de van der Waals. No entanto, uma vez que a parametrização original proposta por Jorgensen não apresentou boa acurácia no equilíbrio líquido vapor, os autores realizaram uma reparametrização do modelo para melhoria dos dados simulados em relação aos dados experimentais de ELV (KAMATH; LUBNA; POTOFF, 2005).

Dessa forma, como resultado desse estudo, Kamath e colaboradores publicaram em 2006 um trabalho para predição de propriedades termodinâmicas das misturas binárias H<sub>2</sub>S + n-alcenos, H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> e misturas ternárias H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> utilizando simulação molecular (KAMATH; POTOFF, 2006). Para o metano foi utilizado o campo de força *Transferable Potentials for Phase Equilibria Explicit Hydrogen (TRAPPE-EH)* proposto por Siepmann e colaboradores (CHEN; SIEPMANN, 1999) e para o dióxido de carbono foi utilizado o modelo *Transferable Potentials for Phase Equilibria (TRAPPE)* proposto por Potoff e colaboradores (2001) (POTOFF; SIEPMANN, 2001).

A Figura 17 apresenta os resultados das simulações do binário CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>S apresentadas nesse trabalho, enquanto a Figura 18 apresenta os resultados de CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S. A apresenta os resultados do ternário H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>.

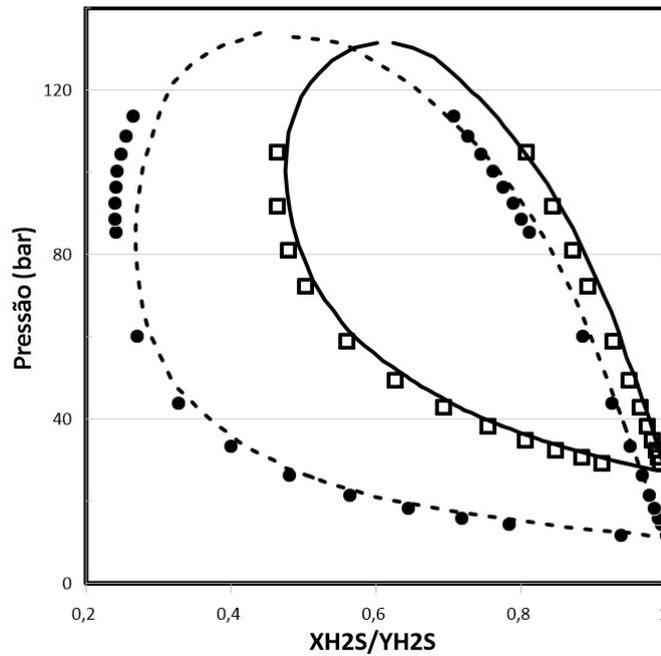


Figura 17: Resultado da simulação da mistura  $H_2S+CH_4$  utilizando o modelo proposto por Kamath (2005) (KAMATH; LUBNA; POTOFF, 2005) para o  $H_2S$  e o modelo TRAPPE-EH para o metano. As linhas contínua e tracejada indicam os dados experimentais obtidos de Reamer e colaboradores para 311K e 277K respectivamente (REAMER; SAGE; LACEY, 1953). Os quadrados indicam os resultados da simulação para 311K e os círculos os resultados para 277K.

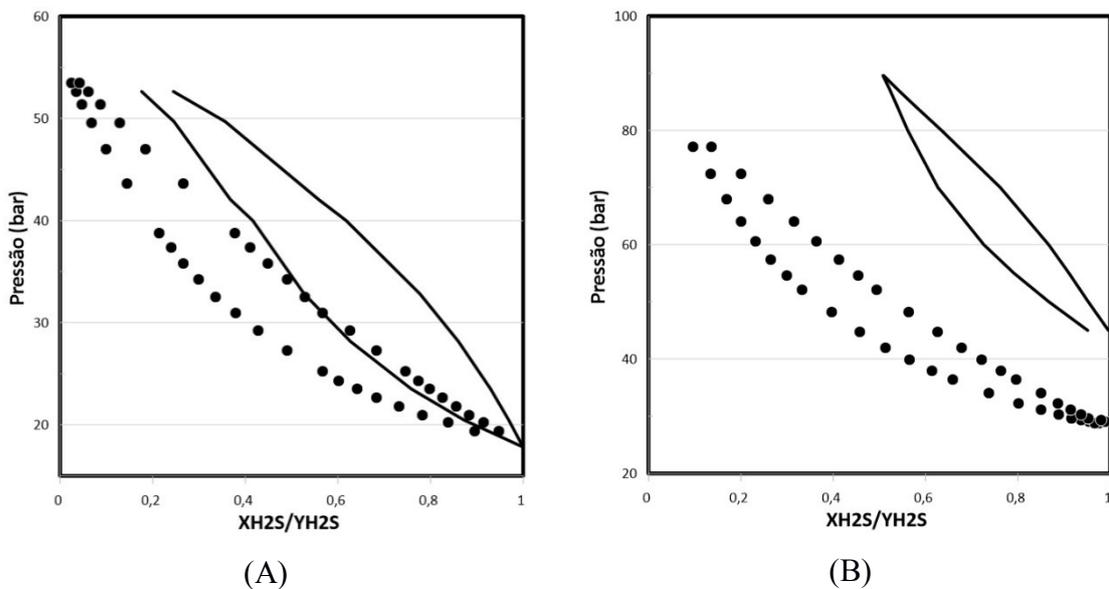


Figura 18: Resultado da simulação da mistura  $H_2S+CO_2$  utilizando o modelo proposto por Kamath (2005) (KAMATH; LUBNA; POTOFF, 2005) para o  $H_2S$  e o modelo

TRAPPE para o CO<sub>2</sub>. Figura (A) indica resultados a 293K e figura (B) a 313,15K. As linhas contínuas indicam os dados experimentais obtidos de Chapoy et. al. (2005) (CHAPOY et al., 2005) e os círculos os resultados da simulação.

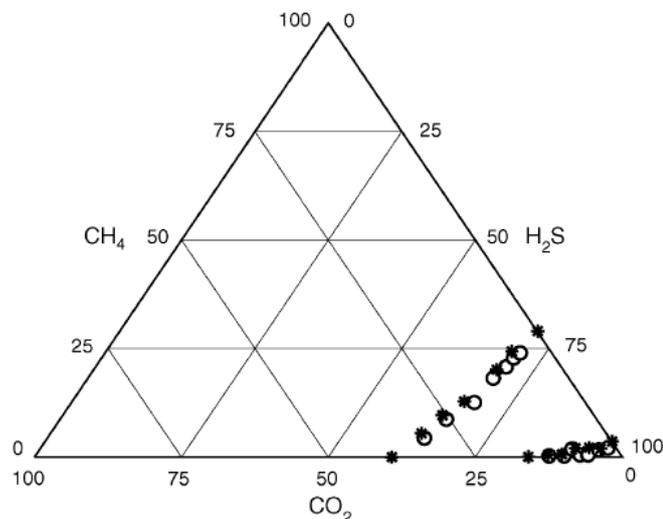


Figura 19: Resultado da simulação da mistura H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> a 310,93K e 41,3 bar utilizando o modelo proposto por Kamath (2005) (KAMATH; LUBNA; POTOFF, 2005) para o H<sub>2</sub>S, o modelo TRAPPE para o CO<sub>2</sub> e TRAPPE-EH para o metano. Os asteriscos indicam os dados experimentais obtidos de Chapoy et. al. (2005) (ROBINSON; LORENZO; MACRYGEORGOS, 1959) e os círculos os resultados da simulação.

O campo de força do H<sub>2</sub>S usado neste trabalho apresentou bons resultados para misturas de H<sub>2</sub>S + n-alcanos, embora desvios são observados em determinadas temperaturas e pressões para misturas específicas. Esses desvios tendem a ser maiores para temperaturas mais próximas da temperatura crítica. Os resultados da simulação para a mistura H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> apresentaram desvios significativos do experimento para ambas as temperaturas estudadas. Estes resultados demonstram que os parâmetros de interações do par H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> ainda não eram adequados e que novos estudos seriam requeridos para obter uma melhor representação dos dados experimentais (KAMATH; POTOFF, 2006)

Apesar do desvio do experimento observado no sistema H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub>, as simulações usadas para prever o comportamento da mistura ternária H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> a 310,93 K e 41,3 bar apresentaram boa concordância com os dados experimentais. Estes resultados mostram que o comportamento da fase prevista das misturas ternárias é menos sensível ao campo de força do que as misturas binárias (KAMATH; POTOFF, 2006).

Em 2002, Vorholz e colaboradores publicaram a simulação molecular do tipo GEMC-NPT e GEMC-NVT a fim de prever as propriedades termodinâmicas do equilíbrio líquido vapor da mistura H<sub>2</sub>S e água nas temperaturas de 313,15K e 423,20K. O modelo utilizado pelos autores para o H<sub>2</sub>S foi o proposto por Kristóf e Lizsi (1997) e para água foi utilizado o modelo TIP4P proposto por Jorgensen et al. (1983). Vorholz e colaboradores (2002) obteve resultados da composição de H<sub>2</sub>S no equilíbrio líquido vapor com erros entre 12% e 37% para fase líquida e 0,1 e 0,3% para fase vapor, demonstrando que o modelo de Kristóf e Lizsi (1997) é bastante promissor para o H<sub>2</sub>S (JORGENSEN et al., 1983; KRISTÓF; LISZI, 1997; VORHOLZ; RUMPF; MAURER, 2002).

O grupo de pesquisa do professor Siepmann da Universidade de Minnesota se dedica a estudar mecânica estatística por meio de simulação molecular. Esse grupo apresentou alguns trabalhos propondo um modelo de campo de força denominado *Transferable Force Fields Potential Energy* (TRAPPE) que pode ser aplicado a diversas moléculas com reparametrizações a depender da substância. Em 2015, Shah e colaboradores, pertencentes ao referido grupo, publicaram um trabalho aplicando o modelo TRAPPE para H<sub>2</sub>S puro e suas misturas com metano e dióxido de carbono (SHAH; TSAPATSI; SIEPMANN, 2015).

O trabalho de Shah, et. al., (2015) descreve quatro modelos diferentes de campo de força para o H<sub>2</sub>S, todos eles baseados no modelo TRAPPE proposto pelo grupo Siepmann. A denominação dos modelos dada pelos autores é X-Y sendo X o número de sítios com interação eletrostáticas e Y o número de sítios com interações do tipo van der Waals. A Figura 20 ilustra os quatro modelos proposto por Shah, et. al., (2015).

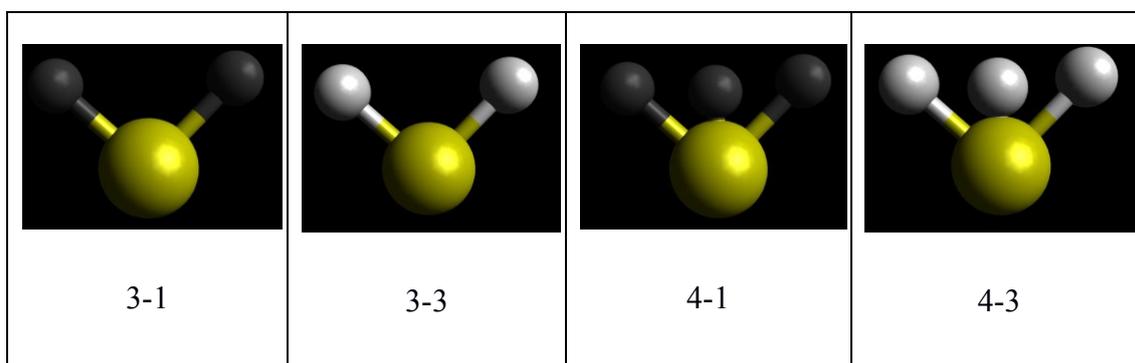


Figura 20: Modelos propostos por Shah et al., (2015). O sítio ocupado pelo átomo de enxofre em amarelo possui interação do tipo eletrostática e van der Waals. Os demais sítios quando possuem interação apenas do tipo eletrostática estão marcados em preto e quando possui ambos os tipos de interação estão em branco.

Para o H<sub>2</sub>S puro, Shah, et. al., (2015) testou os quatro tipos de modelos diferente, a Figura 21 apresenta o resultado das simulações. (BEATON; HEWITT, 1989; CUBITT et al., 1987; GOODWIN, 1983; REAMER; SAGE; LACEY, 1953).

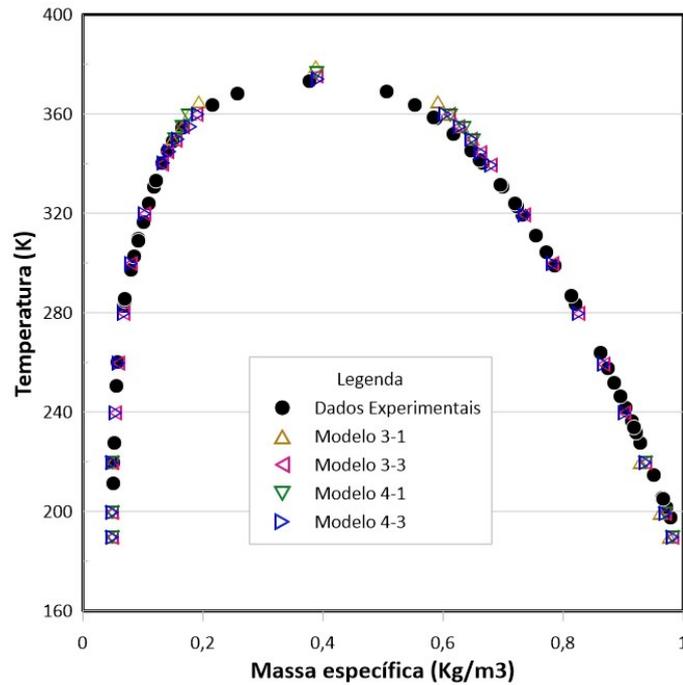


Figura 21: Resultado da simulação do equilíbrio líquido vapor do H<sub>2</sub>S puro utilizando os modelos propostos por Shah, et. al., (2015). Triângulos para cima indicam o modelo 3-1, triângulos para baixo o modelo 4-1. Triângulos para esquerda representa o modelo 3-3 e para direita o modelo 4-3. Os círculos fechados são os dados experimentais obtidos por (BEATON; HEWITT, 1989; CUBITT et al., 1987; GOODWIN, 1983; REAMER; SAGE; LACEY, 1953).

Para a mistura de CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>S, Shah, e colaboradores (2015) utilizaram para o metano o modelo TRAPPE-EH e para o H<sub>2</sub>S os autores testaram os modelos 3-3 e 4-3. Shah, et. al., (2015) realizou simulações para o binário CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>S nas temperaturas de 277,6K e 310,94K. A Figura 29 apresenta os resultados das simulações.

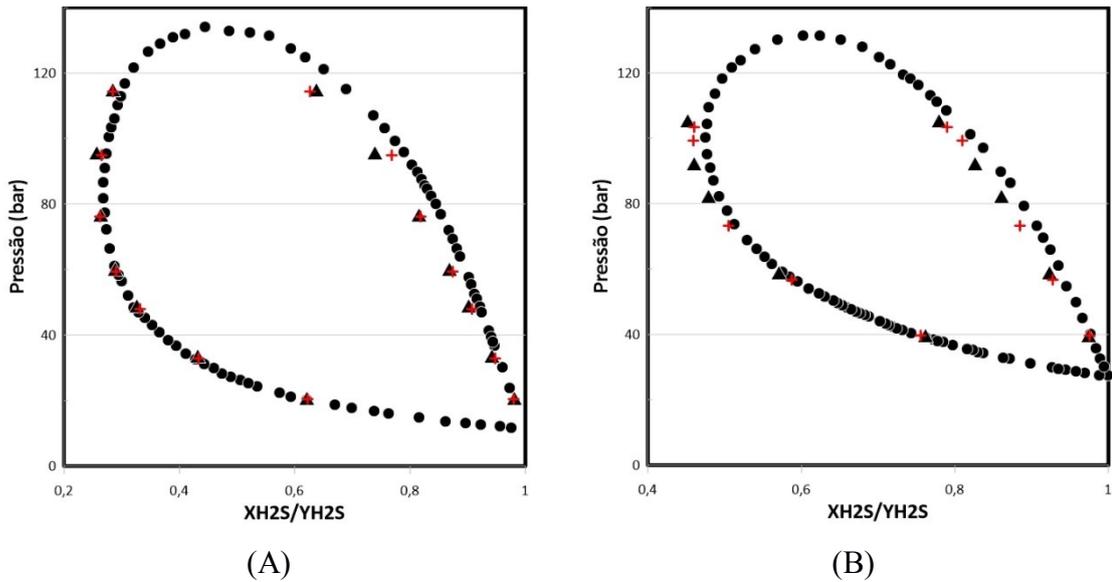


Figura 22: Resultado das simulação da mistura  $H_2S+CH_4$  a 277,6K (A) e 310,94K (B). Cruzes indicam modelo 4-3 e triângulos modelo 3-3 de Shah (2015). Os círculos cheios são dados experimentais (REAMER; SAGE; LACEY, 1953).

Para a mistura de  $CO_2+H_2S$ , Shah, e colaboradores (2015) utilizaram para o dióxido de carbono o modelo TRAPPE proposto por Potoff (2004). Esse campo de força considera o  $CO_2$  com sítios de interação tanto por van der Waals quanto eletrostáticas (POTOFF; SIEPMANN, 2001). Para o  $H_2S$ , Shah, e colaboradores (2015) testaram os modelos 4-1, 3-3 e 4-3 nas temperaturas de 293,16K e 333,16K. A Figura 23 apresentou os resultados. Conforme se observa os modelos 3-3 e 4-3 apresentaram os resultados mais coerentes com os dados experimentais para mistura  $CO_2+H_2S$  em ambas as simulações.

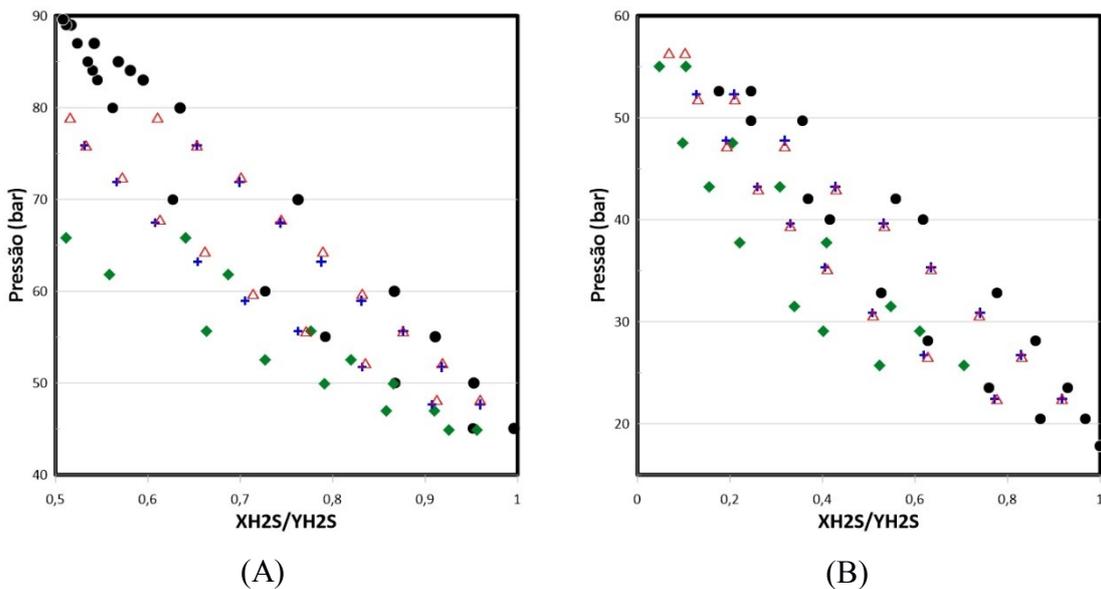


Figura 23: Resultado da simulação da mistura  $\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2$  a 333,16K (A) e 293,16K (B).. Cruzes indicam o modelo 3-3, triângulos 4-3 e losangos o modelo 4-1. Os círculos fechados indicam os dados experimentais obtidos de Chapoy et. al. (2005) (CHAPOY et al., 2005).

Para a mistura de  $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{CH}_4$ , Shah, e colaboradores (2015) utilizaram para o dióxido de carbono o modelo TRAPPE proposto por Potoff (2004). Esse campo de força considera o  $\text{CO}_2$  com sítios de interação tanto por van der Waals quanto eletrostáticas (POTOFF; SIEPMANN, 2001). Para o  $\text{H}_2\text{S}$ , Shah, e colaboradores, 2015 utilizou o modelo 4-3 na temperatura de 238,76K e pressões de 20,68 bar (300psi), 34,47 bar (500 psi) e 48,26 bar (700 psi). A Figura 24 apresenta os resultados.

Conforme observado na Figura 24, as simulações apresentaram boa concordância com os dados experimentais, embora a composição do metano apresentou resultados sobrestimados para fase vapor e subestimados para fase líquida (SHAH; TSAPATSI; SIEPMANN, 2015).

A Tabela 1 apresenta os parâmetros dos modelos de campo de força para o  $\text{H}_2\text{S}$  propostos por cada autor discutido nesse item. Assim como utilizado por Shah, et. al., (2016), a denominação dos modelos a ser adotada será X-Y sendo X o número de sítios com interação eletrostáticas e Y o número de sítios com interações do tipo van der Waals.

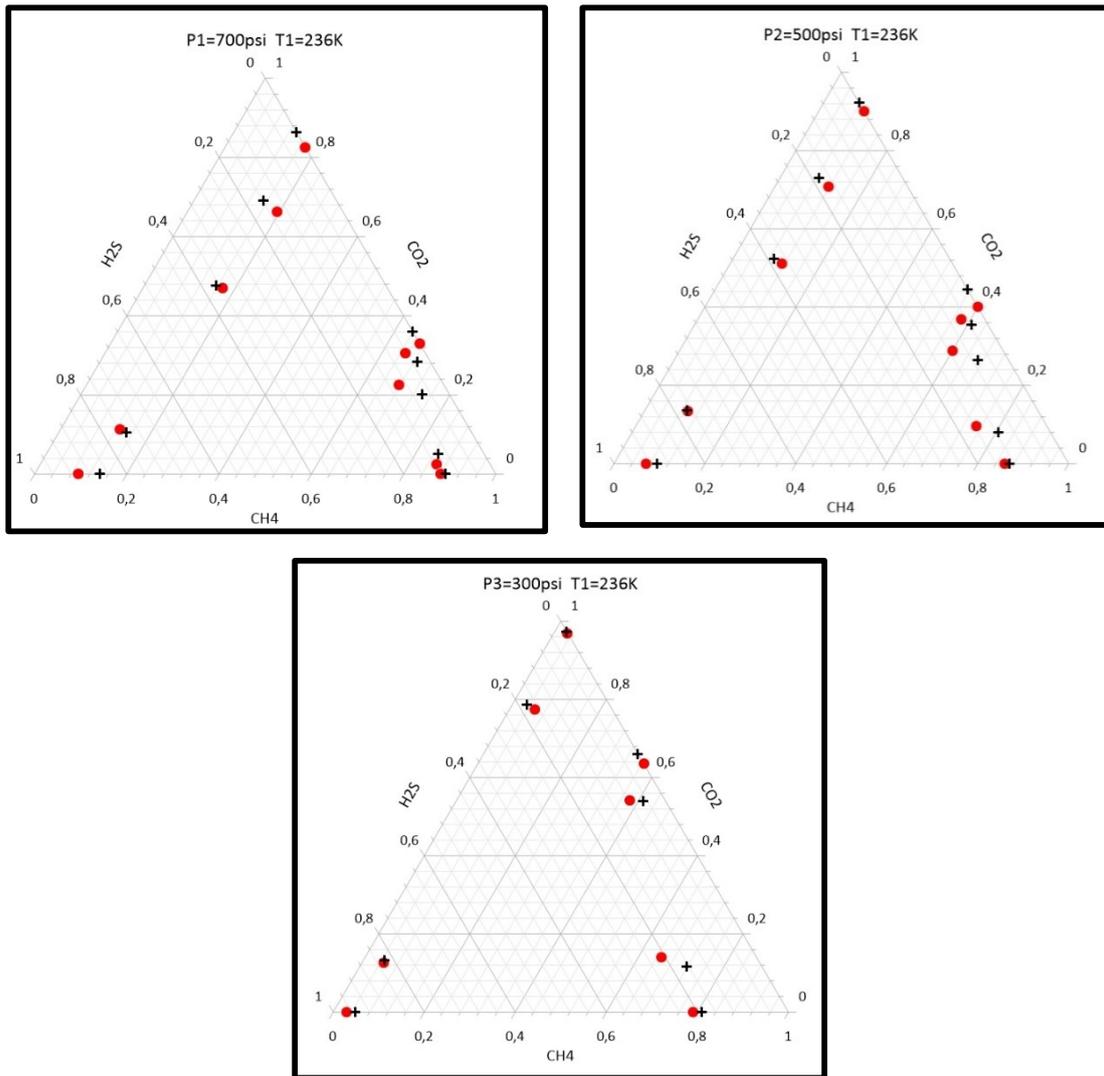


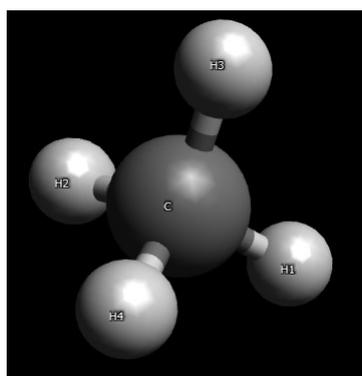
Figura 24: Resultado do ternário CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S+CH<sub>4</sub>. Cruzes indicam os resultados da simulação realizada por Shah, et al (2015) e os círculos fechados indicam os dados experimentais obtidos de Hensel, et al, 1964 (HENSEL; MASSOTH, 1964).

Tabela 1: Parâmetros dos modelos de campo de força presentes na literatura para o H<sub>2</sub>S.

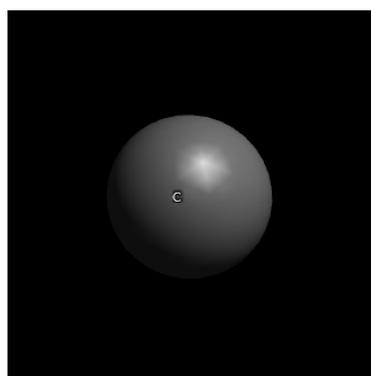
		Parâmetros Campo de Força						
		$\epsilon_{ii}/k_b$	$\sigma_{ii}$	$q_i$	$r_o$	$\theta_o$	$k_{\theta}/k_b$	Referência
		[K]	[A]	[eV]	[A]	[°]	[K/rad <sup>2</sup> ]	
3-1	S	126	3,70	-0,47	S-H 1,34	∠	Fixo	(JORGENSEN, 1986)
	H	-	-	+0,235		H-S-H 92,0		
4-1	S	269,0	3,69	+0,661	S-H 1,3322	∠	Fixo	(FORESTER; MCDONALD; KLEIN, 1989)
	H			+0,278	S-X 0,1933	H-S-H 92,1		
	X			-1,217		H-S-X 46,0		
5-1	S	163,0	3,69	+0,614	S-H 1,3322	∠	Fixo	(FORESTER; MCDONALD; KLEIN, 1989)
	H			+0,145	S-X <sub>1</sub> 0,0377	H-S-H 92,1		
	X <sub>1</sub>			-0,452	S-X <sub>2</sub> 0,7190	H-S-X 46,0		
	X <sub>2</sub>			-0,452				
4-1	S	250	3,73	+0,400	S-H 1,34	∠	Fixo	(KRISTÓF; LISZI, 1997)
	H			+0,250	S-X 0,18	H-S-H 92,0		
	X			-0,900		H-S-X 46,0		
5-1	S			+1,393	S-H 1,3322	∠	Fixo	(DELHOMME LLE; MILLIÉ; FUCHS, 2000)
	H			+0,323	S-X <sub>1</sub> 0,1933	H-S-H 92,1		
	X <sub>1</sub>			-2,039	S-X <sub>2</sub> 0,1254	H-S-X 46,0		
	X <sub>2</sub>	230,0	3,74	0,000				
NERD (3-3)	S	250	3,72	-0,248	S-H 1,365	∠	Fixo	(NATH, 2003)
	H	3,9	0,98	+0,124		H-S-H 91,5		
3-1	S	232,0	3,72	-0,38	S-H 1,34	∠	32780	(KAMATH; POTOFF, 2006).
	H	-	-	+0,19		H-S-H 92,5		
3-1	S	278,0	3,71	-0,250	S-H 1,34	∠	Fixo	
	H	-	-	+0,125		H-S-H 92,0		
3-3	S	125,0	3,6	-0,28	S-H 1,34	∠	Fixo	(SHAH; TSAPATSI; SIEPMANN, 2015).
	H	50,0	2,5	+0,14		H-S-H 92,0		
4-3	S	122,0	3,60	+0,14	S-H 1,34	∠	Fixo	
	H	50	2,5	+0,14	S-X 0,3	H-S-H 92,1		
4-1	X			-0,42		H-S-X 46,0	Fixo	
	S	248,0	3,75		S-H 1,34	∠		
4-1	H			+0,32	S-X 0,5	H-S-H 92,1	Fixo	
	X			-0,64		H-S-X 46,0		

### 2.7.3.2. CH<sub>4</sub>

Na literatura, são utilizados extensivamente dois tipos de modelos moleculares para o metano. O mais simplificado sem os átomos de hidrogênios representados de forma explícita é denominado *United Atom* (UA) e o modelo com os átomos de hidrogênio explícitos é denominado *All Atom* (AA). A Figura 25 apresenta a representação gráfica da molécula de metano conforme esses dois modelos.



Modelo AA (a)



Modelo UA (b)

Figura 25: Representação gráfica do metano conforme modelo AA (a) e UA (b).

Chen e Siepmann (1999) apresentaram um modelo do tipo AA para o metano que denominaram *Transferable Potentials for Phase Equilibria - Explicit Hydrogen* (TRAPPE-EH). Os mesmos autores apresentaram também um modelo UA em 1998 que denominaram *Transferable Potentials for Phase Equilibria - United Atom* (TRAPPE-UA) (CHEN; SIEPMANN, 1999; MARTIN; SIEPMANN, 1998).

Pelo modelo TRAPPE-EH a molécula de metano é representada com cinco sítios de interação. Um deles ocupado pela molécula de carbono e os outros quatro posicionados no meio da ligação entre o carbono e o hidrogênio. Por esse modelo apenas interações do tipo van der Waals são consideradas.

O modelo TRAPPE-UA é bem mais simples, contando com apenas um sítio de interação van der Waals ocupado pelo átomo de carbono.

A Figura 26 apresenta uma comparação entre os resultados dos dois modelos para uma simulação de equilíbrio líquido vapor do metano puro.

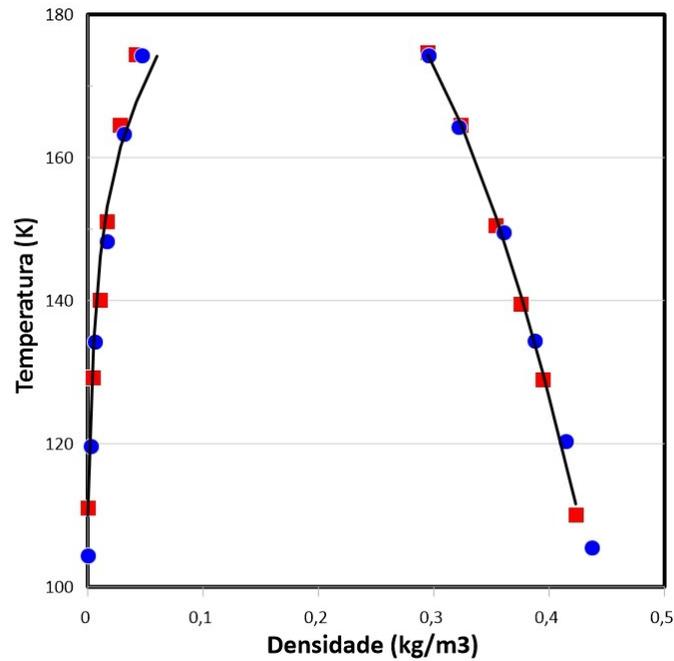


Figura 26: Relação entre massa específica e temperatura no equilíbrio líquido vapor do metano puro. Os círculos indicam o modelo TRAPPE-EH e os quadrados indicam o TRAPPE-UA. As linhas contínuas foram ajustes polinomiais dos dados experimentais reportados por Smith e Srivastava, 1986 (CHEN; SIEPMANN, 1999; MARTIN; SIEPMANN, 1998; SMITH; SRIVASTAVA, 1986).

Ambos os modelos apresentaram resultados com erros de aproximadamente 2%, no entanto, o modelo TRAPPE-EH devido a maior complexidade incorreu em maior esforço computacional.

Como apontado por Aimoli et al (2014), embora o modelo AA seja uma representação mais realista da estrutura molecular do metano, modelos UA podem apresentar uma ótima descrição das propriedades desta molécula em uma ampla faixa de temperatura e pressão. Assim, foram testados ambos modelos de metano nessa dissertação (AIMOLI; MAGINN; ABREU, 2014).

Ungerer e colaboradores (2004) publicaram um estudo de predição por meio de simulações moleculares das propriedades de equilíbrio líquido vapor de misturas binárias de H<sub>2</sub>S com metano a 343K. Os autores utilizaram para o H<sub>2</sub>S o modelo de Kristóf e Liszi (1997) e para o metano o modelo de Moller et. al. (1992) (UNGERER et al., 2004).

O modelo proposto por Moller e colaboradores (1992) possui apenas um sítio de interação, sendo somente do tipo van Der Waals, sendo portanto UA. Originalmente, Moller e colaboradores testaram o modelo com a mistura metano mais etano, sendo que

o etano contava com dois sítios de interação de van der Waals. Os resultados apresentados por esses autores possuíam boa correlação com os dados experimentais da mistura.

A Tabela 2 apresenta os modelos discutidos nesse item e os referidos parâmetros.

Tabela 2: Modelos moleculares de metano mais utilizados na literatura.

		Parâmetros Campo de Força						Referência
		$\epsilon_{ii}/k_b$ [K]	$\sigma_{ii}$ [Å]	$q_i$ [eV]	$r_o$ [Å]	$\theta_o$ [°]	$k_\theta/k_b$ [K/rad <sup>2</sup> ]	
TRAPPE- EH	C	0,01	3,31	-	C-H 1,10	∠ H-C-H 107,8	58765	(CHEN; SIEPMANN, 1999)
	H	15,3	3,31	-				
TRAPPE- UA	C	148	3,73	-	-	-	-	(MARTIN; SIEPMANN, 1998)
UA	C	150	3,73	-	-	-	-	(MÖLLER et al., 1992a)

### 2.7.3.3. CO<sub>2</sub>

Os primeiros modelos para o CO<sub>2</sub> datam da década de 70 e se baseavam em ajustes empíricos dos parâmetros. Pode-se citar três trabalhos pioneiros no desenvolvimento dos modelos de campo de força para o CO<sub>2</sub>: (GIBBONS; KLEIN, 1974; MACRURY; STEELE; BERNE, 1976; SINGER; TAYLOR; SINGER, 1977).

Em 1981, Murthy e colaboradores propuseram um modelo *All Atom* (AA) baseado na proposta de modelo realizada para o nitrogênio com três sítios de interação de van der Waals. Tal modelo apresentou resultados para o CO<sub>2</sub> consideravelmente mais representativos que os modelos pioneiros (MURTHY; SINGER; MCDONALD, 1981).

No entanto, apenas o modelo EMP2 proposto por Harris e Yung (1995) e sua variante exp-6 proposta por Potoff et al. (1999) foram otimizados para cálculo de equilíbrio líquido vapor do dióxido de carbono puro. Por outro lado, os autores não obtiveram sucesso na representação de dados experimentais do CO<sub>2</sub> em mistura (POTOFF; SIEPMANN, 2001).

Assim, em 2001, Potoff e Siepman desenvolveram um modelo TRAPPE-EH para o CO<sub>2</sub> baseado no modelo proposto para alcanos pelos mesmos autores em 1998. Este modelo possui três sítios com interação Lennard-Jones e eletrostática. Os autores

realizaram testes de um modelo considerando um ângulo de união flexível e os resultados mostraram que os modelos flexíveis e rígidos estudados produziram indistinguíveis propriedades de equilíbrio de fase. Assim, o modelo TRAPPE-EH considera ângulo fixo da molécula (POTOFF; SIEPMANN, 2001).

O objetivo final do modelo TRAPPE-EH era prever as propriedades termodinâmicas do CO<sub>2</sub> em mistura. Assim, os autores testaram o novo modelo com as misturas CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> / CO<sub>2</sub>+C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> / CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, obtendo boa correlação com os dados experimentais.

Em 2006, Kamath e Potoff testaram o mesmo modelo TRAPPE-EH para o CO<sub>2</sub> nas simulações moleculares das misturas CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>. Para a mistura com H<sub>2</sub>S, os autores utilizaram o modelo Kamath e Potoff (2005) para o H<sub>2</sub>S. No entanto, pode-se observar nos resultados da Figura 23 que não foi possível obter resultados representativos. (KAMATH; POTOFF, 2006).

Assim, em 2015, Shah e colaboradores publicaram um trabalho de predição via simulação molecular das propriedades do equilíbrio líquido vapor da mistura CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S, dentre outras misturas. Os autores utilizaram o modelo TRAPPE-EH para o CO<sub>2</sub> e para o H<sub>2</sub>S usaram os modelos propostos por esses autores conforme já apresentado no item 2.7.3.1. Mesmo com a melhoria nos resultados, a fase líquida ainda apresentou erros consideráveis na predição da composição, entre 15% e 25%. Assim, ainda é necessário mais estudos de modelos que possam representar as propriedades termodinâmicas da mistura CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S.

Aimoli et al. (2014) testou para o CO<sub>2</sub> puro diferentes modelos de campos de força disponíveis na literatura no cálculo de diversas propriedades, tais como massa específica, capacidade calorífica, velocidade do som, entre outros, em uma ampla faixa de temperatura e pressão, concluindo que o modelo do tipo AA, com os campos de força que incluem forças eletrostáticas, propostos por Potoff e Siepmann em 2001 (TRAPPE-EH) e por Zhang e Duan (2005) apresentaram melhor desempenho.

Portanto, essa dissertação testou o modelo de Zhang e Duan (2005) para o CO<sub>2</sub> em mistura com H<sub>2</sub>S. Esse modelo é do tipo AA e, portanto, tem maior demanda computacional se comparado a modelos UA. Assim, o modelo mais simples do tipo *United Atom* (UA) proposto por Iwai et al (1997) também foi testado para verificar e quantificar a perda de acurácia dos resultados. Esse último modelo possui apenas um sítio de interação do tipo van der Waals.

A Figura 27 indica a representação da molécula de CO<sub>2</sub> conforme modelos UA e AA.

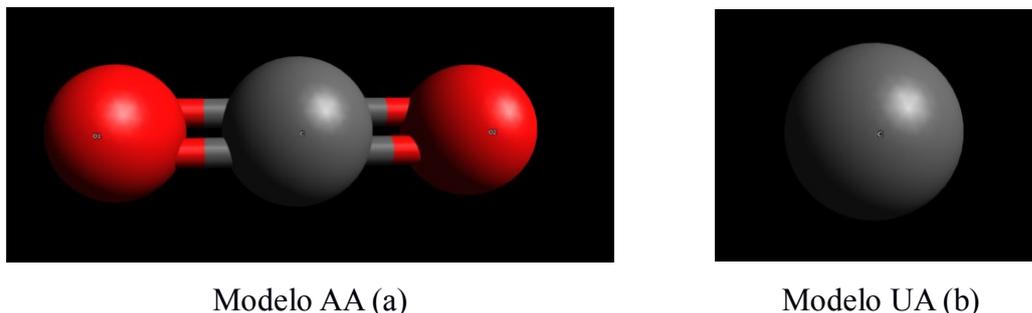


Figura 27: Representação da molécula de CO<sub>2</sub> conforme modelo AA (a) e UA (b).

A Tabela 3 apresenta os modelos discutidos nesse item e os referidos parâmetros. O ângulo da molécula  $\angle\text{O-C-O}$  em todos os modelos do tipo AA foi considerado de 180°.

Tabela 3: Modelos moleculares de dióxido de carbono mais utilizados na literatura.

Parâmetros Campo de Força							
		$\epsilon_{ii}/k_b$ [K]	$\sigma_{ii}$ [Å]	$q_i$ [eV]	$r_o$ [Å]	$k_\theta/k_b$ [K/rad <sup>2</sup> ]	Referência
MSM	C	29	2,785	0,5957	C-O 1,16	Fixo	(MURTHY; SINGER; MCDONALD, 1981)
	O	83,1	3,014	-0,29785			
EMP2	C	28,13	2,8	0,6512	C-O 1,149	148657	(HARRIS; YUNG, 1995)
	O	80,51	3,03	-0,3256			
TRAPPE-EH	C	27	2,8	0,70	C-O 1,16	Fixo	(POTOFF; ERRINGTON; PANAGIOTOPO ULOS, 1999)
	O	79	3,05	-0,35			
Zhang	C	28,845	2,7918	0,5888	C-O 1,16	Fixo	(ZHANG; DUAN, 2005)
	O	82,656	3,0	-0,2944			
Iwai	CO <sub>2</sub>	236,10	3,72	-	-	-	(IWAI et al., 1997)

#### 2.7.3.4. SELEÇÃO DOS MODELOS DE CAMPO DE FORÇA

A seleção dos modelos de campo de força a serem avaliados nesse trabalho é decorrente do desempenho reportado na literatura de cada um deles. A lógica utilizada para seleção dos modelos a serem estudados foi considerar modelos simplificados com menor esforço computacional e modelos mais complexos com melhor representação das moléculas com o custo de maior esforço computacional.

Naturalmente alguns modelos tendem a representar melhor uma fase em detrimento da outra. Dessa forma, o objetivo na seleção dos campos de força foi buscar modelos que melhor representassem ambas as fases, modelos com excelente resultados para uma fase e pouca predição para outra não foram priorizados no trabalho.

Para o H<sub>2</sub>S o primeiro modelo que apresentou resultados representativos dos dados experimentais foi o modelo de Kristóf e Loszi publicado em 1997. Esse modelo de campo de força foi baseado em uma reparametrização dos modelos propostos por Forester e colaboradores em 1989 (FORESTER; MCDONALD; KLEIN, 1989; KRISTÓF; LISZI, 1997). Conforme já apresentado na seção de referências bibliográficas, a Figura 11 apresenta os resultados obtidos pelos autores na simulação de H<sub>2</sub>S puro utilizando o referido modelo.

Desse modo, objetivando uma comparação quantitativa entre o modelo de Forester e colaboradores (1989) e Kristóf e Loszi (1997), foi realizada uma regressão dos dados experimentais publicados por Lewis (1968) (LEWIS; FREDERICKS, 1968). As regressões estão apresentadas na Tabela 4.

A Tabela 5 apresenta os desvios médios em relação a curva de regressão dos dados experimentais. Pelos desvios apresentados na Tabela 5 observa-se de forma quantitativa uma melhor correlação do modelo Kristóf e Loszi (1997) com os dados experimentais nas simulações de H<sub>2</sub>S puro.

Tabela 4: Regressão dos dados experimentais de H<sub>2</sub>S puro.

	Equação de regressão	Coefficiente de determinação (r <sup>2</sup> )
Curva P(bar) x T(K) Figura 11 (A)	$T_{(K)} = 205,32P_{(bar)}^{0,1286}$	0,9969
Curva P(bar) x Massa específica (kg/m <sup>3</sup> ) Fase Líquida Figura 11 (B)	$\rho_{(Kg/m^3)} = 6,3616P_{(bar)}^{0,7855}$	0,9952
Curva P(bar) x Massa específica (kg/m <sup>3</sup> ) Fase Gasosa Figura 11 (B)	$\rho_{(Kg/m^3)} = 0,0411P_{(bar)}^2 - 6,7946P_{(bar)} + 939,88$	0,9946

Tabela 5: Desvio médio relativo dos resultados apresentados na Figura 11 obtidos por diferentes modelos de campo de força na simulação molecular do equilíbrio líquido vapor do H<sub>2</sub>S puro.

Gráfico	Desvio Médio Relativo (%)	
	(KRISTÓF; LISZI, 1997)	(JORGENSEN, 1986)
(A)	4,6%	5,2%
(B)	5,3%	11,6%

Em 2004 Ungerer e colaboradores utilizaram para o H<sub>2</sub>S o modelo de Kristóf e Liszi (1997) nas simulações moleculares para predição das propriedades de equilíbrio líquido vapor de misturas binárias de H<sub>2</sub>S com metano a 343K (UNGERER et al., 2004). Kamath e colaboradores (2006) realizaram a mesma simulação na mesma condição de temperatura, porém utilizando para o H<sub>2</sub>S o campo de força proposto por esses autores.

Ungerer e colaboradores (2004) utilizaram para o metano o modelo de hidrogênios implícitos proposto por Moller, et. al. (1992). Esse modelo considera apenas um sítio com interação somente do tipo van der Waals (MÖLLER et al., 1992b), enquanto Kamath e colaboradores (2006) utilizaram para o metano o campo de força TRAPPE-EH.

A Figura 28 apresenta o resultado das duas simulações comparativamente. Para uma avaliação de forma quantitativa foi realizada uma regressão dos dados experimentais publicados por Kohn et. al. (1958) (KOHN; KURATA, 1958). As regressões estão apresentadas na Tabela 17.

Tabela 6: Regressão dos dados experimentais da mistura H<sub>2</sub>S+CH<sub>4</sub> a 343K.

	Equação de regressão	Coefficiente de determinação(r <sup>2</sup> )
Curva Fração molar H <sub>2</sub> S x P(bar) Fase Líquida	$X = -7E-05P_{\text{bar}}^2 + 0,0101 P_{\text{bar}} + 0,6314$	0,9937
Curva Fração molar H <sub>2</sub> S x P(bar) Fase Gasosa	$Y = 0,0001P_{\text{(bar)}}^2 - 0,0227P_{\text{(bar)}} + 1,8683$	0,9911

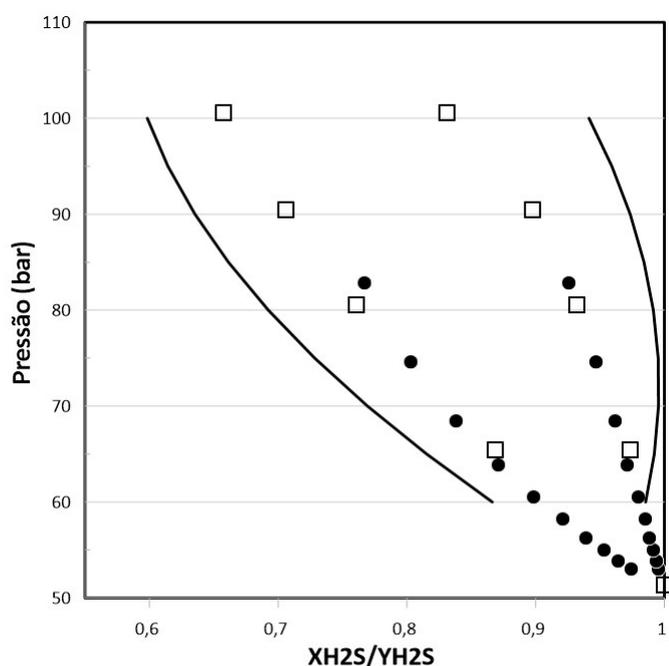


Figura 28: Resultado da simulação do equilíbrio líquido vapor da mistura H<sub>2</sub>S+CH<sub>4</sub> a 343K. Os círculos indicam os resultados utilizando o modelo proposto por Kamath (2005) para o H<sub>2</sub>S (KAMATH; POTOFF, 2006) e os quadrados indicam os resultados reportados por Ungerer e colaboradores (2001) (UNGERER et al., 2004). As linhas contínuas são ajustes polinomiais dos dados experimentais obtidos por Kohn et. al. (1958) (KOHN; KURATA, 1958).

A Tabela 7 apresenta os desvios médios em relação a curva de regressão dos dados experimentais.

Tabela 7: Desvio médio relativo obtido por diferentes combinações de modelos de campo de força na simulação molecular do equilíbrio líquido vapor da mistura H<sub>2</sub>S+CH<sub>4</sub> reportado por Kamath, et. al. (2006) e Ungerer, et. al. (2004).

Variável	Desvio Médio Relativo (%)	
	Kamath et. al. (2006)	Ungerer et. al. (2004)
	Kamath, et. al. (2005) (H <sub>2</sub> S) TRAPPE-EH (CH <sub>4</sub> )	Kristóf e Liszi (1997) (H <sub>2</sub> S) Moller, et. al. (1992) (CH <sub>4</sub> )
X <sub>H2S</sub>	9%	6%
Y <sub>H2S</sub>	16%	9%

Os resultados apresentados na Figura 28 e Tabela 7 demonstram que mesmo utilizando um campo de força mais simples para o metano com apenas um sítio, a simulação com o campo de força para o H<sub>2</sub>S de Kristóf e Liszi (1997) apresentou resultados com menores desvios que o modelo de Kamath, et. al. (2005). De qualquer forma, ambos os resultados estão bem próximos e com desvio aceitável dos dados experimentais. Diante do exposto, ambos os modelos de Kristóf e Liszi (1997) e Kamath, et. al. (2005) foram selecionados para serem estudados nesse trabalho.

Outro modelo que apresentou bons resultados na simulação da mistura H<sub>2</sub>S+CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>S+CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub> foi o campo de força proposto por Shah e Siepmann (2015) conforme já apresentado no item de revisão bibliográfica.

Assim, foi realizada uma comparação quantitativa desse modelo em relação às simulações de H<sub>2</sub>S puro utilizando o modelo de Kristóf e Liszi (1997) e Jorgensen (1986).

Para o cálculo do desvio médio de cada tipo de modelo foi utilizada a regressão dos dados experimentais apresentada na Tabela 4. A Tabela 8 apresenta os desvios de cada modelo em relação aos dados experimentais e uma comparação com os modelos propostos por Kristóf, et. al. (1997) e Jorgensen (1986).

Pela **Erro! Autoreferência de indicador não válida.** observa-se menores desvios nas simulações com os modelos propostos por Shah, et. al., (2015) em relação aos modelos de Kristóf, et. al. (1997) e Jorgensen (1986).

Tabela 8: Desvio médio relativo dos diferentes modelos de campo de força propostos por Shah, et. al., (2015), Kristóf, et. al. (1997) e Jorgensen (1986) na simulação molecular do equilíbrio líquido vapor do H<sub>2</sub>S puro.

Desvio Médio Relativo (%)					
(SHAH; TSAPATSIS; SIEPMANN, 2015)				(KRISTÓF; LISZI, 1997)	(JORGENSEN, 1986)
3-1	3-3	4-1	4-3		
2,5%	1,3%	2,2%	1,4%	5,3%	11,6%

Assim como Kamath et al. (2006), Shah et al. (2015) realizou simulações para o binário CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>S nas temperaturas de 277,6K e 310,94K, sendo possível, assim realizar a comparação dos dois modelos. A fim de comparar os desvios médios foi realizada uma regressão dos dados experimentais obtidos por REAMER; SAGE; LACEY, 1953 conforme apresentado na Tabela 9.

Tabela 9: Regressão dos dados experimentais da mistura H<sub>2</sub>S+CH<sub>4</sub>.

	Equação de regressão	Coefficiente de determinação (r <sup>2</sup> )
<b>T=277,6K</b>		
Curva Fração molar CH <sub>4</sub> x P(bar) Fase Líquida	$X = 1,61E-10P_{bar}^5 - 5,23E-8P_{bar}^4 + 6,5E-06P_{bar}^3 - 3,66E-04P_{bar}^2 - 1,11E-02P_{bar} - 9,78E-02$	0,9873
Curva Fração molar CH <sub>4</sub> x P(bar) Fase Gasosa	$Y = 2,62E-10P_{bar}^5 - 1,268E-8P_{bar}^4 + 2,287E-06P_{bar}^3 - 1,965E-04P_{bar}^2 + 8,232E-02P_{bar} - 6,634E-01$	0,9968
<b>T= 310,94K</b>		
Curva Fração molar CH <sub>4</sub> x P(bar) Fase Líquida	$X = 5,152E-09P_{bar}^4 - 1,28E-06P_{bar}^3 + 1,1933E-04P_{bar}^2 - 1,604E-03P_{bar} + 5,778E-03$	0,9983
Curva Fração molar CH <sub>4</sub> x P(bar) Fase Gasosa	$Y = -2,36E-08P_{bar}^4 + 8,16E-06P_{bar}^3 - 1,09E-03P_{bar}^2 + 6,85E-02P_{bar} - 1,2$	0,9997

A Figura 29 apresenta os resultados de ambas simulações de forma comparativa e a Tabela 10 apresenta os desvios médios de cada modelo em relação aos dados experimentais. Para o metano todas as simulações utilizaram o modelo TRAPPE-EH.

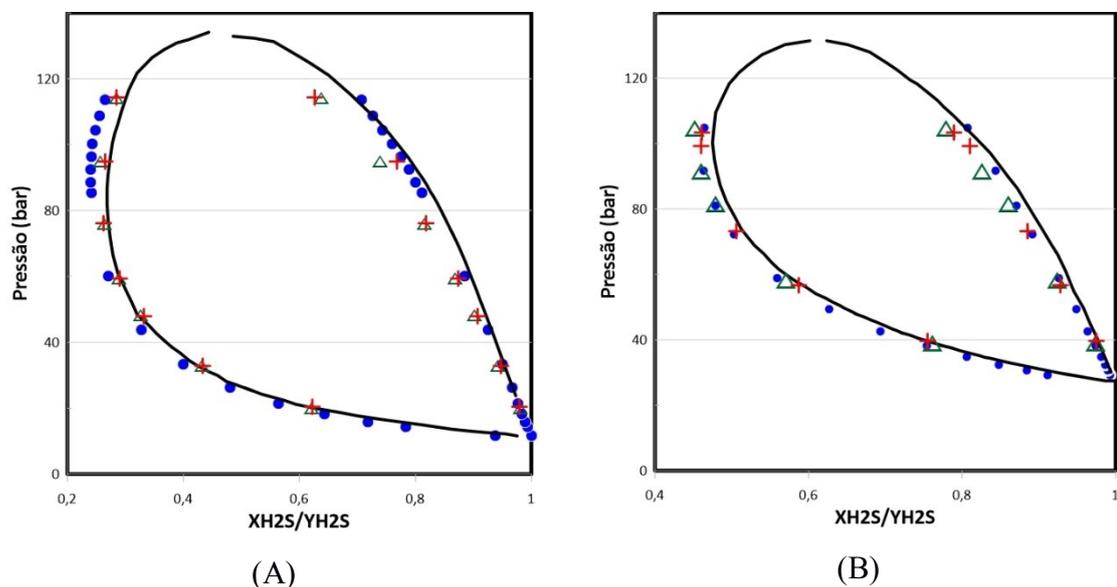


Figura 29: Resultado das simulação da mistura  $H_2S+CH_4$  a 277,6K (A) e 310,94K (B). Círculos fechados representam o modelo proposto por Kamath (2005) para o  $H_2S$ . Cruzes indicam modelo 4-3 e triângulos modelo 3-3 de Shah (2015). As linhas contínuas são os ajustes polinomiais dos dados experimentais (REAMER; SAGE; LACEY, 1953).

Tabela 10: Desvio médio relativo obtido por diferentes modelos de campo de força para o  $H_2S$  na simulação molecular do equilíbrio líquido vapor da mistura  $H_2S+ CH_4$  reportado por Kamath, et. al. (2006) e Shah, et. al. (2015).

<b>Desvio Médio Relativo (%)</b>				
		<b>Kamath et. al. (2006)</b>	<b>Shah et. al. (2015)</b>	
		Kamath et. al. (2005) ( $H_2S$ )	4-3 ( $H_2S$ )	3-3 ( $H_2S$ )
277,6K	$X_{H_2S}$	4,3%	2,2%	2,3%
	$Y_{H_2S}$	16,2%	25,1%	24,7%
310,9K	$X_{H_2S}$	1,2%	1,4%	1,0%
	$Y_{H_2S}$	10,8%	20,3%	20,0%

Apesar de ambos os modelos apresentarem boa correlação com os dados experimentais, conforme se observa na Tabela 10 o modelo proposto por Kamath, et. al. (2005) apresentou menor desvio para a fase gasosa em relação aos modelos 4-3 e 3-3 propostos por Shah et. al. (2015). Na fase líquida as simulações pelos modelos de Shah et. al. (2015) apresentaram menores erros.

Assim, os modelos propostos por Shah et al. (2015) que apresentaram melhores resultados reportados na literatura foram o 4-3 e 3-3, sendo esses os modelos selecionados para o estudo desse trabalho.

Para a simulação do ternário foi selecionado apenas o modelo 3-3, uma vez que os resultados apresentados para esse modelo não se mostraram muito diferentes do 4-3. A vantagem do modelo 3-3 é o menor esforço computacional sem perda na qualidade dos resultados.

Outro modelo para H<sub>2</sub>S selecionado para avaliação foi o modelo proposto por Nath e colaboradores, 2003, denominado pelos autores de Nerd. Os resultados das simulações H<sub>2</sub>S+C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> apresentaram boa concordância com os dados experimentais sem necessidade de reparametrização conforme já apresentado na seção de referências bibliográficas. A fim de quantificar o desvio dos resultados publicados da referida simulação foi realizado um ajuste polinomial dos dados experimentais reportados por Reamer et al. (1953) conforme apresentado na

Tabela 11.

Tabela 11: Regressão dos dados experimentais da mistura H<sub>2</sub>S+C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>.

	Equação de regressão	Coefficiente de determinação(r <sup>2</sup> )
<b>T=277,6K</b>		
Curva Fração molar H <sub>2</sub> S x P(bar) Fase Líquida	$X = -0,00004P_{bar}^2 + 0,0162P_{bar} - 0,1234$	0,9998
Curva Fração molar H <sub>2</sub> S x P(bar) Fase Gasosa	$Y = -0,00006P_{bar}^2 + 0,0107P_{bar} + 0,4693$	0,9928

A Tabela 12 apresenta o desvio médio dos resultados em relação aos dados experimentais. Pode-se observar que os desvios médios observados foram baixos, se mostrando, assim, um modelo promissor.

Tabela 12: Desvio médio dos resultados das simulações moleculares do equilíbrio líquido vapor da mistura  $H_2S + C_5H_{12}$  reportado por Nath (2003).

<b>Desvio Médio Relativo (%)</b>	
<b>Nath (2003)</b>	
<b>Variável</b>	NERD( $H_2S$ )
	NERD ( $C_5H_{12}$ )
$X_{H_2S}$	11,13%
$Y_{H_2S}$	4,62%

Para o metano foi selecionado um modelo mais simples do tipo UA proposto por Martin e Siepmann (1998) e um modelo completo do tipo AA denominado TRAPPE-EH proposto por Chen e Siepman (1999). A intenção de utilizar esses dois modelos é verificar se compensa um maior esforço computacional de um modelo AA em relação aos resultados obtidos por um modelo mais simples do tipo UA.

A mesma lógica foi adotada para o dióxido de carbono. O modelo UA utilizado foi o proposto por Iwai et al., 1997. Foram selecionados dois modelos AA, o modelo TRAPPE-EH por ser o mais presente na literatura e o modelo proposto por Zhang e Duan, 2005 por ter sido indicado por Aimoli et al. 2014 como um modelo promissor baseado nos resultados obtidos pelos autores em simulações de dinâmica molecular do binário  $CO_2 + CH_4$ .

Apesar de muito utilizado na literatura, o modelo TRAPPE-EH para o dióxido de carbono não tem apresentado boa correlação com os dados experimentais. Em 2015 Shah e colaboradores realizaram simulações da mistura binária  $CO_2 + H_2S$  utilizando esse modelo para o  $CO_2$  e testando quatro modelos diferentes para o  $H_2S$ .

A Figura 23 e a Tabela 14 apresentam os resultados e desvios médios respectivamente. Para comparação, os resultados encontrados por Kamath (2005) nessas temperaturas também estão representados. Para calcular os desvios médios foram realizadas regressões dos dados experimentais obtidos por Chapoy et. al. (2005) apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13: Regressão dos dados experimentais da mistura H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>.

	Equação de regressão	Coefficiente de determinação(r <sup>2</sup> )
<b>T=293,16K</b>		
Curva Fração molar H <sub>2</sub> S x P(bar) Fase Líquida	$X = -0,0003 P_{\text{bar}}^2 + 0,002 P_{\text{bar}} + 1,0673$	0,9997
Curva Fração molar H <sub>2</sub> S x P(bar) Fase Gasosa	$Y = 0,0003 P_{\text{bar}}^2 - 0,0455 P_{\text{bar}} + 1,6693$	0,9923
<b>T= 333,16K</b>		
Curva Fração molar H <sub>2</sub> S x P(bar) Fase Líquida	$X = -8E-05 P_{\text{bar}}^2 - 0,0008 P_{\text{bar}} + 1,1834$	0,9998
Curva Fração molar H <sub>2</sub> S x P(bar) Fase Gasosa	$Y = 0,0002 P_{\text{bar}}^2 - 0,0306 P_{\text{bar}} + 2,0098$	0,9997

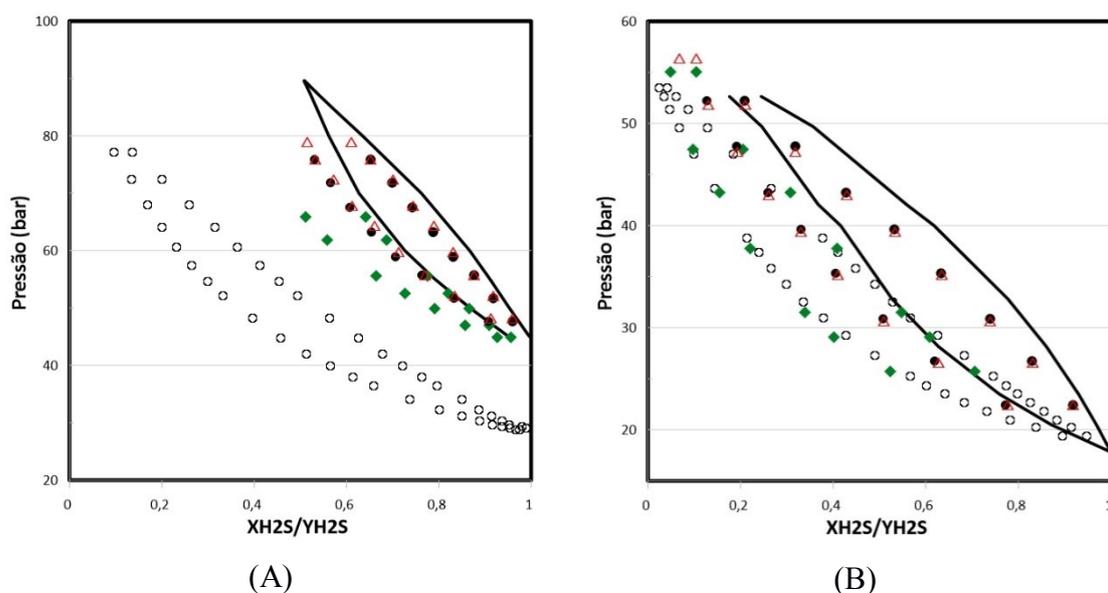


Figura 30: Resultado da simulação da mistura H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub> a 333,16K (A) e 293,16K (B).  
Círculos abertos indicam o modelo proposto por Kamath (2005) (KAMATH; LUBNA;

POTTOFF, 2005) para o H<sub>2</sub>S. Círculos fechados indicam o modelo 3-3, triângulos 4-3 e losangos o modelo 4-1. As linhas contínuas indicam os dados experimentais obtidos de Chapoy et. al. (2005) (CHAPOY et al., 2005).

Tabela 14: Desvio médio relativo obtido por diferentes modelos de campo de força para o H<sub>2</sub>S na simulação molecular do equilíbrio líquido vapor da mistura H<sub>2</sub>S+ CO<sub>2</sub> reportado por Kamath, et. al. (2006) e Shah, et. al. (2015). Para o CO<sub>2</sub> foi utilizado o modelo TRAPPE-EH.

<b>Desvio Médio Relativo (%)</b>					
<b>Kamath et. al. (2006)</b>			<b>Shah et. al. (2015)</b>		
Kamath et. al. (2005)			4-1 (H <sub>2</sub> S)	4-3 (H <sub>2</sub> S)	3-3 (H <sub>2</sub> S)
333,16K	X <sub>H<sub>2</sub>S</sub>	35,6%	21,1%	15,2%	16,1%
	Y <sub>H<sub>2</sub>S</sub>	52,5%	15,4%	12,1%	10,6%
293,16K	X <sub>H<sub>2</sub>S</sub>	37,3%	42,5%	20,8%	25,0%
	Y <sub>H<sub>2</sub>S</sub>	32,3%	37,2%	6,5%	6,8%

Conforme se observa na Tabela 14 e na Figura 30 os resultados do modelo TRAPE-EH para o CO<sub>2</sub> em conjunto com o modelo 4-3 e 3-3 do Shah et al. (2015) para o H<sub>2</sub>S apresentaram os melhores resultados. Apesar disso, alguns desvios médios desses modelos ultrapassam 20%, sugerindo a necessidade de mais estudo acerca de modelos de CO<sub>2</sub> que apresentem resultados com melhores correlações com os dados experimentais. Outra influência nessas simulações é o tipo de regra de mistura utilizada. Normalmente se utiliza a regra de mistura de Lorentz-Berthelot, entretanto, novas regras de misturas poderiam ser avaliadas a fim de se obter menores desvios.

Diante do exposto a Tabela 15 apresenta os modelos selecionados para estudo nesse trabalho.

Tabela 15: Relação dos modelos selecionados para estudo em misturas contendo H<sub>2</sub>S e respectivas siglas utilizadas nesse trabalho.

<b>Componente</b>	<b>Modelo Selecionado</b>	<b>Sigla utilizada</b>	
H <sub>2</sub> S	Kristóf e Lizsióf (1997)	KL	
	Kammath e Pottof (2005)	KP	
	Shah e Siepman (2015)	SS43	SS33
	4-3                      3-3		
	Nath (2003)	Nath	
CH <sub>4</sub>	TRAPPE-EH	Tra	
	Martin e Siepmann (1998)	MS	
CO <sub>2</sub>	TRAPPE-EH	Tra	
	Zhang e Duan, 2005	Zha	
	Iwai et al., 1997	Iwai	

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. MISTURA BINÁRIA H<sub>2</sub>S+CH<sub>4</sub>

Conforme já apresentado a mistura H<sub>2</sub>S+CH<sub>4</sub> já foi estudada pelos autores Ungerer, et. al. (2004), Kamath et al. (2006) e Shah et al (2015) utilizando os modelos conforme Tabela 16. A nomenclatura adotada para o campo de força da mistura será primeiro a sigla do modelo do H<sub>2</sub>S e na sequência do CH<sub>4</sub>.

Tabela 16: Relação da nomenclatura dada aos campos de força reportados na literatura, para simulação do equilíbrio líquido vapor da mistura CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>S.

	Ungerer, et. al. (2004)		Kammath e Pottof (2006)		Shah e Siepman (2015)		
	KL-UAMo		KP-Tra		SS43-Tra / SS33-Tra		
	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	
Modelo	Moller (1992)	Kristóf e Lizsióf (1997)	TRAPPE- EH	Kammath e Pottof (2005)	TRAPPE- EH	Modelo 4-3	Modelo 3-3
Sigla	UAMo	KL	Tra	KP	Tra	SS43	SS33
Temperatura avaliada	343,0K		277,6K 310,94K 343,0K		277,6K 310,94K		

Nessa dissertação o equilíbrio líquido vapor, da mistura binária de H<sub>2</sub>S+CH<sub>4</sub> foi avaliado nas temperaturas de 277,6 e 310,94K e os modelos estudados foram selecionados com base nos resultados reportados na literatura.

A Tabela 17 apresenta a combinação de modelos avaliados nessa dissertação para a mistura binária H<sub>2</sub>S+CH<sub>4</sub>. Os resultados foram comparados com os dados experimentais reportados por Reamer et al. 1953, bem como com os resultados das simulações moleculares reportados na literatura (Tabela 16).

Tabela 17: Modelos de campo de força utilizados para simulação do equilíbrio líquido vapor da mistura CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>S.

	Nath-MS		KL-Tra		SS33-MS	
	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S
Modelo	Martin e Siepmann (1998)	Nath (2003)	TRAPPE-EH	Kristóf e Lizsióf (1997)	Martin e Siepmann (1998)	Shah e Siepmann (2015) Modelo 3-3
Sigla	MS	Nath	Tra	KL	MS	SS33

### 3.2. MISTURA BINÁRIA H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>

A Tabela 18 apresenta os estudos dessa mistura presentes na literatura. A nomenclatura do campo de força da mistura será primeiro a sigla do modelo do H<sub>2</sub>S e na sequência do CO<sub>2</sub>.

Tabela 18: Campos de força reportados na literatura para simulação do equilíbrio líquido vapor da mistura CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S.

	Kammath e Pottof (2006)		Shah e Siepmann (2015)			
	KP-Tra		SS43-Tra / SS33-Tra / SS41-Tra			
	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S		
Modelo	TRAPPE-EH	Kammath e Pottof (2005)	TRAPPE-EH	Modelo 4-3	Modelo 3-3	Modelo 4-1
Sigla	Tra	KP	Tra	SS43	SS33	SS41
Temperatura avaliada	293,0K 313,15K		293,16K 313,16K			

O equilíbrio líquido vapor, da mistura binária CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S foi avaliada em duas diferentes temperaturas: 293,16 e 333,16K. Duas combinações de modelos foram testadas: a combinação do modelo de 3-3 proposto por Shah e Siepmann (2015) para o H<sub>2</sub>S

com o modelo AA proposto por Zhang e Duan, (2005) para o CO<sub>2</sub> e a combinação do modelo proposto por Kamath et al. (2005) para o H<sub>2</sub>S, com o modelo UA, proposto por Iwai et al. (1997) para o CO<sub>2</sub>.

Os resultados foram comparados com os dados experimentais reportados por Bierlein e Kay (1953) e por Chapoy et al. (2005), bem como com resultados de simulações moleculares reportados na literatura.

A Tabela 19 apresenta os modelos de campo de força testados nesse trabalho e as denominações adotadas.

Tabela 19: Modelos de campo de força utilizados nessa dissertação nas simulações do equilíbrio líquido vapor da mistura CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S.

	SS33-Zha		KP-Iwai	
	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
Modelo	(ZHANG; DUAN, 2005)	Shah e Siepman (2015) Modelo 3-3	(IWAI et al., 1997)	Kammath e Pottof (2005)
Sigla	Zha	SS33	Iwai	KP

### 3.3. MISTURA TERNÁRIA H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>

A Tabela 20 apresenta os estudos dessa mistura presentes na literatura. A nomenclatura do campo de força da mistura será primeiro a sigla do modelo do H<sub>2</sub>S, na sequência do CO<sub>2</sub> e finalmente do CH<sub>4</sub>.

O equilíbrio líquido vapor, da mistura binária CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S+CH<sub>4</sub> foi avaliada em 238,76K nas pressões de 20,68 bar, 34,47 bar e 48,26 bar. Duas combinações de modelos foram testadas conforme Tabela 21.

Os resultados foram comparados com os dados experimentais reportados por HENSEL; MASSOTH, 1964 bem como com resultados de simulações moleculares reportados na literatura.

Tabela 20: Campos de força reportados na literatura para simulação do equilíbrio líquido vapor da mistura CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S+CH<sub>4</sub>.

	Kammath e Pottof (2006) KP-Tra-Tra			Shah e Siepman (2015) SS43-Tra-Tra		
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S
Modelo	TRAPPE- EH	TRAPPE- EH	Kammath e Pottof (2005)	TRAPPE- EH	TRAPPE- EH	Modelo 4-3
Sigla	Tra	Tra	KP	Tra	Tra	SS43
Condição avaliada	310,93K e 41,3 bar			238,76K e 20,68 bar 238,76K e 34,47 bar' 238,76K e 48,26 bar		

Tabela 21: Modelos de campo de força utilizados nessa dissertação nas simulações do equilíbrio líquido vapor da mistura CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S+CH<sub>4</sub>.

	SS33-Zha-Tra			KP-Iwai-MS		
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S
Modelo	(ZHANG; DUAN, 2005)	TRAPPE- EH	Shah e Siepman (2015) Modelo 3-3	(IWAI et al., 1997)	Martin e Siepmann (1998)	Kammath e Pottof (2005)
Sigla	Zha	Tra	SS33	Iwai	MS	KP

### 3.4. SOFTWARE CASSANDRA PARA SIMULAÇÃO MOLECULAR DE MONTE CARLO

*Computational Atomistic Simulation Software At Notre Dame for Research Advances* (Cassandra) é um pacote de simulação baseado no método de Monte Carlo desenvolvido pelo grupo do professor Edward J. Maggin da Universidade de Notre Dame. Esse software é capaz de simular qualquer número de moléculas compostas de anéis, cadeias ou ambos, incluindo pequenas moléculas orgânicas, oligômeros e líquidos iônicos. O Cassandra realiza as simulações considerando o padrão de campo de força do tipo "Classe I", considerando comprimentos de ligação fixos, ângulos de ligação

harmônicos e ângulos impróprios. Além de potencial diédrico CHARMM ou OPLS, potencial Lennard-Jones 12-6 ou potencial Mie e cargas parciais fixas (MAGINN, 2019).

A escolha pela utilização desse software de simulação molecular foi por ser de código aberto, dispensando, assim, a necessidade de licença.

O Cassandra pode simular os seguintes conjuntos: canônico (NVT), isotérmico-isobárico (NPT), grande canônico ( $\mu$ VT), osmótico ( $\mu$ PT) e Gibbs (versões NVT e NPT).

O primeiro passo para realização da simulação molecular é apresentar a estrutura da molécula. Existem alguns softwares disponíveis que realizam a construção das moléculas de interesse, no presente trabalho foi utilizado o software Avogadro. Nessa etapa se define o tipo de representação da molécula que se deseja simular com base nos modelos de campos de força escolhidos.

Também é necessário informar as propriedades de cada molécula como o comprimento de cada ligação, assim como o ângulo entre átomos. O ângulo pode ser fixo ou apresentar um movimento harmônico, nesse último caso a energia é calculada pela equação 59. Sendo necessário definir os valores das constantes  $K_{\theta}$  e  $\theta_0$ .

$$E_{\theta} = K_{\theta}(\theta - \theta_0)^2 \quad 59$$

Uma etapa muito importante para simulação é a definição dos parâmetros da equação de Lennard-Jones  $\epsilon$ ,  $\sigma$  e a carga de cada elemento para cálculo da energia potencial, esses parâmetros dependem dos modelos de campo de força empregados.

De posse dessas informações é possível configurar o arquivo de entrada para cada simulação denominado pelo programa como *input file*. Nesse arquivo são informadas as informações relevantes e específicas para cada simulação.

As principais informações necessárias no arquivo de entrada são o tipo de ensemble que será considerado, por exemplo, NVT, NPT, GEMC, dentre outros. O número de espécies diferentes também deve ser informado. Para cada espécie é criada uma biblioteca com as informações acerca da estrutura definida pelo Avogadro (programa utilizado no caso desse trabalho).

Complementando a informação do campo de força, o arquivo de entrada requer a definição da máxima distância entre átomos que ainda se considera as interações de Leonard Jones (definido pelo programa como *cut tail*), assim como a mínima distância que passa a considerar as interações eletrostáticas.

A simulação molecular pelo software Cassandra é realizado a partir de caixas cujo volume pode variar a depender do tipo de ensemble a ser considerado. Uma vez que as simulações são realizadas em passos e cada etapa depende unicamente da configuração imediatamente anterior, é necessário definir um estado inicial. Assim, é necessário definir para o primeiro passo da simulação, o tamanho das caixas e número de moléculas por caixas. A configuração inicial dessas moléculas nas caixas é determinado de forma randômica. A partir desses dados aliado às informações do campo de forças é possível calcular as propriedades termodinâmicas iniciais, assim como a energia do sistema.

### 3.5. VALIDAÇÃO DAS SIMULAÇÕES

Uma etapa importante da dissertação foi a validação da metodologia com as simulações presentes na literatura. O objetivo é reproduzir as simulações já realizadas pelos autores e verificar se os resultados estão coerentes. Assim, tem-se confiança de que as simulações propostas nesse trabalho são representativas.

A Tabela 22 apresenta as simulações realizadas para validação. Todos os parâmetros das simulações foram mantidos conforme artigo de publicação.

Tabela 22: Simulações realizadas para validação da metodologia.

Simulações realizadas na etapa de validação			
	Modelo	Temperatura	Referência
H <sub>2</sub> S puro	SS33	-	(CHEN; SIEPMANN, 1999)
H <sub>2</sub> S puro	KL	-	(KRISTÓF; LISZI, 1997)
CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> S	KP-Tra	277,6K e 310,94K	(KAMATH; POTOFF, 2006)
CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> S	SS33-Tra	277,6K e 310,94K	(SHAH; TSAPATIS; SIEPMANN, 2015)
CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S	KP-Tra	293,16K e 333,16K	(KAMATH; POTOFF, 2006)

### 3.6. DETALHES DAS SIMULAÇÕES

As simulações realizadas foram do tipo GEMC-NPT com 1000 moléculas nas duas caixas e as propriedades foram escritas a cada 1.000 passos. As tabelas Tabela 23,

Tabela 24,

Tabela 25 e Tabela 26 apresentam os parâmetros das simulações realizadas.

Tabela 23: Parâmetros das simulações para validação da metodologia

	Validação da metodologia				
	H <sub>2</sub> S puro	H <sub>2</sub> S puro	H <sub>2</sub> S+CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S+CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S+CO <sub>2</sub>
	SS33	KL	SS33-Tra	KP-Tra	KP-Tra
<b>Raio mínimo de interação (Rcutoff_Low) (Å)</b>	0,15	0,15	0,15	0,15	0,50
<b>Raio de corte (Interação LJ) (Å)</b>	14,0	12,0	14,0	10,0	10,0
<b>Fase Líquida / Fase Vapor</b>					
<b>Raio de corte (Interação Eletrostática) - Fase Líquida (Å)</b>	14,0	12,0	14,0	12,0	10,0
<b>Raio de corte (Interação Eletrostática) - Fase Vapor (Å)</b>	84,0	12,0	40% da aresta da caixa	14,0	10,0
<b>Probabilidades (%)</b>					
<b>Rotação</b>	49%	35%	49%	35%	49%
<b>Translação</b>	49%	20%	49%	20%	49%
<b>Volume</b>	1%	5%	1%	5%	1%
<b>Transferência</b>	1%	40%	1%	40%	1%

Tabela 24: Parâmetros das simulações da mistura H<sub>2</sub>S+CH<sub>4</sub>

	Simulação H <sub>2</sub> S+CH <sub>4</sub>			
	Nath-MS	KL-Tra	Delh-MS	SS33-MS
<b>Raio mínimo de interação (Rcutoff_Low) (Å)</b>	0,15	0,15	0,065	0,15

<b>Raio de corte (Interação LJ) (Å)</b>	14,0	12,0	14,0	14,0
<b>Fase Líquida / Fase Vapor</b>				
<b>Raio de corte (Interação Eletrostática) - Fase Líquida (Å)</b>	9,0	12,0	14,0	14,0
<b>Raio de corte (Interação Eletrostática) - Fase Vapor (Å)</b>	9,0	12,0	40% da aresta da caixa	20,0
<b>Probabilidades (%)</b>				
<b>Rotação</b>	49%	35%	49%	49%
<b>Translação</b>	49%	20%	49%	49%
<b>Volume</b>	1%	5%	1%	1%
<b>Transferência</b>	1%	40%	1%	1%

Tabela 25: Parâmetros das simulações da mistura H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>

	Simulação H <sub>2</sub> S+ CO <sub>2</sub>	
	SS33-ZHA	KP-IWAI
<b>Raio mínimo de interação (Rcutoff_Low) (Å)</b>	0,15	0,15
<b>Raio de corte (Interação LJ) (Å)</b>	14,0	14,0
<b>Fase Líquida / Fase Vapor</b>		
<b>Raio de corte (Interação Eletrostática) - Fase Líquida (Å)</b>	14,0	14,0
<b>Raio de corte (Interação Eletrostática) - Fase Vapor (Å)</b>	40% da aresta da caixa	14,0
<b>Probabilidades (%)</b>		
<b>Rotação</b>	49%	49%
<b>Translação</b>	49%	49%
<b>Volume</b>	1%	1%
<b>Transferência</b>	1%	1%

Tabela 26: Parâmetros das simulações da mistura H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>

	Simulação H <sub>2</sub> S+ CO <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub>	
	SS33-ZHA-TRA	KP-IWAI-MS
<b>Raio mínimo de interação (Rcutoff_Low) (Å)</b>	0,15	1,0
<b>Raio de corte (Interação LJ) (Å)</b>	14,0	14,0
<b>Fase Líquida / Fase Vapor</b>		
<b>Raio de corte (Interação Eletrostática) - Fase Líquida (Å)</b>	14,0	14,0
<b>Raio de corte (Interação Eletrostática) -Fase Vapor (Å)</b>	40% da aresta da caixa	14,0
<b>Passos até a convergência (x 10<sup>6</sup>)</b>	40	40
<b>Probabilidades (%)</b>		
<b>Rotação</b>	45%	45%
<b>Translação</b>	35%	35%
<b>Volume</b>	5%	5%
<b>Transferência</b>	15%	15%

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

#### 4.1.1. H<sub>2</sub>S PURO

Para os dados reportados por Kristóf e Lizsi (1997) da relação de pressão e temperatura, a simulação foi realizada na mesma temperatura que as simulações reportadas por esses autores, assim, a comparação da pressão obtida na curva P vs T pode ser feita diretamente.

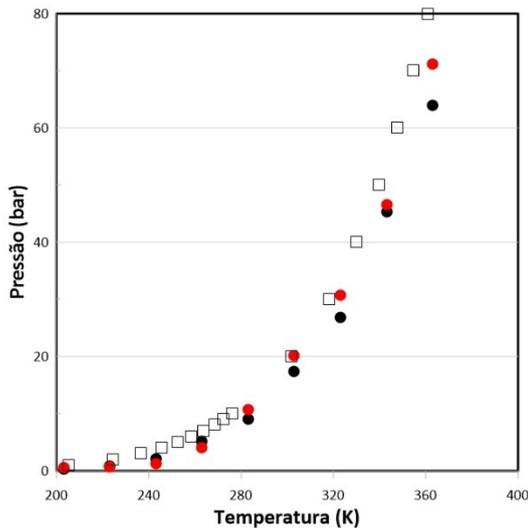
Por outro lado para a curva de massa específica vs pressão e P vs T das demais simulações foi necessário realizar uma regressão dos dados reportados para permitir o cálculo do erro na mesma condição. A Tabela 27 apresenta tal regressão.

As **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e Figura 32 apresentam a validação da metodologia para o H<sub>2</sub>S puro com o modelo proposto por Kristóf e Lizsi (1997) e o modelo 3-3 de Shah e Siepman (1999).

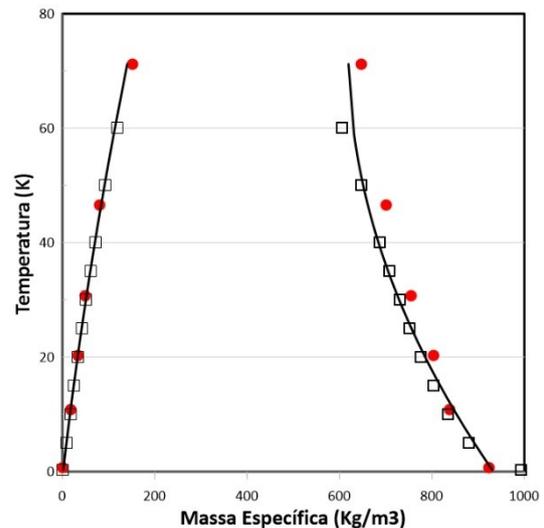
Tabela 27: Regressão dos dados reportados por Kristóf e Lizsi (1997) Shah e Siepman (1999)

	Equação de regressão	Desvio padrão	Coefficiente de determinação
<b>Ajuste Polinomial dos dados reportados - densidade (Kg/m<sup>3</sup>) x P(bar) - Kristóf e Lizsi (1997)</b>			
Líquido	Densidade= 0,0581P <sup>2</sup> -8,5406P+932,8	9,73 kg/m <sup>3</sup>	0,9939
Gás	Densidade= 0,0074P <sup>2</sup> +1,4251P+1,2586	0,37 kg/m <sup>3</sup>	0,9999
<b>Ajuste Polinomial dos dados reportados - P(bar) x T(K) - Kristóf e Lizsi (1997)</b>			
	P=0,0035T <sup>2</sup> -1,5107T+164,29	3,7 bar	0,9966
<b>Ajuste Polinomial dos dados reportados - densidade (Kg/m<sup>3</sup>) x T(K) - Shah e Siepman (1999)</b>			
Líquido	Densidade=-0,0059T <sup>2</sup> +1,0252T+997,28	5,26 kg/m <sup>3</sup>	0,9989

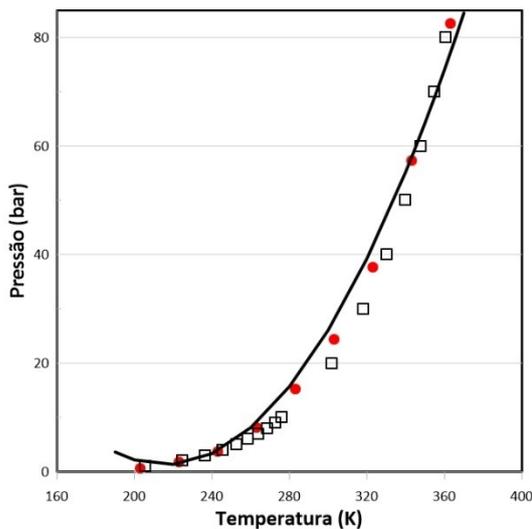
Gás	Densidade= $9E-20T^{8,2956}$	2,49 kg/m3	0,9963
-----	------------------------------	------------	--------



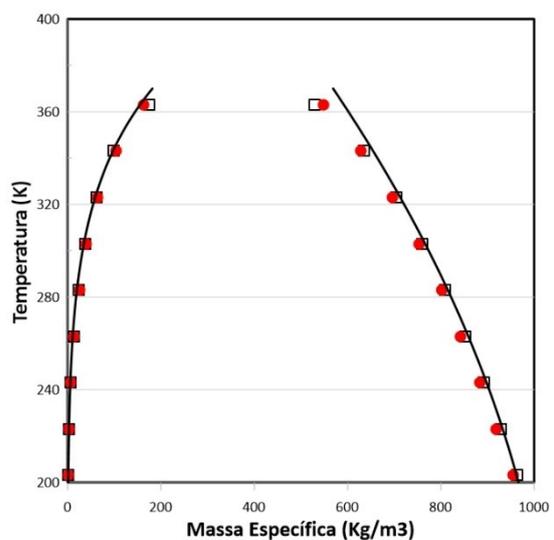
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 31: Resultado da validação da metodologia para o H<sub>2</sub>S puro utilizando o modelo de Kristóf e Lizsi (1997) (A e B) e o modelo 3-3 de Shah e Siepman (2015) (C e D). Os círculos fechados vermelhos indicam os resultados obtidos na validação e os quadrados abertos indicam os dados experimentais obtidos por Lewis (1968). As linhas sólidas são ajustes polinomiais dos resultados reportados pelos autores. Os círculos pretos também indicam os dados reportados no caso que não foi feito ajuste polinomial (KRISTÓF; LISZI, 1997; LEWIS; FREDERICKS, 1968).

O desvio médio absoluto apresentado na **Erro! Autoreferência de indicador não válida.** é uma média aritmética do desvio absoluto todos os pontos simulados em relação aos reportados. Já o desvio relativo foi calculado a partir da média dos desvios relativos

de cada ponto ponderado pelo desvio absoluto. A equação 60 apresenta a equação utilizada para se obter o desvio médio padrão, sendo  $x_{r,i}$  o desvio relativo de cada ponto simulado e  $x_{a,i}$  o desvio relativo individual.

$$Desvio_{Relativo} = \frac{\sum (x_{r,i} * x_{a,i})}{\sum (x_{a,i})} \quad 60$$

Tabela 28: Desvio médio das simulações em relação aos resultados reportados por Kristóf e Lizsi (1997) e Shah e Siepman (2015).

	<b>Desvio Médio</b>			
	<b>Kristóf e Lizsi, 1997</b>		<b>Shah et. al., 2015 Modelo 3-3</b>	
	<b>Absoluto</b>	<b>Relativo</b>	<b>Absoluto</b>	<b>Relativo</b>
Diagrama ELV	1,7 bar	16%	-0,6 bar	9,5%
Diagrama de massa específica (fase líquida)	17,1 kg/m <sup>3</sup>	4,2%	-16,9 kg/m <sup>3</sup>	3,8%
Diagrama de massa específica (fase gasosa)	1,2 kg/m <sup>3</sup>	6,9%	3,4 kg/m <sup>3</sup>	11,2%

Pode-se observar que os resultados das simulações foram coerentes com os reportados. No entanto, nota-se que algumas simulações apresentaram desvios razoáveis, o motivo é que nem todos os parâmetros da simulação são informados pelos autores. Além disso, as propriedades termodinâmicas finais calculadas por simulação molecular pelo método Monte Carlo é uma média das propriedades obtidas ao longo da simulação. Assim, naturalmente haverá desvios entre duas simulações mesmo que em condições iguais de pressão e temperatura, especialmente em métodos estocásticos. Entretanto, os erros foram baixos e a metodologia pode ser considerada válida.

#### 4.1.2. H<sub>2</sub>S+CH<sub>4</sub>

A Figura 32 e a Tabela 30 apresentam a validação da metodologia para a mistura  $H_2S+CH_4$  em relação ao modelo proposto por Kamath et al., (2006) (A e B) e o modelo 3-3 de Shah e Siepman (2015) (C e D) em temperaturas diferentes. A fim de comparar os desvios médios foi realizada uma regressão dos resultados das simulações reportadas por Kamath et al., 2016 e Shah et al., 2015 conforme apresentado na Tabela 30.

Tabela 29: Regressão dos dados reportados por Kamath et al., 2016 e Shah e Siepman (2015)

	Equação de regressão	Desvio padrão	Coefficiente de determinação
<b>Ajuste Polinomial dos dados reportados - P(bar) x Composição de H<sub>2</sub>S - Kamath et al., 2016 – 277,16K</b>			
Líquido	$X_{H_2S} = -0,0026P + 1,0339$	0,0072	0,9972
Gás	$Y_{H_2S} = -3 \cdot 10^{-6} \cdot P^3 + 0,0006 \cdot P^2 - 0,0404 \cdot P + 1,1891$	0,0038	0,9981
<b>Ajuste Polinomial dos dados reportados - P(bar) x Composição de H<sub>2</sub>S - Kamath et al., 2016 – 310,94K</b>			
Líquido	$X_{H_2S} = -0,0024P + 1,0663$	0,0325	0,9988
Gás	$Y_{H_2S} = -0,0001 \cdot P^2 - 0,0218 \cdot P + 1,4221$	0,0023	0,9915
<b>Ajuste Polinomial dos dados reportados - densidade (Kg/m<sup>3</sup>) x T(K) - Shah e Siepman (2015) – 277,16K</b>			
Líquido	$Y_{H_2S} = -2 \cdot 10^{-5} \cdot P^2 - 0,0009 \cdot P + 1,0038$	0,0051	0,9992
Gás	$Y_{H_2S} = -1 \cdot 10^{-6} \cdot P^3 + 0,0003 \cdot P^2 - 0,0268 \cdot P + 1,044$	0,0117	0,9927
<b>Ajuste Polinomial dos dados reportados - densidade (Kg/m<sup>3</sup>) x T(K) - Shah e Siepman (2015) – 277,16K</b>			
Líquido	$Y_{H_2S} = -2 \cdot 10^{-5} \cdot P^2 - 0,0007 \cdot P + 1,0213$	0,0350	0,9999

Gás	$Y_{H_2S}=9.10^{-5}. P^2-0,0177.P+1,3128$	0,0111	0,9960
-----	---	--------	--------

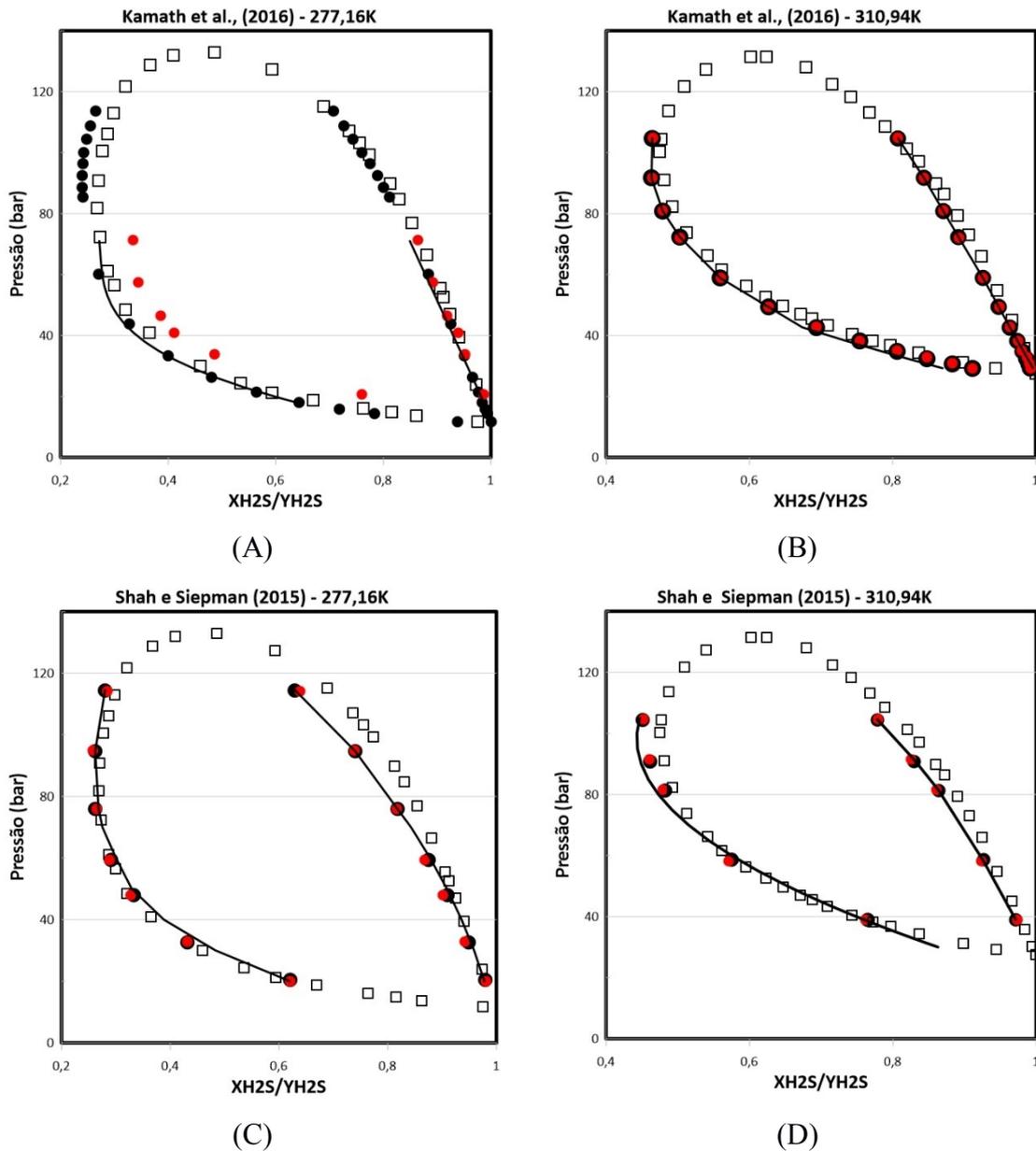


Figura 32: Resultado da validação da metodologia para a mistura  $CH_4+H_2S$  em relação aos modelos de Kamath (2006) (A e B) e o modelo 3-3 de Shah e Siepman (2015) (C e D) em diferentes temperaturas. Os círculos fechados vermelhos indicam os resultados obtidos na validação e os quadrados abertos indicam os dados experimentais obtidos por Lewis (1968). Os círculos pretos indicam os dados reportados pelos autores e as linhas

sólidas são ajustes polinomiais desses dados na região de interesse (LEWIS; FREDERICKS, 1968).

Tabela 30: Desvio médio das simulações em relação aos resultados reportados por Kamath et. al., (2006) e Shah e Siepman (2015). O desvio absoluto se refere à composição de H<sub>2</sub>S na respectiva fase.

	<b>Desvio Médio (%)</b>			
	<b>Kamath (2006) (A e B)</b>		<b>Shah et. al., 2015 Modelo 3-3 (C e D)</b>	
	<b>Absoluto</b>	<b>Relativo</b>	<b>Absoluto</b>	<b>Relativo</b>
T=277,6K (fase líquida)	0,007171	1,24%	0,0051	0,62%
T=277,6K (fase gasosa)	0,003828	25,97%	0,0657	0,98%
T=310,94K (fase líquida)	0,0003	0,15%	-0,0010	0,31 %
T=310,94K (fase gasosa)	0,0004	0,07%	-0,0022	0,55%

A Figura 32 apresenta boa concordância dos resultados com o reportado pelos autores. Pela Tabela 30 observa-se desvios baixos em relação às simulações realizadas na literatura, podendo-se concluir que a metodologia está validada.

#### **4.2. SIMULAÇÃO MOLECULAR DA MISTURA H<sub>2</sub>S+CH<sub>4</sub>**

Os resultados obtidos neste trabalho para este binário são apresentados na Figura 33. Os resultados são comparados com dados experimentais e simulações reportadas na

literatura. Os desvios médios observados com o uso de cada combinação de campo de força são apresentados nas Tabela 31 e Tabela 32.

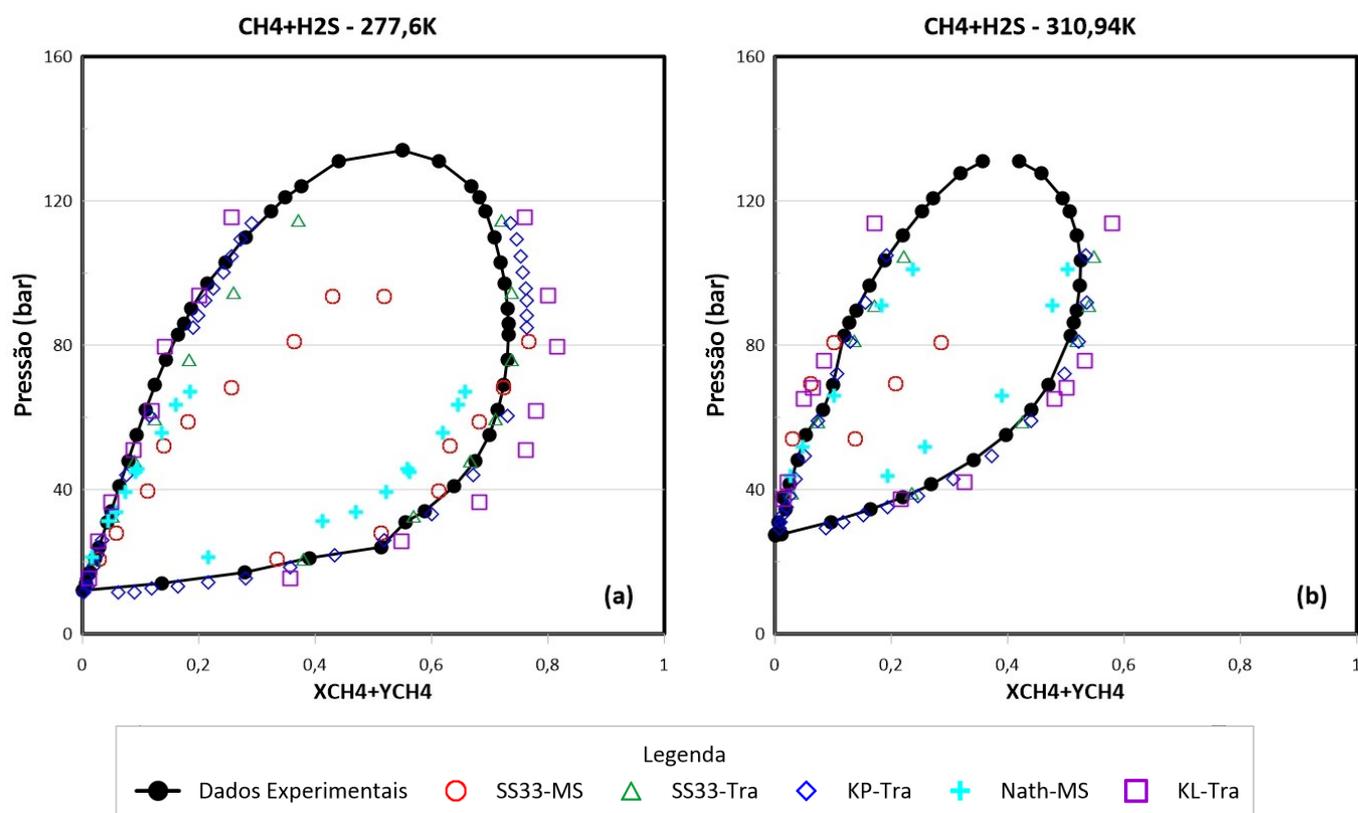


Figura 33: Diagrama pressão-composição para  $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{S}$ : (a)  $T=277,6\text{K}$ ; (b)  $T=310,94\text{K}$ . Os círculos fechados são dados experimentais. Os círculos abertos, cruzes e quadrados são GEMC simulações deste trabalho utilizando as combinações SS33-MS, Nath-MS e KL-Tra respectivamente. Os losangos e triângulos são simulações previamente reportadas por Kamath e Pottorf (2006), utilizando a combinação KP-Tra, e por Shah e Siepmann (2015) utilizando a combinação SS33-Tra, respectivamente. As linhas sólidas são ajustes polinomiais dos dados experimentais reportados por Reamer et. al., 1953.

Observa-se que a inclusão dos átomos de hidrogênio na representação do metano resultou em uma melhoria na predição do equilíbrio da mistura  $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{S}$ , esse resultado já era esperado dado que o modelo de hidrogênio explícito representa a molécula de metano de forma mais fiel sob o custo de maior esforço computacional na simulação.

Além disso, percebe-se que o uso do modelo UA em combinação com um campo de força mais simples (do tipo 3-1) proposto por Nath (2003) para o  $\text{H}_2\text{S}$  resultou em uma melhoria na descrição do ELV em comparação ao uso do modelo (3-3) proposto por Shah e Siepmann (2015). Estes resultados indicam que a combinação Nath-MS é bastante

promissora e maiores estudos, incluindo, por exemplo, o uso de outros tipos de regra de combinação, podem melhorar os resultados da simulação.

Tabela 31: Desvio médio relativo obtido por diferentes combinações de modelos/campos de equilíbrio líquido vapor da mistura CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>S.

Variável	Este trabalho	Este trabalho	Este trabalho	Kamath e Pottof (2006)	Shah e Sipemann (2015)
	SS33-MS	Nath-MS	KL-Tra	KP-Tra	SS33-Tra
<b>T=277,6K</b>					
X <sub>CH4</sub>	77,9	33,6	16,8	6,9	20,2
Y <sub>CH4</sub>	5,61	19,5	18,6	9,8	1,93
<b>T=310,94K</b>					
X <sub>CH4</sub>	30,3	20,2	9,06	11,8	18,3
Y <sub>CH4</sub>	54,6	18,8	25,17	4,3	2,5

Tabela 32: Desvio médio absoluto obtido por diferentes combinações de modelos/campos de equilíbrio líquido vapor da mistura CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>S.

Variável	Este trabalho	Este trabalho	Este trabalho	Kamath e Pottof (2006)	Shah e Sipemann (2015)
	SS33-MS	Nath-MS	KL-Tra	KP-Tra	SS33-Tra
<b>T=277,6K</b>					
X <sub>CH4</sub>	0,0561	0,1133	0,0819	0,0342	0,0609
Y <sub>CH4</sub>	0,0975	0,0269	0,0095	0,0621	0,0242
<b>T=310,94K</b>					
X <sub>CH4</sub>	0,0237	0,0176	0,0249	0,0434	0,0402

$Y_{CH_4}$	0,2447	0,0126	0,0367	0,0102	0,0091
------------	--------	--------	--------	--------	--------

A Figura 34 apresenta uma comparação dos resultados obtidos na simulação com as equações cúbicas de Peng-Robinson e PC-SAFT. Nesse caso, não estão sendo utilizados os parâmetros de ajustes experimentais ( $k_{ij}$ ), uma vez que a intenção da simulação molecular é estimar propriedades termodinâmicas em condições que os dados experimentais são escassos ou inexistentes. Nota-se que sem o fator de ajuste as equações de estado perdem qualidade nos resultados frente aos resultados obtidos por simulação molecular.

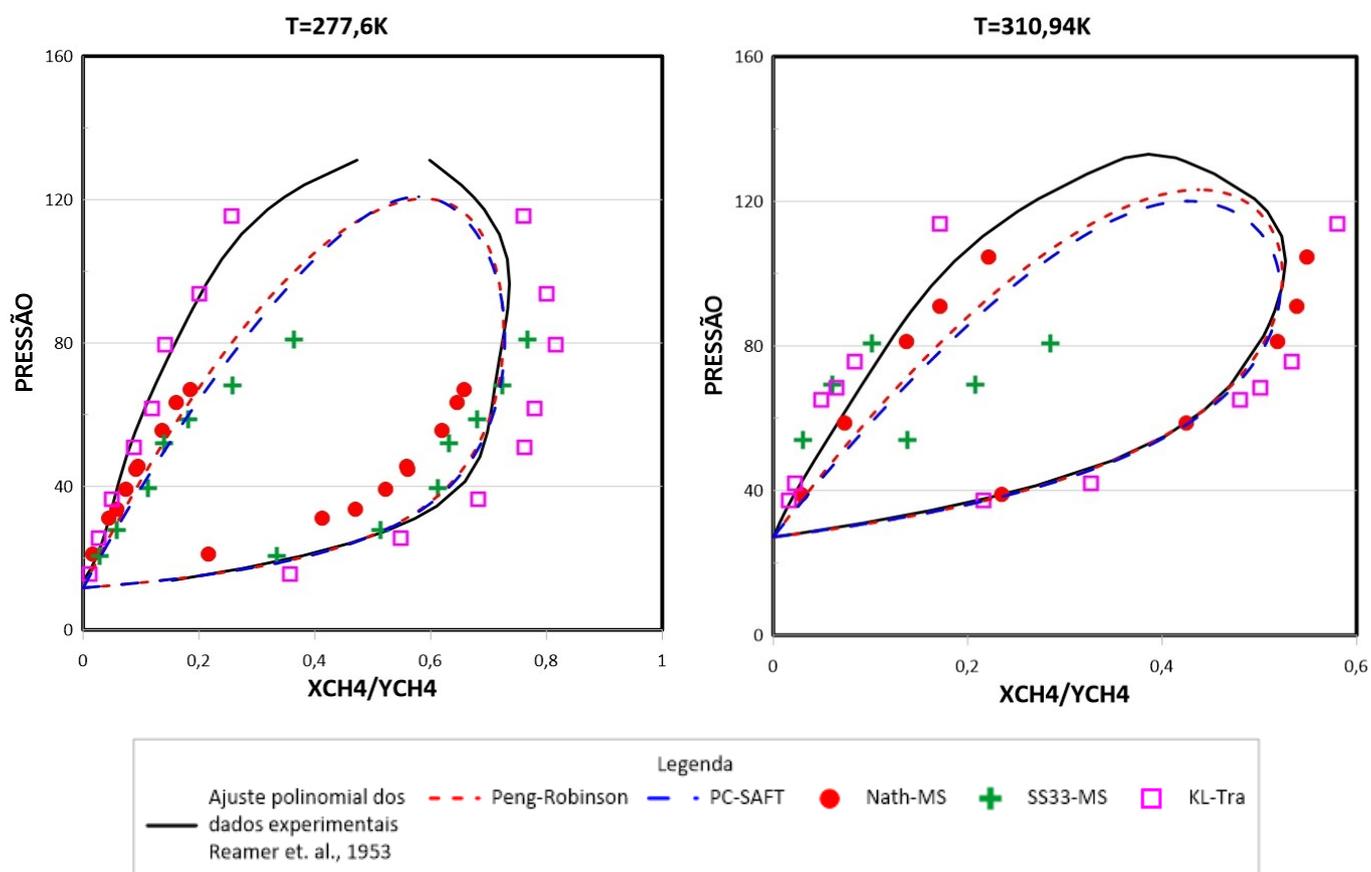


Figura 34: Diagrama pressão-composição para  $CH_4+H_2S$ : (a)  $T=277,6K$ ; (b)  $T=310,94K$  utilizando os modelos da Tabela 17. A linha contínua representa um ajuste polinomial dos dados experimentais reportados por REAMER; SAGE; LACEY, 1953. As linhas tracejadas indicam o cálculo da composição pela equação cúbica de Peng-Robinson (azul) e PC-SAFT (vermelha).

### 4.3. SIMULAÇÃO MOLECULAR DA MISTURA H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>

Os resultados das simulações do equilíbrio líquido vapor da mistura de CO<sub>2</sub>(1)+H<sub>2</sub>S(2), nas temperaturas de 293,16 e 333,16K são apresentadas na Figura 35. Os resultados são comparados com os dados experimentais reportados por Bierlein e Kay. (1953) e Chapoy et al (2005) e com simulações prévias reportadas por Kamath e Pottof. (2006) e Shah et al. (2015). Para quantificar o desvio foram realizadas regressões dos dados experimentais obtidos por Chapoy et. al. (2005) apresentadas na Tabela 13.

Os valores de desvio médio entre os valores de simulação e dados experimentais são apresentados nas

Tabela 33 e Tabela 34.

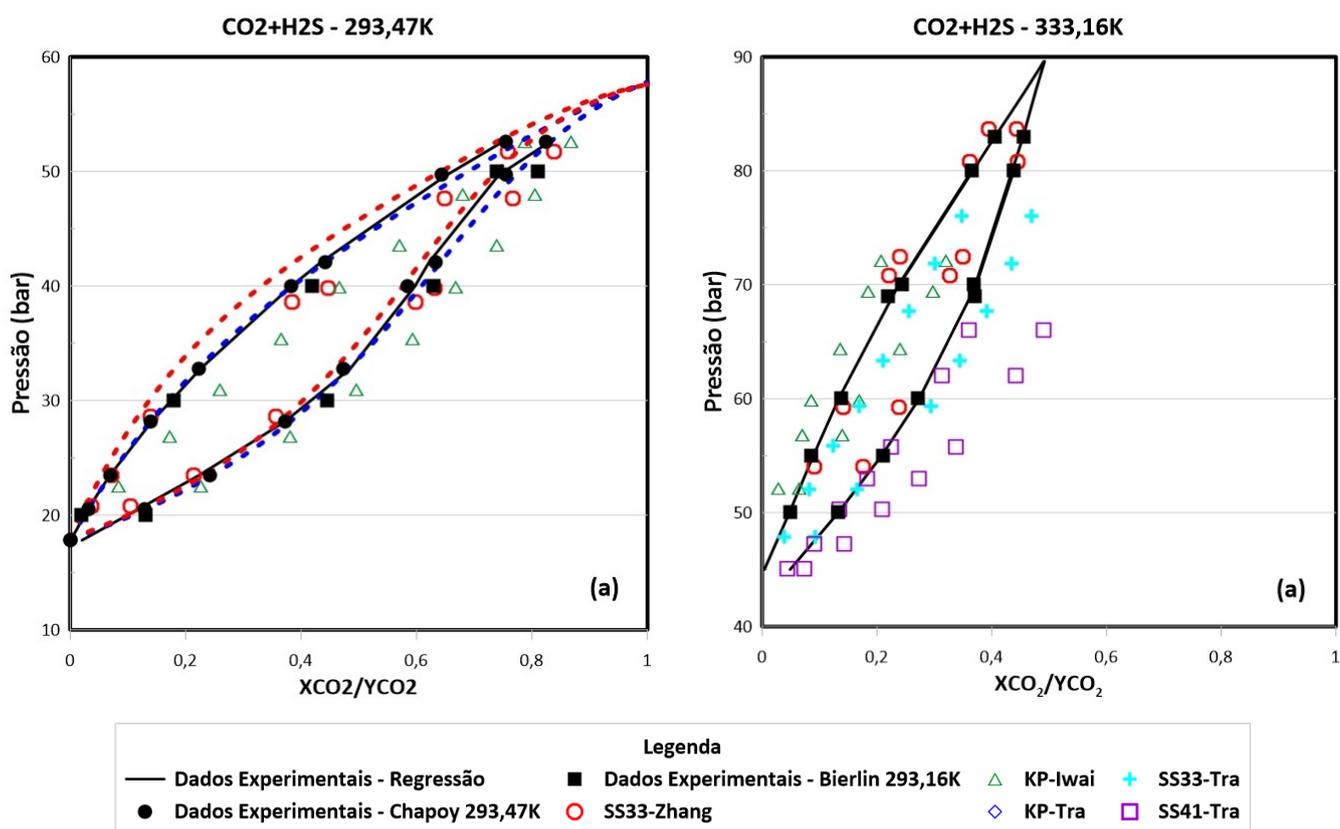


Figura 35: Diagrama pressão-composição para CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S. (a) T=293,47K e (b) T=333,16K. Os símbolos fechados são dados experimentais. Os círculos abertos e triângulos são GEMC simulações deste trabalho utilizando as combinações SS33-Zha e KP-Iwai, respectivamente. Os losangos, cruzes e quadrados são simulações previamente reportadas por Kamath e Pottof (2006), utilizando a combinação KP-Tra, e por Shah et al

(2015) utilizando as combinações SS33-Tra e SS41-Tra, respectivamente. As linhas sólidas são ajustes polinomiais dos dados experimentais.

Tabela 33: Desvio médio relativo obtido por diferentes 'combinações de modelos/campos de equilíbrio líquido vapor da mistura CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S.

Variável	Desvio Médio Relativo (%)				
	Este trabalho	Este trabalho	Kamath e Pottof (2006)	Shah e Sipemann (2015)	Shah et al. (2015)
	SS33-Zha	KP-Iwai	KP-Tra	SS33-Tra	SS41-Tra
<b>T=293,16K</b>					
X <sub>CO2</sub>	8,8	19,2	49,9	28,7	89,7
Y <sub>CO2</sub>	7,5	11,3	28,2	13,5	38,8
<b>T=333,15K</b>					
X <sub>CO2</sub>	9,1	23	-	29	264
Y <sub>CO2</sub>	7,8	28	-	90	44

Tabela 34: Desvio médio absoluto obtido por diferentes combinações de modelos/campos de equilíbrio líquido vapor da mistura CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S.

Variável	Desvio Médio Absoluto				
	Este trabalho	Este trabalho	Kamath e Pottof (2006)	Shah e Sipemann (2015)	Shah et al. (2015)
	SS33-Zha	KP-Iwai	KP-Tra	SS33-Tra	SS41-Tra
<b>T=293,16K</b>					
X <sub>CO2</sub>	0,011	0,047	0,1137	0,1323	0,2540

$Y_{CO_2}$	0,004	0,045	0,2264	0,0154	0,1359
<b>T=333,15K</b>					
$X_{CO_2}$	-0,0031	-0,037	0,3151	0,1844	0,1387
$Y_{CO_2}$	-0,0232	-0,075	0,5327	0,1435	0,0993

Comparando o desempenho das combinações SS33-Zha e SS33-Tra na

Tabela 33 e Figura 35, o uso do campo de força proposto por Zhang e Duan (2015) melhorou a predição do ELV da mistura, em ambas as temperaturas. Este desempenho, está de acordo com a indicação de Aimoli et al. (2014) de que o campo de força proposto por Zhang e Duan (2015) é ligeiramente superior ao campo de força TraPPE, proposto por Potoff e Siepmann (2001).

Por outro lado, comparando-se o desempenho das simulações com mesmo campo de força para o  $CO_2$  (TraPPE) com a utilização de campos de força KP e SS33 observa-se que a inclusão de interações do tipo van der Waals aos átomos de hidrogênio (modelo 3-3) resultaram em uma grande melhoria em relação ao modelo 3-1 proposto por Kamath e Pottof (2006). Também observamos que embora a combinação do modelo UA, proposto por Iwai et al. (1997), para o  $CO_2$  com o modelo 3-1, proposto por Kamath e Pottof (2006) para o  $H_2S$ , denominada KP-Iwai, tenha apresentado um desempenho inferior às combinações SS33-Zha, esta combinação apresentou um desempenho superior às combinações presentes na literatura KP-Tra, SS33-Tra e SS41-Tra.

A Figura 36 apresenta uma comparação dos resultados obtidos na simulação com as equações cúbicas de Peng-Robinson e PC-SAFT. Pelos mesmos motivos apresentados para o binário  $CH_4+H_2S$  não estão sendo utilizados os parâmetros de ajustes experimentais ( $K_{ij}$ ). Nota-se que sem o fator de ajuste as equações de estado para  $CO_2+H_2S$  também perdem qualidade nos resultados frente aos resultados obtidos por simulação molecular.

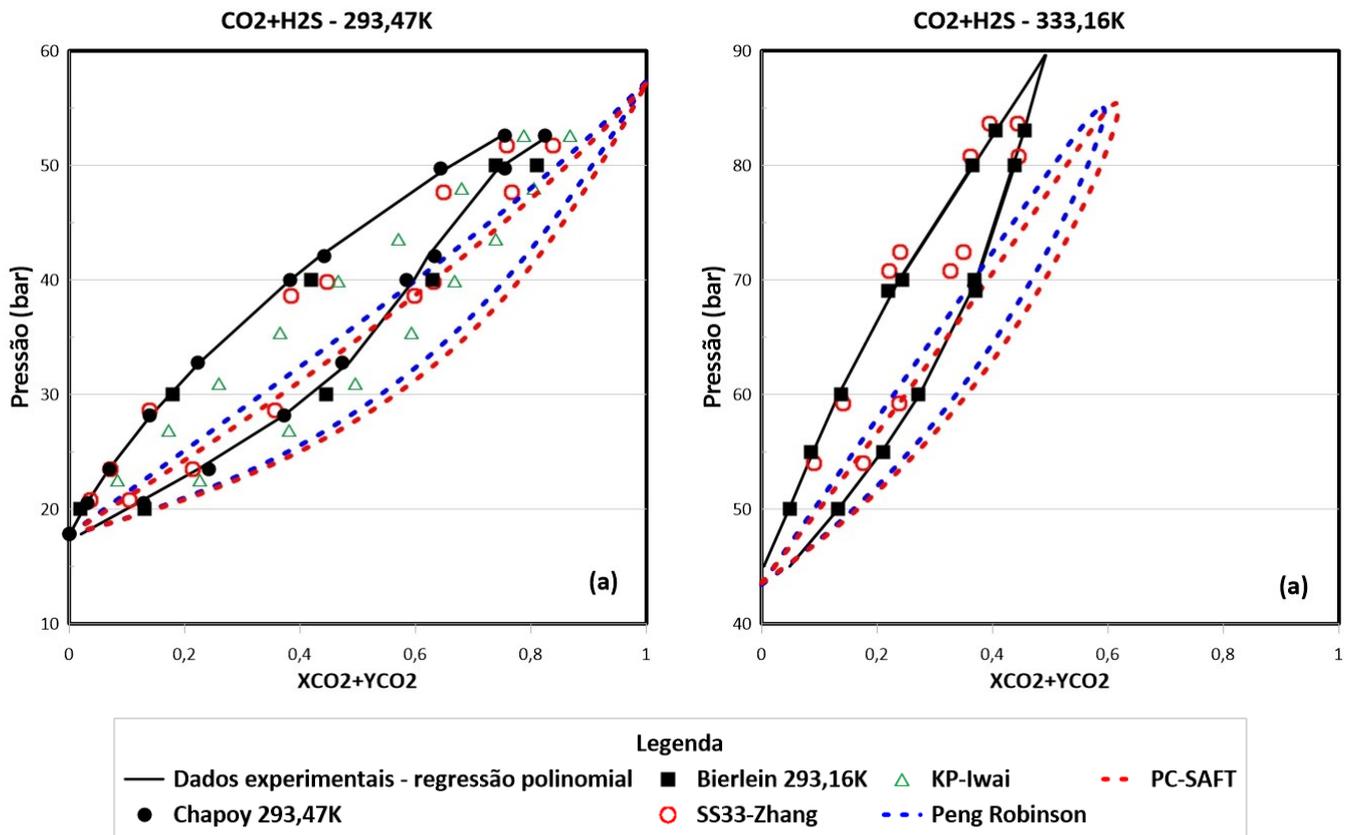


Figura 36: Diagrama pressão-composição para CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>S: (a) T=293,47K; (b) T=333,16K utilizando os modelos da Tabela 19. A linha contínua representa um ajuste polinomial dos dados experimentais reportados por BIERLEIN; KAY, 1953 e CHAPOY et al., 2005. As linhas tracejadas indicam o cálculo da composição pela equação cúbica de Peng-Robinson (azul) e PC-SAFT (vermelha).

#### 4.4. SIMULAÇÃO MOLECULAR DA MISTURA H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>

Os resultados das simulações do equilíbrio líquido vapor da mistura de H<sub>2</sub>S(1)+CO<sub>2</sub>(2)+CH<sub>4</sub>(3) a 238,76K nas pressões de 20,68 bar, 34,47 bar e 48,26 bar estão apresentados na Figura 37 e Tabela 35 Tabela 36.

Os resultados são comparados com os dados experimentais reportados por HENSEL; MASSOTH, 1964 e com simulações prévias reportadas por e Shah Siepman (2015).

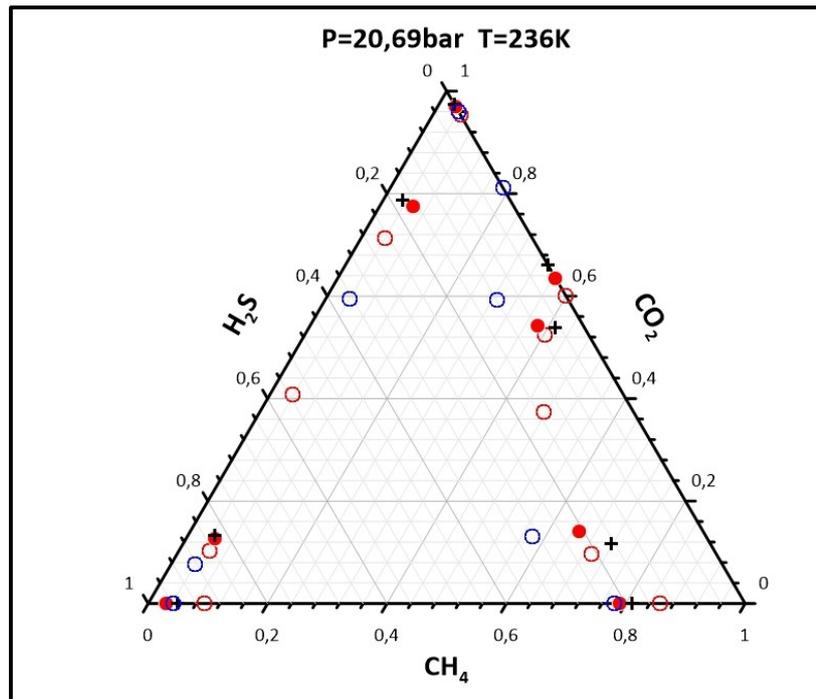
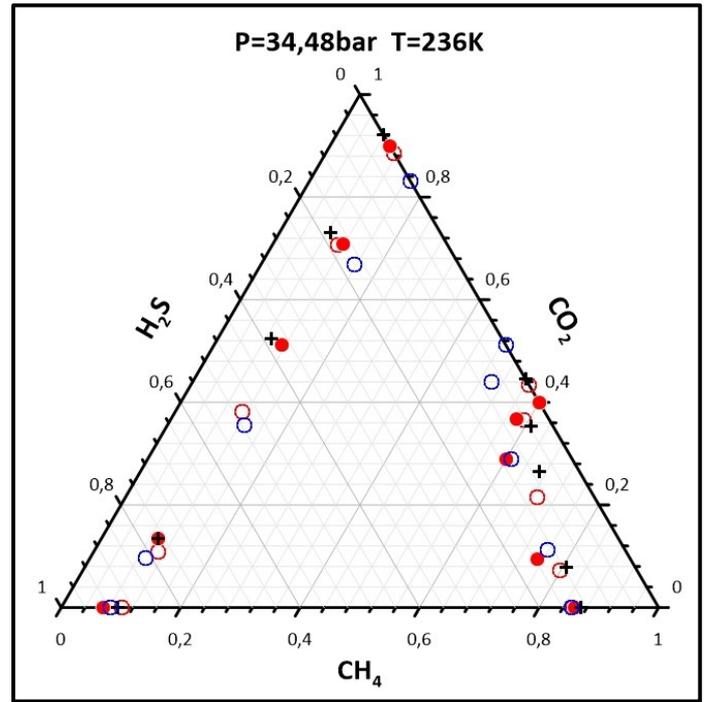
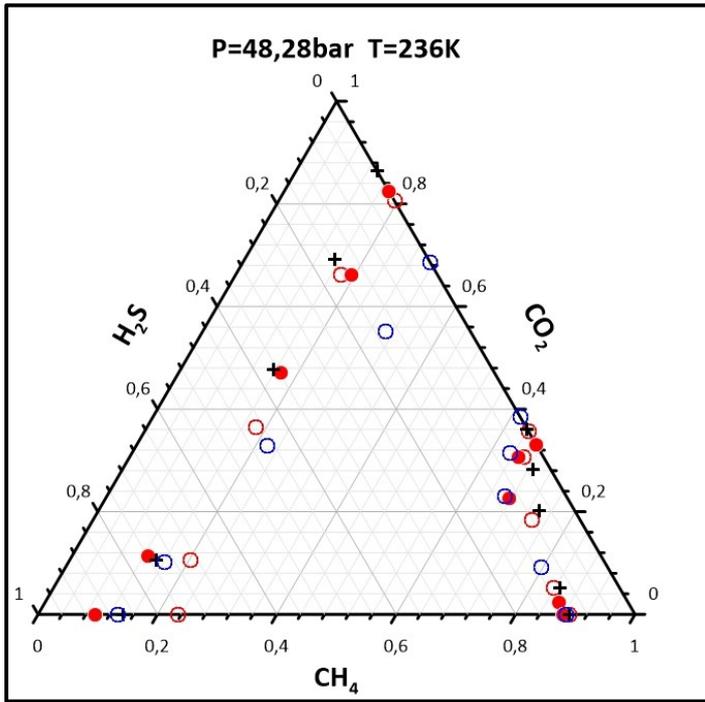


Figura 37: Diagrama pressão-composição para  $\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2+\text{CH}_4$ . Os círculos fechados são dados experimentais. Os triângulos são simulações previamente reportadas por Shah e Siepmann (2015) utilizando as combinações SS43-Tra-Tra. Os círculos abertos vermelhos são as simulações com modelos SS33-Zha-Tra e os círculos abertos azuis são com os modelos KP-Iwai-MS.

Tabela 35: Resultados das simulações SS333-Zha-Tra com os desvios padrões de cada ponto simulado

P(bar)	X <sub>H2S</sub>	X <sub>CO2</sub>	X <sub>CH4</sub>	Y <sub>H2S</sub>	Y <sub>CO2</sub>	Y <sub>CH4</sub>
	0,7048 ± 0,0029	0,1058 ± 0,0006	0,1892 ± 0,0035	0,1045 ± 0,0023	0,0587 ± 0,0033	0,8367 ± 0,0011
	0,4497 ± 0,001	0,3642 ± 0,0006	0,186 ± 0,0016	0,0877 ± 0,0036	0,181 ± 0,0039	0,7312 ± 0,0069
48,26	0,1558 ± 0,0008	0,6478 ± 0,002	0,1963 ± 0,0028	0,0333 ± 0,001	0,2906 ± 0,0014	0,676 ± 0,0016
	0 ± 0	0,8241 ± 0,0014	0,1758 ± 0,0014	0 ± 0	0,3742 ± 0,0027	0,6257 ± 0,0027
	0,8368 ± 0,0059	0 ± 0	0,1631 ± 0,0059	0,1334 ± 0,0019	0 ± 0	0,8665 ± 0,0019
	0,7861 ± 0,0038	0,1082 ± 0,0008	0,1056 ± 0,0031	0,1433 ± 0,0004	0,0741 ± 0,0033	0,7824 ± 0,0029
	0,5133 ± 0,0011	0,3835 ± 0,0002	0,103 ± 0,0014	0,1123 ± 0,0022	0,2239 ± 0,0013	0,6636 ± 0,0036
34,47	0,1821 ± 0,0019	0,7032 ± 0,0028	0,1146 ± 0,0047	0,04 ± 0,0008	0,3562 ± 0,005	0,6036 ± 0,0055
	0 ± 0	0,9103 ± 0,0033	0,0896 ± 0,0033	0 ± 0	0,4788 ± 0,0088	0,5211 ± 0,0088
	0,8839 ± 0,0042	0 ± 0	0,116 ± 0,0042	0,1498 ± 0,0066	0 ± 0	0,8501 ± 0,0066
	0,8417 ± 0,0036	0,1019 ± 0,0016	0,0563 ± 0,0019	0,1955 ± 0,0035	0,0959 ± 0,0034	0,7084 ± 0,0029
	0,5553 ± 0,0025	0,4045 ± 0,0012	0,0401 ± 0,0013	0,1461 ± 0,0017	0,3832 ± 0,0051	0,4706 ± 0,0069
20,68	0,2585 ± 0,0011	0,7081 ± 0,0001	0,0333 ± 0,0012	0,0631 ± 0,0005	0,523 ± 0,0001	0,4137 ± 0,0005
	0 ± 0	0,9751 ± 0,0007	0,0248 ± 0,0007	0 ± 0	0,748 ± 0,0005	0,2519 ± 0,0005
	0,939 ± 0,0026	0 ± 0	0,0609 ± 0,0026	0,1812 ± 0,0023	0 ± 0	0,8187 ± 0,0023

Tabela 36: Resultados das simulações KP-Iwai-MS com os desvios padrões de cada ponto simulado

P(bar)	X <sub>H2S</sub>	X <sub>CO2</sub>	X <sub>CH4</sub>	Y <sub>H2S</sub>	Y <sub>CO2</sub>	Y <sub>CH4</sub>
	0,751 ± 0,0054	0,1005 ± 0,0001	0,1484 ± 0,0053	0,106 ± 0,0027	0,0975 ± 0,0009	0,7964 ± 0,0018
	0,3883 ± 0,0045	0,3357 ± 0,0009	0,2759 ± 0,0041	0,4024 ± 0,0067	0,3364 ± 0,0014	0,2611 ± 0,0062
48,26	0,1375 ± 0,0002	0,5932 ± 0,0008	0,2692 ± 0,0011	0,1344 ± 0,0012	0,5919 ± 0,0038	0,2736 ± 0,005
	0 ± 0	0,6515 ± 0,0004	0,3484 ± 0,0004	0 ± 0	0,3519 ± 0,0007	0,648 ± 0,0007
	0,8627 ± 0,0029	0 ± 0	0,1372 ± 0,0029	0,1133 ± 0,0029	0 ± 0	0,8866 ± 0,0029

	$0,8022 \pm 0,0018$	$0,0957 \pm 0,0002$	$0,102 \pm 0,0019$	$0,1298 \pm 0,0093$	$0,1123 \pm 0,0007$	$0,7578 \pm 0,009$
	$0,5138 \pm 0,0058$	$0,3558 \pm 0,0014$	$0,1303 \pm 0,0043$	$0,1021 \pm 0,0022$	$0,2873 \pm 0,0063$	$0,6104 \pm 0,0085$
34,47	$0,1669 \pm 0,0003$	$0,6637 \pm 0,001$	$0,1692 \pm 0,0012$	$0,0634 \pm 0,0008$	$0,419 \pm 0,0013$	$0,5175 \pm 0,0013$
	$0 \pm 0$	$0,8312 \pm 0,0009$	$0,1687 \pm 0,0009$	$0 \pm 0$	$0,5126 \pm 0,0015$	$0,4873 \pm 0,0015$
	$0,9188 \pm 0,0021$	$0 \pm 0$	$0,0811 \pm 0,0021$	$0,1449 \pm 0,0053$	$0 \pm 0$	$0,855 \pm 0,0053$
	$0,879 \pm 0,0014$	$0,0774 \pm 0,0011$	$0,0434 \pm 0,0003$	$0,1962 \pm 0,0025$	$0,1481 \pm 0,0012$	$0,6556 \pm 0,0037$
	$0,6081 \pm 0,0016$	$0,3557 \pm 0,0011$	$0,0361 \pm 0,0006$	$0,1296 \pm 0,005$	$0,5068 \pm 0,0002$	$0,3635 \pm 0,005$
20,68	$0,2283 \pm 0,0038$	$0,7305 \pm 0,0023$	$0,041 \pm 0,0015$	$0,0985 \pm 0,0012$	$0,6715 \pm 0,004$	$0,2299 \pm 0,0051$
	$0 \pm 0$	$0,9618 \pm 0,0001$	$0,0381 \pm 0,0001$	$0 \pm 0$	$0,8058 \pm 0,0011$	$0,1941 \pm 0,0011$
	$0,9585 \pm 0,0011$	$0 \pm 0$	$0,0414 \pm 0,0011$	$0,2212 \pm 0,0032$	$0 \pm 0$	$0,7787 \pm 0,0032$

Nota-se nos diagramas que as simulações realizadas utilizando o modelo Zhang para o CO<sub>2</sub> apresentaram melhores resultados que a simulação reportada por Shah e Siepman (2015). Conforme a concentração de CO<sub>2</sub> diminui, a contribuição desse modelo também reduz de forma que o erro em relação aos dados experimentais aumentam. Essa constatação está coerente com o observado na Figura 22 em que nota-se um maior desvio quando se aplica os modelos SS33-Tra na fase líquida do binário H<sub>2</sub>S+CH<sub>4</sub>.

Outra observação é que apesar da combinação de modelos KP-Iwai-MS ter apresentado resultados menos representativos, essa combinação apresentou boa correlação experimental mesmo que utilizando modelos simples, tendo em contrapartida menor esforço computacional e menor tempo de simulação.

O tempo para simular os modelos KP-Iwai-MS foi de dois dias enquanto que a combinação SS33-Zha-Tra levou o dobro de tempo para o equilíbrio. Para realizar essa comparação é importante destacar que foi utilizado o mesmo computador com 2 processadores dedicados para cada simulação.

## 5. CONCLUSÃO

Conforme observado nos resultados, as equações de estado não descrevem os sistemas de forma satisfatória sem o parâmetro de interação binária obtido por regressão de dados experimentais. Assim, esse método não é recomendado para condições em que os dados experimentais são escassos ou mesmo inexistentes. Nesses casos, a simulação molecular é uma alternativa promissora uma vez que não depende de fatores de ajustes provenientes de dados experimentais nas condições de estudo.

No entanto, antes de extrapolar para situações sem dados experimentais é necessário realizar uma avaliação dos campos de força mais adequados aos dados de realidade em condições de temperatura e pressão em que dados experimentais estão disponíveis.

O intuito do trabalho foi avaliar diferentes modelos de campo de força para predição de propriedades termodinâmicas de misturas contendo  $H_2S$ . A escolha dos modelos a serem estudados se baseou em combinações de modelos complexos, modelos simples e combinações de modelos simples com modelos complexos. Quanto mais simples menor o esforço computacional e a perda na qualidade dos resultados pôde ser estudada. Inicialmente foi realizada uma validação da metodologia em que as simulações foram realizadas nas mesmas condições reportadas pelos autores. Os resultados apresentaram erros baixos, embora fosse possível observar alguns erros maiores que 15%, esses desvios decorrem da falta de alguns parâmetros de entrada das simulações que alguns autores não reportam nos artigos. Assim, com a metodologia validada, foi possível realizar as simulações com os modelos escolhidos.

Para as simulações do binário  $CH_4+H_2S$ , a combinação KP-Tra reportada na literatura por Kamath e Pottof (2006) apresentou os melhores resultados. Entretanto, a combinação Nath-MS, apesar de desvios maiores que o KP-Tra, apresentou boa correlação com os dados experimentais. O modelo MS é do tipo UA sendo consideravelmente mais simples que o modelo Tra do tipo AA, isso implica em um menor esforço computacional. Dessa forma, pode-se concluir que a combinação Nath-MS é bastante promissora e novos estudos podem ser desenvolvidos no sentido de melhorar a correlação desses modelos com dados experimentais da mistura  $CH_4+H_2S$ . Uma vertente proposta seria o uso de regras de misturas diferentes da utilizada nesse trabalho (Lorentz-Berthelot).

Para as simulações do binário  $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$  a combinação dos campos de força propostos por Zhang e Duan (2005) para o  $\text{CO}_2$  com o campo de força 3-3 proposto por Shah e Siepmann (2015) apresentou o melhor desempenho na predição do ELV. Essa combinação de modelos superou as simulações propostas na literatura. Aimoli et al (2014) indicou esse modelo como promissor nas simulações dinâmicas de  $\text{CO}_2$  puro e a aplicação desse modelo para o  $\text{CO}_2$  em mistura apresentou resultados com ótima correlação experimental. Entretanto, é importante destacar que na combinação SS33-Zha ambos os modelos são do tipo AA o que exige um maior esforço computacional. Por outro lado a combinação de modelos KP-Iwai também apresentou resultados melhores que os reportados na literatura, apesar de inferiores ao SS33-Zha. O modelo KP é do tipo 1-3 e o MS é do tipo UA, assim, essa combinação mais simplista implica em um esforço computacional consideravelmente menor. Dessa forma, pode-se concluir que ambas as combinações são promissoras, sendo que SS33-Zha apresentou os melhores resultados e o modelo KP-Iwai um menor esforço computacional com resultados satisfatórios.

Para as simulações da mistura ternária também se observou boa performance do modelo Zhang. Os resultados obtidos com a combinação SS33-Zha-Tra apresentaram boa correlação com os dados experimentais, entretanto para concentrações mais baixas de  $\text{CO}_2$  nota-se maiores desvios dos dados experimentais o que sugere que modelos diferentes para o  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CH}_4$  poderiam reduzir os desvios dessa combinação. Por outro lado, a combinação KP-Iwai-MS se observa comportamento similar com o  $\text{H}_2\text{S}$ , quanto menor a contribuição do campo KP, em baixas concentrações desse componente, maior o desvio encontrado. Tais constatações indicam que uma possível combinação mais adequada a ser estudada em trabalhos futuros seria KP-Zha-Tra.

Com uma combinação de modelos com boa correlação com dados de realidade tem-se confiança para realizar uma extrapolação para condições de pressão e temperatura com escassez de dados experimentais. Essa aplicação é muito importante já que se torna uma alternativa ao uso das equações de estado com elevados fatores de segurança que torna o projeto oneroso e estabelece limites operacionais muito conservadores.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros propõe-se o estudo da combinação KP-Zha para misturas contendo H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> com o objetivo de aliar boa correlação com os dados de realidade e menor esforço computacional.

Outra sugestão de trabalho futuro seria o estudo de uma combinação adequada de modelos para mistura quaternária CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O. A partir dessa avaliação seria possível estabelecer, por exemplo, os limites de umidade e contaminantes no gás natural para que não haja formação de fase aquosa durante o escoamento em gasodutos. Nesse caso, a simulação molecular é uma boa ferramenta dado que são escassos dados experimentais na condição de operação do gasoduto com diferentes teores de umidade no gás natural.

A regra de mistura utilizada nesse trabalho foi a de Lorentz-Berthelot. A regra de mistura calcula os parâmetros dos modelos de campo de força para mistura, sendo, assim de grande influência no resultado das simulações. Assim, outra sugestão de trabalho futuro seria a avaliação de novas regras de misturas.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIMOLI, C. G. Thermodynamic and transport properties of methane and carbon dioxide : a molecular simulation study = Propriedades termodinâmicas e de transporte de metano e dióxido de carbono: um estudo por simulação molecular. 2015.

AIMOLI, C. G.; MAGINN, E. J.; ABREU, C. R. A. Force field comparison and thermodynamic property calculation of supercritical CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> using molecular dynamics simulations. **Fluid Phase Equilibria**, v. 368, p. 80–90, 25 abr. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.02.001>

AVENDAÑO, C. et al. SAFT- $\gamma$  Force Field for the Simulation of Molecular Fluids. 1. A Single-Site Coarse Grained Model of Carbon Dioxide. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 38, p. 11154–11169, 29 set. 2011. <https://doi.org/10.1021/jp204908d>

BEATON, C. F.; HEWITT, G. F. Physical Property Data for the Design Engineer, Hemisphere Pub. **Corp., New York**, p. 338–341, 1989.

BIERLEIN, J. A.; KAY, W. B. Phase-Equilibrium Properties of System Carbon Dioxide-Hydrogen Sulfide. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 45, n. 3, p. 618–624, mar. 1953. <https://doi.org/10.1021/ie50519a043>

CARVALHO, D. P. DE. **Cálculo do equilíbrio de fases em sistemas contendo hidrocarbonetos em fase gasosa com altos teores de CO<sub>2</sub> e traços de água**. text—[s.l.] Universidade de São Paulo, 2 set. 2016.

CHAPMAN, W. G. et al. SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 52, p. 31–38, 1 dez. 1989. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80308-5](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80308-5)

CHAPOY, A. et al. Experimental Measurement and Phase Behavior Modeling of Hydrogen Sulfide–Water Binary System. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 19, p. 7567–7574, 1 set. 2005. <https://doi.org/10.1021/ie050201h>

CHEN, B.; SIEPMANN, J. I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 3. Explicit-Hydrogen Description of Normal Alkanes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 25, p. 5370–5379, 1 jun. 1999. <https://doi.org/10.1021/jp990822m>

CHEUNG, D. L. G. Structures and Properties of Liquid Crystals and Related Molecules from Computer Simulation. p. 234, 2002.

CUBITT, A. G. et al. Some thermodynamic properties of liquid hydrogen sulphide and deuterium sulphide. v. 19, n. 7, p. 8, 1987. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(87\)90091-7](https://doi.org/10.1016/0021-9614(87)90091-7)

DELHOMMELLE, J.; MILLIÉ, P.; FUCHS, A. H. On the role of the definition of potential models in Gibbs ensemble phase equilibria simulations of the H<sub>2</sub>S-pentane mixture. **Molecular Physics**, v. 98, n. 22, p. 1895–1905, 20 nov. 2000. <https://doi.org/10.1080/00268970009483393>

ERRINGTON, J. R.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. A New Intermolecular Potential Model for the n-Alkane Homologous Series. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 30, p. 6314–6322, 1 jul. 1999. <https://doi.org/10.1021/jp990988n>

FENNELL, C. J.; GEZELTER, J. D. Is the Ewald summation still necessary? Pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 23, p. 234104, 21 jun. 2006. <https://doi.org/10.1063/1.2206581>

FORESTER, T. R.; MCDONALD, I. R.; KLEIN, M. L. Intermolecular potentials and the properties of liquid and solid hydrogen sulphide. **Chemical Physics**, v. 129, n. 2, p. 225–234, jan. 1989. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(89\)80008-4](https://doi.org/10.1016/0301-0104(89)80008-4)

FRANKEL, S.; METROPOLIS, N. Calculations in the Liquid-Drop Model of Fission. **Physical Review**, v. 72, n. 10, p. 914–925, 1947. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.72.914>

GIBBONS, T. G.; KLEIN, M. L. Thermodynamic properties for a simple model of solid carbon dioxide: Monte Carlo, cell model, and quasiharmonic calculations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 60, n. 1, p. 112–126, 1 jan. 1974. <https://doi.org/10.1063/1.1680756>

GOODWIN, R. D. Hydrogen sulfide provisional thermophysical properties from 188 to 700 K at pressures to 75 MPa. 1983. <https://doi.org/10.6028/NBS.IR.83-1694>

GROSS, J.; SADOWSKI, G. **Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules | Industrial & Engineering Chemistry Research**. Disponível em: <<https://pubs-acsc-org.ez34.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ie0003887>>. Acesso em: 27 ago. 2019.

GUNSTEREN, W. F. VAN; BERENDSEN, H. J. C. **Computer Simulation of Molecular Dynamics: Methodology, Applications, and Perspectives in Chemistry**. Disponível em: <<https://onlinelibrary-wiley.ez34.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1002/anie.199009921>>. Acesso em: 28 ago. 2019.

HARRIS, J. G.; YUNG, K. H. Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve And Critical Properties as Predicted by a Simple Molecular Model. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 31, p. 12021–12024, 1 ago. 1995. <https://doi.org/10.1021/j100031a034>

HENSEL, W. E.; MASSOTH, F. E. Phase Equilibria for the Ternary System: CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 9, n. 3, p. 352–356, jul. 1964. <https://doi.org/10.1021/je60022a011>

HUERTAS, J. I.; GIRALDO, N.; IZQUIERDO, S. Removal of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> from Biogas by Amine Absorption. In: MARKO, J. (Ed.). **Mass Transfer in Chemical Engineering Processes**. [s.l.] InTech, 2011. <https://doi.org/10.5772/20039>

IWAI, Y. et al. Molecular dynamics simulation of diffusion coefficients of naphthalene

and 2-naphthol in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 127, n. 1, p. 251–261, 15 jan. 1997. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(96\)03139-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(96)03139-1)

JACOBONI, C.; LUGLI, P. **The Monte Carlo Method for Semiconductor Device Simulation**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2012.

JENSEN, A. B.; WEBB, C. Treatment of H<sub>2</sub>S-containing gases: A review of microbiological alternatives. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 17, n. 1, p. 2–10, 1 jan. 1995. [https://doi.org/10.1016/0141-0229\(94\)00080-B](https://doi.org/10.1016/0141-0229(94)00080-B)

JONES, J. E. On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 106, n. 738, p. 463–477, 1 out. 1924. <https://doi.org/10.1098/rspa.1924.0082>

JORGENSEN, W. L. et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 79, n. 2, p. 926–935, 15 jul. 1983. <https://doi.org/10.1063/1.445869>

JORGENSEN, W. L. Intermolecular potential functions and Monte Carlo simulations for liquid sulfur compounds. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 23, p. 6379–6388, nov. 1986. <https://doi.org/10.1021/j100281a063>

KAMATH, G.; LUBNA, N.; POTOFF, J. J. Effect of partial charge parametrization on the fluid phase behavior of hydrogen sulfide. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 12, p. 124505, 22 set. 2005. <https://doi.org/10.1063/1.2049278>

KAMATH, G.; POTOFF, J. J. Monte Carlo predictions for the phase behavior of H<sub>2</sub>S+n-alkane, H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 246, n. 1–2, p. 71–78, ago. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.05.011>

KOHN, J. P.; KURATA, F. Heterogeneous phase equilibria of the methane—hydrogen sulfide system. **AIChE Journal**, v. 4, n. 2, p. 211–217, jun. 1958. <https://doi.org/10.1002/aic.690040217>

KOLMAN, B. **Algebra Linear Com Aplicações**. 6. ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. **Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2009. <https://doi.org/10.1002/9780470747537>

KRISTÓF, T.; LISZI, J. Effective Intermolecular Potential for Fluid Hydrogen Sulfide. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 28, p. 5480–5483, 1 jul. 1997. <https://doi.org/10.1021/jp9707495>

LARANJEIRAS, C. C.; CHIAPPIN, J. R. N. A construção de uma teoria de ensembles: antecedentes em Maxwell e Boltzmann. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 1, 1601 (2008). <https://doi.org/10.1590/S0102-47442008000100015>

LEE, H.; CAI, W. Ewald Summation for Coulomb Interactions in a Periodic Supercell. p. 12, 2009.

LEWIS, L. C.; FREDERICKS, W. J. Volumetric properties of supercritical hydrogen sulfide. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 13, n. 4, p. 482–485, out. 1968. <https://doi.org/10.1021/je60039a007>

MACRURY, T. B.; STEELE, W. A.; BERNE, B. J. Intermolecular potential models for anisotropic molecules, with applications to N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and benzene. **The Journal of Chemical Physics**, v. 64, n. 4, p. 1288–1299, 15 fev. 1976. <https://doi.org/10.1063/1.432395>

MAGINN, E. J. **A Short Course in Monte Carlo Methods Developed for Cassandra Workshop Participants**. In: MONTE CARLO SIMULATION WITH CASSANDRA. University of Notre Dame, 06 a 10/06 de 2016.

MAGINN, E. J. **Overview**. Disponível em: <<https://cassandra.nd.edu/index.php/about-cassandra/overview>>. Acesso em: 28 ago. 2019.

MARTIN, M. G.; SIEPMANN, J. I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 14, p. 2569–2577, 1 abr. 1998. <https://doi.org/10.1021/jp972543+>

MÖLLER, D. et al. Prediction of thermodynamic properties of fluid mixtures by molecular dynamics simulations: methane-ethane. **Molecular Physics**, v. 75, n. 2, p. 363–378, 10 fev. 1992a. <https://doi.org/10.1080/00268979200100291>

MÖLLER, D. et al. Prediction of thermodynamic properties of fluid mixtures by molecular dynamics simulations: methane-ethane. **Molecular Physics**, v. 75, n. 2, p. 363–378, 10 fev. 1992b. <https://doi.org/10.1080/00268979200100291>

MURTHY, C. S.; SINGER, K.; MCDONALD, I. R. Interaction site models for carbon dioxide. **Molecular Physics**, v. 44, n. 1, p. 135–143, 1 set. 1981. <https://doi.org/10.1080/00268978100102331>

NAMBA, A. M.; SILVA, V. B. DA; SILVA, C. H. T. P. DA. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. **Eclética Química**, v. 33, n. 4, p. 13–24, dez. 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-46702008000400002>

NATH, S. K. et al. Simulation of Vapor–Liquid Equilibria for Alkane Mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 8, p. 3195–3202, 1 ago. 1998. <https://doi.org/10.1021/ie980021q>

NATH, S. K. Molecular Simulation of Vapor–Liquid Phase Equilibria of Hydrogen Sulfide and Its Mixtures with Alkanes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 35, p. 9498–9504, 1 set. 2003. <https://doi.org/10.1021/jp034140h>

NATH, S. K.; BANASZAK, B. J.; DE PABLO, J. J. Simulation of Ternary Mixtures of Ethylene, 1-Hexene, and Polyethylene. **Macromolecules**, v. 34, n. 22, p. 7841–7848, 1 out. 2001. <https://doi.org/10.1021/ma002197l>

NATH, S. K.; ESCOBEDO, F. A.; DE PABLO, J. J. On the simulation of vapor–liquid equilibria for alkanes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 108, n. 23, p. 9905–9911, 15

jun. 1998. <https://doi.org/10.1063/1.476429>

PANAGIOTOPOULOS, A. Z. et al. Phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble. **Molecular Physics**, v. 63, n. 4, p. 527–545, 1 mar. 1988. <https://doi.org/10.1080/00268978800100361>

PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1 fev. 1976. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>

POTOFF, J. J.; ERRINGTON, J. R.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Molecular simulation of phase equilibria for mixtures of polar and non-polar components. **Molecular Physics**, v. 97, n. 10, p. 1073–1083, 20 nov. 1999. <https://doi.org/10.1080/00268979909482908>

POTOFF, J. J.; SIEPMANN, J. I. Vapor–liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. **AIChE Journal**, v. 47, n. 7, p. 1676–1682, 1 jul. 2001. <https://doi.org/10.1002/aic.690470719>

REAMER, H. H.; SAGE, B. H.; LACEY, W. N. PHASE EQUILIBRIA IN HYDROCARBON SYSTEMS - Volumetric and Phase Behavior of n-Pentane–Hydrogen Sulfide System. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 45, n. 8, p. 1805–1809, ago. 1953. <https://doi.org/10.1021/ie50524a054>

REDLICH, OTTO.; KWONG, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. **Chemical Reviews**, v. 44, n. 1, p. 233–244, 1 fev. 1949. <https://doi.org/10.1021/cr60137a013>

ROBINSON, D. B.; LORENZO, A. P.; MACRYGEORGOS, C. A. The carbon dioxide-hydrogen sulphide-methane system: Part II. Phase behavior at 40°f. and 160°f. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 37, n. 6, p. 212–217, 1959. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450370603>

SANTOS, L. C. DOS. **Desenvolvimento de um Modelo de Associação para o Cálculo de Equilíbrio de Fases de Misturas Complexas em sistemas de interesse no Processamento de Gás Natural**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

SHAH, M. S.; TSAPATIS, M.; SIEPMANN, J. I. Development of the Transferable Potentials for Phase Equilibria Model for Hydrogen Sulfide. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 119, n. 23, p. 7041–7052, 11 jun. 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02536>

SINGER, K.; TAYLOR, A.; SINGER, J. V. L. Thermodynamic and structural properties of liquids modelled by ‘2-Lennard-Jones centres’ pair potentials. **Molecular Physics**, v. 33, n. 6, p. 1757–1795, 1 jun. 1977. <https://doi.org/10.1080/00268977700101451>

SKRTIC, L. **Hydrogen Sulfide, Oil and Gas, and People’s Health By**. [s.l: s.n.].

SMITH, B. D.; SRIVASTAVA, R. Thermodynamic Data for Pure Compounds. Part A: Hydrocarbons and Ketones. **Elsevier**, 1986.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução A Termodinâmica Da**

**Engenharia Química**. 7. ed. [s.l: s.n.].

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state.

**Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, jun. 1972.

[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4)

TER MAAT, H.; HOGENDOORN, J. A.; VERSTEEG, G. F. The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent: Part I. The absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 43, n. 3, p. 183–197, 1 jun. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.10.013>

TOXVAERD, S. Equation of state of alkanes II. **The Journal of Chemical Physics**, v. 107, n. 13, p. 5197–5204, out. 1997. <https://doi.org/10.1063/1.474882>

UNGERER, P. et al. Application of Gibbs Ensemble and NPT Monte Carlo Simulation to the Development of Improved Processes for H<sub>2</sub>S-rich Gases. **Molecular Simulation**, v. 30, n. 10, p. 631–648, 1 ago. 2004. <https://doi.org/10.1080/08927020410001709299>

VORHOLZ, J.; RUMPF, B.; MAURER, G. Prediction of the vapor–liquid phase equilibrium of hydrogen sulfide and the binary system water–hydrogen sulfide by molecular simulation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 18, p. 4449–4457, 6 set. 2002. <https://doi.org/10.1039/B203867F>

WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. **Journal of Statistical Physics**, v. 35, n. 1, p. 19–34, 1 abr. 1984a.

<https://doi.org/10.1007/BF01017362>

WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations. **Journal of Statistical Physics**, v. 35, n. 1, p. 35–47, 1 abr. 1984b. <https://doi.org/10.1007/BF01017363>

WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites. **Journal of Statistical Physics**, v. 42, n. 3, p. 459–476, 1 fev. 1986a.

<https://doi.org/10.1007/BF01127721>

WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization. **Journal of Statistical Physics**, v. 42, n. 3, p. 477–492, 1 fev. 1986b.

<https://doi.org/10.1007/BF01127722>

WOLF, D. et al. Exact method for the simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise  $r^{-1}$  summation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 17, p. 8254–8282, maio 1999. <https://doi.org/10.1063/1.478738>

WONG, D. S. H.; ORBEY, H.; SANDLER, S. I. Equation of state mixing rule for nonideal mixtures using available activity coefficient model parameters and that allows extrapolation over large ranges of temperature and pressure. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 31, n. 8, p. 2033–2039, 1 ago. 1992.

<https://doi.org/10.1021/ie00008a027>

WORDEN, R. H.; SMALLEY, P. C. H<sub>2</sub>S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi. **Chemical Geology**, v. 133, n. 1, p. 157–171, 22

nov. 1996. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(96\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(96)00074-5)

ZHANG, Z.; DUAN, Z. An optimized molecular potential for carbon dioxide. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 21, p. 214507, jun. 2005.  
<https://doi.org/10.1063/1.1924700>

ZHENG, Y. Electrochemical Study and Modeling of H<sub>2</sub>S Corrosion of Mild Steel. **Corrosion -Houston Tx-**, 1 abr. 2014. <https://doi.org/10.5006/0937>