

# 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



## TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação da Equação de Estado BWR-Starling Através das Estimativas das Propriedades Volumétricas do Gás Natural

## AUTORES:

Fábio George Nogueira Cruz, Cícero Thércio Rodrigues de Assis, Josilene de Assis Cavalcante, Laercio Gomes de Oliveira, Nagel Alves Costa

## INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal De Campina Grande

# AVALIAÇÃO DA EQUAÇÃO DE ESTADO BWR-STARLING ATRAVÉS DAS ESTIMATIVAS DAS PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS DO GÁS NATURAL

## Abstract

This work provide a study of the efficiency of the state equation of BWR-Starling, using of the conventional mixtures rules, in the estimates of the volumetric properties of thirteen mixtures of gas natural reported in the world literature. The totality of experimental points corresponds to 1049 thermodynamic states. The analysis of the efficiency was divided in two parts: the) in the first, the analysis is accomplished for inferior pressures to 110 bar, corresponding to 688 thermodynamic states and in the second, the totality of 1049 experimental points. For all the mixtures of natural gas studied it was observed that the state equation of BWR-Starling it supplies excellent estimates of the volumetric properties for pressures until 110 bar and good estimates for the totality of the experimental points.

## Introdução

Starling (1971) apresenta em seu trabalho modificações na equação de estado BWR com a finalidade de estimar com o maior grau de exatidão possível as propriedades volumétricas e termodinâmicas de gases à baixas temperaturas e altas densidades. O pesquisador adicionou três parâmetros ( $D_0$ ,  $E_0$  e  $d$ ) aos coeficientes  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$  da equação BWR. O coeficiente  $K_4$  permaneceu idêntico ao desenvolvido por Benedict, Webb e Rubin (1940).

$$Z = 1 + \left( \frac{K_1}{RT} \right) \rho + \left( \frac{K_2}{RT} \right) \rho^2 + \left( \frac{K_3}{RT} \right) \rho^5 + \left( \frac{K_4}{RT} \right) \rho^2 (1 + \gamma \rho^2) e^{-\gamma \rho^2} \quad (1)$$

As novas expressões para o cálculo dos coeficientes  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  e  $K_4$  são apresentadas na Tabela 1. Conforme mencionado anteriormente, a equação para o cálculo do coeficiente  $K_4$  mantém-se o mesmo.

**Tabela 1 – Parâmetros da equação de estado BWRS**

|                                                                            |                               |                                               |                       |
|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------|
| $K_1 = B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4}$ | $K_2 = bRT - a - \frac{d}{T}$ | $K_3 = \alpha \left( a + \frac{d}{T} \right)$ | $K_4 = \frac{c}{T^2}$ |
|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------|

Posteriormente, Starling e Han (1972) desenvolveram algumas correlações generalizadas para estimativa dos coeficientes da equação BWRS. Estas generalizações são realizadas com base nas propriedades dos componentes puros: densidade crítica ( $\rho_c = 1/V_c$ ), temperatura crítica e fator acêntrico. As correlações desenvolvidas são fornecidas na Tabela 2.

**Tabela 2 – Generalização das constantes características**

|                                  |                                                  |                                        |
|----------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------|
| $A_0 = (A_2 + B_2 w) RT_c V_c$   | $B_0 = (A_1 + B_1 w) V_c$                        | $C_0 = (A_3 + B_3 w) RT_c^3 V_c$       |
| $D_0 = (A_9 + B_9 w) RT_c^4 V_c$ | $E_0 = (A_{11} + B_{11} w e^{-3,8w}) RT_c^5 V_c$ | $a = (A_6 + B_6 w) RT_c V_c^2$         |
| $b = (A_5 + B_5 w) V_c^2$        | $c = (A_8 + B_8 w) RT_c^3 V_c^2$                 | $d = (A_{10} + B_{10} w) RT_c^2 V_c^2$ |
| $\alpha = (A_7 + B_7 w) V_c^3$   | $\gamma = (A_4 + B_4 w) V_c^2$                   |                                        |

Os valores das constantes da equação de estado BWRS comumente utilizados na literatura mundial são fornecidos na Tabela 3.

Tabela 3 – Constantes características da equação de estado

| $i$ | $A_i$    | $B_i$     | $i$ | $A_i$     | $B_i$     |
|-----|----------|-----------|-----|-----------|-----------|
| 1   | 0,443690 | 0,115449  | 7   | 0,0705233 | -0,044448 |
| 2   | 1,284380 | -0,920731 | 8   | 0,504087  | 1,32245   |
| 3   | 0,356306 | 1,708710  | 9   | 0,0307452 | 0,179433  |
| 4   | 0,544979 | -0,270896 | 10  | 0,0732828 | 0,463492  |
| 5   | 0,528629 | 0,349261  | 11  | 0,006450  | -0,022143 |
| 6   | 0,484011 | 0,754130  |     |           |           |

Para uma mistura, os parâmetros da equação de estado BWRS são avaliados através de regras de mistura originais propostas por Starling e Han (1972). As relações matemáticas são fornecidas na Tabela 4.

Tabela 4 – Regras de mistura propostas por Starling e Han (1972)

|                                                                            |                                             |                                                                            |                                                       |
|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| $A_0 = \sum_i \sum_j y_i y_j (\sqrt{A_{0i}})(\sqrt{A_{0j}})(1 - k_{ij})$   |                                             | $B_0 = \sum_i \sum_j y_i B_{0i}$                                           |                                                       |
| $C_0 = \sum_i \sum_j y_i y_j (\sqrt{C_{0i}})(\sqrt{C_{0j}})(1 - k_{ij})^3$ |                                             | $D_0 = \sum_i \sum_j y_i y_j (\sqrt{D_{0i}})(\sqrt{D_{0j}})(1 - k_{ij})^4$ |                                                       |
| $E_0 = \sum_i \sum_j y_i y_j (\sqrt{E_{0i}})(\sqrt{E_{0j}})(1 - k_{ij})^5$ |                                             | $a = \left( \sum_i y_i a_i^{1/3} \right)^3$                                | $b = \left( \sum_i y_i b_i^{1/3} \right)^3$           |
| $c = \left( \sum_i y_i c_i^{1/3} \right)^3$                                | $d = \left( \sum_i y_i d_i^{1/3} \right)^3$ | $\alpha = \left( \sum_i y_i \alpha_i^{1/3} \right)^3$                      | $\gamma = \left( \sum_i y_i \gamma_i^{1/2} \right)^2$ |

## Metodologia

A metodologia empregada para análise da eficiência da equação de estado BWRS consiste nos seguintes passos:

- Criação de uma planilha eletrônica Excel, contendo as propriedades críticas e físicas das substâncias analisadas. Estas propriedades foram obtidas de duas fontes: a) Reid et al. (1998) e Poling et al. (2000);
- Criação de uma planilha eletrônica Excel para a entrada e saída de dados. A entrada consiste: a) na quantidade de dados experimentais e b) no nome do arquivo que contém os valores;
- Desenvolvimento de sub-rotinas no Visual Basic Application - VBA para realizar as seguintes tarefas: a) fornecer a quantidade de substâncias; b) escolha das espécies químicas presentes no gás natural; c) especificar o gás natural; d) efetuar a comunicação do Visual Basic Application - VBA com a planilha para obtenção da entrada de dados e propriedades da substância; e) ler os dados experimentais do arquivo (temperatura, pressão, densidade molar e fator de compressibilidade); f) resolver numericamente a função objetivo obtida da Equação (1) usando o método de Newton-Raphson para cada ponto experimental; g) calcular o erro relativo percentual para cada ponto experimental; h) transportar os resultados do Visual Basic Application - VBA para a planilha de entrada e saída de dados.

As propriedades físicas das espécies químicas que participam das misturas são dadas na Tabela 4.

Tabela 5 – Propriedades das substâncias e fatores de compressibilidade críticos

|                                  | $M$ (g/mol) | $T_c$ (K) | $P_c$ (bar) | $w$   |
|----------------------------------|-------------|-----------|-------------|-------|
| CH <sub>4</sub>                  | 16,043      | 190,55    | 45,99       | 0,011 |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>    | 30,070      | 305,33    | 48,71       | 0,099 |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>    | 44,097      | 369,83    | 42,48       | 0,152 |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>   | 58,124      | 425,10    | 37,96       | 0,200 |
| i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 58,124      | 408,20    | 36,50       | 0,183 |
| C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>   | 72,151      | 469,70    | 33,70       | 0,251 |
| i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | 72,151      | 460,40    | 33,90       | 0,227 |
| C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>   | 86,178      | 507,30    | 30,10       | 0,299 |
| C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>   | 100,205     | 540,30    | 27,40       | 0,349 |
| C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>   | 114,232     | 568,80    | 24,90       | 0,398 |
| CO <sub>2</sub>                  | 44,010      | 304,19    | 73,82       | 0,228 |
| N <sub>2</sub>                   | 28,013      | 126,20    | 33,90       | 0,039 |

## Resultados e Discussão

A análise da eficiência da equação de estado BWR-Starling foi realizada para treze misturas de gás natural. A composição molar de cada mistura, suas propriedades volumétricas, as quantidades de pontos experimentais, as faixas de temperatura e pressão, assim como seus pesquisadores são apresentados nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6 – Composição molar de cada mistura de gás natural

|                                  | M1      | M2      | M3      | M4      | M5      | M6      | M7       |
|----------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
| CH <sub>4</sub>                  | 0,81299 | 0,81203 | 0,85898 | 0,9658  | 0,90644 | 0,98352 | 0,924360 |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>    | 0,03294 | 0,04306 | 0,08499 | 0,01815 | 0,04553 | 0,00511 | 0,012850 |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>    | 0,00637 | 0,00894 | 0,02296 | 0,00405 | 0,00833 | 0,00153 | 0,003480 |
| i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 0,00101 | 0,00148 | 0,00351 | 0,00099 | 0,00100 | 0,00021 | 0,000410 |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 0,00100 | 0,00155 | 0,00347 | 0,00102 | 0,00156 | 0,00031 | 0,000460 |
| i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | 0,00000 | 0,00000 | 0,00051 | 0,00047 | 0,00030 | 0,00011 | 0,000150 |
| n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | 0,00000 | 0,00000 | 0,00053 | 0,00032 | 0,00045 | 0,00008 | 0,000140 |
| C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>   | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00063 | 0,00040 | 0,00005 | 0,000120 |
| C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>   | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00001 | 0,000000 |
| N <sub>2</sub>                   | 0,13575 | 0,05703 | 0,01007 | 0,00269 | 0,03134 | 0,00841 | 0,057510 |
| CO <sub>2</sub>                  | 0,00994 | 0,07592 | 0,01498 | 0,00589 | 0,00466 | 0,00066 | 0,000520 |
|                                  | M8      | M9      | M10     | M11     | M12     | M13     |          |
| CH <sub>4</sub>                  | 0,90991 | 0,8999  | 0,89982 | 0,89975 | 0,90001 | 0,89569 |          |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>    | 0,02949 | 0,0315  | 0,03009 | 0,02855 | 0,04565 | 0,08348 |          |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>    | 0,01513 | 0,01583 | 0,01506 | 0,01427 | 0,02243 | 0,01197 |          |
| i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 0,00755 | 0,00781 | 0,00752 | 0,00709 | 0,0114  | 0,00149 |          |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 0,00755 | 0,0079  | 0,00753 | 0,00722 | 0,01151 | 0,00226 |          |
| i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | 0,00299 | 0,0015  | 0,00300 | 0,0045  | 0,0045  | 0,00015 |          |
| n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | 0,00300 | 0,0015  | 0,00300 | 0,0045  | 0,0045  | 0,00000 |          |
| C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>   | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 |          |
| C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>   | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 |          |
| N <sub>2</sub>                   | 0,02031 | 0,017   | 0,01697 | 0,01713 | 0,00000 | 0,00496 |          |
| CO <sub>2</sub>                  | 0,00403 | 0,01707 | 0,01701 | 0,01699 | 0,00000 | 0,00000 |          |

A eficiência da estimativa da densidade foi realizada através da equação de estado BWRS utilizando as seguintes formulações:

$$\text{Erro relativo absoluto percentual médio: } E(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^{NP} \left| \frac{\rho_i^{Exp} - \rho_i^{Calc}}{\rho_i^{Exp}} \right|$$

$$- \text{ Erro relativo percentual de cada amostra: } \delta_i (\%) = 100 \left( \frac{\rho_i^{\text{Exp}} - \rho_i^{\text{Calc}}}{\rho_i^{\text{Exp}}} \right)$$

onde  $\rho$  é a densidade (mássica ou molar) e  $N$  é o número de pontos experimentais.

**Tabela 7 – Propriedades volumétricas das misturas de gás natural e pesquisadores**

| Mistura | Referência          | Faixas          |                    | Quantidade de Dados Experimentais |                   |
|---------|---------------------|-----------------|--------------------|-----------------------------------|-------------------|
|         |                     | T (K)           | P (bar)            | Total                             | Total (< 110 bar) |
| M1      | Hwang et al. 1997   | 250 a 325       | 1,8309 a 104,0692  | 78                                | 78                |
|         | Magee et al. 1997   | 225 a 350       | 19,6608 a 346,492  | 66                                | 33                |
| M2      | Hwang et al. 1997   | 250 a 325       | 1,8557 a 112,067   | 85                                | 84                |
|         | Magee et al. 1997   | 225 a 350       | 17,0697 a 331,321  | 71                                | 39                |
| M3      | Hwang et al. 1997   | 275 a 325       | 1,8465 a 102,3078  | 61                                | 61                |
|         | Magee et al. 1997   | 225 a 350       | 19,2524 a 329,5028 | 65                                | 35                |
| M4      | Hwang et al. 1997   | 250 a 325       | 1,9039 a 102,8502  | 77                                | 77                |
|         | Magee et al. 1997   | 225 a 350       | 19,5274 a 342,7193 | 66                                | 34                |
| M5      | Hwang et al. 1997   | 250 a 325       | 1,8828 a 95,5633   | 78                                | 78                |
|         | Magee et al. 1997   | 225 a 350       | 19,4339 a 345,2185 | 67                                | 36                |
| M6      | Capla et al. 2002   | 253,15 a 323,15 | 9,92 a 150,08      | 28                                | 20                |
| M7      | Capla et al. 2002   | 253,15 a 323,15 | 9,96 a 150,16      | 28                                | 20                |
| M8      | Patil et al. 2007   | 270 a 340       | 34,5 a 345,43      | 30                                | 12                |
|         | Zhou et al. 2006    | 270,15 a 340,15 | 32 a 196,6         | 23                                | 12                |
| M9      | McLinden, 2011      | 250 a 450       | 5,86 a 373,445     | 41                                | 22                |
| M10     | McLinden, 2011      | 250 a 450       | 19,914 a 371,731   | 33                                | 8                 |
|         | Atilhan et al. 2011 | 250 a 450       | 99,75 a 1499,13    | 49                                | 4                 |
| M11     | McLinden, 2011      | 250 a 450       | 5,838 a 376,103    | 40                                | 21                |
| M12     | McLinden, 2011      | 250 a 450       | 5,96 a 369,994     | 33                                | 14                |
| M13     | Barreau et al. 1996 | 307,85 a 406,25 | 149,2 a 400,5      | 30                                | 0                 |
|         |                     |                 |                    | 1049                              | 688               |

Algumas inconsistências foram verificadas (os erros relativos percentuais da densidade e do fator de compressibilidade devem ter valores próximos) nos dados reportados por HWANG et al. (1997) e MAGEE et al. (1997). Estes pesquisadores publicaram em seus minuciosos estudos os valores de  $T$ ,  $P$ ,  $\rho$  e  $Z$ . Entretanto, alguns dados não obedeceram à equação de estado dos gases reais,  $P = \rho ZRT$ , possivelmente devido a erros de digitação. As inconsistências estão na Tabela 8.

**Tabela 8 – Inconsistências nos dados dos da literatura**

|                    | T (K)   | P (bar) | Z       | $\rho_{\text{Reportado}} (\text{mol/m}^3)$ | $\rho = \frac{1 \times 10^6 P}{83,144 Z T}$ | $\rho_{\text{BWRS}} (\text{mol/m}^3)$ |
|--------------------|---------|---------|---------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------|
| Hwang <sup>1</sup> | 324,986 | 2,7700  | 0,99675 | 105,848                                    | 102,848                                     | 102,896                               |
| Hwang <sup>2</sup> | 324,988 | 11,7280 | 0,98443 | 442,890                                    | 440,901                                     | 441,569                               |
| Magee <sup>3</sup> | 349,981 | 22,8567 | 0,97220 | 998,800                                    | 807,95                                      | 806,053                               |

1 – Mistura M1, 2 – Mistura M4 e 3 – Mistura M5

Os erros relativos médios percentuais e desvios máximos de cada mistura são apresentados na Tabela 9. Estes valores indicam que a equação BWRS fornece boas estimativas das densidades das misturas de gás natural analisadas, em toda faixa de pressão e temperatura, quando comparados aos 1049 dados experimentais disponíveis na literatura, com média do erro relativo percentual de

1,231798 %. Em pressões abaixo de 110 bar, as estimativas são excelentes se comparadas aos 688 pontos experimentais da literatura, com média dos erros relativos percentuais de 0,349591 %.

**Tabela 9 - Erros relativos médios percentuais e desvios máximos de cada mistura**

| Mistura | Referência          | Quantidade Total de Dados |                       | Dados para P < 110 bar |                       |
|---------|---------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
|         |                     | E (%)                     | $\delta_i$ (%) Máximo | E (%)                  | $\delta_i$ (%) Máximo |
| M1      | Hwang et al. 1997   | 0,26670                   | -0,88306              | 0,26670                | -0,88306              |
|         | Magee et al. 1997   | 1,42228                   | 4,33787               | 0,49533                | -1,10903              |
| M2      | Hwang et al. 1997   | 0,42111                   | -2,23088              | 0,42587                | -2,23088              |
|         | Magee et al. 1997   | 1,37276                   | -4,45785              | 1,04932                | -4,45785              |
| M3      | Hwang et al. 1997   | 0,21249                   | -0,57385              | 0,21249                | -0,57385              |
|         | Magee et al. 1997   | 1,46035                   | 4,34547               | 0,44626                | 1,33666               |
| M4      | Hwang et al. 1997   | 0,18228                   | 0,59281               | 0,18228                | 0,59281               |
|         | Magee et al. 1997   | 1,70863                   | 4,71116               | 0,45079                | 3,21841               |
| M5      | Hwang et al. 1997   | 0,18924                   | 0,59848               | 0,18924                | 0,59848               |
|         | Magee et al. 1997   | 1,61388                   | 4,59938               | 0,42135                | 1,75604               |
| M6      | Capla et al. 2002   | 0,85333                   | 3,61281               | 0,31540                | 0,83697               |
| M7      | Capla et al. 2002   | 0,77010                   | 3,09742               | 0,31462                | -0,55398              |
| M8      | Patil et al. 2007   | 2,15416                   | 4,97921               | 0,36790                | 0,85086               |
|         | Zhou et al. 2006    | 1,28817                   | 3,63477               | 0,29446                | 0,72759               |
| M9      | McLinden, 2011      | 1,27574                   | 4,94061               | 0,23437                | 0,81312               |
| M10     | McLinden, 2011      | 1,81517                   | 4,89107               | 0,28303                | 0,81951               |
|         | Atilhan et al. 2011 | 2,42932                   | 6,02548               | 0,09198                | -0,17338              |
| M11     | McLinden, 2011      | 1,29000                   | 4,98564               | 0,25913                | 0,84539               |
| M12     | McLinden, 2011      | 1,57603                   | 5,09638               | 0,31130                | 1,96426               |
| M13     | Barreau et al. 1996 | 2,29905                   | 4,03742               |                        |                       |
|         |                     | Média (%)                 | Desvio Máximo         | Média                  | Desvio Máximo         |
|         |                     | 1,231798                  | 6,02548               | 0,349591               | 4,45785               |

Os erros relativos médios percentuais das misturas M1, M2, M4 e M5 para os dados de HWANG et al. (1997) são apresentados, respectivamente, nas Figuras 1, 2, 3 e 4. Observam-se em todos os casos excelentes concordâncias entre os valores de densidades estimadas pela equação de estado BWRS e aqueles reportados por HWANG et al. (1997). Observa-se ainda que quando a temperatura aumenta, os erros relativos em todos os casos estudados diminuem proporcionalmente.

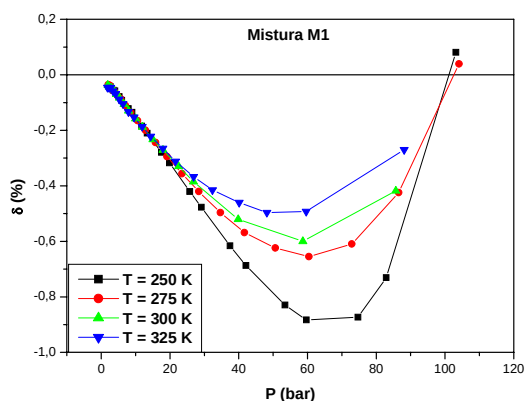


Figura 1 – Erros relativos da mistura M1

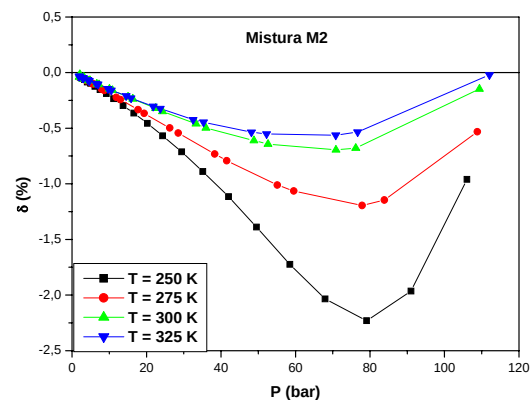


Figura 2 – Erros relativos da mistura M2

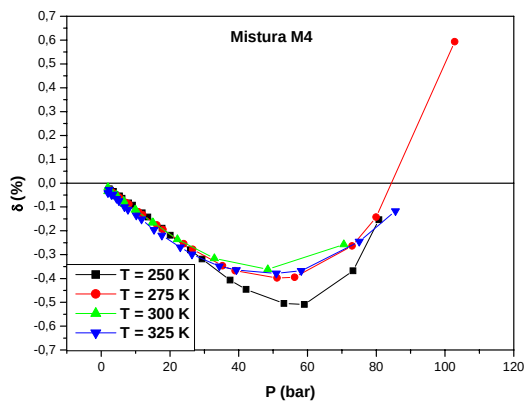


Figura 3 – Erros relativos da mistura M4

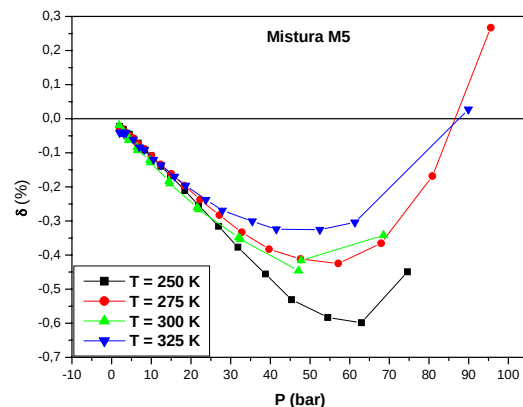


Figura 4 – Erros relativos da mistura M5

As Figuras 5, 6, 7 e 8 apresentam a comparação entre os valores do fator de compressibilidade das misturas M1, M2, M4 e M5 reportados por HWANG et al. (1997) com aqueles estimados pela equação de estado BWRS. Pode-se observar uma excelente concordância entre os valores reportados por HWANG et al. (1997) com os estimados pela equação de estado BWRS. A temperatura e a pressão exercem uma forte influência sobre os resultados. A temperatura exerce influência sobre o fator de compressibilidade de maneira proporcional, já a influência da pressão é de maneira inversa.

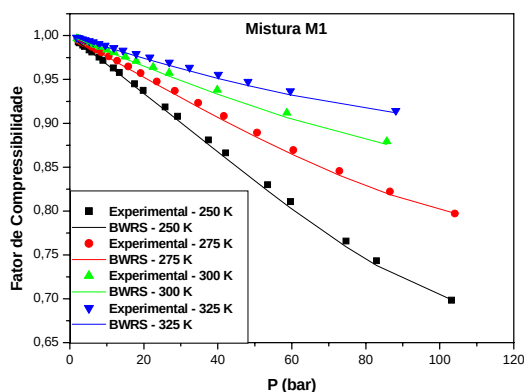


Figura 5 – Diagrama Z versus P da mistura M1

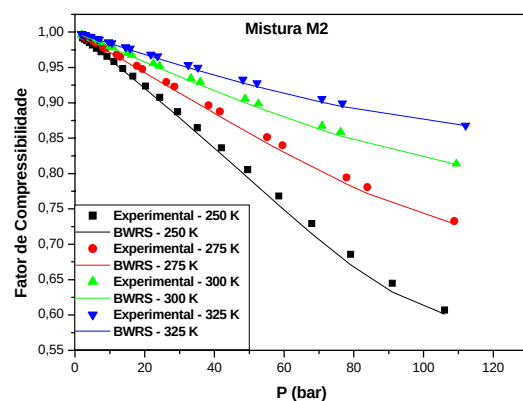


Figura 6 – Diagrama Z versus P da mistura M2

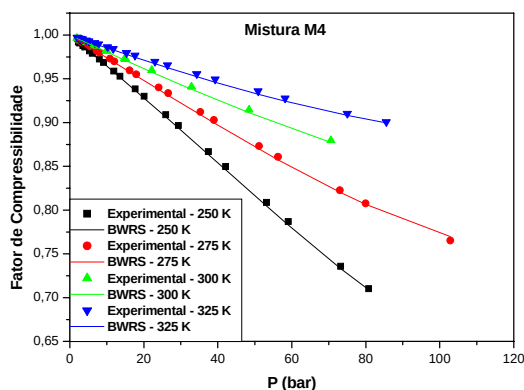


Figura 7 – Diagrama Z versus P da mistura M4

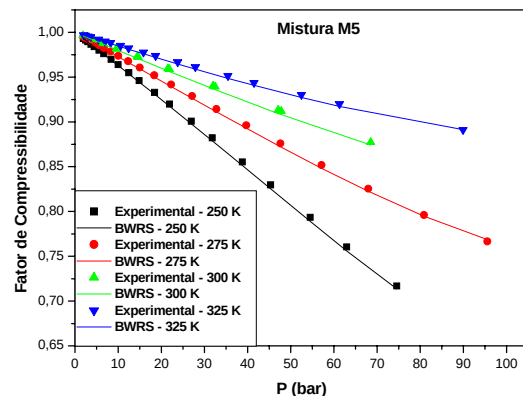


Figura 8 – Diagrama Z versus P da mistura M5

## Conclusões

Para a totalidade dos dados experimentais (1049 estados), a equação de estado BWRS fornece boas estimativas das propriedades volumétricas das misturas de gás natural analisadas com erro

relativo médio percentual de 1,2318 % para a densidade. Este erro médio é aproximadamente o erro obtido na análise dos valores do fator de compressibilidade.

Para os estados termodinâmicos cuja pressão é inferior a 110 bar, a equação de estado BWRS fornece excelentes estimativas das densidades das misturas de gás natural analisadas. O erro relativo médio percentual foi de 0,3496 %. Este erro médio é aproximadamente o erro obtido na análise dos valores do fator de compressibilidade.

### **Referências Bibliográficas**

ATILHAN, M.; APARICIO, S.; EJAZ, S.; CRISTANCHO, D.; HALL, K. R. *pρT* Behavior of a Lean Synthetic Natural Gas Mixture Using Magnetic Suspension Densimeters and an Isochoric Apparatus: Part I. *J. Chem. Eng. Data*, v. 56, 212–221, 2011.

BARREAU, A.; JANNETEAU, P.; GAILLARD, K. Isobaric heat capacity of natural gases. measurements and modeling. *Fluid Phase Equilibria*, v. 119, 197-212, 1996.

BENEDICT, M; WEBB, G. B; RUBIN, L. C; *An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures. I. Methane, Ethane, Propane and n-Butane*. Journal of Chemical Physics. Vol. 8, 334-338, 1940.

CAPLA, L.; BURYAN, P.; JEDELSKY, J.; ROTTNER, M.; LINEK, J. Isothermal *pVT* measurements on gas hydrocarbon mixtures using a vibrating-tube apparatus. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 34, 657–667, 2002.

HWANG, C. A.; SIMON, P. P.; HOU, H; HALL, K. R.; HOLSTE, J. C.; MARSH, K. N. Burnett and pycnometric ( *p*, *V<sub>m</sub>*, *T* ) measurements for natural gas mixtures. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 29, 1455 - 1472, 1997.

MAGEE, J. W.; HAYNES, W. M.; HIZA, M. J. Isochoric ( *p*, *r*, *T* ) measurements for five natural gas mixtures from *T* = (225 to 350) K at pressures to 35 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 29, 1439-1454, 1997.

McLINDEN, M. O. *p-ρ-T* Behavior of Four Lean Synthetic Natural-Gas-Like Mixtures from 250 K to 450 K with Pressures to 37 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, v.56, 606–613, 2011.

PATIL , P.; EJAZ, S.; ATILHAN, M.; CRISTANCHO, D.; HOLSTE, J. C.; HALL, K. R. Accurate density measurements for a 91% methane natural gas-like mixture. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 39, 1157–1163, 2007.

POLING, B. E; PRAUSNITZ, J. M; O'CONNEL, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*. Fifth Edition. McGraw-Hill, 2000.

REID, R. C; PRAUSNITZ, J. M; POLING, B. E. *The Properties of Gases & Liquids*. Fourth Edition. McGraw-Hill Book Company, 1987.

STARLING, K. E; Thermo Data Refined for LPG. Part 1: Equation of State and Computer Prediction. Hydrocarbon Processing. Vol. 3, Pg. 101-104, 1971.

STARLING, K. E. HAN, M. S; Thermo Data Refined for LPG. Part 14: Mixtures. Hydrocarbon Processing. Vol. 5, Pg. 129-132, 1972.

ZHOU, J.; PATIL , P.; EJAZ, S.; ATILHAN, M.; HOLSTE, J. C.; HAL, K. R. (*p*, *V<sub>m</sub>*, *T*) and phase equilibrium measurements for a natural gas-like mixture using an automated isochoric apparatus. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 38, 1489–1494, 2006.