

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Este exemplar corresponde a redação final
da tese defendida por Adolfo Puime
Pires e aprovada
pela comissão julgadora em 13/12/1995.

R. S. Mohamed
ORIENTADOR

Dissertação Apresentada à
Faculdade de Engenharia Mecânica
Como Requisito Parcial a Obtenção do
Título de Mestre em Engenharia de Petróleo

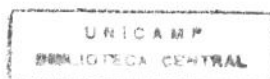
**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FASES
DE SISTEMAS
ÁGUA-HIDROCARBONETOS**

44/95

Autor: Adolfo Puime Pires

Orientador: Prof. Dr. Rahoma S. Mohamed

Dezembro de 1995



UNIDADE	78C
N.º CHAMADA:	TIUNICAMP
	P 665 e
V.	Er.
TOMADA DE	27006
PREÇO	66796
	D <input checked="" type="checkbox"/>
	R\$ 17,50
	13/3/96

CM-00084952-7

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

P665e

Pires, Adolfo Puime

Estudo do comportamento de fases de sistemas água-hidrocarbonetos / Adolfo Puime Pires.--Campinas, SP: [s.n.], 1995.

Orientador: Rahoma Sadik Mohamed.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

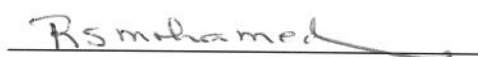
1. Equilíbrio líquido-vapor. 2. Equações de estado. 3. Termodinâmica. 4. Hidrocarbonetos. I. Mohamed, Rahoma Sadik. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

A dissertação “Estudo do Comportamento de Fases de Sistemas Água-Hidrocarbonetos”, elaborada por Adolfo Puime Pires foi aceita pela Subcomissão de Pós-Graduação em Engenharia de Petróleo como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Petróleo.

Campinas, 13 de dezembro de 1995

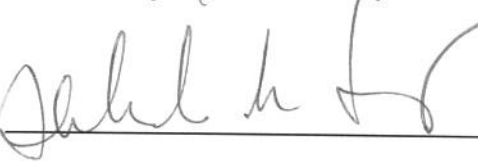
Banca Examinadora:



Rahoma S. Mohamed, Ph.D.



Saul Gonçalves D'Ávila, Ph.D.



Abelardo de Sá Neto, Ph.D.

*Aos meus pais, Ana e Celso,
À minha esposa Fernanda*

Agradecimentos

Ao Professor Rahoma, pela dedicação e paciência,
Aos professores do departamento, pelo conhecimento transmitido,
A todos os funcionários, pelo auxílio,
Aos colegas de turma, pelo apoio e incentivo,
À PETROBRAS, pela oportunidade.

Resumo

Equações de estado cúbicas têm sido largamente utilizadas na indústria química e do petróleo para o cálculo e previsão de propriedades termodinâmicas. Porém, em sistemas não ideais, com a presença de substâncias polares (como água ou álcool) e que apresentam tendência de se associar através de pontes de hidrogênio essas equações têm aplicação bastante limitada.

Há sistemas de interesse industrial em que as moléculas diferem muito em tamanho, por exemplo, na presença de hidrocarbonetos de cadeia longa ou polímeros. Também nesses casos, as equações de estado convencionais têm sua utilização reduzida.

Para contornar esses problemas, diversos modelos foram publicados na literatura, alguns ajustando as equações cúbicas através de mudança nos parâmetros ou desenvolvendo novas regras de mistura, ou mesmo escrevendo novas equações para casos específicos de moléculas de cadeia longa e utilizando termos químicos nas equações de estado.

Nesse trabalho, com o objetivo de tratar sistemas água/hidrocarbonetos, estendemos a Teoria da Cadeia Rígida Perturbada Cúbica Simplificada (CSPHCT) para sistemas onde um dos componentes apresenta associação através da incorporação de um termo químico a essa equação de estado.

A validade desse modelo é demonstrada primeiramente através da análise do termo físico da nova equação de estado (CSPHCT). Ela é feita pelo cálculo da pressão de saturação de um hidrocarboneto de cadeia longa (*n*-hexadecano) e pela capacidade de previsão de um sistema onde as substâncias possuem moléculas muito diferentes em tamanho (metano/*n*-hexadecano). Em ambos os casos, a equação CSPHCT apresentou ótimos resultados.

Em seguida, diversos sistemas água/hidrocarbonetos são modelados através da equação com o termo químico já incorporado. Os bons resultados obtidos demonstram que nas temperaturas altas, onde a associação da água não é importante, o termo químico melhora pouco os resultados. Por outro lado, a baixas temperaturas, onde a associação ocorre de forma acentuada, o termo químico é indispensável para o correto cálculo e previsão do equilíbrio.

Finalmente, o novo modelo é utilizado para cálculo e previsão do sistema água/dióxido de carbono numa faixa de temperatura baixa, e novamente o termo químico se mostrou indispensável.

Palavras-chave: Equilíbrio líquido-vapor, Equações de estado, Termodinâmica, Hidrocarbonetos.

Abstract

Cubic equations of state have been widely used in the chemical and petroleum industry for thermodynamic property calculation. In the presence of polar substances that self-associate through hydrogen bonding (like water or alcohol), these equations are of very limited use.

Some systems of industrial interest can include molecules of very different size, like long-chain hydrocarbons or polymers. In these cases, cubic equations of state also fail to predict equilibrium properties.

In order to solve these problems, several models were published in the literature, some of them involving some kind of tuning of cubic equations while others involve developing new ones with the inclusion of a chemical term.

In this work we extend the Cubic Simplified Perturbed Hard Chain Theory (CSPHCT) for systems where one of the compounds self-associates, through the addition of a chemical term.

The capacity of the physical model (CSPHCT) in the prediction of the properties of long-chain hydrocarbons was analyzed. We calculated the saturation pressure of *n*-hexadecane and bubble point pressure of the system methane/*n*-hexadecane. In both cases, the CSPHCT predictions were in good agreement with experimental data.

Several water/hydrocarbons systems are then modelled with the two terms (physical and chemical) equation of state. The results obtained show that, at high temperatures, where there is little association of water molecules, the chemical term is not very important. At low temperatures, however, the chemical term is of fundamental importance in equilibrium calculations.

The new equation of state was used to predict the behavior of water/carbon dioxide systems at low temperatures. In this case the chemical term proved to be indispensable for the prediction of saturation pressure and phase compositions in this system.

Keywords: Liquid-vapor equilibrium, Equations of state, Thermodynamics, Hydrocarbons.

Sumário

<i>Agradecimentos</i>	<i>iv</i>
<i>Resumo</i>	<i>v</i>
<i>Abstract</i>	<i>vii</i>
<i>Sumário</i>	<i>ix</i>
<i>Lista de Figuras</i>	<i>xi</i>
<i>Lista de Tabelas</i>	<i>xiii</i>
<i>Capítulo 1 : Introdução</i>	<i>1</i>
<i>Capítulo 2 : Revisão Bibliográfica</i>	<i>5</i>
2.1 - Equilíbrio de Fases	5
2.2 - Equações de Estado	6
<i>Capítulo 3 : Modelagem Termodinâmica</i>	<i>11</i>
3.1 - Termo Físico	13
3.2 - Termo Químico	29
<i>Capítulo 4 : Cálculo de Equilíbrio</i>	<i>33</i>
4.1 - Flash Isotérmico Bifásico	33
4.2 - Métodos de Aceleração	36
4.3 - Estabilidade	42
4.4 - Cálculo das Raízes da CSPHCT e ACSPHCT	49

Capítulo 5 : Substâncias Puras	52
5.1 - Metodologia	52
5.2 - Parâmetros das Substâncias Puras	53
Capítulo 6 : Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Binários	64
6.1 - Minimização	64
6.2 - Resultados	66
6.3 - Ajuste Simultâneo da Pressão e Composição	90
Capítulo 7 : Conclusões e Recomendações	97
7.1 - Conclusões	97
7.2 - Recomendações	98
Apêndice A : Dedução do Número de Coordenação Total da CSPHCT	100
Apêndice B : Algoritmos para Cálculo de Pressão de Bolha e de Saturação	104
B.1 - Ponto de Bolha	104
B.2 - Pressão de Saturação	105
Apêndice C : Equação de Peng-Robinson	106
Nomenclatura	108
Referências Bibliográficas	113

Lista de Figuras

Figura 3.1-1. Comparação da pressão de saturação do <i>n</i> -hexadecano.....	24
Figura 3.1-2. Comparação da pressão de bolha do sistema $C_1/n-C_{16}$ @ 293,15 K.....	26
Figura 3.1-3. Comparação da pressão de bolha do sistema $C_1/n-C_{16}$ @ 303,15 K.....	27
Figura 3.1-4. Comparação da pressão de bolha do sistema $C_1/n-C_{16}$ @ 313,15 K.....	28
Figura 4.3-1. Plano tangente à superfície da energia de Gibbs para um sistema binário	45
Figura 5.2-1. Comparação da pressão de saturação da água.....	57
Figura 5.2-2. Comparação do volume molar saturado da fase líquida para a água	58
Figura 5.2-3. Expansão da região central do volume molar saturado da fase líquida para a água.....	59
Figura 5.2-4. Comparação da pressão de saturação do 1-buteno.....	62
Figura 5.2-5. Comparação da pressão de saturação do 1-metilnaftaleno.....	63
Figura 6.2-1. Diagrama P-y para o sistema água/metano @ 323,15 K.....	68
Figura 6.2-2. Diagrama P-y para o sistema água/metano @ 348,15 K.....	69
Figura 6.2-3. Diagrama P-y para o sistema água/metano @ 423,15 K.....	70
Figura 6.2-4. Diagrama P-y para o sistema água/metano @ 477,59 K.....	71
Figura 6.2-5. Diagrama P-y para o sistema água/metano @ 533,15 K.....	72
Figura 6.2-6. Diagrama P-y para o sistema água/metano @ 588,71 K.....	73
Figura 6.2-7. Diagrama P-x-y para o sistema água/ <i>n</i> -decano @ 573,20 K	74
Figura 6.2-8. Diagrama P-x-y para o sistema água/ <i>n</i> -decano @ 593,20 K	75
Figura 6.2-9. Diagrama P-x-y para o sistema água/ <i>n</i> -decano @ 613,20 K	76
Figura 6.2-10. Diagrama P-x-y para o sistema água/ <i>n</i> -dodecano @ 603,60 K	79
Figura 6.2-11. Diagrama P-x-y para o sistema água/ <i>n</i> -dodecano @ 633,00 K	80

Figura 6.2-12. Diagrama P-x-y para o sistema água/1-metilnaftaleno @ 573,05 K.....	83
Figura 6.2-13. Diagrama P-x-y para o sistema água/1-metilnaftaleno @ 623,05 K.....	84
Figura 6.2-14. Diagrama P-x-y para o sistema água/1-metilnaftaleno @ 673,15 K.....	85
Figura 6.2-15. Diagrama P-y para o sistema água/dióxido de carbono @ 304,21 K	87
Figura 6.2-16. Diagrama P-y para o sistema água/dióxido de carbono @ 348,15 K	88
Figura 6.2-17. Diagrama P-y para o sistema água/dióxido de carbono @ 366,48 K	89
Figura 6.2-18. Diagrama P-y para o sistema água/dióxido de carbono @ 394,26 K	90
Figura 6.3-1. Diagrama P-x-y para o sistema água/n-decano @ 593,20 K com ajuste simultâneo da pressão e composição (Peng-Robinson).....	92
Figura 6.3-2. Diagrama P-x-y para o sistema água/n-dodecano @ 603,60 K com ajuste simultâneo da pressão e composição (ACSPHCT).....	93
Figura 6.3-3. Diagrama P-x-y para o sistema água/1-metilnaftaleno @ 623,05 K com ajuste simultâneo da pressão e composição (CSPHCT).....	94
Figura 6.3-4. Diagrama P-x-y para o sistema água/1-metilnaftaleno @ 673,15 K com ajuste simultâneo da pressão e composição (CSPHCT).....	95

Lista de Tabelas

Tabela 3.1-1. Desvios nos cálculos da pressão de saturação do <i>n</i> -hexadecano	24
Tabela 3.1-2. Desvios na previsão da pressão de bolha do sistema $C_1/n-C_{16}$ (Peng-Robinson).....	25
Tabela 3.1-3. Desvios na previsão da pressão de bolha do sistema $C_1/n-C_{16}$ (CSPHCT).....	25
Tabela 5.2-1. Parâmetros da CSPHCT para substâncias puras.....	54
Tabela 5.2-2. Parâmetros das equações de estado	56
Tabela 5.2-3. Desvios na previsão das propriedades da água.....	56
Tabela 5.2-4. Parâmetros para o 1-metilnaftaleno e 1-buteno	61
Tabela 6.2-1. Sistemas analisados	66
Tabela 6.2-2. Sistema água/metano (CSPHCT)	67
Tabela 6.2-3. Sistema água/metano (ACSPHCT).....	67
Tabela 6.2-4. Sistema água/metano (Peng-Robinson).....	68
Tabela 6.2-5. Sistema água/ <i>n</i> -decano (CSPHCT).....	77
Tabela 6.2-6. Sistema água/ <i>n</i> -decano (ACSPHCT).....	77
Tabela 6.2-7. Sistema água/ <i>n</i> -decano (Peng-Robinson).....	77
Tabela 6.2-8. Sistema água/ <i>n</i> -dodecano (CSPHCT).....	78
Tabela 6.2-9. Sistema água/ <i>n</i> -dodecano (ACSPHCT).....	78
Tabela 6.2-10. Sistema água/ <i>n</i> -dodecano (Peng-Robinson).....	78
Tabela 6.2-11. Sistema água/1-metilnaftaleno (CSPHCT).....	81
Tabela 6.2-12. Sistema água/1-metilnaftaleno (ACSPHCT).....	82
Tabela 6.2-13. Sistema água/1-metilnaftaleno (Peng-Robinson).....	82
Tabela 6.2-14. Sistema água/dióxido de carbono (CSPHCT)	86

Tabela 6.2-15. Sistema água/dióxido de carbono (ACSPHCT).....	86
Tabela 6.2-16. Sistema água/dióxido de carbono (Peng-Robinson).....	86
Tabela 6.3-1. Sistema água/ <i>n</i> -decano com ajuste simultâneo (Peng-Robinson).....	91
Tabela 6.3-2. Sistema água/ <i>n</i> -dodecano com ajuste simultâneo (ACSPHCT).....	93
Tabela 6.3-3. Sistema água/1-metilnaftaleno com ajuste simultâneo (CSPHCT).....	95

Capítulo 1 : Introdução

A correta previsão das propriedades termodinâmicas e cálculo do equilíbrio de fases constitui-se num ponto fundamental do projeto de qualquer processo industrial. A exploração e produção de reservas naturais de hidrocarbonetos não foge a essa regra, com a dificuldade adicional de tratar complexas misturas de hidrocarbonetos, muitas vezes não bem caracterizada, além da presença de compostos não orgânicos, como água e dióxido de carbono, empregados em técnicas para aumentar o fator de recuperação das jazidas.

Na simulação numérica composicional de reservatórios de hidrocarbonetos, um dos conjuntos de equações utilizado para a solução é composto pelos coeficientes de distribuição dos componentes entre as fases presentes no meio poroso. Daí a necessidade de modelos termodinâmicos capazes de prever não apenas as propriedades físicas como também o equilíbrio de fases com precisão e a um custo computacional compatível com o problema a ser resolvido.

Com a produção e conseqüente exaustão das reservas, diversos métodos de recuperação secundária passam a ser empregados, tais como a injeção de água ou gás nos reservatórios, havendo casos de injeção simultânea dos dois fluidos, para a manutenção da pressão e aumento do fator de recuperação. Em reservatórios de gás ocorre a ciclagem de parte do gás produzido com o objetivo de manter o fluido do reservatório acima do seu ponto de orvalho. A utilização dessas técnicas implica no aumento da complexidade do comportamento termodinâmico das misturas dos fluidos

do reservatório e injetado, havendo a necessidade de modelos cada vez mais robustos e precisos.

Há também os chamados métodos especiais de recuperação, empregados em reservatórios em avançado grau de depleção ou que contenham fluidos de características muito especiais, como o baixo grau API (medida hiperbólica da densidade), ou seja, massa específica muito alta. Entre eles podem ser citados a injeção de vapor, polímeros e álcool. Esses métodos são empregados somente após criteriosa avaliação técnico-econômica e terão sua aplicação ampliada à medida que as reservas caírem ou os preços internacionais do petróleo tornarem a sua implementação atrativa do ponto de vista financeiro. Nesse caso, devido às características dos fluidos dos reservatórios (baixo API) ou dos fluidos injetados (vapor, polímeros ou álcool), temos sistemas termodinâmicos bastante complexos e pelos altos custos envolvidos na execução dos projetos, a precisão dos cálculos termodinâmicos deve ser a maior possível com o objetivo de não inviabilizar o projeto nem tornar atrativos projetos não recomendáveis.

Os pacotes termodinâmicos dos simuladores numéricos composicionais de reservatórios normalmente utilizam as equações de estado cúbicas tradicionais, como a de Peng-Robinson (PENG & ROBINSON, 1976) ou Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972). No caso da presença de água, a lei de Henry é aplicada. Esses modelos apresentam resultados satisfatórios nos casos mais comuns, porém, com o aumento da complexidade dos sistemas, essas equações apresentam desvios bastante acentuados dos dados reais. Além disso, essas equações apresentam grande dificuldade na previsão de volumes molares de líquidos.

Especificamente no caso de sistemas água-hidrocarbonetos nas condições mais comumente encontradas nos reservatórios de petróleo, os simuladores consideram as fases imiscíveis, uma boa aproximação. Nos processos de injeção de vapor, com as altas temperaturas e pressões envolvidas, a miscibilidade mútua água-hidrocarbonetos atinge níveis bem mais elevados, podendo ocorrer até a miscibilidade completa próximo à temperatura crítica da água (WORMALD, 1984). Nessas condições a aproximação da

imiscibilidade não mais pode ser utilizada, e as equações cúbicas convencionais não apresentam resultados satisfatórios nos cálculos de equilíbrio, a não ser com a utilização de regras de mistura dependentes da densidade ou composição, coeficientes de interação binária dependentes da temperatura ou com correlações específicas para o sistema envolvido, perdendo totalmente a generalidade de aplicação (ROBINSON ET AL., 1985; FIROOZABADI ET AL., 1988; KABADI & DANNER, 1985). A consequência disso são resultados imprecisos e pouco confiáveis, devido ao alto grau de polaridade da água e sua tendência em se associar formando aglomerados. Com os álcoois ocorre processo similar, com a diferença que a associação entre os álcoois é linear, formando longas cadeias semelhante a polímeros.

Recentemente, considerável esforço tem sido orientado para a pesquisa e desenvolvimento de equações de estado semi-teóricas baseadas na mecânica estatística com o objetivo de modelar de maneira adequada as propriedades termodinâmicas e o cálculo de equilíbrio de sistemas que contenham hidrocarbonetos de cadeia longa, polímeros e substâncias polares, as grandes deficiências das equações de estado tradicionalmente utilizadas.

A principal dificuldade na popularização desse tipo de equação de estado na indústria do petróleo é a sua complexidade e conseqüente elevado custo computacional, principalmente quando comparado aos tempos de cálculo envolvidos na simulação numérica de reservatórios. Além disso, não há grande familiaridade com esses modelos entre os técnicos da área de petróleo.

Nesse trabalho será utilizada uma versão simplificada da Teoria da Cadeia Rígida Perturbada (BERET & PRAUSNITZ, 1975), desenvolvida por WANG & GUO (1993), que além de demonstrar excelentes resultados em sistemas de hidrocarbonetos de cadeia longa, retém a simplicidade do manuseio computacional de equações cúbicas no cálculo de equilíbrio de fases. Para a utilização dessa equação em sistemas que contenham substâncias que se associam (por exemplo, água), será necessário incorporar um termo químico na equação de estado semelhante ao desenvolvido empiricamente por

ANDERKO (1991) e modificado por SHINTA & FIROOZABADI (1995) devidamente ajustado ao modelo físico utilizado. A validade desse novo modelo será verificada através da comparação com diversos conjuntos de dados experimentais publicados na literatura na representação do comportamento de fases de sistemas binários água/hidrocarbonetos.

Esse modelo é o primeiro a incorporar o termo químico proposto por ANDERKO (1991) à uma equação de estado semi-teórica oriunda da mecânica estatística, e espera-se aplicações não apenas no campo de métodos especiais de recuperação de petróleo, como também nas áreas de refino, extração supercrítica na indústria de alimentos e farmacêutica e outros processos que envolvam hidrocarbonetos de cadeia longa, polímeros e substâncias polares que apresentem associação.

Capítulo 2 : Revisão Bibliográfica

2.1 - Equilíbrio de Fases

Uma *fase* é definida como uma região de um sistema simples onde todas as propriedades são uniformes (MODELL & REID, 1983). De acordo com a termodinâmica, os critérios para que um sistema fechado heterogêneo constituído de π fases e m componentes seja considerado em equilíbrio são (PRAUSNITZ ET AL., 1986):

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (2.1-1)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (2.1-2)$$

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\pi)} \\ &\cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ &\cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ &\cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \mu_m^{(1)} &= \mu_m^{(2)} = \dots = \mu_m^{(\pi)} \end{aligned} \quad (2.1-3)$$

O cálculo dos potenciais químicos de um componente em uma mistura é dificultado por três motivos: primeiro, o valor numérico de qualquer potencial químico só pode ser determinado a partir de uma constante arbitrária relacionada à entropia de

referência; segundo, o potencial químico torna-se infinitamente negativo à medida que a pressão do sistema aproxima-se de zero e, em terceiro lugar, o potencial químico de um componente em uma mistura também torna-se infinitamente negativo conforme a concentração desse componente aproxima-se de zero. Surge daí o conceito de fugacidade, dependente da pressão, temperatura e composição.

Com a função de partida da energia livre de Helmholtz é possível deduzir uma expressão para a fugacidade de um componente em uma mistura (MODELL & REID, 1983):

$$R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{f_i}{y_i \cdot P}\right) = - \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j[i]}} - \frac{R \cdot T}{V} \right] dV - R \cdot T \cdot \ln(z) \quad (2.1-4)$$

Da expressão acima vemos a necessidade de uma equação de estado do tipo P-V-T-N com o objetivo de calcular a fugacidade e, conseqüentemente, o equilíbrio de fases.

2.2 - Equações de Estado

A partir de VAN DER WAALS (1873), o desenvolvimento de modelos analíticos de equações de estado segue basicamente duas linhas: empírica e teórica, apesar de alguns modelos empíricos serem baseados, em parte, em formas teóricas.

Os modelos totalmente empíricos são geralmente gerados a partir de grandes quantidades de dados experimentais e são bastante confiáveis para os cálculos que envolvam os sistemas a partir dos quais foram criados. Obviamente, as equações de estado teóricas ou semi-teóricas requerem poucos dados experimentais, normalmente

são ajustadas aos pontos críticos e são bastante úteis na previsão de sistemas onde os dados experimentais são escassos.

Muitas modificações da equação de estado de VAN DER WAALS (1873) foram publicadas na literatura, normalmente mantendo a forma cúbica e alterando o termo atrativo da equação através da incorporação de uma função dependente da temperatura. Esses modelos aliam a simplicidade no cálculo à boa capacidade de previsão de propriedades termodinâmicas de sistemas onde os componentes tenham tamanhos similares e baixo grau de polaridade.

Para contornar o problema desses sistemas mais complexos do ponto de vista da modelagem, diversas modificações dos termos atrativo e repulsivo das equações de estado foram desenvolvidos, podendo ser citados entre os mais comuns, as alterações das regras de mistura para o termo atrativo e, mais raramente, a troca da forma do termo repulsivo, resultando em modelos cada vez mais complexos do ponto de vista matemático e algumas vezes incoerente do ponto de vista físico, como as regras de mistura dependentes da composição propostas por PANAGIOTOPULOS & REID (1986), que resultam no segundo coeficiente do virial como uma função das frações molares ao cubo.

Com o intuito de melhorar o cálculo e previsão das propriedades termodinâmicas de sistemas que contenham moléculas de cadeia longa, várias equações de estado semi-teóricas foram publicadas. Dentre as mais importantes e que obtiveram os melhores resultados temos a Teoria da Cadeia Rígida Perturbada (“Perturbed Hard Chain Theory”) de BERET & PRAUSNITZ (1975), que utiliza a expressão de CARNAHAN & STARLING (1972) para o termo repulsivo e o modelo de ALDER ET AL. (1972) que considera o potencial intermolecular entre as moléculas do tipo poço quadrado para o termo atrativo no desenvolvimento do seu modelo. Uma modificação desse modelo foi proposta por MORRIS ET AL. (1987) através da alteração do termo atrativo utilizando o potencial de Lennard-Jones para representar as interações

intermoleculares, gerando a Teoria da Cadeia Macia Perturbada (“Perturbed Soft Chain Theory”).

Há também a Teoria da Cadeia Anisotrópica Perturbada (“Perturbed Anisotropic Chain Theory”), de VIMALCHAND & DONOHUE (1985), onde a parte atrativa é dividida em um termo isotrópico utilizando o potencial de Lennard-Jones e um termo anisotrópico, representado pela expansão da perturbação de Gubbins e Twu (GUBBINS & TWU, 1978) para interações multipolares anisotrópicas. A grande desvantagem desses modelos é a sua complexa representação do ponto de vista matemático e conseqüente elevado custo computacional.

Na busca da simplificação do modelo matemático e, ao mesmo tempo, manutenção da capacidade de previsão de sistemas que contenham moléculas do tipo cadeia (polímeros e hidrocarbonetos pesados), KIM ET AL. (1986) desenvolveram uma versão simplificada da PHCT, em que o termo atrativo foi alterado combinando a função de distribuição radial de moléculas do tipo poço quadrado com a estatística do reticulado (“lattice theory”) para moléculas longas.

COTTERMAN ET AL. (1986) e COTTERMAN & PRAUSNITZ (1986) dividiram a energia livre de Helmholtz em um termo para baixas densidades utilizando a expansão do virial e um termo para altas densidades, estendendo a PHCT para moléculas que apresentam momentos dipolares e quadrupolares com o auxílio da expansão multipolar de Gubbins e Twu (GUBBINS & TWU, 1978).

Em 1993, WANG & GUO (1993) publicaram a equação de estado da Cadeia Rígida Perturbada Cúbica Simplificada (CSPHCT), que possui a mesma precisão das demais equações da teoria da perturbação para moléculas de cadeia longa com a vantagem da equação ser cúbica, facilitando a implementação computacional a um custo compatível com as equações cúbicas convencionais. Nesse modelo, o termo atrativo foi modificado de uma maneira semelhante à de KIM ET AL. (1986) e o termo repulsivo

foi obtido a partir da simulação da equação da esfera rígida de Carnahan-Starling (CARNAHAN & STARLING, 1972).

Detalhes dos conceitos físicos envolvidos em PRAUSNITZ ET AL. (1986).

Apesar dos progressos obtidos com as equações desenvolvidas a partir de teorias da perturbação e mecânica estatística, sistemas em que água ou álcool estivesse presente não eram corretamente modelados devido à sua característica de se auto-associar formando aglomerados, no caso da água, ou cadeias lineares, no caso dos álcoois. A teoria química é bastante útil na previsão do comportamento de fases em sistemas onde há um componente que se associa. Para sistemas onde estão presentes vários componentes que apresentam associação, os modelos matemáticos tornam-se excessivamente complexos e a quantidade de parâmetros a determinar é excessiva.

Em geral, os métodos de solução podem ser divididos em duas categorias. O primeiro método consiste na solução simultânea dos equilíbrios físico e químico. A grande limitação desse método é a determinação dos produtos das reações e a extensão das mesmas. Normalmente, é necessário assumir uma reação fixa e tratar a extensão como um parâmetro de ajuste. Por exemplo, considerando que a água se associa formando somente dímeros.

Os métodos que tratam a associação de forma explícita modificam a forma da equação de estado para substâncias puras. Este método de resolução consiste em resolver o equilíbrio químico analiticamente para um determinado modelo de associação com o objetivo de obter uma equação de estado que o incorpore. A limitação desse modelo é a inexistência de soluções analíticas para qualquer tipo de associação. HEIDEMANN & PRAUSNITZ (1976) foram os primeiros a desenvolver um modelo analítico para sistemas com associação linear. Esse procedimento foi seguido por IKONOMOU & DONOHUE (1986) que generalizaram a Teoria da Cadeia Anisotrópica Perturbada para sistemas com um componente que se associa através de pontes de

hidrogênio e em seguida estenderam a Teoria da Cadeia Rígida Perturbada Simplificada para esses mesmos sistemas (IKONOMOU & DONOHUE, 1987).

Uma outra abordagem para solucionar o problema da associação, através da termodinâmica contínua, foi proposta por AL-MUTAWA ET AL. (1993). Utilizando a função gama para simular a distribuição dos diversos tamanhos e formas das moléculas da água, desenvolveram uma equação de estado baseada na de van der Waals (VAN DER WAALS, 1873). O procedimento utilizado por esses autores é geral e pode ser aplicado a outras equações de estado.

ANDERKO (1991) demonstrou que para sistemas em que há componentes que se associam é possível separar a equação de estado em uma parte química e uma física explicitamente, uma vez utilizadas determinadas regras de mistura para os diversos tamanhos de moléculas do componente que se associa.

Se a associação ocorre formando aglomerados, como a água, objeto de estudo desse trabalho, não há no momento um modelo analítico que possa ser obtido a partir da constante de equilíbrio e balanço de materiais devido ao desconhecimento da exata forma geométrica das moléculas após a associação química. ANDERKO (1991) desenvolveu uma equação empírica para o termo químico da equação de estado e em conjunto com a equação de estado de Yu e Lu (YU & LU, 1987) analisou o equilíbrio de fases para sistemas binários água/hidrocarbonetos obtendo bons resultados. Recentemente, SHINTA & FIROOZABADI (1995) utilizaram o mesmo procedimento com a equação de Peng-Robinson (PENG & ROBINSON, 1976) e, após ajustes das constantes do termo químico, conseguiram resultados superiores aos de Anderko (ANDERKO, 1991).

Nesse trabalho será utilizado o termo químico proposto por Anderko (ANDERKO, 1991) em conjunto com a equação de estado de WANG & GUO (1993) com a finalidade de analisar a capacidade de ajuste e previsão de equilíbrio de sistemas binários água/hidrocarbonetos através desse novo modelo.

Capítulo 3 : Modelagem Termodinâmica

Seguindo a modelagem proposta por ANDERKO (1991), podemos separar uma equação de estado para fluidos com associação em um termo físico e um químico.

Da expressão do virial:

$$z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T} = 1 + \frac{B}{v} \quad (3-1)$$

O segundo coeficiente pode ser dividido em um termo físico e um químico baseado na sua relação com a constante de dimerização (PRAUSNITZ ET AL., 1986):

$$B = B^{CH} + B^{PH} \quad (3-2)$$

Daí,

$$z = 1 + \frac{B^{CH} + B^{PH}}{v} = \left(1 + \frac{B^{CH}}{v}\right) + \left(1 + \frac{B^{PH}}{v}\right) - 1 \quad (3-3)$$

Portanto, a expressão do fator de compressibilidade de um fluido que se associa pode ser representada por:

$$z = z^{CH} + z^{PH} - 1 \quad (3-4)$$

Dessa forma, para a correta previsão das propriedades e comportamento de fases desses sistemas, são necessárias expressões para os fatores de compressibilidade que compõem a equação acima.

Além disso, necessitamos de expressões para os coeficientes de fugacidade dos componentes em uma mistura, que também podem ser divididos em um químico e um físico.

Substituindo a definição de fator de compressibilidade em (3-4), a pressão desse fluido é:

$$\frac{P \cdot v}{R \cdot T} = \frac{P^{CH} \cdot v}{R \cdot T} + \frac{P^{PH} \cdot v}{R \cdot T} - 1 \quad (3-5)$$

ou

$$P = P^{CH} + P^{PH} - \frac{N \cdot R \cdot T}{V} \quad (3-6)$$

Conseqüentemente:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j[i]} = \left(\frac{\partial P^{CH}}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j[i]} + \left(\frac{\partial P^{PH}}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j[i]} - \frac{R \cdot T}{V} \quad (3-7)$$

Substituindo a expressão acima na equação (2.1-4) e agrupando os termos:

$$R \cdot T \cdot \ln(\phi_i \cdot z) = - \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial P^{CH}}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j[i]} - \frac{R \cdot T}{V} \right] dV - \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial P^{PH}}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j[i]} - \frac{R \cdot T}{V} \right] dV \quad (3-8)$$

Definindo:

$$R \cdot T \cdot \ln(\phi_i^{CH} \cdot z^{CH}) = - \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial P^{CH}}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j[i]}} - \frac{R \cdot T}{V} \right] dV \quad (3-9)$$

e

$$R \cdot T \cdot \ln(\phi_i^{PH} \cdot z^{PH}) = - \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial P^{PH}}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j[i]}} - \frac{R \cdot T}{V} \right] dV \quad (3-10)$$

Chegamos à expressão final:

$$\ln(\phi_i \cdot z) = \ln(\phi_i^{CH} \cdot z^{CH}) + \ln(\phi_i^{PH} \cdot z^{PH}) \quad (3-11)$$

Portanto, com (3-4) e (3-11) em conjunto com os respectivos termos das equações de estado, além da restrição de que as fugacidades de cada componente devem ser iguais em todas as fases, temos o sistema de equações necessário para o cálculo do equilíbrio de fases através dessa modelagem.

3.1 - Termo Físico

Nesta seção será apresentada uma breve dedução do termo físico adotado neste trabalho: a equação de estado da Cadeia Rígida Perturbada Cúbica Simplificada (CSPHCT), de WANG & GUO (1993).

Os pontos básicos seguidos são:

- Iniciar com a função de partição generalizada de van der Waals para misturas;
- Modificar a parte atrativa da Teoria da Cadeia Rígida Perturbada Simplificada (SPHCT) através da reformulação do modelo do número de coordenação para misturas;
- Substituir o termo repulsivo (equação de Carnahan-Starling (CARNAHAN & STARLING, 1972) para esferas rígidas) por uma expressão simulada simplificada.

A função de partição, bastante conhecida na mecânica estatística, relaciona as propriedades microscópicas às propriedades macroscópicas termodinâmicas. O movimento de moléculas de cadeias longas é dificultado pela presença de outras moléculas, sejam elas do mesmo tipo ou não. Uma vez que não há uma descrição rigorosa do comportamento de moléculas de cadeia longa através da mecânica estatística, a função de partição da Teoria da Cadeia Rígida Perturbada (PHCT) para misturas será utilizada. Na Teoria da Cadeia Rígida Perturbada (PHCT), seguindo as idéias de PRIGOGINE (1957), as contribuições externas dos movimentos rotacionais e vibracionais são tratados como equivalentes às contribuições externas dos movimentos translacionais gerando a seguinte função de partição canônica para misturas:

$$Q = \left\{ \frac{V^N}{\prod_i (N_i! \cdot \Lambda_i^{3N_i})} \right\} \cdot \left[\left(\frac{V_f}{V} \right) \cdot \exp\left(\frac{-\phi}{2 \cdot \langle c \rangle \cdot k \cdot T} \right) \right]^{N \langle c \rangle} \cdot f(T) \quad (3.1-1)$$

Na expressão (3.1-1), o termo entre chaves corresponde ao gás ideal, (V_f/V) é a correção para as forças repulsivas (V_f é o volume livre) e a função exponencial representa a parte atrativa. A função $f(T)$ relaciona os graus de liberdade rotacionais e vibracionais internos de uma molécula (independentes da densidade) com a temperatura.

Termo Atrativo:

A porção atrativa da função de partição acima pode ser representada em termos da energia de configuração, E^{conf} (SANDLER, 1985):

$$\left(\frac{-\phi}{2 \cdot \langle c \rangle \cdot k \cdot T} \right) = \left(\frac{1}{N} \right) \cdot \int_{T=\infty}^T \left[\frac{E^{\text{conf}}}{(\langle c \rangle \cdot k \cdot T^2)} \right] dT \quad (3.1-2)$$

onde

$$\langle c \rangle = \sum_i x_i \cdot c_i \quad (3.1-3)$$

sendo que $3 \cdot \langle c \rangle$ corresponde aos graus de liberdade externos médios de uma mistura e k é a constante de Boltzmann. Para misturas de moléculas do tipo poço quadrado, é possível deduzir a seguinte expressão para E^{conf} em função do número de coordenação total N_{cj} , que corresponde ao número de moléculas vizinhas a uma molécula de espécie j (SANDLER, 1985):

$$E^{\text{conf}} = - \sum_j \frac{N_j \cdot N_{cj} \cdot \langle \epsilon^{\text{sw}} \rangle_j}{2} \quad (3.1-4)$$

onde

$$\langle \epsilon^{\text{sw}} \rangle_j = \sum_i x_i \cdot \epsilon_{ij}^{\text{sw}} \quad (3.1-5)$$

e

$$\epsilon_{ij}^{\text{sw}} = \left(\epsilon_{ii}^{\text{sw}} \cdot \epsilon_{jj}^{\text{sw}} \right)^{1/2} \quad (3.1-6)$$

sendo ϵ^{sw} o parâmetro energético para moléculas que interagem com potencial do tipo poço quadrado.

Nesse modelo, o número de coordenação total para uma mistura de moléculas do tipo poço quadrado é dado por (WANG & GUO, 1993):

$$N_{cj} = \frac{\left[Z_m \cdot \langle V^* \rangle_j \cdot \exp\left(\frac{\langle \epsilon^{sw} \rangle_j}{2 \cdot k \cdot T}\right) \right]}{\left\{ V + \langle V^* \rangle_j \cdot \left[\exp\left(\frac{\langle \epsilon^{sw} \rangle_j}{2 \cdot k \cdot T}\right) - 1 \right] \right\}} \quad (3.1-7)$$

onde Z_m é o número máximo de coordenação (número total de sítios ao redor de uma molécula) e V é o volume total. A dedução da equação (3.1-7) representando o número de coordenação total encontra-se no Apêndice A.

O volume de empacotamento fechado total é definido como:

$$\langle V^* \rangle_j = \frac{N \cdot \langle \sigma^{sw3} \rangle_j}{\sqrt{2}} \quad (3.1-8)$$

sendo

$$\langle \sigma^{sw3} \rangle_j = \sum_i x_i \cdot \sigma_{ij}^{sw3} \quad (3.1-9)$$

e

$$\sigma_{ij}^{sw} = \frac{(\sigma_{ii}^{sw} + \sigma_{jj}^{sw})}{2} \quad (3.1-10)$$

e σ^{sw} é o diâmetro do núcleo rígido de uma molécula do tipo poço quadrado.

Estendendo a equação (3.1-7) para moléculas do tipo cadeia com s segmentos por molécula, e cujos segmentos interagem com potencial do tipo poço

quadrado, o parâmetro energético característico pode ser expresso por $\varepsilon^* \cdot s$, sendo ε^* a energia de interação característica por segmento. Utilizando a mesma abordagem proposta por KIM ET AL. (1986), $\varepsilon^* \cdot s$ é substituído por $\varepsilon \cdot q$, onde ε é a energia característica por unidade de área superficial externa de uma molécula do tipo cadeia e q é a área superficial normalizada por molécula. Substituindo ε_{ij}^{sw} da equação (3.1-5) por $\varepsilon_{ij} \cdot q_i$, obtemos as seguintes expressões para a energia de configuração e número de coordenação total de uma mistura de moléculas do tipo cadeia:

$$\frac{E^{conf}}{\langle c \rangle \cdot k} = - \sum_j \frac{N_j \cdot N_{cj} \cdot \langle T^* \rangle_j}{2} \quad (3.1-11)$$

e

$$N_{cj} = \frac{\left[Z_m \cdot \langle v^* \rangle_j \cdot \exp\left(\frac{\langle T^* \rangle_j}{2 \cdot T}\right) \right]}{\left\{ v + \langle v^* \rangle_j \left[\exp\left(\frac{\langle T^* \rangle_j}{2 \cdot T}\right) - 1 \right] \right\}} \quad (3.1-12)$$

onde v é o volume molar e

$$\langle T^* \rangle_j = \frac{\sum_i x_i \cdot c_i \cdot T_{ij}^*}{\sum_i x_i \cdot c_i} \quad (3.1-13)$$

e a temperatura característica da interação i - j é calculada através de:

$$T_{ij}^* = \frac{\varepsilon_{ij} \cdot q_i}{c_i \cdot k} \quad (3.1-14)$$

A regra de mistura para o volume molar de empacotamento fechado é calculada através de:

$$\langle v^* \rangle_j = \sum_i x_i \cdot v_{ij}^* \quad (3.1-15)$$

e

$$v_{ij}^* = \frac{N_A \cdot \sigma_{ij}^3 \cdot s_j}{\sqrt{2}} \quad (3.1-16)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (3.1-17)$$

onde σ é o diâmetro do núcleo rígido de um segmento, s_j é o número de segmentos da molécula j e N_A é o número de Avogadro.

Substituindo (3.1-12) em (3.1-11) e integrando a expressão (3.1-2), obtemos a seguinte equação para a porção atrativa da função de partição generalizada de van der Waals para um mistura de moléculas do tipo cadeia:

$$\left(\frac{-\phi}{2 \cdot \langle c \rangle \cdot k \cdot T} \right) = Z_m \cdot \sum_j x_j \cdot \ln \left\{ \frac{\left[v + \langle v^* \rangle_j \cdot \left(\exp \left(\frac{\langle T^* \rangle_j}{2 \cdot T} \right) - 1 \right) \right]}{v} \right\} \quad (3.1-18)$$

Termo Repulsivo:

A equação da esfera rígida de Carnahan-Starling (CARNAHAN & STARLING, 1972) é utilizada pela PHCT para modelar o termo repulsivo da função de partição canônica:

$$\ln\left(\frac{V_f}{V}\right) = \frac{3 \cdot \left(\frac{\tau}{v_r}\right)^2 - 4 \cdot \left(\frac{\tau}{v_r}\right)}{\left(1 - \frac{\tau}{v_r}\right)^2} \quad (3.1-19)$$

e

$$\tau = \frac{\pi \cdot \sqrt{2}}{6} = 0,7405 \quad (3.1-20)$$

$$v_r = \frac{V}{N \cdot s \cdot v^*} \quad (3.1-21)$$

$$v^* = \frac{\sigma^3}{\sqrt{2}} \quad (3.1-22)$$

Aplicando as equações (3.1-18) e (3.1-19) na função de partição generalizada de van der Waals para misturas, equação (3.1-1), juntamente com a expressão básica da termodinâmica estatística:

$$P = k \cdot T \cdot \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (3.1-23)$$

obtemos a seguinte equação de estado da cadeia rígida perturbada simplificada para uma mistura de moléculas do tipo cadeia:

$$z = 1 + \langle c \rangle \cdot \left\{ z^{\text{rep}} - Z_m \cdot \sum_j x_j \left[\frac{\langle v^* \rangle_j \cdot \left[\exp\left(\frac{\langle T^* \rangle_j}{2 \cdot T}\right) - 1 \right]}{\left[v + \langle v^* \rangle_j \cdot \left(\exp\left(\frac{\langle T^* \rangle_j}{2 \cdot T}\right) - 1 \right) \right]} \right] \right\} \quad (3.1-24)$$

onde z é o fator de compressibilidade, v é o volume molar e a parte repulsiva é calculada através de (CARNAHAN & STARLING, 1972):

$$z^{\text{rep}} = \frac{4 \cdot \left(\frac{\tau}{v_r}\right) - 2 \cdot \left(\frac{\tau}{v_r}\right)^2}{\left(1 - \frac{\tau}{v_r}\right)^3} \quad (3.1-25)$$

Definindo:

$$a_j = \langle v^* \rangle_j \cdot \left[\exp\left(\frac{\langle T^* \rangle_j}{2 \cdot T}\right) - 1 \right] \quad (3.1-26)$$

e

$$a_m = \sum_j x_j \cdot a_j \quad (3.1-27)$$

e substituindo (3.1-15) em (3.1-26) e ainda aplicando a definição de a_j na expressão de a_m obtemos a seguinte regra de mistura quadrática independente da densidade para o parâmetro energético da equação de estado:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot v_{ji}^* \cdot \left[\exp\left(\frac{\langle T^* \rangle_i}{2 \cdot T}\right) - 1 \right] \quad (3.1-28)$$

Para o cálculo de T_{ij}^* utiliza-se a seguinte regra de mistura para o parâmetro

ϵ_{ij} :

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{(\epsilon_i \cdot \epsilon_j)} \cdot (1 - \delta_{ij}) \quad (3.1-29)$$

e δ_{ij} é um parâmetro de interação binária.

Desta forma, a equação de estado para misturas pode ser escrita da seguinte forma simplificada:

$$z = 1 + \langle c \rangle \cdot \left[z^{\text{rep}} - \frac{Z_m \cdot a_m}{(v + a_m)} \right] \quad (3.1-30)$$

Entretanto, se a equação das esferas rígidas de Carnahan-Starling for utilizada para modelar o termo repulsivo da equação de estado esta não será cúbica no volume e conseqüentemente não poderá ser resolvida analiticamente. Com o objetivo de simplificar a equação, a equação das esferas rígidas é simulada através da seguinte expressão (WANG & GUO, 1993):

$$z^{\text{rep}} = \frac{d_1 \cdot b}{(v - d_2 \cdot b)} \quad (3.1-31)$$

onde d_1 e d_2 são constantes universais e o parâmetro b é calculado através de:

$$b = 4 \cdot \tau \cdot v^* \quad (3.1-32)$$

onde $\tau = 0,7405$ e v^* é o volume molar de empacotamento fechado calculado através da seguinte expressão para moléculas do tipo cadeia:

$$v^* = \frac{N_A \cdot s \cdot \sigma^3}{\sqrt{2}} \quad (3.1-33)$$

Os valores das constantes d_1 e d_2 são 1,11574 e 0,44744 respectivamente (WANG & GUO, 1993). Para misturas, a regra do parâmetro b é:

$$\langle b \rangle = 4 \cdot \tau \cdot \langle v^* \rangle \quad (3.1-34)$$

e

$$\langle v^* \rangle = \sum_i x_i \cdot v_{ii}^* \quad (3.1-35)$$

Daí, substituindo as equações (3.1-31) e (3.1-34) em (3.1-30) chegamos à expressão final da equação de estado da cadeia rígida perturbada cúbica simplificada (CSPHC) para misturas:

$$z^{\text{PH}} = 1 + \langle c \rangle \cdot \left[\frac{1,11574 \cdot \langle b \rangle}{(v - 0,44744 \cdot \langle b \rangle)} - \frac{Z_m \cdot a_m}{(v + a_m)} \right] \quad (3.1-36)$$

Esta equação possui três parâmetros para um componente puro (T^* , v^* e c) que devem ser obtidos a partir de dados experimentais. Eles representam o tamanho molecular (forças repulsivas, v^*), a energia potencial intermolecular (forças atrativas, T^*) e o número de graus de liberdade (movimentos moleculares afetados pela densidade, c). Além disso, para misturas são necessários dois outros valores, ϵ e σ , determinados através da correlação dos parâmetros dos componentes puros de uma série de homólogos ou de misturas de binários nos casos onde não pode ser caracterizada uma família de componentes (WANG & GUO, 1993). Nesse trabalho foi utilizada uma abordagem diferente: todos os 5 parâmetros foram obtidos a partir de dados dos componentes puros, utilizando a mesma metodologia de outros autores em modelos provenientes da mecânica estatística (IKONOMOU & DONOHUE, 1986; IKONOMOU & DONOHUE, 1987).

A partir da equação de estado e com a equação (2.1-4) é possível obter uma expressão para o termo físico do coeficiente de fugacidade de um componente em uma mistura:

$$\ln(\phi_i^{PH} \cdot z^{PH}) = \left(\frac{d_1}{d_2}\right) \cdot c_i \cdot \ln\left(\frac{v}{v - 4 \cdot \tau \cdot d_2 \cdot \langle v^* \rangle}\right) + \frac{\langle c \rangle \cdot 4 \cdot \tau \cdot d_1 \cdot v_i^*}{(v - 4 \cdot \tau \cdot d_2 \cdot \langle v^* \rangle)} - c_i \cdot Z_m \cdot \ln\left(\frac{v + a_m}{v}\right) - \langle c \rangle \cdot Z_m \cdot \left(\frac{\beta}{v + a_m}\right) \quad (3.1-37)$$

onde

$$\beta = \sum_j x_j \cdot \langle v^* \rangle_j \cdot \left[\frac{\left(\langle c \rangle \cdot c_i \cdot T_{ij}^* - c_i \cdot \sum_k x_k \cdot c_k \cdot T_{kj}^* \right)}{(2 \cdot \langle c \rangle^2 \cdot T)} \right] \cdot \exp\left(\frac{\langle T^* \rangle_j}{2 \cdot T}\right) + \sum_j x_j \cdot (v_{ij}^* \cdot y_j + v_{ji}^* \cdot y_i) - a_m \quad (3.1-38)$$

$$e \quad y_j = \exp\left(\frac{\langle T^* \rangle_j}{2 \cdot T}\right) - 1 \quad (3.1-39)$$

Com o objetivo de testar a precisão desse modelo para hidrocarbonetos de cadeia longa, comparamos a equação de estado CSPHCT com a de Peng-Robinson nas suas formas originais para o cálculo da pressão de saturação do *n*-hexadecano utilizando os dados experimentais de VARGAFTIK (1975). Os resultados comparativos podem ser vistos na Figura 3.1-1 e os valores numéricos na Tabela 3.1-1.

Os cálculos dos desvios são relativos e obedecem à seguinte expressão:

$$\text{Erro} = \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}}{P_{\text{exp}}} \right| \cdot 100 \quad (3.1-1)$$

onde P_{exp} = pressão experimental

P_{calc} = pressão calculada

para cada ponto experimental.

Tabela 3.1-1. Desvios nos cálculos da pressão de saturação do *n*-hexadecano

	Peng-Robinson	CSPHCT
Desvio Médio (%)	24,15	3,18
Desvio Máximo (%)	32,15	9,38

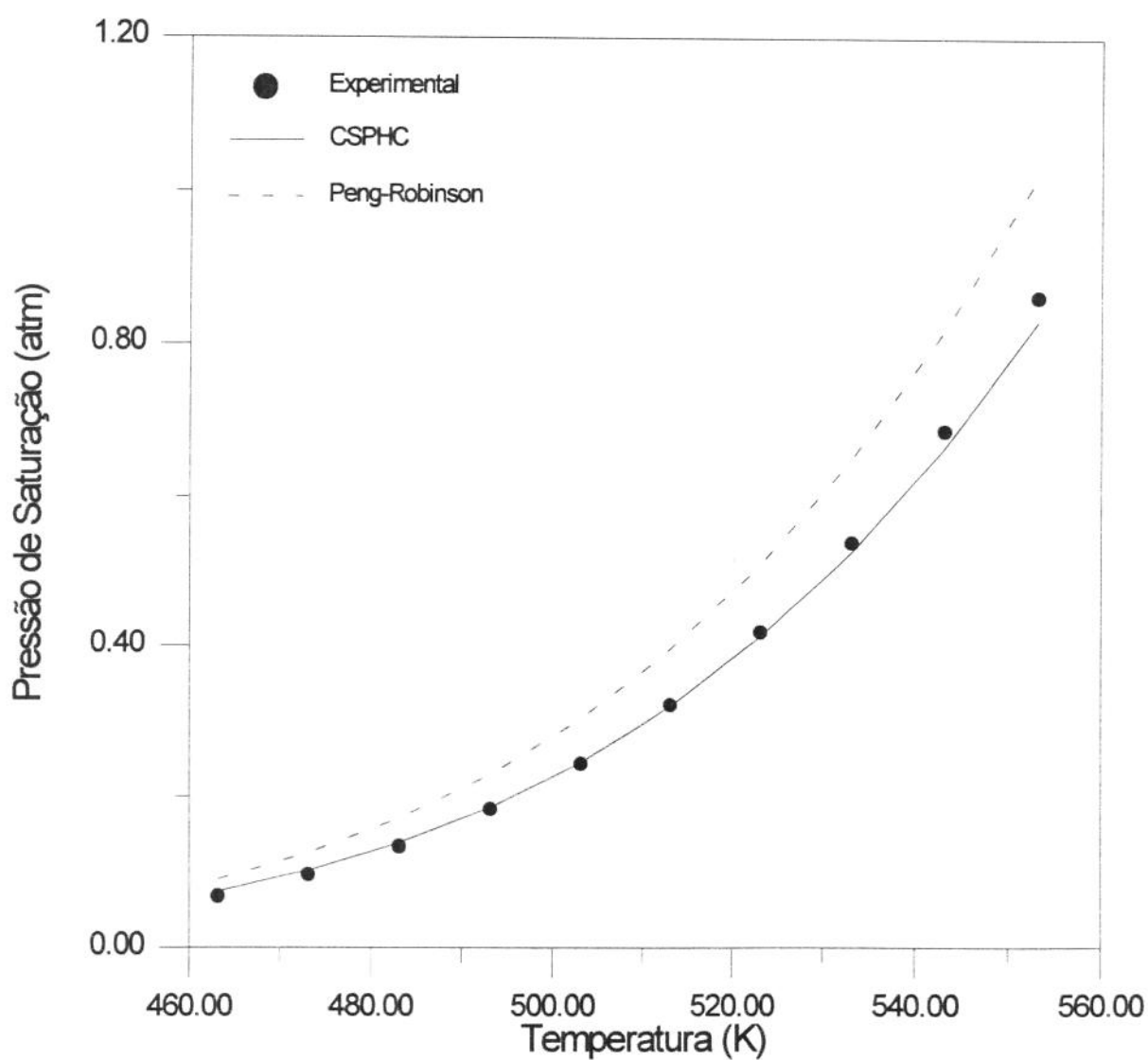


Figura 3.1-1. Comparação da pressão de saturação do *n*-hexadecano

Para verificar a habilidade desse modelo na previsão do equilíbrio de sistemas que contenham substâncias cujas moléculas diferissem muito em tamanho, testamos o sistema metano/*n*-hexadecano. Os dados experimentais foram publicados recentemente na literatura (RIJKERS ET AL., 1993) a três diferentes temperaturas.

Os resultados da previsão (coeficiente de interação binária nulo) da pressão de bolha desse sistema encontram-se na Tabela 3.1-2 para a equação de estado de Peng-Robinson e na Tabela 3.1-3 para a equação CSPHCT. Nas Figuras 3.1-2, 3.1-3 e 3.1-4 esses mesmos resultados são apresentados de forma gráfica nas temperaturas de 293,15 K, 303,15 K e 313,15 K respectivamente.

Também para esse sistema os desvios calculados são relativos e seguem a equação (3.1-1).

Tabela 3.1-2. Desvios na previsão da pressão de bolha do sistema $C_1/n-C_{16}$ (Peng-Robinson)

Temperatura (K)	Número de Pontos	Desvio Médio Pressão (%)	Desvio Máximo Pressão (%)
293,15	7	25,02	41,94
303,15	7	22,57	39,31
313,15	7	20,28	36,13

Tabela 3.1-3. Desvios na previsão da pressão de bolha do sistema $C_1/n-C_{16}$ (CSPHCT)

Temperatura (K)	Número de Pontos	Desvio Médio Pressão (%)	Desvio Máximo Pressão (%)
293,15	10	5,87	20,41
303,15	10	6,80	23,01
313,15	10	7,80	25,21

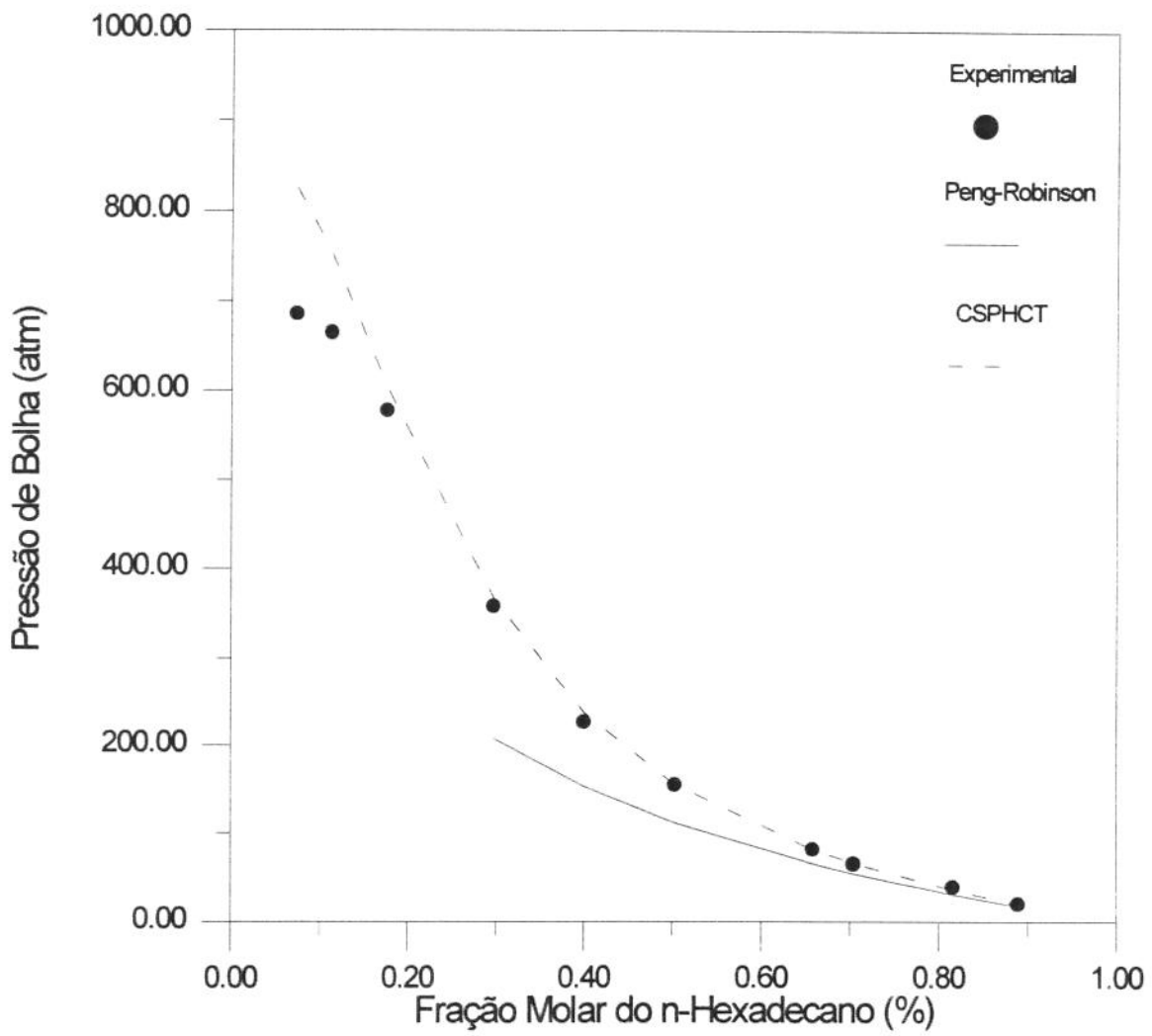


Figura 3.1-2. Comparação da pressão de bolha do sistema $C_1/n-C_{16}$ @ 293,15 K

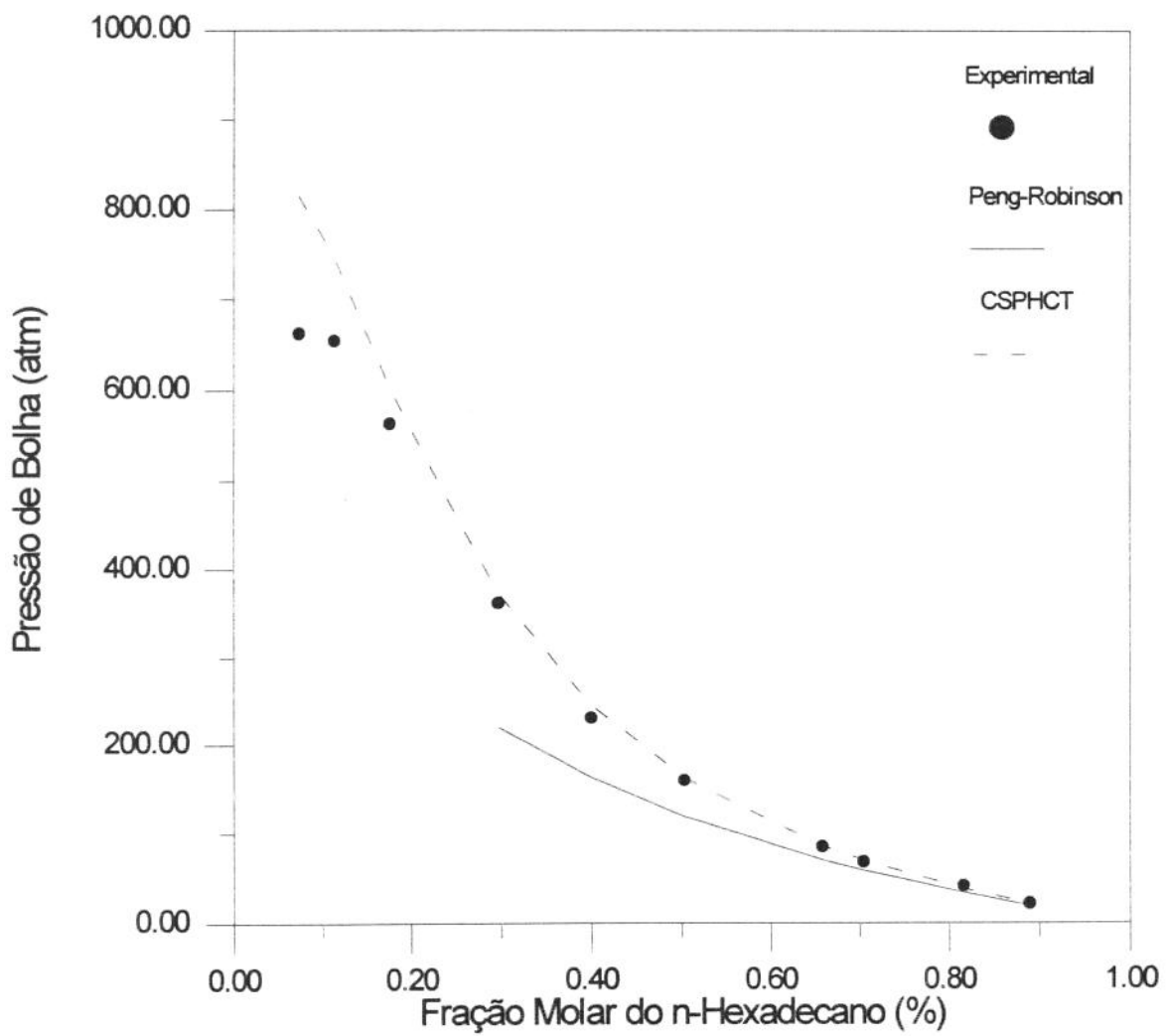


Figura 3.1-3. Comparação da pressão de bolha do sistema $C_1/n-C_{16}$ @ 303,15 K

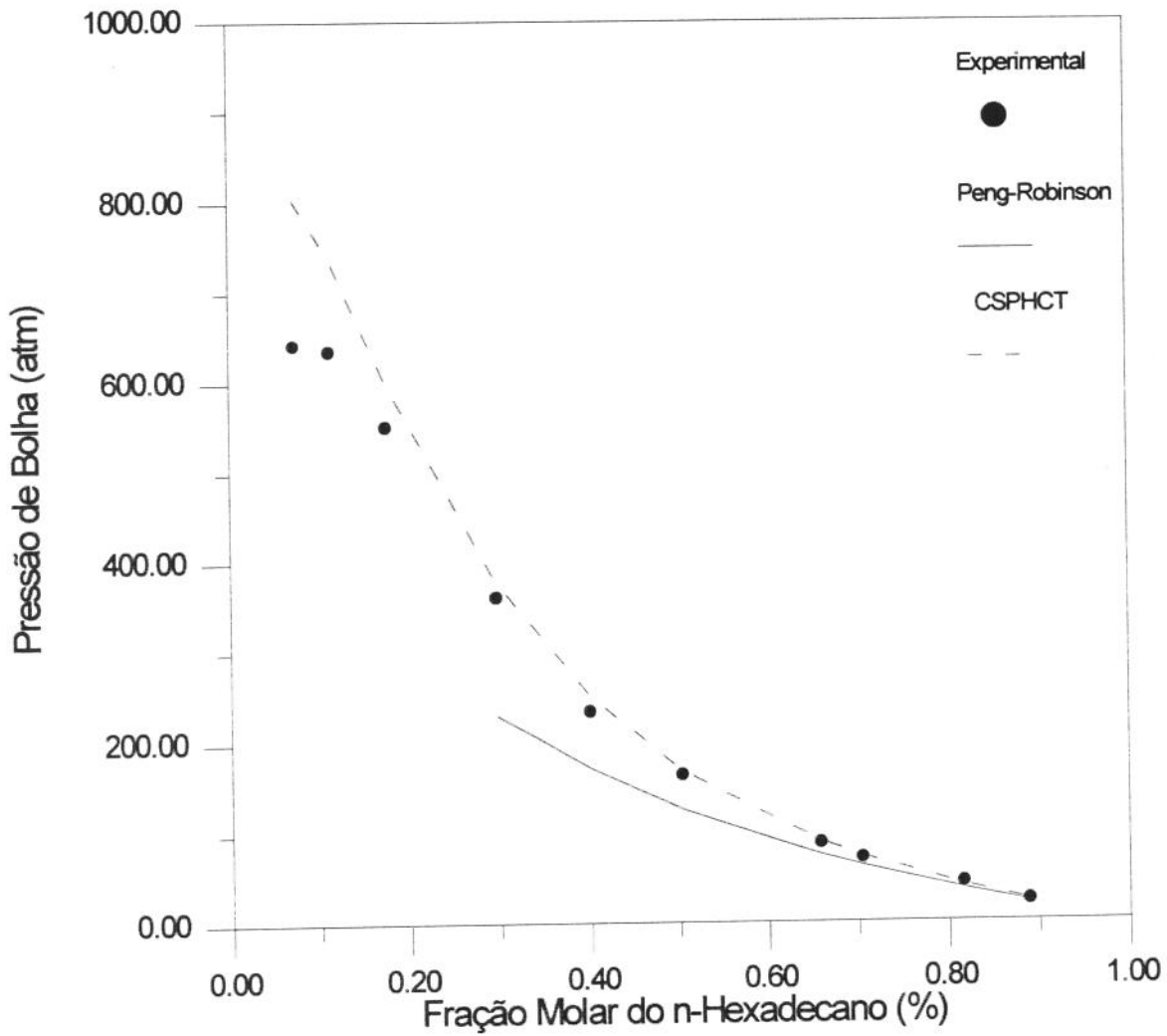


Figura 3.1-4. Comparação da pressão de bolha do sistema $C_1/n-C_{16}$ @ 313,15 K

Conforme podemos observar a partir dos resultados apresentados anteriormente, a equação CSPHCT é superior à de Peng-Robinson para esses sistemas, pois apresenta desvios médios e máximos muito inferiores.

A equação CSPHCT apresenta os piores resultados nas proximidades do ponto crítico. Por outro lado, a equação de Peng-Robinson não tem capacidade de previsão nessa faixa de pressões, uma vez que ocorre a solução trivial. Outros resultados para componentes puros e misturas de hidrocarbonetos podem ser encontrados em WANG & GUO (1993).

3.2 - Termo Químico

Para complementar o modelo é necessário o desenvolvimento de um termo químico. Para a associação linear infinita (semelhante ao processo de polimerização) é possível obter um modelo analítico considerando a constante de associação independente do tamanho da cadeia. Diversos autores já apresentaram essa dedução, feita com base na constante de associação e balanço de materiais, e o resultado é (IKONOMOU & DONOHUE, 1986):

$$z^{CH} = \frac{2}{1 + \left(1 + \frac{4 \cdot K \cdot R \cdot T \cdot x_a}{v}\right)^{1/2}} \quad (3.2-1)$$

e K é a constante de equilíbrio calculada por:

$$\ln(K) = \frac{1}{R} \cdot \left(-\frac{\Delta H^0}{T} + \Delta S^0\right) \quad (3.2-2)$$

considerando $\Delta C_p^0 = 0$. Na expressão (3.2-2) ΔH^0 é a entalpia de associação e ΔS^0 é a entropia de associação.

Para a água, a associação ocorre de forma diferente, formando aglomerados, e portanto o modelo de associação não necessariamente deve ser o mesmo.

Considerando que a associação entre as moléculas de água não é linear, ANDERKO (1991) postulou o seguinte modelo empírico para a associação da água:

$$z^{CH} = \frac{x_a}{1 + \frac{R \cdot T \cdot K \cdot x_a}{v} + \alpha \cdot \left(\frac{R \cdot T \cdot K \cdot x_a}{v} \right)^2} + (1 - x_a) \quad (3.2-3)$$

onde x_a é a fração molar aparente do componente que se associa e α é um parâmetro de ajuste.

Sem uma motivação teórica aparente, SHINTA & FIROOZABADI (1995) propuseram a seguinte modificação ao modelo através da incorporação de um novo parâmetro de ajuste (ζ):

$$z^{CH} = \frac{\zeta \cdot x_a}{\sqrt{\zeta} + \frac{R \cdot T \cdot K \cdot x_a}{V} + \alpha \cdot \left(\frac{R \cdot T \cdot K \cdot x_a}{V} \right)^2} + (1 - x_a) \quad (3.2-4)$$

A utilização da equação acima inclui quatro parâmetros de ajuste adicionais ao modelo físico: ΔH^0 , ΔS^0 , α e ζ . Com a expressão acima e a equação (2.1-4) obtém-se a relação necessária para o cálculo do coeficiente de fugacidade de um componente que se associa em uma mistura, uma vez que se o componente não se associar, o termo químico é automaticamente anulado:

$$\ln(\phi_i^{CH} \cdot z^{CH}) = -\zeta^{1/2} \cdot \left[0,5 \cdot \ln(E) - \frac{A \cdot D}{C^{1/2}} + \frac{(E - \zeta^{1/2})}{E} \right] + (1 - \zeta^{1/2}) \cdot \ln(V) \quad (3.2-5)$$

se $C > 0$, e

$$\ln(\phi_i^{CH} \cdot z^{CH}) = -\zeta^{1/2} \cdot \left[0,5 \cdot \ln(E) - \frac{A}{2 \cdot C^{1/2}} \cdot \ln \left(\frac{F - x_a \cdot C^{1/2}}{F + x_a \cdot C^{1/2}} \right) + \frac{(E - \zeta^{1/2})}{E} \right] + (1 - \zeta^{1/2}) \cdot \ln(V) \quad (3.2-6)$$

se $C < 0$, sendo:

$$A=R.T.K$$

$$B=\alpha.(R.T.K)^2$$

$$C=4.B.\zeta^{1/2} - A^2$$

$$D= \arctg\left(\frac{2 \cdot \zeta^{1/2} \cdot V + A \cdot x_a}{x_a \cdot C^{1/2}}\right) - 2 \cdot \arctg 1$$

$$E=\zeta^{1/2} + \frac{A \cdot x_a}{V} + \frac{B \cdot x_a^2}{V^2}$$

$$F=2.\zeta^{1/2}.V+A.x_a$$

Na dedução das expressões acima, há a restrição de que ζ deve ser próximo a 1, para que a integral que determina o coeficiente de fugacidade não atinja infinito. Nesse trabalho fixamos o valor desse parâmetro como 1 com o objetivo de diminuir o número de parâmetros a ajustar. Os valores da entalpia e entropia de associação, apesar de serem tratados como constantes ajustáveis, devem ser compatíveis com valores já publicados na literatura (PRAUSNITZ ET AL., 1986). Portanto, a utilização do termo químico representa a incorporação de apenas um parâmetro com ampla liberdade de ajuste.

Além disso, deve ser enfatizado que os dois modelos de associação apresentados nesse trabalho (associação linear infinita e formando aglomerados) foram determinados para a presença de apenas uma substância que apresenta associação em uma mistura com n componentes. No caso de misturas com duas ou mais substâncias que se associam, não há até o momento modelos analíticos para o termo químico de equações de estado publicados na literatura.

Com isso temos um novo modelo para sistemas compostos por moléculas de cadeia longa e um componente que apresenta associação: a Teoria da Cadeia Rígida Perturbada Cúbica Simplificada Associada (ACSPHCT - "Associated Cubic Simplified

Perturbed Hard Chain Theory”). Acrescenta-se também que a equação após a incorporação do termo químico deixa de ser cúbica no volume. O nome é mantido apenas por uma questão de referência à parte física da equação.

Capítulo 4 : Cálculo de Equilíbrio

Neste capítulo serão descritas as técnicas matemáticas comumente utilizadas nos cálculos termodinâmicos e que foram a base do desenvolvimento dos pacotes computacionais criados para esse trabalho.

Basicamente foram implementados três pacotes em forma de projetos utilizando como código a linguagem FORTRAN de programação: o primeiro e mais geral permite cálculos de pressão de bolha e de orvalho de misturas, pressão de saturação de um componente puro e o cálculo do flash isotérmico bifásico precedido da análise de estabilidade de Michelsen (MICHELSEN, 1982a) para a verificação da existência de uma nova fase; o segundo gera parâmetros de equações de estado para um componente puro a partir de uma tabela de dados experimentais que podem ser, por exemplo, pressões de vapor ou volumes molares de saturação contra temperatura; e finalmente, um pacote que calcula os coeficientes de interação binária a partir de dados experimentais de equilíbrio de um sistema binário.

4.1 - Flash Isotérmico Bifásico

Para o equilíbrio líquido-vapor, o balanço de materiais completo é dado por:

$$N = L + V \quad (4.1-1)$$

O balanço de materiais por componente é:

$$N.z_i = L.x_i + V.y_i \quad (4.1-2)$$

As restrições para as frações molares são:

$$\sum_{i=1}^{n_c} x_i = 1 \quad (4.1-3)$$

$$\sum_{i=1}^{n_c} y_i = 1 \quad (4.1-4)$$

A condição de equilíbrio é dada por:

$$f_{L,i} = f_{V,i} \quad (4.1-5)$$

e $i = 1, 2, \dots, n_c$.

Temos então um sistema de $2.n_c + 2$ equações com $2.n_c + 2$ variáveis, x_i , y_i , L e V . Esse sistema é normalmente resolvido através do método de substituições sucessivas (com e sem aceleração), havendo também algoritmos que utilizam métodos do tipo Newton. Nesse trabalho, todos os cálculos são feitos através do método de substituições sucessivas, com e sem aceleração. Os passos de resolução desse método são:

- (a) Estimativa inicial dos coeficientes de distribuição de todos os componentes;
- (b) Solução da quantidade de moles de cada fase;
- (c) Cálculo das composições de cada fase;

(d) Correção dos valores dos coeficientes de distribuição;

(e) Verificação da convergência. Caso não tenha ocorrido, voltar à solução do número de moles de cada fase com os novos valores dos coeficientes de distribuição (item b).

A determinação do número de moles e composição de cada fase é feita através das seguintes expressões obtidas das relações de balanço de massa:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + V \cdot (K_i - 1)} \quad (4.1-6)$$

$$y_i = K_i \cdot x_i \quad (4.1-7)$$

para as composições e

$$f(V) = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{z_i \cdot (K_i - 1)}{N + V \cdot (K_i - 1)} \quad (4.1-8)$$

para o número de moles da fase vapor através do método de Newton, por exemplo.

A equação (4.1-8) é obtida a partir das equações de balanço de materiais em conjunto com os coeficientes de distribuição ($K_i = y_i/x_i$) acopladas às restrições para as

frações molares $\left(\sum_{i=1}^{n_c} x_i - \sum_{i=1}^{n_c} y_i = 0 \right)$.

O ponto chave desse método de solução é a correção dos valores dos coeficientes de distribuição. Ele pode ser obtido a partir da condição de equilíbrio:

$$x_i \cdot \Phi_{L,i} = y_i \cdot \Phi_{V,i} \quad (4.1-9)$$

Rearranjando a expressão acima, vem:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\Phi_{L,i}}{\Phi_{V,i}} = \frac{f_{L,i}}{f_{V,i}} \cdot K_i \quad (4.1-10)$$

Daí, a correção dos valores dos coeficientes de distribuição pode ser feita através de:

$$K_i^{n+1} = K_i^n \cdot \left(\frac{f_{L,i}}{f_{V,i}} \right)^\lambda \quad (4.1-11)$$

onde n é o número da iteração e λ é um expoente de aceleração. No método de substituições sucessivas tradicional o expoente é 1.

Os cálculos de pressão de bolha ou orvalho de misturas e pressão de saturação de um componente puro são casos particulares do flash e são descritos no Apêndice B.

4.2 - Métodos de Aceleração

O método das substituições sucessivas é bastante robusto e eficiente, porém, nas imediações do ponto crítico, podem ser necessárias centenas de iterações para que a convergência seja atingida. Conforme já demonstrado por MEHRA ET AL. (1983), esse método pode ser visto como um método de gradiente de primeira ordem com o objetivo de minimizar a energia livre de Gibbs.

A condição necessária para o equilíbrio de fases é obtida encontrando-se os pontos estacionários na superfície da energia de Gibbs, ou seja, igualando a zero a primeira derivada da energia livre de Gibbs em relação ao número de moles do componente. A energia total de Gibbs de um sistema bifásico é dada por:

$$\frac{G}{R \cdot T} = \frac{G^0}{R \cdot T} + \sum_{i=1}^{n_c} (N_{V,i} \cdot \ln f_{V,i} + N_{L,i} \cdot \ln f_{L,i}) \quad (4.2-1)$$

Na expressão acima, G^0 é a energia livre de Gibbs de referência, N é o número de moles, f é a fugacidade, os subscritos V e L correspondem às fases vapor e líquido respectivamente, i é o índice do componente, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

O gradiente da energia livre de Gibbs é dado pela equação abaixo e a condição necessária para o equilíbrio é a de gradiente nulo, ou seja:

$$g_i = \frac{\partial G/R \cdot T}{\partial N_{V,i}} = \ln f_{V,i} - \ln f_{L,i} = 0 \quad i=1, 2, \dots, n_c \quad (4.2-2)$$

Para um sistema multifásico, as composições das fases em equilíbrio estão localizadas em mínimos locais da superfície da energia de Gibbs. Com isso, é necessário verificar se os pontos estacionários obtidos como solução através do método das substituições sucessivas são mínimos locais e não máximos. A energia de Gibbs será um mínimo local num ponto estacionário se a matriz Hessiana dessa função for positiva definida, ou seja, todos os autovalores dessa matriz devem ser positivos. Os elementos da matriz das segundas derivadas são:

$$b_{ij} = \frac{\partial^2 G/R \cdot T}{\partial N_{V,j} \partial N_{V,i}} = \frac{\partial \ln f_{V,i}}{\partial N_{V,j}} + \frac{\partial \ln f_{L,i}}{\partial N_{L,j}} \quad (4.2-3)$$

MICHELSEN (1982b) demonstrou que o método das substituições sucessivas somente converge se a matriz Hessiana for positiva definida na solução e, portanto, toda solução obtida através das substituições sucessivas será um mínimo local da função da energia livre de Gibbs. Porém, na solução de problemas de equilíbrio multifásico, buscamos o ponto estacionário de mínimo global e a solução através das substituições sucessivas, especialmente próximo ao ponto crítico, pode não convergir para esse ponto. A estabilidade da fase é obtida somente se o hiperplano tangente à superfície da energia livre de Gibbs localiza-se abaixo da superfície de Gibbs em todos os mínimos locais (MICHELSEN, 1982a).

O método das substituições sucessivas sem aceleração ($\lambda=1$) pode ser reescrito a partir do logaritmo da equação (4.1-8) e relacionado ao gradiente da energia livre de Gibbs da seguinte forma:

$$\Delta \ln K_i = \ln K_i^{n+1} - \ln K_i^n = -\frac{\partial G/R \cdot T}{\partial N_{V,i}} = \ln f_{L,i} - \ln f_{V,i} \quad (4.2-4)$$

O método da máxima descida (“*steepest descent*”) se utilizado para a minimização da energia livre de Gibbs resulta num processo iterativo que tem a seguinte forma, caso consideremos o número de moles da fase vapor de cada componente como as variáveis independentes:

$$\Delta N_{V,i} = -\lambda \cdot \frac{\partial G/R \cdot T}{\partial N_{V,i}} \quad i=1, 2, \dots, n_c \quad (4.2-5)$$

onde λ é um comprimento de passo arbitrário. Para um valor de λ suficientemente pequeno a equação acima resultará numa diminuição da energia livre de Gibbs a cada iteração. Considere uma matriz $\overline{\overline{A}}$ positiva definida e:

$$\Delta \overline{\overline{N}}_V = -\lambda \cdot \overline{\overline{A}} \cdot \overline{\overline{g}} \quad (4.2-6)$$

então a equação acima também diminuirá G a cada iteração para um valor de λ suficientemente pequeno.

Os valores dos coeficientes de distribuição K e os números de moles podem ser relacionados através das equações utilizadas no cálculo do flash bifásico (Seção 4.1) resultando em:

$$\Delta \overline{\ln K} = \overline{U} \cdot \Delta \overline{N_V} \quad (4.2-7)$$

e

$$\overline{U} = \left\{ \frac{\partial \ln K_j}{\partial N_{V,i}} \right\} \quad (4.2-8)$$

onde as matrizes \overline{U} e a sua inversa são positivas definidas. MEHRA ET AL. (1983) determinaram os elementos dessas matrizes resultando nas seguintes expressões:

$$u_{ij} = \frac{\partial \ln K_j}{\partial N_{V,i}} = \left(\frac{N_T}{N_V \cdot N_L} \right) \cdot \left[-1 + \delta_{ij} \cdot \left(\frac{z_j}{x_j \cdot y_j} \right) \right] \quad (4.2-9)$$

$$u_{ij}^{-1} = \left(\frac{N_V \cdot N_L}{N_T} \right) \cdot \left(\frac{x_i \cdot y_i}{z_i} \right) \cdot \left[\delta_{ij} + \frac{(x_i \cdot y_i / z_i)}{Q} \right] \quad (4.2-10)$$

e

$$Q = 1 - \sum_{i=1}^{n_c} \left(\frac{x_i \cdot y_i}{z_i} \right) \quad (4.2-11)$$

onde δ_{ij} é o delta de Kronecker. O método das substituições sucessivas pode ser reescrito então da seguinte forma, através da substituição da equação (4.2-7) na expressão (4.2-4):

$$\Delta \overline{N}_V = -\overline{U}^{-1} \cdot \overline{g} \quad (4.2-12)$$

Comparando a expressão acima com a equação geral do método da máxima descida, equações (4.2-5) e (4.2-6) fica evidente que o modelo das substituições sucessivas é um método da máxima descida com passo de tamanho unitário e matriz $\overline{A} = \overline{U}^{-1}$ com as iterações se movendo na direção da energia livre de Gibbs decrescente. MEHRA ET AL. (1983) propuseram então a aceleração do método das substituições sucessivas através da introdução de um comprimento de passo variável λ , chegando à expressão final:

$$\Delta \overline{\ln K} = -\lambda \cdot \overline{g} \quad (4.2-13)$$

Para o cálculo do comprimento do passo λ , MEHRA ET AL. (1983) propuseram três métodos alternativos:

$$\lambda^{(n)} = \left[\frac{\left(\overline{g}^{-(n-1)T} \cdot \overline{U}^{-1} \cdot \overline{g}^{-(n-1)} \right)}{\overline{g}^{-(n-1)T} \cdot \overline{U}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \overline{g}^{-(n-1)} & \overline{g}^{-n} \end{pmatrix}} \right] \cdot \lambda^{(n-1)} \quad (4.2-14)$$

$$\lambda^{(n)} = \left[\frac{\overline{g}^{-(n-1)T} \cdot \begin{pmatrix} \overline{g}^{-(n-1)} & \overline{g}^{-n} \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} \overline{g}^{-(n-1)} & \overline{g}^{-n} \end{pmatrix}^T \cdot \begin{pmatrix} \overline{g}^{-(n-1)} & \overline{g}^{-n} \end{pmatrix}} \right] \cdot \lambda^{(n-1)} \quad (4.2-15)$$

$$\lambda^{(n)} = \left[\frac{\left(\overline{g}^{-(n-1)T} \cdot \overline{g}^{-(n-1)} \right)}{\overline{g}^{-(n-1)T} \cdot \begin{pmatrix} \overline{g}^{-(n-1)} & \overline{g}^{-n} \end{pmatrix}} \right] \cdot \lambda^{(n-1)} \quad (4.2-16)$$

Todos os cálculos são iniciados com $\lambda^{(0)} = 1$. Além disso, somente valores positivos para o comprimento do passo são esperados. Caso o valor de λ seja negativo, deve-se utilizar o seu módulo. O valor de λ também deve ser limitado para evitar comportamento errático na direção da solução. MEHRA ET AL. (1983) recomendam:

$$|\Delta \ln K_j| = |\lambda \cdot g_j| \leq 6 \quad \text{para todo } j \quad (4.2-17)$$

Outros métodos de aceleração foram publicados na literatura. RISNES ET AL. (1981) sugerem um esquema baseado na aceleração de Aitken (BURDEN ET AL., 1981):

$$\lambda_i^{(n)} = \frac{g_i^{(n-1)}}{(g_i^{(n-1)} - g_i^n)} \cdot \lambda_i^{(n-1)} \quad (4.2-18)$$

Nesse caso, há um parâmetro de aceleração diferente para cada componente a cada iteração, enquanto que nos modelos de Mehra (MEHRA ET AL., 1983) o expoente é único para todos os componentes. RISNES ET AL. (1981) também sugerem que a aceleração não seja aplicada em todas as iterações e que seja verificado se a convergência está sendo realmente alcançada quando a aceleração é utilizada.

Todos os algoritmos apresentados anteriormente para aceleração foram desenvolvidos tendo como objetivo a aplicação nos cálculos de flash bifásico. PENG (1991) propôs a utilização dos métodos de aceleração de Mehra (MEHRA ET AL., 1983) para os cálculos de ponto de bolha e orvalho. A aplicação dos modelos 2 e 3 é imediata mas no caso do método 1 é necessário o cálculo dos elementos de \bar{U}^{-1} que são funções do número de moles das fases líquida e vapor, que seriam infinitesimais nos cálculos do ponto de orvalho e de bolha, respectivamente. PENG (1991) demonstra então que os elementos da matriz inversa podem ser determinados através de:

$$u_{ij}^{-1} = \frac{N_L \cdot y_i \cdot y_j}{\left[\sum_{k=1}^{n_c} \left(\frac{y_k^2}{z_k} \right) - 1 \right]} \quad (4.2-19)$$

$$u_{ij}^{-1} = \frac{N_V \cdot x_i \cdot x_j}{\left[\sum_{k=1}^{n_c} \left(\frac{x_k^2}{z_k} \right) - 1 \right]} \quad (4.2-20)$$

para os cálculos de ponto de bolha e de orvalho, respectivamente.

Todos os métodos de aceleração descritos nessa seção foram implantados nos pacotes de programação.

4.3 - Estabilidade

Uma das maiores dificuldades no cálculo do flash multifásico decorre do fato de que o número de fases presentes não é conhecido *a priori*. Nesta seção será apresentada uma descrição resumida do critério do plano tangente da energia livre de Gibbs para análise de estabilidade conforme demonstrado por MICHELSEN (1982a).

Dos critérios de equilíbrio e estabilidade, temos para um sistema com temperatura, pressão e massa constantes que a energia livre de Gibbs deve ser mínima e, conseqüentemente, quaisquer variações infinitesimais no sistema devem provocar variações positivas na energia livre de Gibbs (MODELL & REID, 1983).
Matematicamente:

$$\Delta G > 0 \quad (4.3-1)$$

ou

$$\delta G = 0 \quad (4.3-2)$$

$$\delta^m G > 0 \quad (4.3-3)$$

Dessa forma, buscamos verificar se a variação de menor ordem não-nula da energia livre de Gibbs é positiva para garantir que o sistema encontra-se num ponto de equilíbrio estável.

Considere uma mistura monofásica com n_c componentes à temperatura T e pressão P cuja estabilidade será testada. Considere também que essa mistura contém N moles com composição total $x_{1,i}; i=1,2,\dots,n_c$ e potencial químico $\mu_{1,i}; i=1,2,\dots,n_c$. A energia livre de Gibbs total dessa fase é:

$$G^0 = \sum_{i=1}^n N_{1,i} \cdot \mu_{1,i} \quad (4.3-4)$$

onde G^0 é a energia de Gibbs total dessa fase e $N_{1,i}$ é o número de moles do componente i . Assumindo que essa mistura divide-se em duas fases, I e II, com $N - \Delta N$ e ΔN moles respectivamente e que ΔN , o número de moles da fase II é infinitesimal, a variação da energia livre de Gibbs do sistema é calculada através de:

$$\Delta G = G^I + G^{II} - G^0 = G(N - \Delta N) + G(\Delta N) - G^0 \quad (4.3-5)$$

e ΔN é formado pelos números de moles $N_{2,i}; i=1,2,\dots,n_c$ e frações molares $x_{2,i}; i=1,2,\dots,n_c$. Expandindo G^I em uma série de Taylor e desprezando termos de segunda ordem e superiores, vem:

$$G(N - \Delta N) = G(N) - \Delta N \cdot \sum_{i=1}^{n_c} x_{2,i} \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial N_{1,i}} \right)_{T,P,N_{1,j};i \neq j} \quad (4.3-6)$$

Porém,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N_{1,i}} \right)_{T,P,N_{1,j};i \neq j} = \mu_{1,i} \quad (4.3-7)$$

e

$$G(\Delta N) = \sum_{i=1}^{n_c} N_{2,i} \cdot \mu_{2,i} = \Delta N \cdot \sum_{i=1}^{n_c} x_{2,i} \cdot \mu_{2,i} \quad (4.3-8)$$

chegamos a:

$$\Delta G = \Delta N \cdot \sum_{i=1}^{n_c} x_{2,i} \cdot (\mu_{2,i}(\bar{x}_2) - \mu_{1,i}) \geq 0 \quad (4.3-9)$$

sendo \bar{x}_2 o vetor das frações molares $x_{2,i}$. O critério de estabilidade da mistura requer que a energia livre de Gibbs esteja num ponto de mínimo global. Dessa maneira, uma condição necessária e suficiente para que a mistura seja estável é:

$$F(\bar{x}_2) = \sum_{i=1}^{n_c} x_{2,i} \cdot (\mu_{2,i}(\bar{x}_2) - \mu_{1,i}) \geq 0 \quad (4.3-10)$$

para qualquer conjunto de composições \bar{x}_2 . Geometricamente, $F(\bar{x}_2)$ é a distância vertical do hiperplano tangente à superfície de Gibbs molar na composição \bar{x}_1 à superfície da energia de Gibbs na composição \bar{x}_2 , conforme pode ser observado na Figura 4.3-1 para um sistema binário. A estabilidade da fase requer que o plano tangente

em um ponto de teste sempre esteja abaixo da superfície da energia livre, ou seja, $F(\bar{x}_2)$ deve ser positiva em todos os pontos estacionários (sp). Uma vez que os mínimos de $F(\bar{x}_2)$ estejam localizados no interior da região permitida ($y_i \geq 0$ e $\sum_i y_i = 1$), $F(\bar{x}_2)$ será positiva se assim o for em todos os pontos estacionários. Derivando a equação (4.3-10) em relação a n_c-1 frações molares e considerando o potencial químico independente da composição temos a condição estacionária:

$$\mu_{2,i}(\bar{x}_2) - \mu_{1,i} = \theta \quad (4.3-11)$$

onde θ é independente de i . O valor de F no ponto estacionário é:

$$F(\bar{x}_{2SP}) = \sum_{i=1}^{n_c} x_{2,i} \cdot \theta = \theta \quad (4.3-12)$$

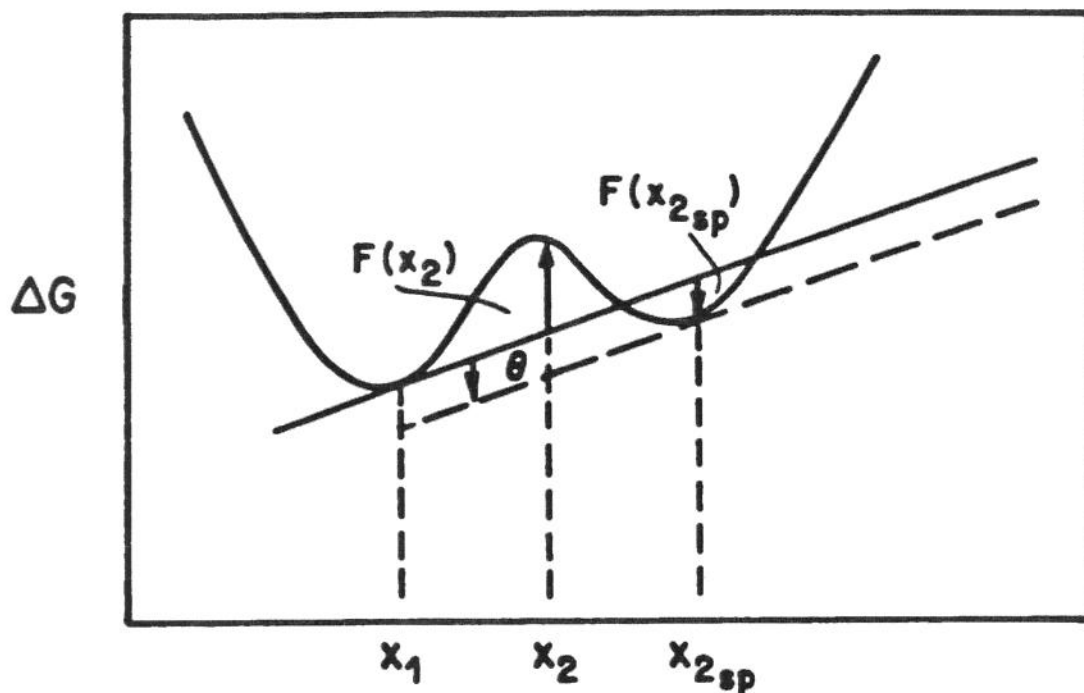


Figura 4.3-1. Plano tangente à superfície da energia de Gibbs para um sistema binário

O sistema é estável se θ for positivo em todos os pontos estacionários. A composição $\bar{x}_2 = \bar{x}_1$ é um ponto estacionário onde $F(\bar{x}_2) = 0$ e representa uma solução trivial. Num ponto estacionário qualquer, o hiperplano tangente à superfície da energia livre de Gibbs é paralelo ao hiperplano em \bar{x}_1 , separado por uma distância vertical θ . Uma vez que é muito mais simples trabalhar com coeficientes de fugacidade no lugar de potenciais químicos, a equação para $F(\bar{x}_2)$ pode ser reescrita em função dos coeficientes de fugacidade ϕ_i :

$$\mu_{2,i} - \mu_{1,i} = R \cdot T \cdot (\ln f_{2,i} - \ln f_{1,i}) \quad (4.3-13)$$

$$\phi_{2,i} = \frac{f_{2,i}}{x_{2,i} \cdot P} \quad (4.3-14)$$

$$D(\bar{x}_2) = \frac{F(\bar{x}_2)}{R \cdot T} = \sum_{i=1}^{n_c} x_{2,i} \cdot (\ln x_{2,i} + \ln \phi_{2,i} - h_i) \geq 0 \quad (4.3-15)$$

$$h_i = \ln x_{1,i} + \ln \phi_{1,i} \quad (4.3-16)$$

Derivando $D(\bar{x}_2)$ em relação às $n_c - 1$ frações molares independentes $x_{2,i}$'s e considerando que a dependência da fugacidade com a composição é fraca chega-se à condição estacionária:

$$\ln x_{2,i} + \ln \phi_{2,i} - h_i = \theta_1 \quad (4.3-17)$$

em que a constante θ_1 é independente do componente i . Introduzindo a nova variável Y_i :

$$Y_i = e^{-\theta_1} \cdot x_{2,i} \quad (4.3-18)$$

a condição estacionária torna-se:

$$r_i = \ln Y_i + \ln \phi_{2,i} - h_i = 0 \quad i=1, 2, \dots, n_c \quad (4.3-19)$$

A equação acima pode ser escrita em termos de fugacidades através da seguinte expressão:

$$r_i = \ln Y_i + \ln \left(\frac{f_{2,i}}{x_{2,i} \cdot P} \right) - \ln x_{1,i} - \ln \left(\frac{f_{1,i}}{x_{1,i} \cdot P} \right) = 0 \quad (4.3-20)$$

para $i=1, 2, \dots, n_c$.

As novas variáveis Y_i podem ser vistas como número de moles com as frações molares correspondentes a $x_{2,i} = Y_i / \sum_{k=1}^{n_c} Y_k$. Os pontos estacionários estão localizados nas soluções da equação (4.3-17). A estabilidade ocorre quando todos os pontos estacionários satisfazem as condições $\theta_i \geq 0$ e $\sum_{i=1}^{n_c} Y_i \leq 1$. Se $\sum_{i=1}^{n_c} Y_i \geq 1$ num ponto estacionário, a fase é instável e se dividirá em duas outras. A energia livre de Gibbs total do sistema diminuirá, desde que a quantidade da nova fase que surge no sistema seja suficientemente pequena.

Esse procedimento sempre converge para um mínimo local, e nunca para um máximo (MICHELSEN, 1982b). O ponto \bar{x}_2 encontrado como resultado desse cálculo é a menor distância onde a superfície da energia de Gibbs encontra-se acima do plano tangente em \bar{x}_1 . Há várias maneiras de resolver a equação (4.3-17) para encontrar os valores dos Y_i 's sendo a mais simples e utilizada na programação para este trabalho a obtida após rearranjar (4.3-17) da seguinte forma:

$$\ln Y_i^{(n+1)} = -\ln\left(\frac{f_{2,i}}{x_{2,i} \cdot P}\right)^{(n)} + \ln x_{1,i} + \ln\left(\frac{f_{1,i}}{x_{1,i} \cdot P}\right) \quad (4.3-21)$$

para $i=1, 2, \dots, n_c$ e n é o número da iteração. Utiliza-se esse modelo de substituição direta até que se obtenha a convergência.

Para um sistema bifásico, o seguinte conjunto de equações foi implementado com o objetivo de gerar estimativas iniciais para os Y_i 's (NANBA ET AL., 1983):

$$Y_i^0 = K_i^0 \cdot z_i \quad (4.3-22)$$

$$Y_i^0 = z_i / K_i^0 \quad (4.3-23)$$

sendo z_i a composição global de alimentação e as estimativas iniciais para os coeficientes de distribuição calculadas através de (WILSON, 1969):

$$K_i^0 = \frac{1}{P_{ri}} \cdot \exp\left[5,3727 \cdot (1 + \omega_i) \cdot \left(1 - \frac{1}{T_{ri}}\right)\right] \quad (4.3-24)$$

para os hidrocarbonetos e

$$K_i^0 = 10^5 \cdot \left(\frac{P_{ri}}{T_{ri}}\right) \quad (4.3-25)$$

para a água. A expressão (4.3-25) é uma modificação das equações propostas por PENG & ROBINSON (1976b) e NUTAKKI ET AL. (1988). Quando um sistema monofásico é instável, pelo menos uma das duas estimativas iniciais de Y_i (equações (4.3-22) e (4.3-23)) não satisfará o critério de estabilidade do plano tangente desde que as estimativas iniciais para os coeficientes de distribuição sejam no mínimo razoáveis. Neste caso, as

frações molares $x_{2,i}$'s calculadas a partir dos Y_i 's fornece boas estimativas para a composição da nova fase, seja ela líquido ou vapor.

Na determinação da pressão de bolha ou orvalho, são necessárias estimativas iniciais desses valores para o processo iterativo de cálculo. Na implementação computacional, duas alternativas são permitidas: a primeira é a entrada via teclado e a segunda através das seguintes correlações (PENG, 1991):

Para o ponto de bolha:

$$P^{(0)} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot P_i \quad (4.3-26)$$

e

$$P^{(0)} = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{y_i}{P_i} + \prod_{i=1}^{n_c} P_i^{y_i} \quad (4.3-27)$$

para o ponto de orvalho e

$$P_i = P_{ci} \cdot \exp \left[5,373 \cdot (1 + \omega_i) \cdot \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] \quad \text{se } T \leq T_{ci} \quad (4.3-28)$$

$$P_i = \left(P_{ci}^2 \cdot \exp \left[5,373 \cdot (1 + \omega_i) \cdot \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] \right)^{1/2} \quad \text{se } T > T_{ci} \quad (4.3-29)$$

4.4 - Cálculo das Raízes da CSPHCT e ACSPHCT

As expressões das equações de estado na forma da compressibilidade são dadas por:

$$z = 1 + \langle c \rangle \cdot \left[\frac{1,11574 \cdot \langle b \rangle}{(v - 0,44744 \cdot \langle b \rangle)} - \frac{Z_m \cdot a_m}{(v + a_m)} \right] \quad (4.4-1)$$

para a equação de estado CSPHCT e

$$z = 1 + \langle c \rangle \cdot \left[\frac{1,11574 \cdot \langle b \rangle}{(v - 0,44744 \cdot \langle b \rangle)} - \frac{Z_m \cdot a_m}{(v + a_m)} \right] + \frac{x_a}{1 + \frac{R \cdot T \cdot K \cdot x_a}{v} + \alpha \cdot \left(\frac{R \cdot T \cdot K \cdot x_a}{v} \right)^2} - x_a \quad (4.4-2)$$

para o novo modelo que incorpora o termo químico, a Teoria da Cadeia Rígida Perturbada Cúbica Simplificada Associada (ACSPHCT - “Associated Cubic Simplified Perturbed Hard Chain Theory”).

Nos cálculos de equilíbrio, um dos passos é a determinação das raízes da equação de estado que representam os volumes molares da fase líquida (menor raiz real positiva maior que o co-volume) e da fase vapor (maior raiz real positiva).

Para a equação sem associação não há a menor dificuldade, uma vez que essa expressão é cúbica e as raízes podem ser calculadas analiticamente. Porém, após a inclusão da parte química na equação de estado ela torna-se um polinômio de sexta ordem e necessitamos de métodos numéricos para a solução.

Especificamente nos casos estudados nesse trabalho, uma inspeção do comportamento da nova equação com associação utilizando os parâmetros determinados para a água e nos sistemas binários água/hidrocarbonetos, vimos que essa equação

normalmente apresenta três raízes reais positivas, uma negativa e um par de raízes complexas conjugadas.

Com a forma da nova equação conhecida, utilizamos o método de Newton para o cálculo das raízes. A estimativa inicial para o cálculo da raiz da fase líquida foi o co-volume com um pequeno incremento para evitar divisão por zero e para a fase vapor foi usado o volume molar do gás ideal ($R.T/P$).

Capítulo 5 : Substâncias Puras

Nesse capítulo serão apresentados a metodologia utilizada para a obtenção dos parâmetros das equações CSPHCT e ACSFHCT e os valores calculados para alguns componentes puros ainda não publicados na literatura e necessários para os cálculos dos sistemas binários que serão mostrados no próximo capítulo.

5.1 - Metodologia

Com o objetivo de gerar os parâmetros das equações de estado CSPHCT e ACSFHCT foi utilizada uma rotina de minimização (PRESS ET AL., 1986) em conjunto com as rotinas desenvolvidas para os cálculos termodinâmicos. A partir de uma tabela de dados experimentais de uma substância pura e com um conjunto de estimativas iniciais para os parâmetros a determinar, além do intervalo de variação dos mesmos, esse programa busca em um mínimo local os parâmetros que produzem o menor erro nos cálculos dos mesmos dados experimentais.

Uma das limitações dessa rotina é que a busca do ponto de mínimo da superfície é local e, portanto, deve ser fornecida uma estimativa razoável dos parâmetros para que a convergência ocorra na região desejada. Quando não há idéia da região de busca, deve-se fazer várias tentativas em diferentes regiões até atingir o mínimo global.

Na determinação dos parâmetros para as diversas substâncias as funções objetivo minimizadas foram:

$$F.O. = \frac{\sum_{i=1}^{n_p} \left[\left(\left| \frac{V_{ei} - V_{ci}}{V_{ei}} \right| + \left| \frac{P_{ei} - P_{ci}}{P_{ei}} \right| \right) \right]}{2 \cdot n_p} \quad (5.1-1)$$

onde V_e = volume molar líquido saturado experimental

V_c = volume molar líquido saturado calculado

P_e = pressão de saturação experimental

P_c = pressão de saturação calculada

n_p = número de pontos experimentais

no caso de haver disponibilidade de dados de pressão de saturação e volume molar da fase líquida saturada e

$$F.O. = \frac{\sum_{i=1}^{n_p} \left[\left(\left| \frac{P_{ei} - P_{ci}}{P_{ei}} \right| \right) \right]}{n_p} \quad (5.1-2)$$

quando havia apenas dados de pressão de saturação contra a temperatura.

5.2 - Parâmetros das Substâncias Puras

A Tabela 5.2-1 apresenta os parâmetros da CSPHCT para substâncias puras já publicados na literatura (WANG & GUO, 1993).

Tabela 5.2-1. Parâmetros da CSPHCT para substâncias puras

Substância	T (K)	v (cc/gmol)	c
N ₂	51,92	17,013	1,1115
CO ₂	106,42	15,067	1,8699
H ₂ S	146,98	18,058	1,2798
CH ₄	80,11	19,555	1,0334
C ₂ H ₆	121,88	27,658	1,2429
C ₃ H ₈	138,29	35,331	1,5000
n-C ₄ H ₁₀	154,88	44,340	1,6395
i-C ₄ H ₁₀	149,50	45,055	1,6003
n-C ₅ H ₁₂	167,92	52,839	1,7853
i-C ₅ H ₁₂	167,85	53,299	1,6744
n-C ₆ H ₁₄	173,60	60,282	2,0499
n-C ₇ H ₁₆	176,37	71,099	2,3514
n-C ₈ H ₁₈	187,67	75,863	2,3772
n-C ₉ H ₂₀	188,10	87,215	2,6552
n-C ₁₀ H ₂₂	192,16	100,150	2,8584
n-C ₁₃ H ₂₈	204,94	128,537	3,2783
n-C ₁₆ H ₃₄	217,57	154,664	3,5544
n-C ₁₇ H ₃₆	213,71	167,042	3,9607
n-C ₂₀ H ₄₂	219,96	191,690	4,4060

Para os cálculos dos sistemas binários de interesse desse trabalho (água/hidrocarbonetos) foram utilizados os parâmetros da tabela acima. Porém, foi necessário gerar os parâmetros dessa equação para algumas substâncias que ainda não possuíam esses valores determinados, como a água e outros hidrocarbonetos não alcanos.

Conforme descrito anteriormente, para misturas são necessários dois outros parâmetros: ϵ e σ . Para os *n*-alcanos esses valores são $7,8579 \cdot 10^{-22}$ J e $2,7971 \cdot 10^{-8}$ cm³/molécula, respectivamente (WANG & GUO, 1993). No caso do dióxido de carbono, temos $\epsilon = 1,7028 \cdot 10^{-21}$ J e $\sigma = 2,8578 \cdot 10^{-8}$ cm³/molécula (WANG & GUO, 1993).

Para a determinação dos parâmetros da água, utilizou-se uma tabela de dados experimentais de pressão de saturação e volume molar da fase líquida saturada do ponto triplo ao ponto crítico (SMITH & VAN NESS, 1975). Com esses dados e a rotina de minimização, foram calculados os parâmetros da CSPHCT (T^* , v^* e c) e ACSPHCT (T^* , v^* , c , ΔH^0 , ΔS^0 e α).

A Tabela 5.2-2 apresenta os conjuntos de parâmetros para a água dos dois modelos. Nos cálculos de misturas os parâmetros adicionais necessários são $\epsilon = 2,2000 \cdot 10^{-21}$ J e $\sigma = 2,7630 \cdot 10^{-8}$ cm³/molécula para o modelo sem associação e $7,1897 \cdot 10^{-21}$ J e $2,4896 \cdot 10^{-8}$ cm³/molécula após a incorporação do termo químico.

Os valores dos parâmetros da CSPHCT e ACSPHCT seguem o comportamento de outras equações de estado originárias da mecânica estatística e que incorporam os efeitos de associação. Eles são bastante semelhantes e, além disso, os parâmetros puramente físicos não podem ser simplesmente repetidos e o ajuste ser complementado através do termo químico (IKONOMOU & DONOHUE, 1986; IKONOMOU & DONOHUE, 1987).

Isso ocorre porque quando correlacionamos os parâmetros para a água somente com o termo físico da equação os efeitos químicos já estão incluídos nos dados experimentais. Tecnicamente os parâmetros físicos e químicos só podem ser obtidos através de um ajuste simultâneo. A confiabilidade desses valores depende da qualidade de cada parte (física e química) e do modelo completo.

Tal comportamento é comprovado principalmente se observarmos os trabalhos publicados com equações de estado cúbicas ajustadas ao ponto crítico: é necessário gerar novas propriedades críticas para a água em conjunto com os parâmetros do termo químico (ANDERKO, 1991; SHINTA & FIROOZABADI, 1995).

Na Tabela 5.2-3 é possível comparar os desvios percentuais médios e máximos entre as duas equações em conjunto com a equação de estado de Peng-Robinson (PENG & ROBINSON, 1976a). As Figuras 5.2-1 e 5.2-2 mostram os mesmos resultados em forma gráfica. Na Figura 5.2-3 podemos observar um trecho do gráfico do volume molar da fase líquida saturada expandido para uma melhor visualização desse trecho dos resultados comparativos entre as equações.

Tabela 5.2-2. Parâmetros das equações de estado

Parâmetro	CSPHCT	ACSPHCT
T^* (K)	230,90	252,25
v^* (cc/gmol)	8,99	10,26
c	1,987	1,000
ΔH^0 (kJ/mol)	-	-19,44
ΔS^0 (J/mol.K)	-	-94,00
ζ	-	1,0
α	-	$5,06 \cdot 10^{-8}$

Tabela 5.2-3. Desvios nos cálculos das propriedades da água

Desvios (%)	Peng-Robinson	CSPHCT	ACSPHCT
Médio Pressão	4,32	11,03	4,73
Máximo Pressão	10,45	91,03	15,83
Médio Volume	22,03	5,86	2,85
Máximo Volume	45,48	41,93	48,63

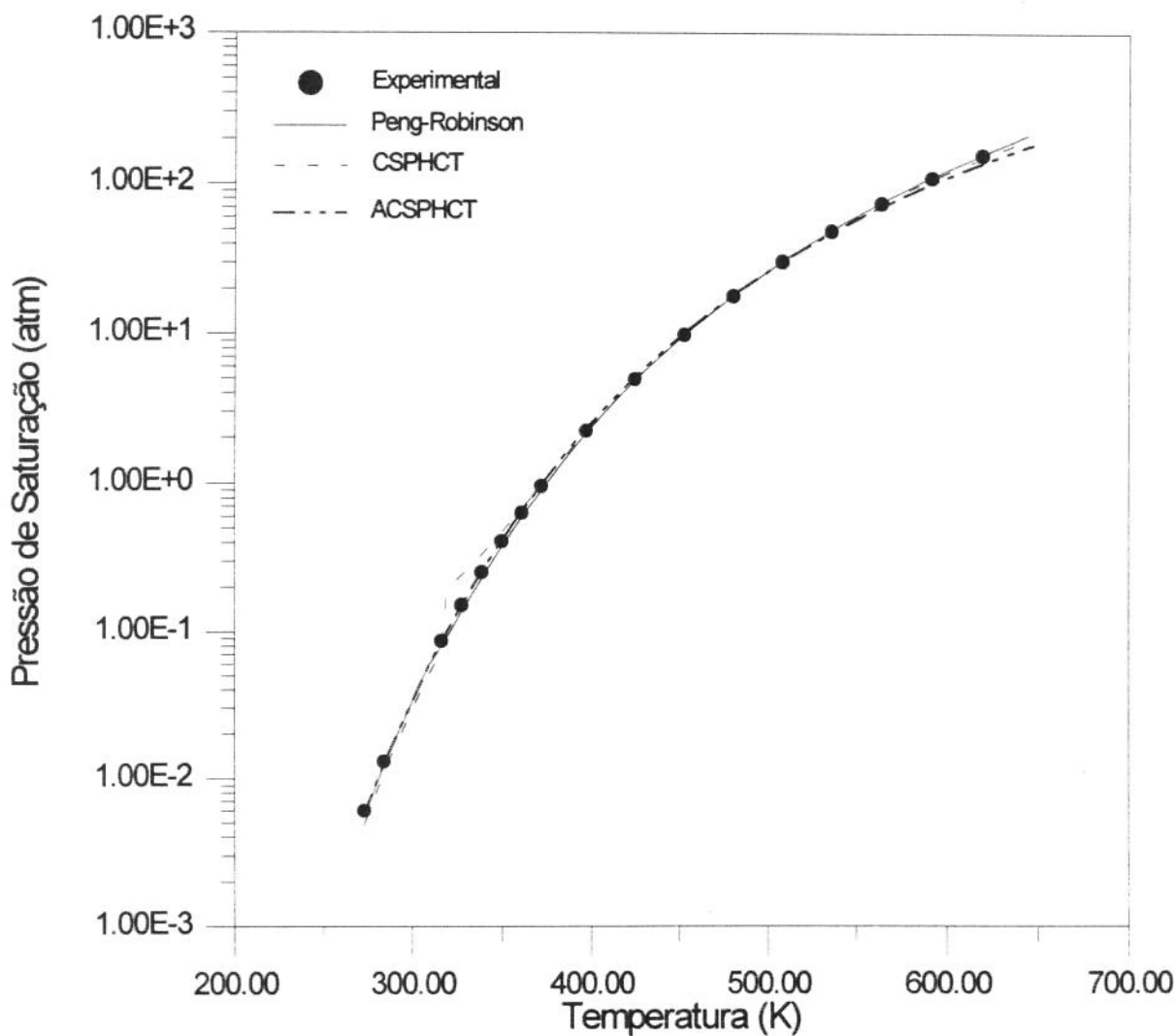


Figura 5.2-1. Comparação da pressão de saturação da água

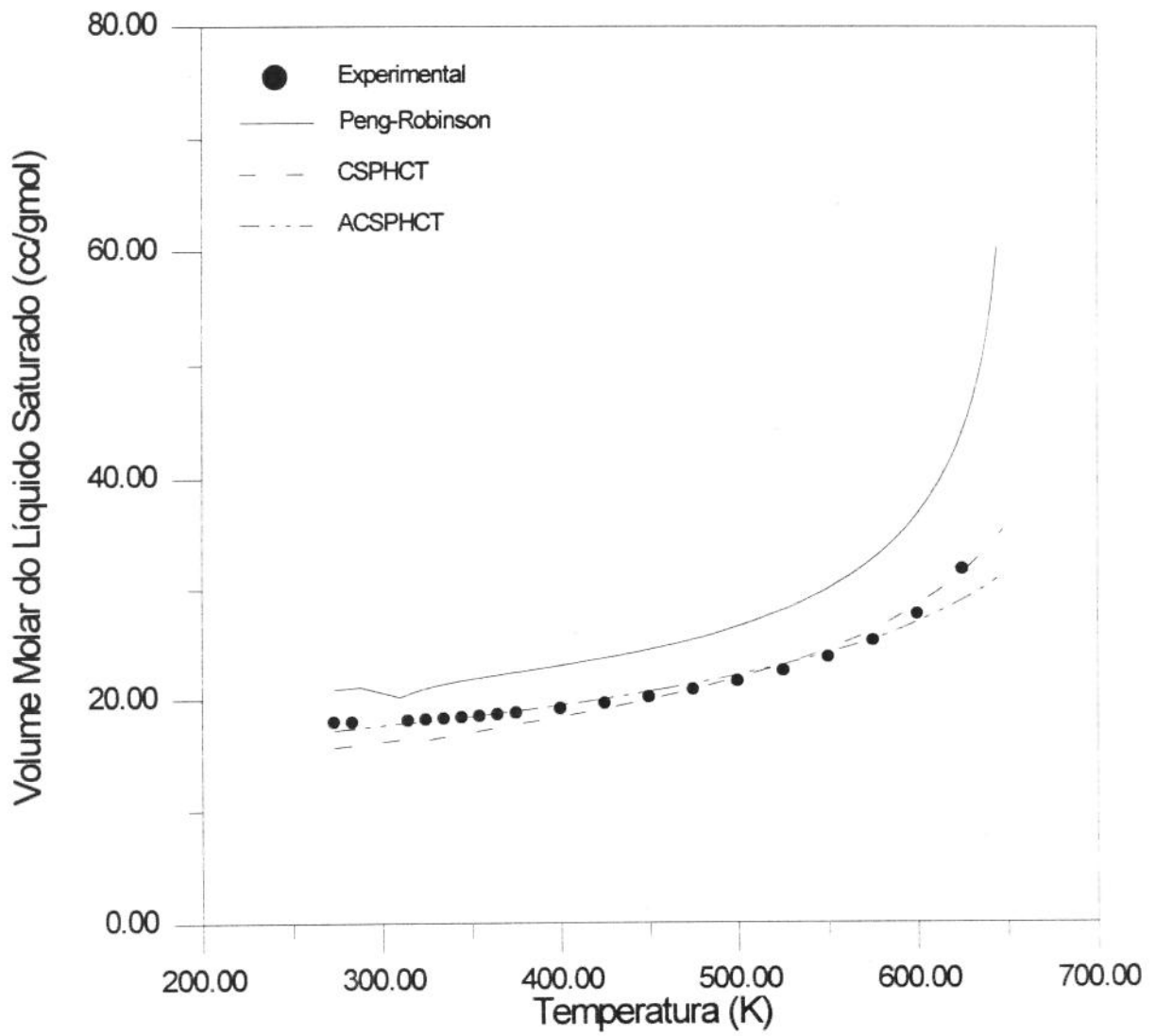


Figura 5.2-2. Comparação do volume molar saturado da fase líquida para a água

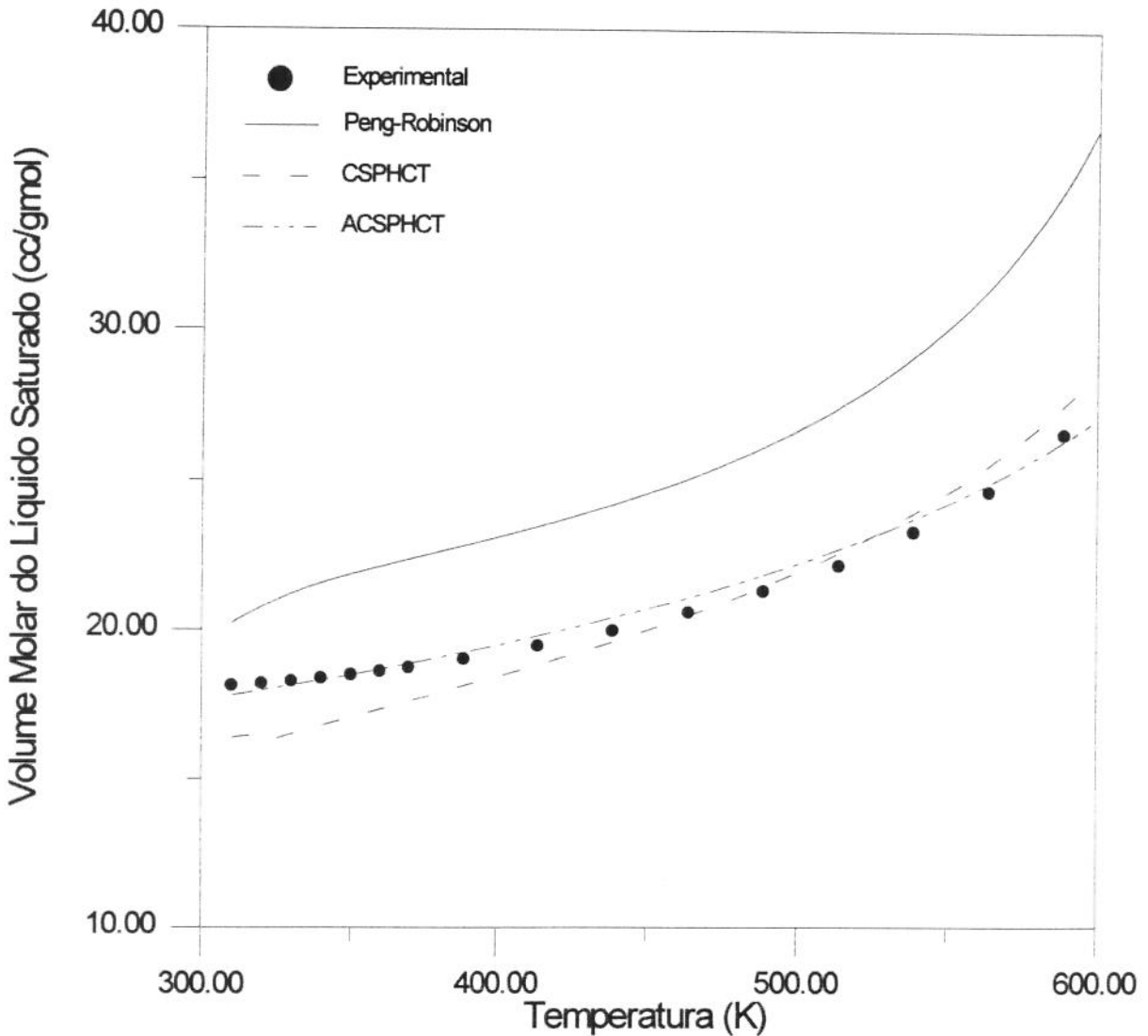


Figura 5.2-3. Expansão da região central do volume molar saturado da fase líquida para a água

Através da análise das tabelas e figuras acima, podemos tecer algumas considerações a respeito da capacidade de cálculo das propriedades da água pura comparando as equações de Peng-Robinson, CSPHCT e ACSFHCT.

A equação de Peng-Robinson é superior no cálculo da pressão de saturação se comparada à CSPHCT sem associação e equivalente quando a associação é incorporada, porém é bastante inferior no cálculo dos volumes molares da fase líquida

saturada em relação ao outro modelo com e sem associação. Confrontando as equações CSPHCT com e sem associação, nota-se que o modelo sem associação reproduz melhor os valores a altas pressões e temperaturas (acima de 450 K), enquanto que a equação com associação (ACSPHCT) obtém maior precisão nas menores pressões e temperaturas. Esses resultados são compatíveis com a literatura, uma vez que a associação ocorre com maior intensidade nas temperaturas mais baixas e maiores densidades. Além disso, o desvio relativo máximo da teoria CSPHCT na previsão da pressão de saturação ocorre em uma faixa bastante baixa de temperaturas (inferiores a 380 K). Se essa região for eliminada, os valores obtidos a partir da equação CSPHCT são equivalentes aos obtidos através da equação de Peng-Robinson.

Outro ponto a ser destacado em relação aos volumes molares da fase líquida saturada: o erro máximo da CSPHCT e da ACSPHCT ocorre no ponto crítico, onde a equação é incapaz de prever o aumento acentuado do volume molar de saturação (prevê um ponto crítico superior ao experimental). Se esse ponto fosse excluído do cálculo da média, o erro máximo da CSPHCT com e sem associação seria inferior ao erro médio dos valores calculados com a equação de Peng-Robinson.

Além da água, foram calculados os parâmetros da CSPHCT para duas outras substâncias puras que não se associam: 1-metilnaftaleno e 1-buteno. O objetivo desses cálculos foi a geração de parâmetros para cálculos de equilíbrios multifásicos e multicomponentes e verificação da capacidade dessa equação de estado de correlacionar a pressão de saturação de hidrocarbonetos não alifáticos.

Para o 1-buteno a função objetivo minimizada foi a da expressão (5.1-2) com dados experimentais da pressão de saturação (VARGAFTIK, 1975). No caso do 1-metilnaftaleno foi utilizada a mesma equação também a partir de dados experimentais da pressão de saturação (BOUBLÍK ET AL., 1984).

A Tabela 5.2-4 apresenta os parâmetros em conjunto com os desvios médios percentuais nos cálculos da pressão de saturação além da faixa de temperatura para a qual esses valores foram determinados.

Tabela 5.2-4. Parâmetros para o 1-metilnaftaleno e 1-buteno

Substância	T* (K)	v* (cc/gmol)	c	Desvio(%)	Faixa T(K)
1-metilnaftaleno	213,29	136,39	3,060	0,85	415,29-673,15
1-buteno	149,40	42,94	1,702	1,04	223,15-413,15

Os parâmetros adicionais para o cálculo de misturas foram determinados somente para o 1-metilnaftaleno pois o sistema binário água/1-buteno não foi objeto de estudo desse trabalho. Esses valores são: $\epsilon = 8,8800 \cdot 10^{-22}$ J e $\sigma = 2,9240 \cdot 10^{-8}$ cm³/molécula.

Para a estimativa inicial dos parâmetros apresentados acima, foram utilizados os valores do alcano com número de carbonos equivalente (no caso do 1-buteno) e as seguintes correlações em função do peso molecular para o 1-metilnaftaleno (WANG & GUO, 1993):

$$v^* = 8,5945 + 0,6272 \cdot M \quad (5.2-1)$$

$$T^* = 231,47 - 312,94 \cdot \exp\left(-0,1833 \cdot M^{1/2}\right) \quad (5.2-2)$$

$$c \cdot T^* = 34,2334 + 3,554 \cdot M \quad (5.2-3)$$

As correlações acima foram desenvolvidas a partir dos dados da Tabela 5.2-1 para os *n*-alcanos (WANG & GUO, 1993) seguindo a forma proposta por COTTERMAN ET AL. (1986), mas como pode ser notado através dos resultados da Tabela 5.2-4 forneceram excelentes estimativas iniciais para o 1-metilnaftaleno. As

Figuras 5.2-4 e 5.2-5 comparam os dados experimentais e os valores calculados da pressão de saturação do 1-buteno e 1-metilnaftaleno com os parâmetros da Tabela 5.2-4.

Através da análise das Figuras 5.2-4 e 5.2-5 e dos desvios médios da Tabela 5.2-4 podemos observar a capacidade da CSPHCT de calcular a pressão de saturação de outros tipos de hidrocarbonetos diferentes dos *n*-alcanos. Para essas e outras famílias deve-se seguir um procedimento semelhante ao utilizado por WANG & GUO (1993) com o objetivo de gerar correlações em função do peso molecular dentro desses grupos. Além disso, a correta determinação dos parâmetros adicionais para o cálculo de misturas deve ser feita em função dos três parâmetros básicos de uma série de homólogos.

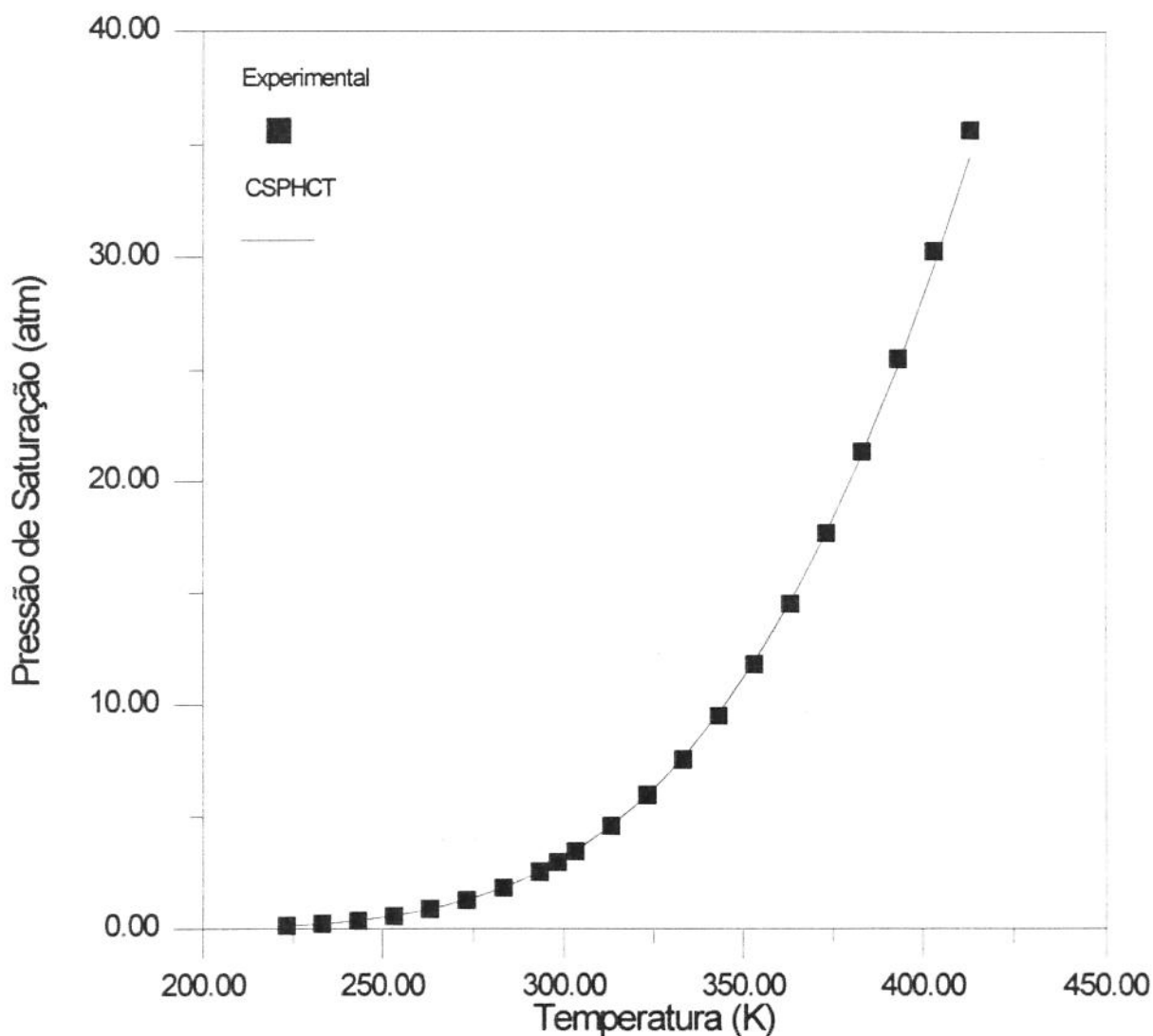


Figura 5.2-4. Comparação da pressão de saturação do 1-buteno

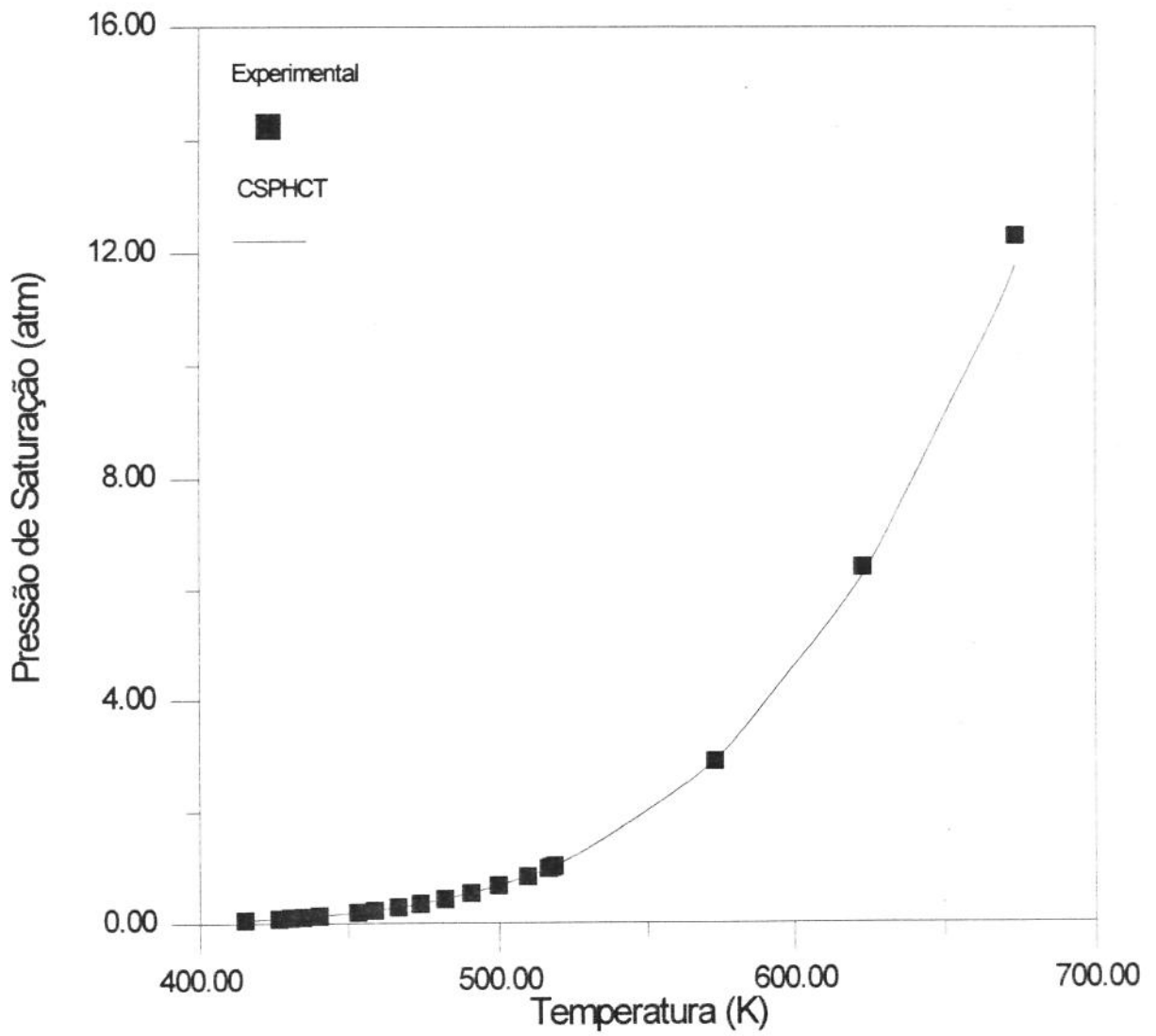


Figura 5.2-5. Comparação da pressão de saturação do 1-metilnaftaleno

Capítulo 6 : Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Binários

A partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários água/hidrocarbonetos foram determinados os coeficientes de interação binária δ_{ij} para as equações de estado CSPHCT e o novo modelo incorporando associação (ACSPHCT). Além disso, conjuntos de dados experimentais publicados recentemente na literatura e que ainda não foram modelados com equações de estado convencionais também tiveram os coeficientes de interação binária para a equação de estado de Peng-Robinson (Apêndice C) calculados. Para a equação de Peng-Robinson, os parâmetros das substâncias puras foram retirados de REID ET AL. (1988).

6.1 - Minimização

Com a mesma rotina de minimização utilizada para o cálculo dos parâmetros de uma equação de estado para uma substância pura foram gerados os coeficientes de interação binária para os sistemas estudados nesse trabalho.

Como diferença básica e fundamental entre os dois pacotes de cálculo, temos que para a geração de parâmetros de uma substância pura são utilizados dados de pressão de vapor e volumes molares, e conseqüentemente apenas a rotina de cálculo de pressão de saturação é necessária, obviamente em conjunto com os demais programas

que contém os coeficientes de fugacidade, regras de mistura, determinação de raízes de uma equação, etc. No caso do cálculo de misturas onde o objetivo é a determinação dos coeficientes de interação binária, a rotina de minimização foi acoplada aos programas de flash, ponto de bolha e orvalho no mesmo projeto das subrotinas citadas anteriormente e que são básicas para todos os cálculos (fugacidades, raízes, etc.).

Os cálculos desenvolvidos foram restritos ao equilíbrio líquido-vapor de sistemas onde as composições das duas fases fosse conhecida. Como algoritmo, foi utilizado o cálculo da pressão de bolha descrito no Apêndice B utilizando a pressão experimental como estimativa inicial. Em alguns casos foi necessário modificar a estimativa inicial para que os cálculos não divergissem.

Além disso, e conforme explicado em outra seção, os cálculos para a minimização buscam um mínimo local e foi necessário verificar o comportamento da equação e da solução em várias regiões dos valores dos coeficientes de interação binária tendo como objetivo evitar soluções triviais, divergência e procurando coerência na variação dos binários em relação à temperatura quando esta dependência ocorria.

A função objetivo minimizada segue o método de Barker (REID ET AL., 1988):

$$F.O. = \frac{\sum_{i=1}^{n_p} \left[\left(\left| \frac{P_{ei} - P_{ci}}{P_{ei}} \right| \right) \right]}{n_p} \quad (6.1-1)$$

onde P_e = pressão de bolha experimental

P_c = pressão de bolha calculada

n_p = número de pontos

a cada temperatura.

6.2 - Resultados

A Tabela 6.2-1 mostra os sistemas analisados nesse trabalho com as respectivas referências de onde os dados experimentais foram extraídos em conjunto com as faixas de temperatura e pressão utilizadas no processo de minimização.

Tabela 6.2-1. Sistemas analisados

Sistema	Temperatura (K)	Pressão (atm)	Referência
água/metano	323,15-588,71	13,61-166,71	GILLESPIE ET AL. (1982)
água/ <i>n</i> -decano	573,20-613,20	12,83-91,49	WANG & CHAO (1990)
água/ <i>n</i> -dodecano	603,60-633,00	21,42-216,53	STEVENSON ET AL. (1994)
água/1-metilnaftaleno	573,05-673,15	17,60-163,30	CHRISTENSEN & PAULAITIS (1992)
água/dióxido de carbono	304,21-394,26	6,80-200,05	GILLESPIE ET AL. (1982)

Nas Tabelas 6.2-2 e 6.2-3 temos os resultados para o sistema água/metano obtidos para a equação de estado CSPHCT sem associação e para o novo modelo que incorpora o termo químico, respectivamente. A Tabela 6.2-4 apresenta os resultados do ajuste utilizando a equação de estado de Peng-Robinson.

Nessas tabelas também são apresentados os coeficientes de interação binária que minimizam os erros da função objetivo descrita na seção anterior em conjunto com os desvios médios na pressão de bolha (ajuste) e fração molar da água na fase vapor (previsão). As Figuras 6.2-1 a 6.2-6 trazem os mesmos resultados na forma gráfica.

Tabela 6.2-2. Sistema água/metano (CSPHCT)

T (K)	P (atm)	N ^o de pontos	Desvio P (%)	Desvio y_w (%)	δ
323,15	13,61-136,09	3	0,90	107,99	-0,2739
348,15	13,61-136,09	3	1,68	82,85	-0,2495
423,15	13,61-136,09	3	1,18	34,26	-0,1902
477,59	61,24-136,09	3	0,29	19,67	-0,1597
533,15	102,07-136,09	2	0,09	10,26	-0,1374
588,71	136,09-166,71	2	5,39	4,80	-0,07794

Tabela 6.2-3. Sistema água/metano (ACSPHCT)

T (K)	P (atm)	N ^o de pontos	Desvio P (%)	Desvio y_w (%)	δ
323,15	13,61-136,09	3	1,64	45,80	-0,06979
348,15	13,61-136,09	3	2,19	43,40	-0,04936
423,15	13,61-136,09	3	1,65	20,07	-0,01128
477,59	61,24-136,09	3	0,08	10,39	-0,002255
533,15	102,07-136,09	2	0,08	4,37	-0,005240
588,71	136,09-166,71	2	4,81	9,88	0,05811

Tabela 6.2-4. Sistema água/metano (Peng-Robinson)

T (K)	P (atm)	Nº de pontos	Desvio P (%)	Desvio y_w (%)	δ
323,15	13,61-136,09	3	2,62	87,76	-0,2312
348,15	13,61-136,09	3	3,56	65,51	-0,1651
423,15	13,61-136,09	3	0,27	21,23	0,004602
477,59	61,24-136,09	3	0,75	10,96	0,1062
533,15	102,07-136,09	2	0,16	9,26	0,2033
588,71	136,09-166,71	2	5,47	2,28	0,4777

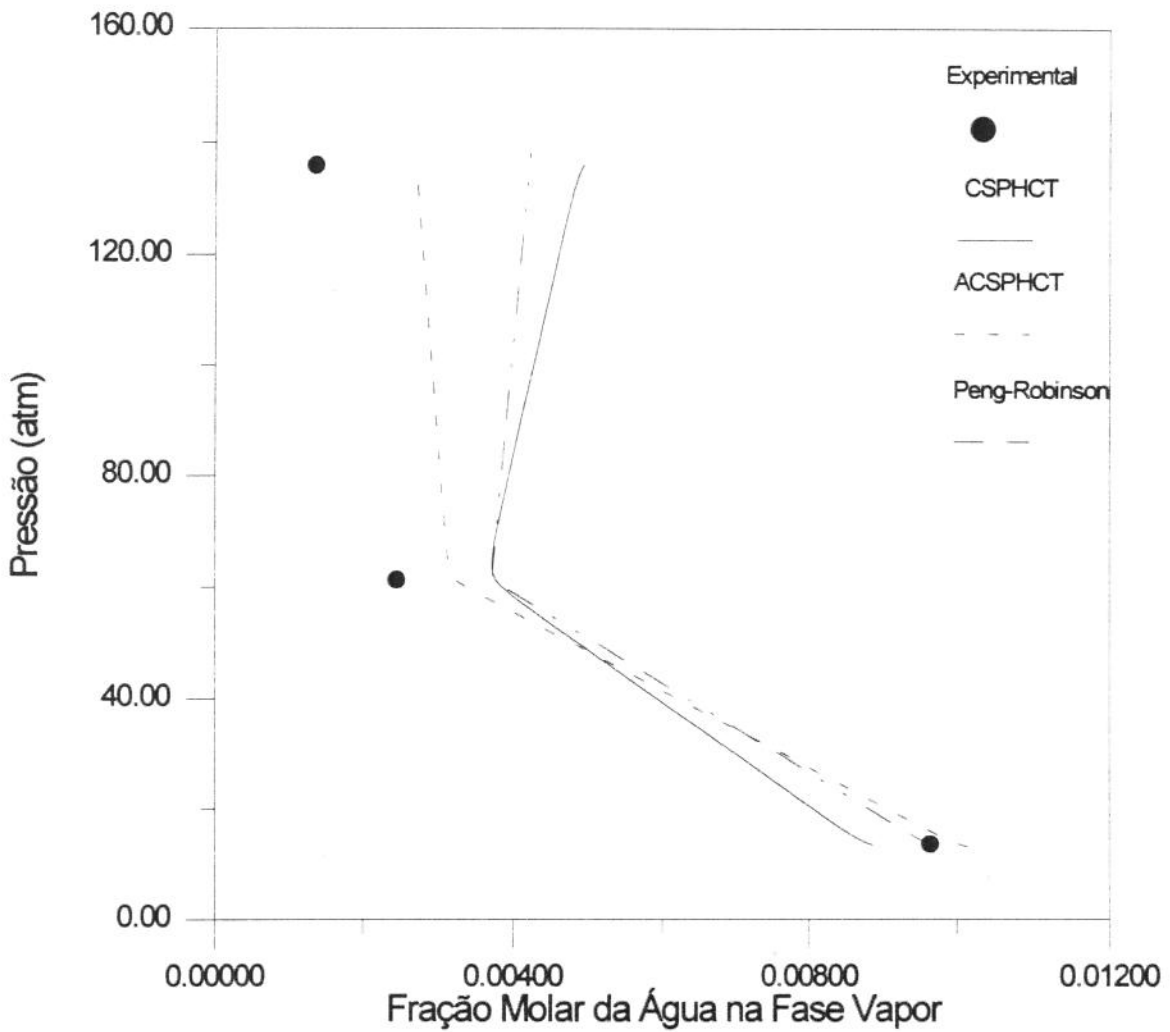


Figura 6.2-1. Diagrama P-y para o sistema água/metano @ 323,15 K

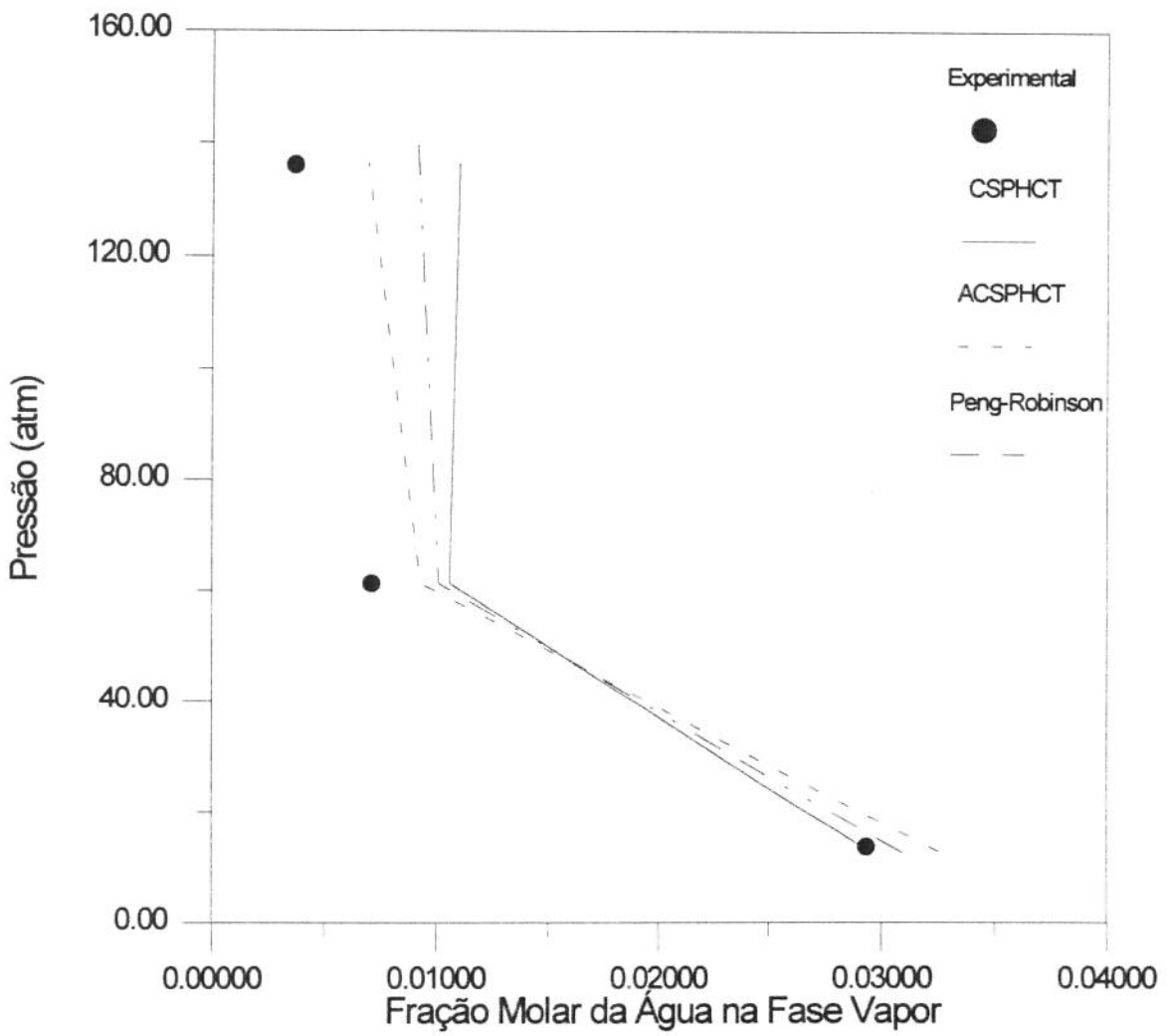


Figura 6.2-2. Diagrama P-y para o sistema água/metano @ 348,15 K

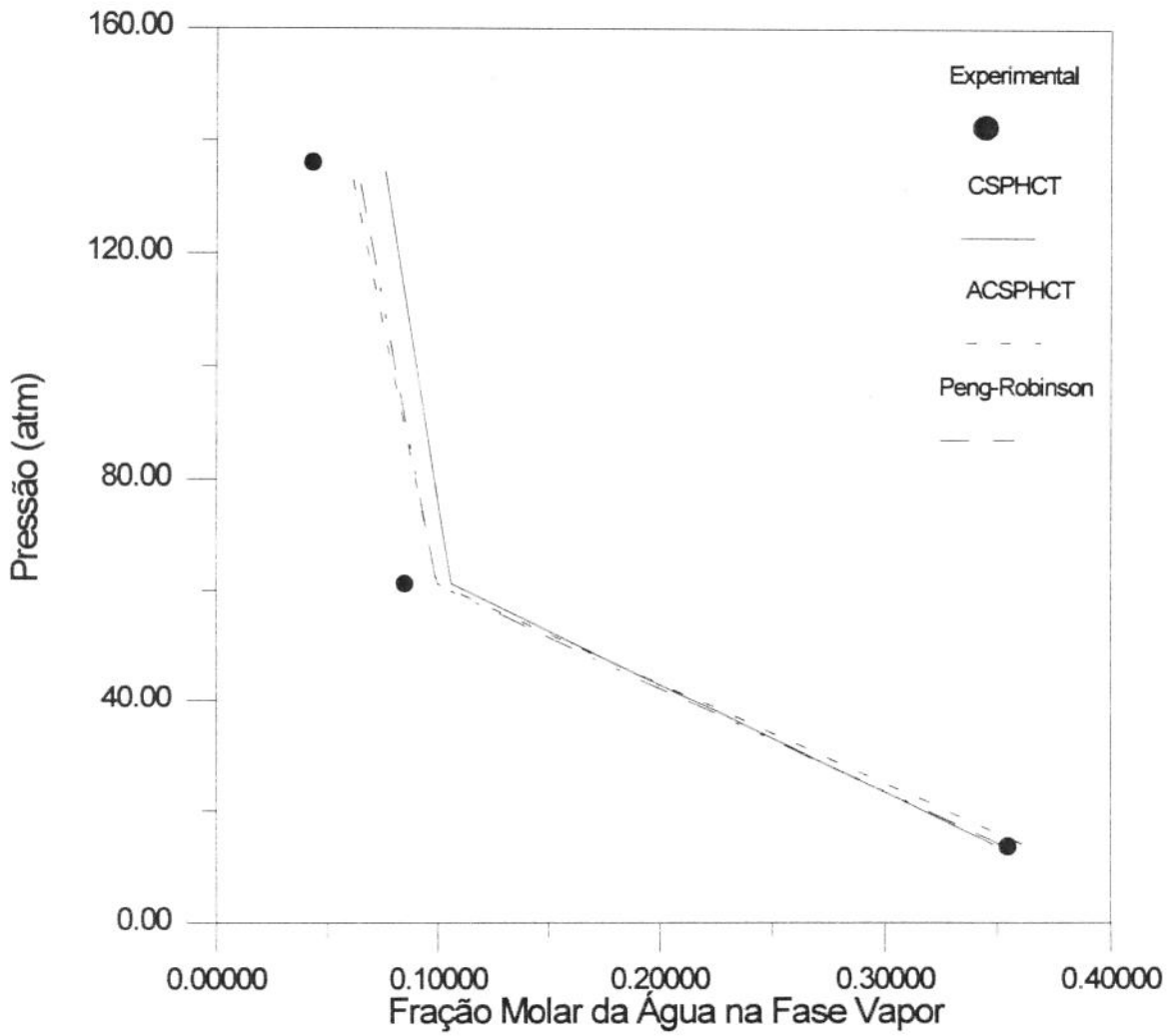


Figura 6.2-3. Diagrama P-y para o sistema água/metano @ 423,15 K

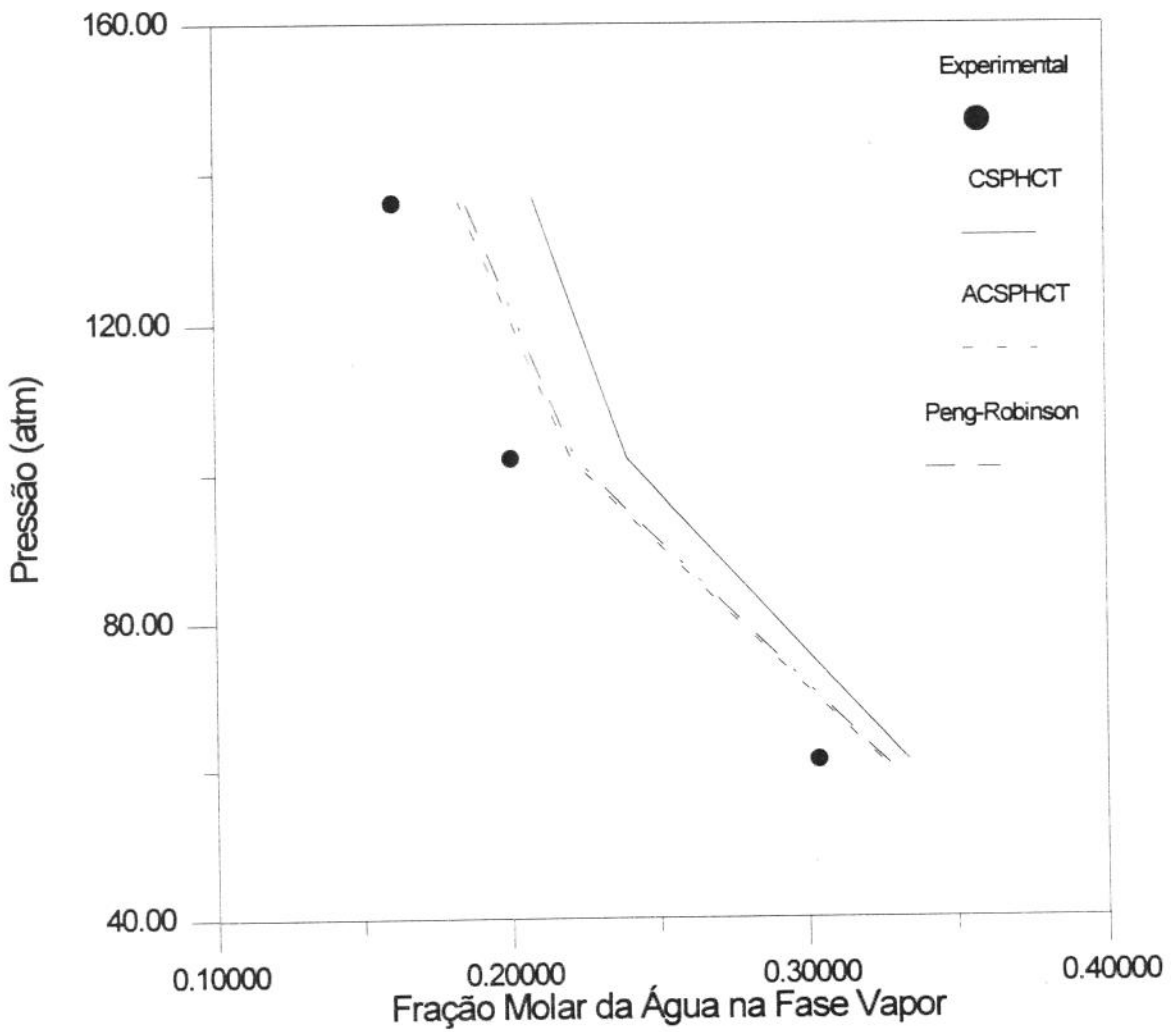


Figura 6.2-4. Diagrama P-y para o sistema água/metano @ 477,59 K

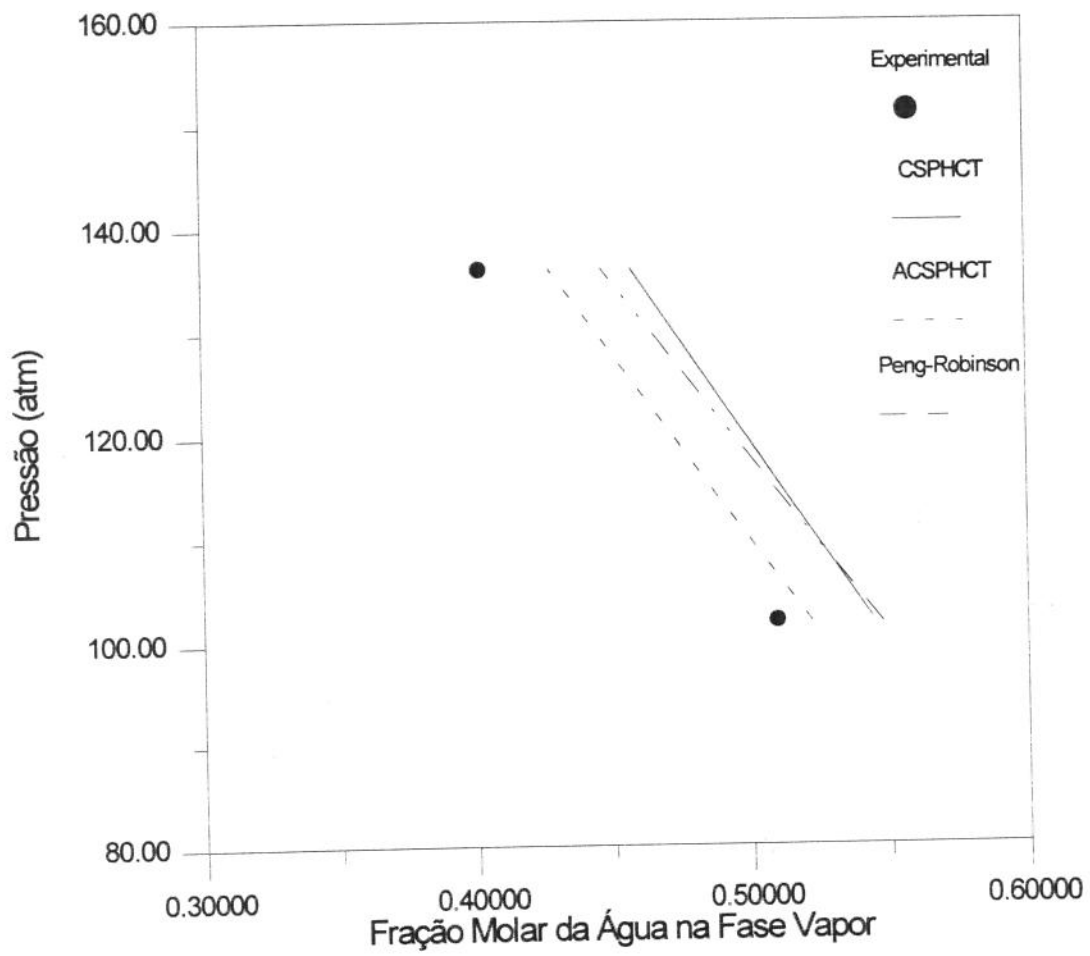


Figura 6.2-5. Diagrama P-y para o sistema água/metano @ 533,15 K

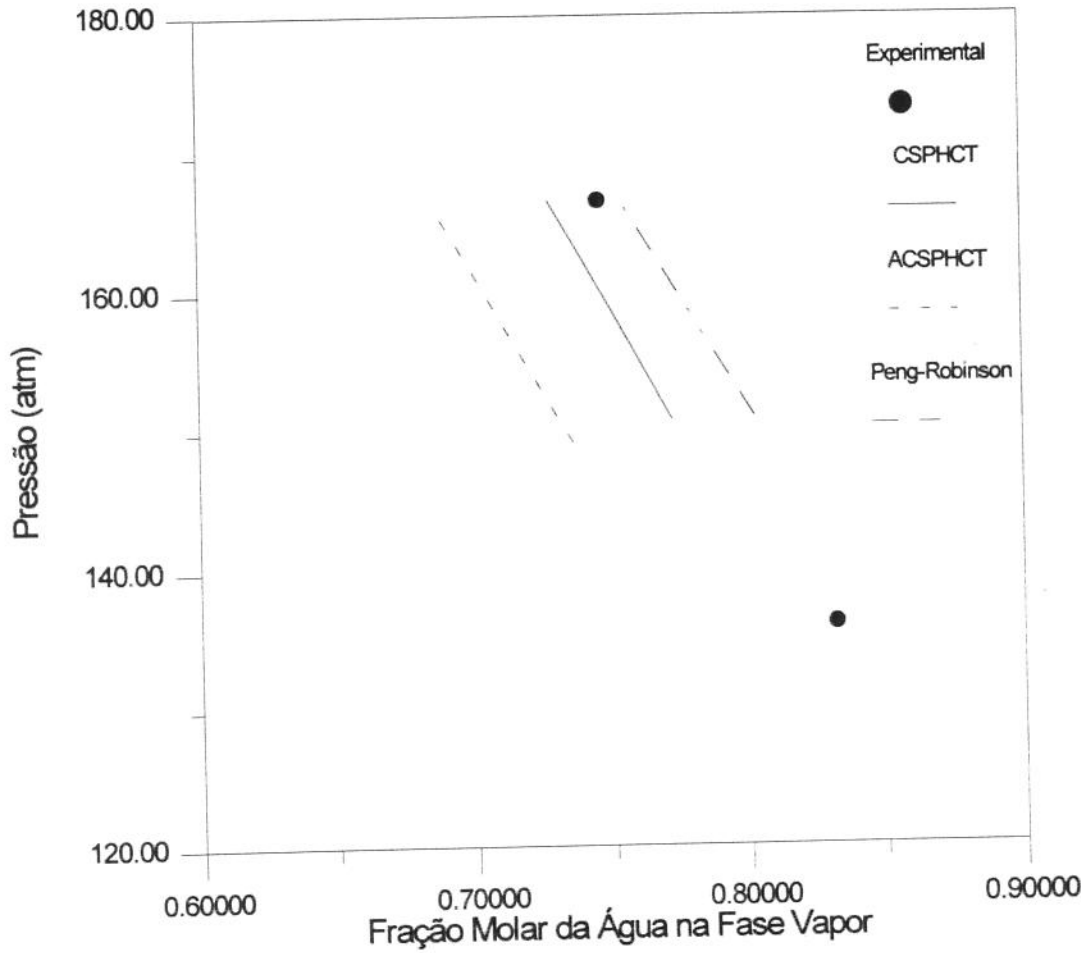


Figura 6.2-6. Diagrama P-y para o sistema água/metano @ 588,71 K

A análise das Tabelas e Figuras acima demonstra o bom ajuste conseguido nas pressões de bolha a partir dos binários e a razoável capacidade de previsão da composição da fase vapor.

Os resultados melhoram sensivelmente com a incorporação do termo químico na equação de estado especialmente na capacidade de previsão da fração molar da água na fase vapor nas menores temperaturas, onde a associação ocorre com maior intensidade. Além disso, vemos que a equação com associação necessita de binários menores. Em ambos os casos, é fraca a dependência dos binários com a temperatura.

Comparando os dois modelos à equação de Peng-Robinson, vemos que a equação sem associação é ligeiramente inferior na capacidade de previsão da fração molar da água na fase vapor e após a incorporação do termo químico os resultados são superiores à exceção da maior temperatura. Além disso, os binários da equação de Peng-Robinson são fortemente dependentes da temperatura.

O sistema água/*n*-decano pode ser analisado através das Tabelas 6.2-5 (CSPHCT), 6.2-6 (ACSPHCT) e 6.2-7 (Peng-Robinson), e das Figuras 6.2-7 a 6.2-9.

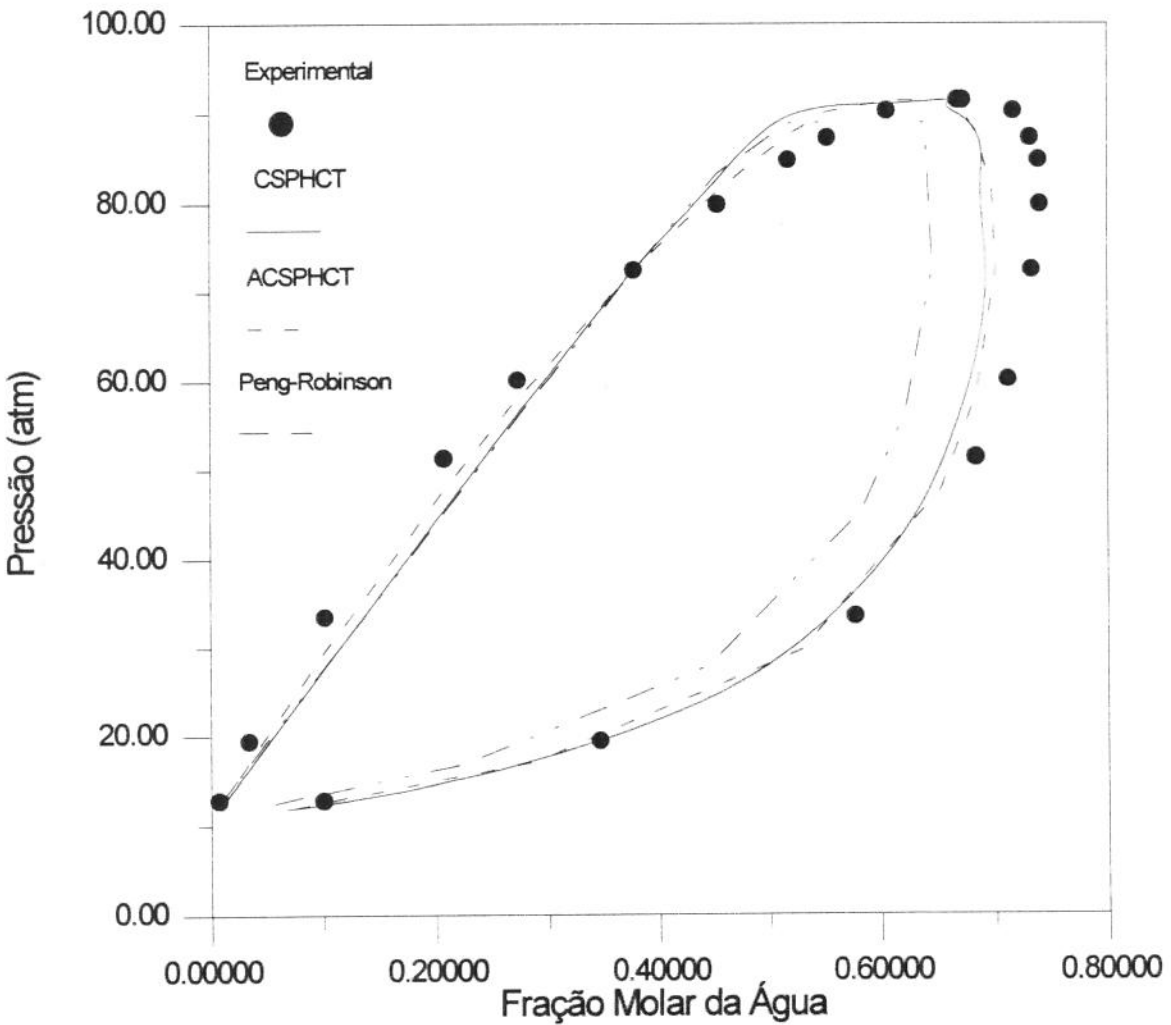


Figura 6.2-7. Diagrama P-x-y para o sistema água/*n*-decano @ 573,20 K

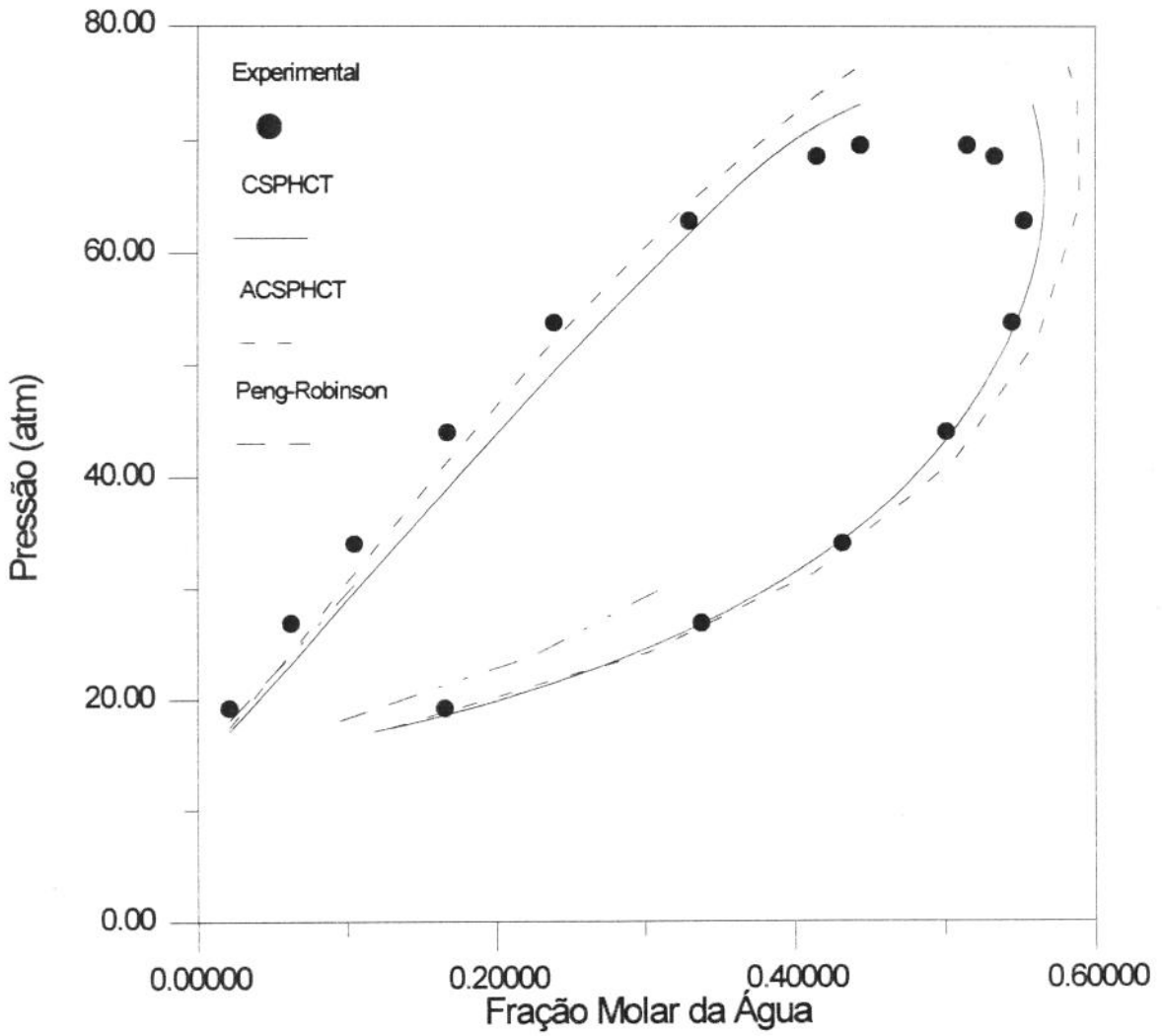


Figura 6.2-8. Diagrama P-x-y para o sistema água/n-decano @ 593,20 K

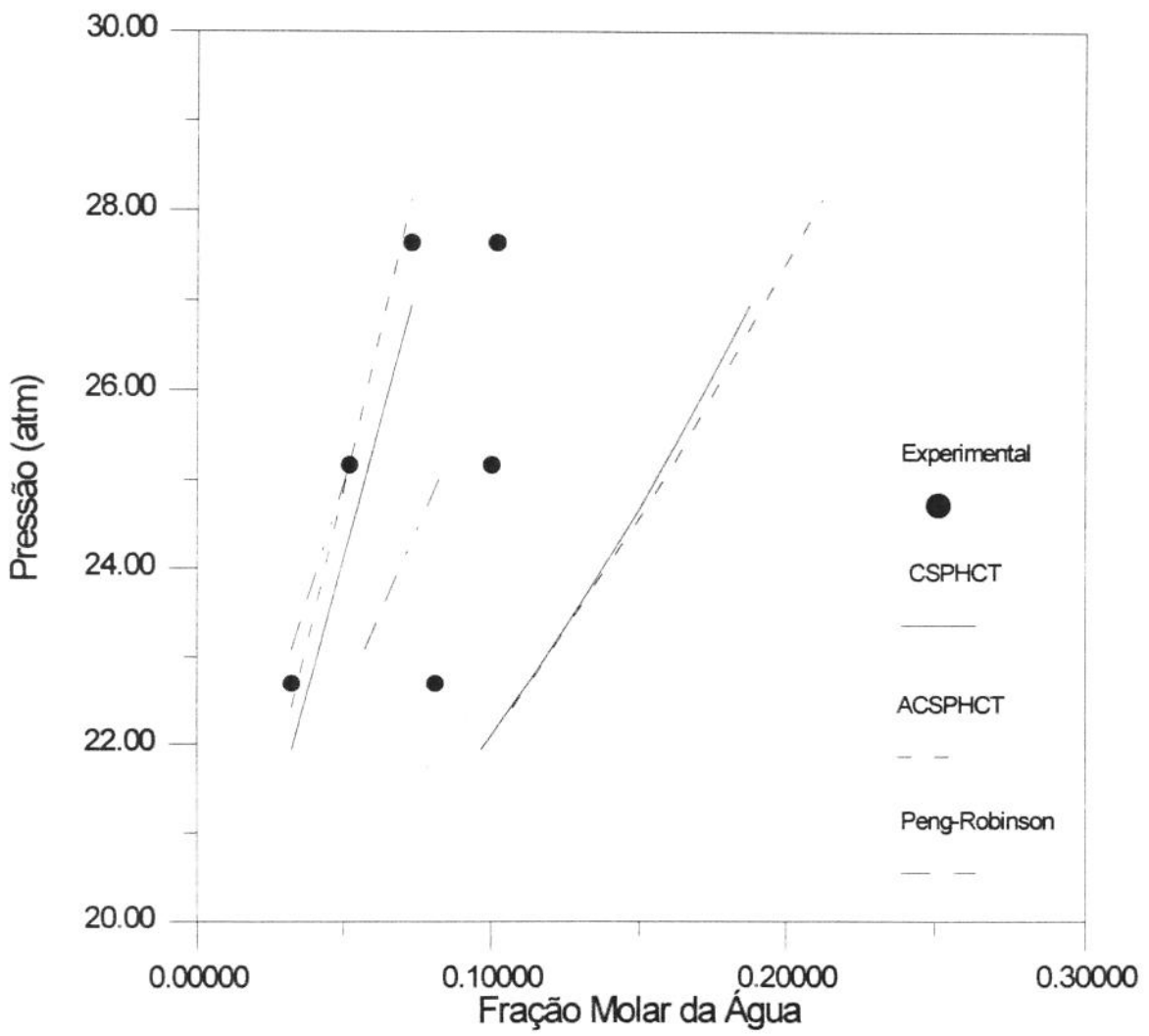


Figura 6.2-9. Diagrama P-x-y para o sistema água/n-decano @ 613,20 K

Tabela 6.2-5. Sistema água/*n*-decano (CSPHCT)

T (K)	P (atm)	N ^o de pontos	Desvio P (%)	Desvio y _w (%)	δ
573,20	12,83-91,49	11	6,68	11,46	0,2400
593,20	19,25-69,58	8	8,48	10,47	0,2400
613,20	22,70-27,63	3	3,02	49,01	0,2400

Tabela 6.2-6. Sistema água/*n*-decano (ACSPHCT)

T (K)	P (atm)	N ^o de pontos	Desvio P (%)	Desvio y _w (%)	δ
573,20	12,83-91,49	11	4,56	8,35	0,2983
593,20	19,25-69,58	8	7,01	8,84	0,3043
613,20	22,70-27,63	3	1,01	67,21	0,3221

Tabela 6.2-7. Sistema água/*n*-decano (Peng-Robinson)

T (K)	P (atm)	N ^o de pontos	Desvio P (%)	Desvio y _w (%)	δ
573,20	12,83-89,06	9	7,01	20,15	0,5393
593,20	19,25-30,36	3	9,10	34,24	0,5875
613,20	22,70-25,17	2	0,85	22,56	0,6680

Para esse sistema o comportamento se repete, com a equação CSPHCT apresentando melhores resultados e capacidade de previsão na maior temperatura quando o efeito da associação da água é bastante reduzido. Outro ponto positivo da equação CSPHCT sem associação é a utilização de um binário independente da temperatura, o que comprova a utilidade do modelo nesse sistema composto pela água e um hidrocarboneto de cadeia longa.

De um modo geral, o ganho com a incorporação do termo químico nesse sistema é bastante reduzido, pois a equação original já apresenta bons resultados nessa faixa de temperatura, onde os efeitos da associação são pequenos.

Não há condições práticas de comparar a equação de Peng-Robinson aos dois outros modelos devido à ocorrência de soluções triviais ou muito próximo delas (observar o número reduzido de pontos nas Tabelas). Para tentar minimizar esse problema tentou-se um ajuste simultâneo da pressão de bolha e fração molar da fase vapor, que será objeto de discussão e apresentação de resultados na próxima seção.

Nas Tabelas 6.2-8, 6.2-9 e 6.2-10 são apresentados os resultados do sistema água/*n*-dodecano para as equações CSPHCT, ACSFHCT e Peng-Robinson, respectivamente. Esses resultados podem ser vistos em forma gráfica nas Figuras 6.2-10 e 6.2-11.

Tabela 6.2-8. Sistema água/*n*-dodecano (CSPHCT)

T (K)	P (atm)	N ^o de pontos	Desvio P (%)	Desvio y_w (%)	δ
603,60	21,42-106,98	11	1,53	3,54	0,1977
633,00	28,23-67,41	10	4,07	20,72	0,1977

Tabela 6.2-9. Sistema água/*n*-dodecano (ACSPHCT)

T (K)	P (atm)	N ^o de pontos	Desvio P (%)	Desvio y_w (%)	δ
603,60	21,42-89,42	8	3,57	6,13	0,2427
633,00	28,23-67,41	10	2,35	22,47	0,2394

Tabela 6.2-10. Sistema água/*n*-dodecano (Peng-Robinson)

T (K)	P (atm)	N ^o de pontos	Desvio P (%)	Desvio y_w (%)	δ
603,60	21,42-106,98	11	1,35	5,96	0,5068
633,00	28,23-67,41	10	1,89	6,00	0,6031

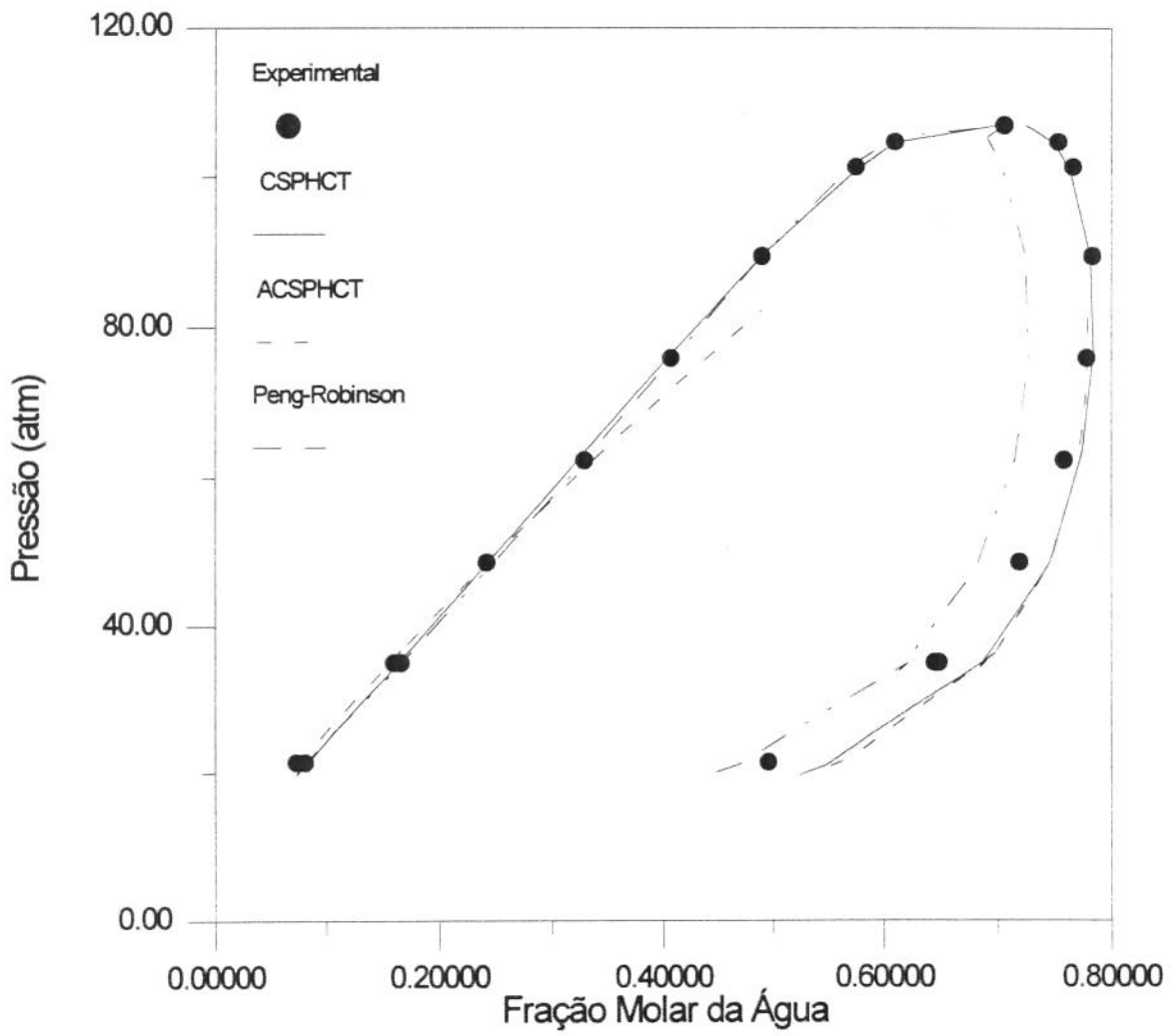


Figura 6.2-10. Diagrama P-x-y para o sistema água/n-dodecano @ 603,60 K

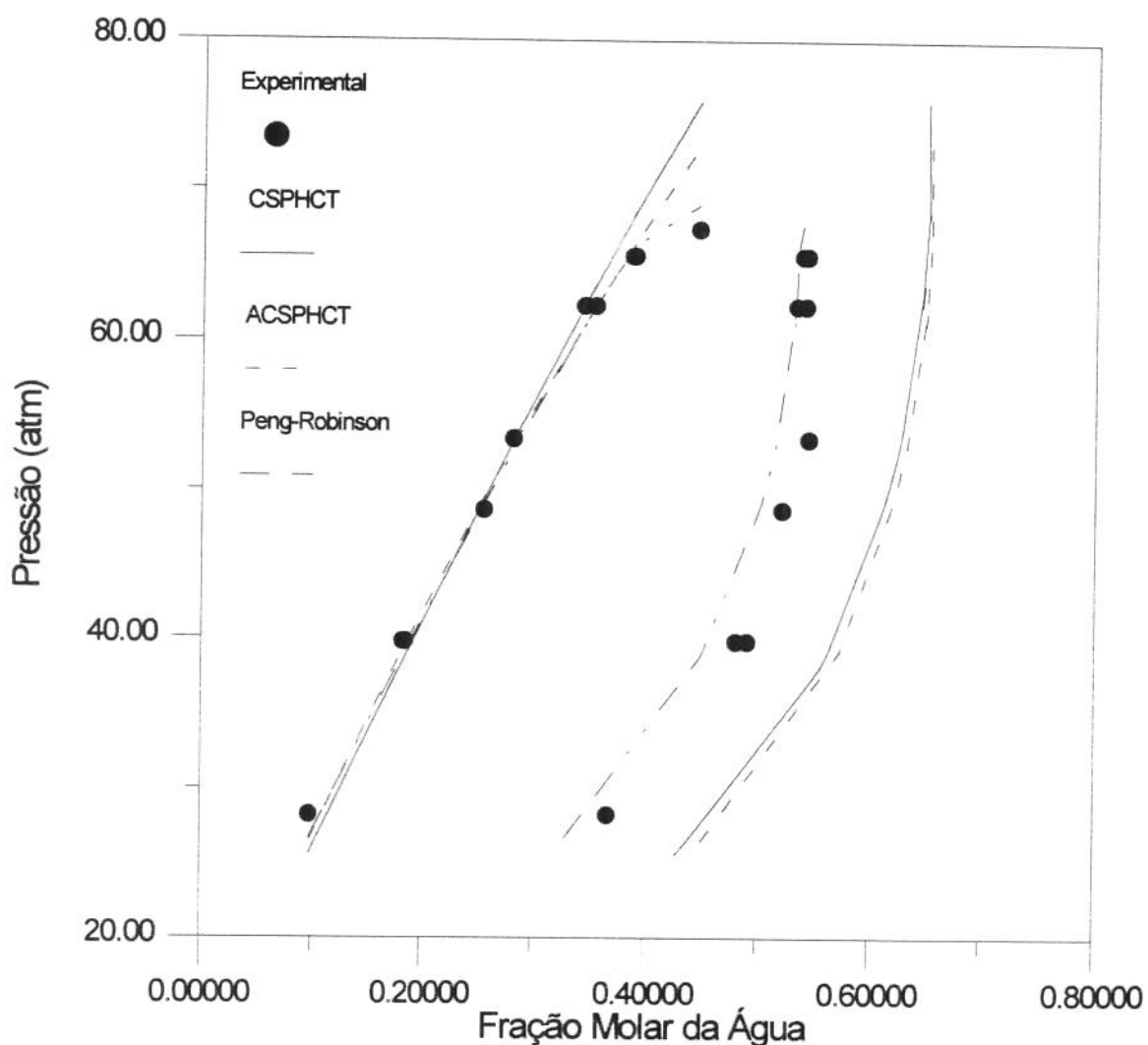


Figura 6.2-11. Diagrama P-x-y para o sistema água/n-dodecano @ 633,00 K

Nesse sistema, a equação ACSPHCT apresentou problemas de solução trivial na temperatura mais baixa. Nesse caso, não ocorreram ganhos com a incorporação do termo químico na equação de estado pois estamos trabalhando numa faixa de temperatura ainda mais alta que a do sistema anterior, o que diminui ainda mais os efeitos da associação.

A equação de Peng-Robinson foi a que apresentou os melhores resultados globais em relação ao ajuste da pressão e previsão da composição da fase vapor, apesar da utilização de binários significativamente maiores. Para a equação CSPHCT sem e

com associação, os resultados obtidos no ajuste da pressão podem ser considerados satisfatórios, porém falham na previsão da composição da fase vapor na maior temperatura.

Deve ser enfatizado que os cálculos que utilizam o modelo CSPHCT são apenas previsões na maior temperatura, pois utilizam o binário obtido na menor (coeficiente de interação binária independente da temperatura). Esse procedimento não pode ser utilizado com Peng-Robinson, pois a repetição do binário na maior temperatura conduz a soluções triviais. Isso também ocorreu no sistema água/*n*-decano, o que demonstra a maior dependência dos coeficientes de interação binária com a temperatura na equação de Peng-Robinson e, conseqüentemente, menor capacidade de previsão para os sistemas água/hidrocarbonetos de cadeia longa.

Para verificar a capacidade de cálculo, ajuste e previsão da equação de estado da Cadeia Rígida Perturbada Cúbica Simplificada (CSPHCT) de sistemas água/hidrocarbonetos cíclicos escolheu-se o sistema água/1-metilnaftaleno, cujos dados experimentais foram publicados recentemente na literatura. Com isso, o ajuste feito através da equação de Peng-Robinson é inédito para o sistema em questão, assim como o anterior (água/*n*-dodecano).

Os resultados do ajuste estão nas Tabelas 6.2-11 (CSPHCT), 6.2-12 (ACSPHCT) e 6.2-13 (Peng-Robinson) e nas Figuras 6.2-12 a 6.2-14.

Tabela 6.2-11. Sistema água/1-metilnaftaleno (CSPHCT)

T (K)	P (atm)	Nº de pontos	Desvio P (%)	Desvio y_w (%)	δ
573,05	17,60-94,33	6	3,78	1,53	0,1592
623,05	17,60-121,00	7	7,83	5,80	0,2202
673,15	24,70-114,00	7	22,72	21,40	0,2740

Tabela 6.2-12. Sistema água/1-metilnaftaleno (ACSPHCT)

T (K)	P (atm)	Nº de pontos	Desvio P (%)	Desvio y_w (%)	δ
573,05	17,60-85,90	6	3,47	0,65	0,1628
623,05	17,60-121,00	7	15,60	7,15	0,2650
673,15	24,70-163,30	13	4,33	12,19	0,4074

Tabela 6.2-13. Sistema água/1-metilnaftaleno (Peng-Robinson)

T (K)	P (atm)	Nº de pontos	Desvio P (%)	Desvio y_w (%)	δ
573,05	17,60-94,33	6	7,29	2,94	0,2805
623,05	17,60-149,40	9	5,73	3,40	0,3220
673,15	24,70-163,30	13	2,44	6,94	0,4146

A análise desses resultados mostra que a equação de Peng-Robinson apresenta os melhores resultados globais e o modelo CSPHCT com e sem associação apresenta problemas de solução trivial e pequena capacidade de previsão. Porém, se isolarmos a maior temperatura, vemos que os resultados das equações CSPHCT e Peng-Robinson são equivalentes, e os coeficientes de interação binária de Peng-Robinson são maiores. Na temperatura mais baixa, o modelo com associação apresenta os melhores resultados.

Um fato interessante é que a equação CSPHCT sem associação apresenta piores resultados na temperatura mais alta, enquanto que o modelo que incorpora associação apresenta os piores resultados na temperatura intermediária. Isso pode ser explicado devido à metodologia empregada para a obtenção dos parâmetros, onde o procedimento correto deveria ser o cálculo de todos os parâmetros básicos (T^* , v^* e c)

dos componentes da família (hidrocarbonetos cíclicos com núcleo benzênico condensado) para só então determinar os valores de σ e ϵ .

Como o objetivo dessa análise foi somente verificar a capacidade de cálculo do modelo para um sistema água/hidrocarboneto cíclico, vemos que após os ajustes metodológicos necessários para essa família de hidrocarbonetos, provavelmente os resultados serão superiores aos obtidos aqui em termos de capacidade de previsão a diversas temperaturas.

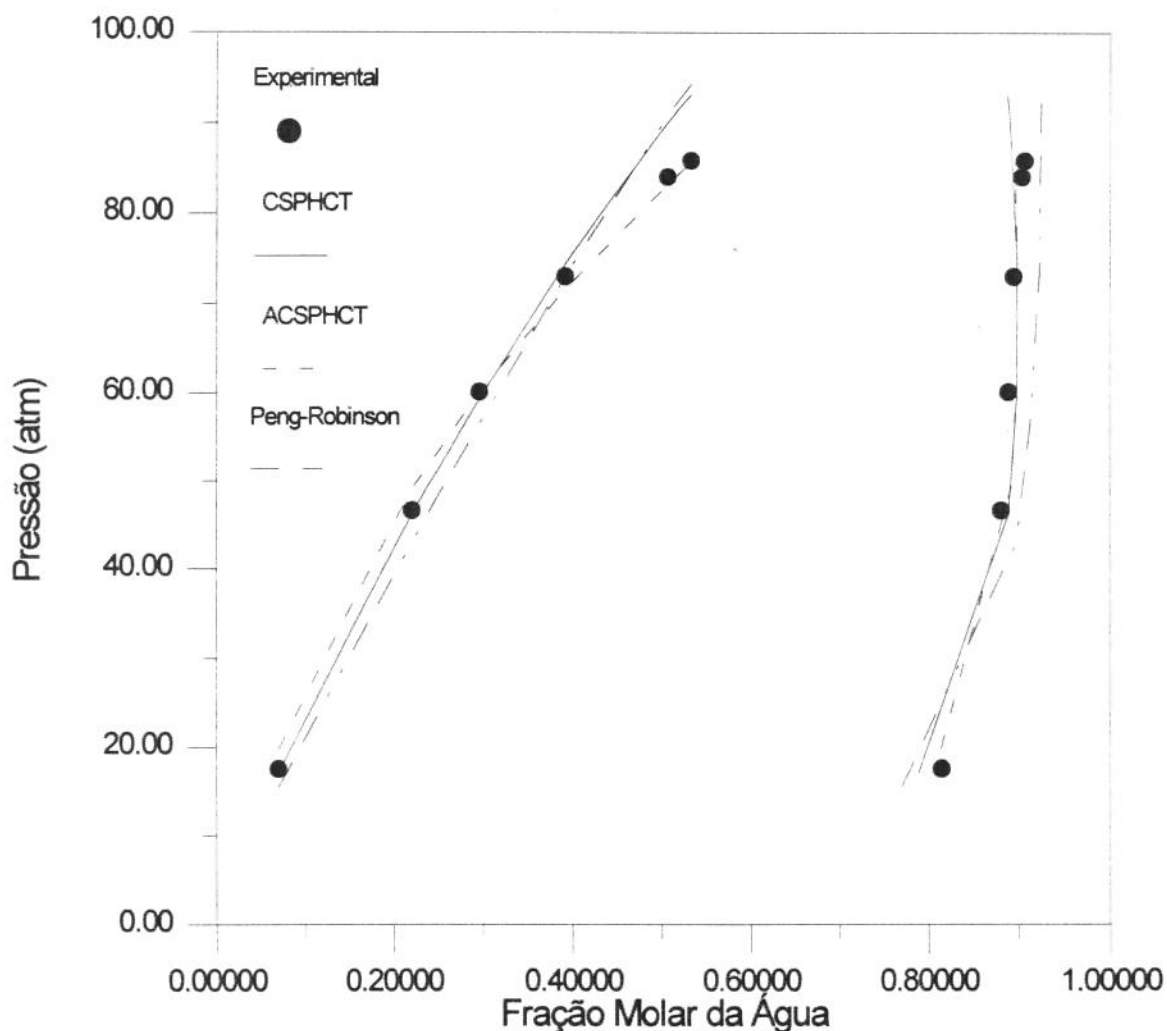


Figura 6.2-12. Diagrama P-x-y para o sistema água/1-metilnaftaleno @ 573,05 K

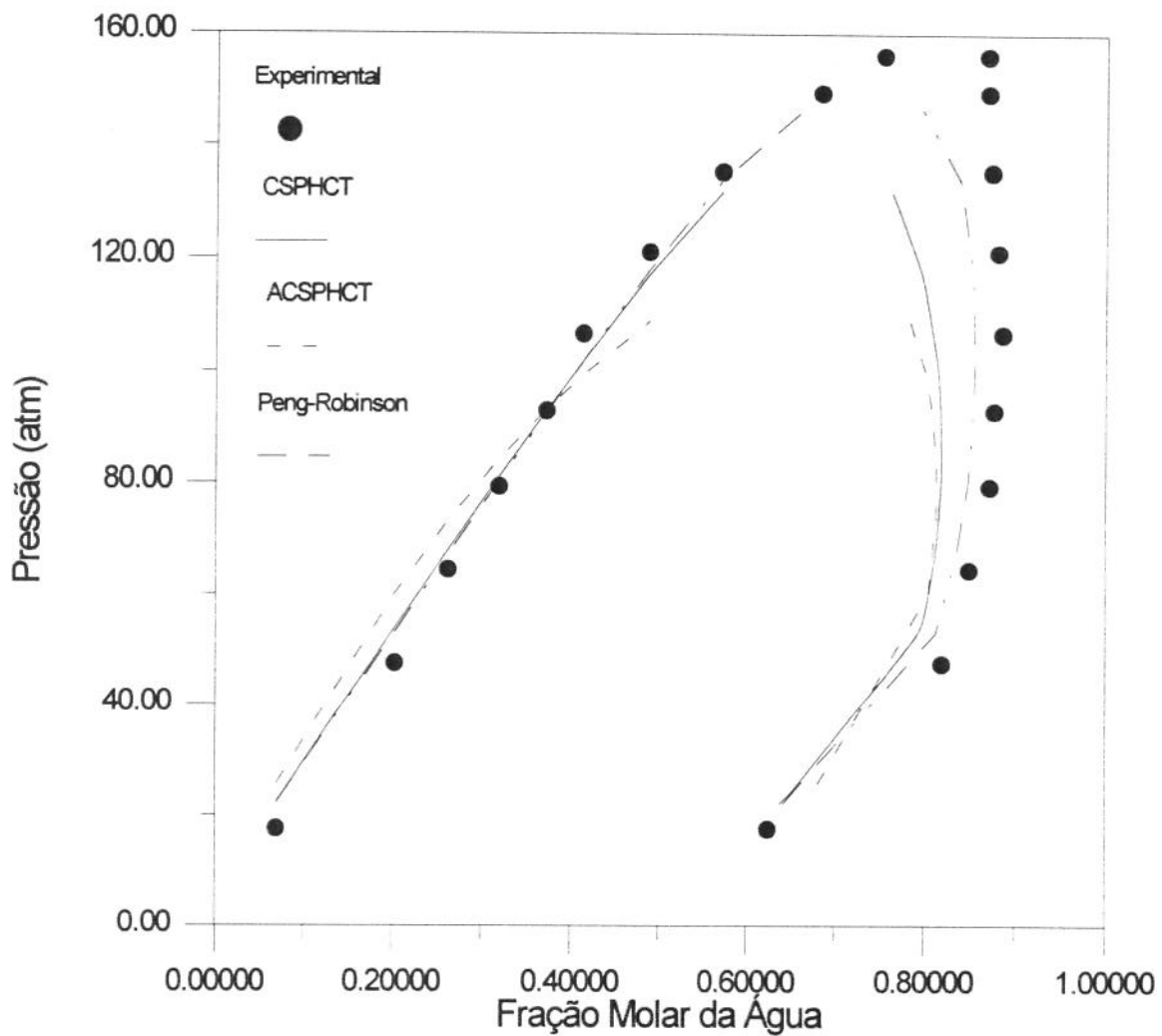


Figura 6.2-13. Diagrama P-x-y para o sistema água/1-metilnaftaleno @ 623,05 K

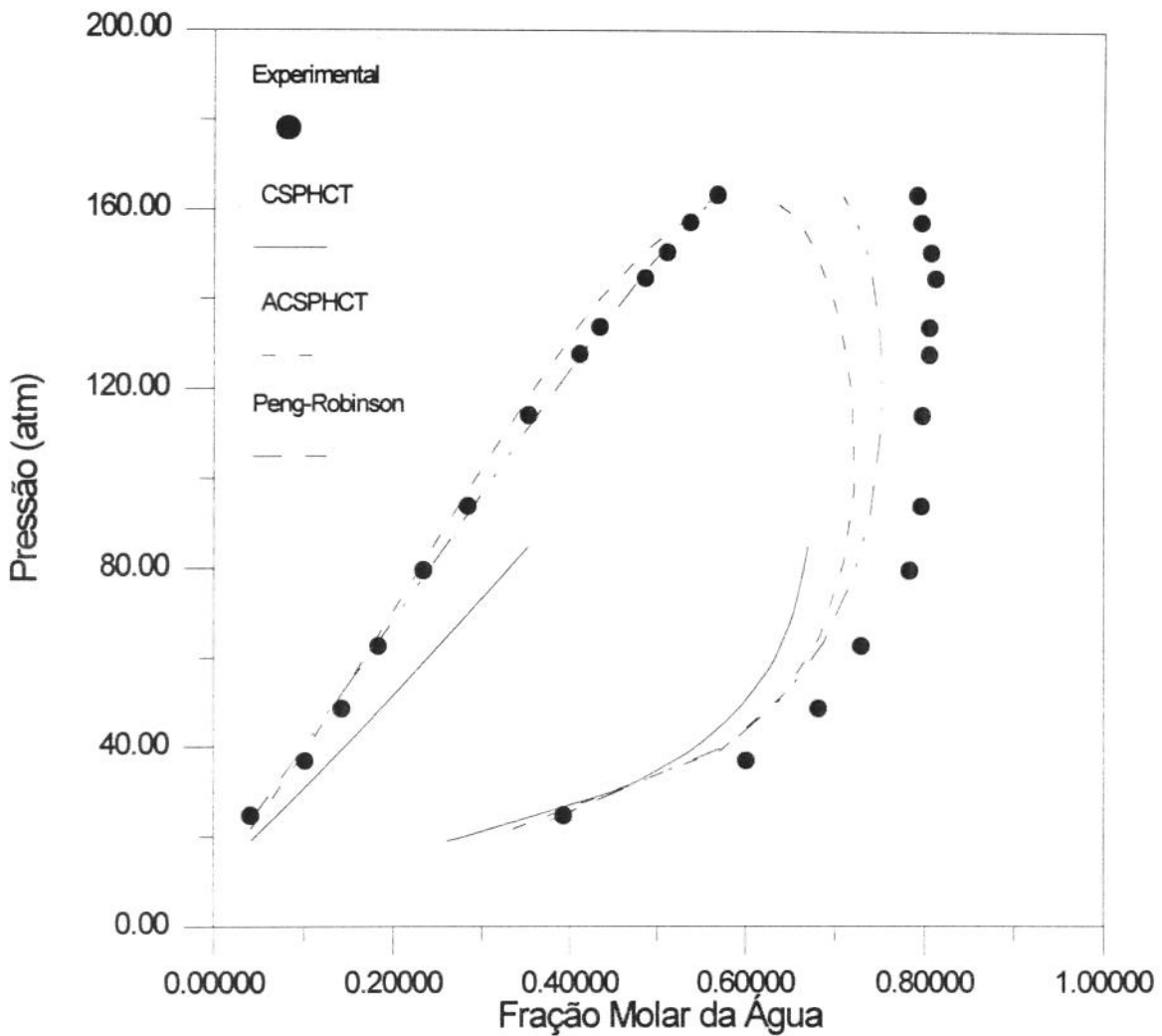


Figura 6.2-14. Diagrama P-x-y para o sistema água/1-metilnaftaleno @ 673,15 K

O último sistema apresenta a capacidade de cálculo e previsão de um sistema água/não hidrocarboneto, sendo escolhido água/dióxido de carbono pela sua importância para a indústria de petróleo. Os principais resultados encontram-se nas Tabelas 6.2-14 (CSPHCT), 6.2-15 (ACSPHCT) e 6.2-16 (Peng-Robinson) e nas Figuras 6.2-15 a 6.2-18.

Os resultados obtidos a partir do modelo sem associação são bastante razoáveis se considerarmos a forte não idealidade do sistema. O ajuste da pressão é bom, os coeficientes de interação binária são próximos de zero e fracamente dependentes da temperatura. O ponto falho é a capacidade de previsão da composição da

fase vapor. Com a incorporação do termo químico, os resultados passam a ser excelentes de um modo geral, pois além da diminuição dos desvios relativos no ajuste da pressão de bolha, ocorre uma acentuada queda nos valores dos desvios médios da previsão da composição da fase vapor e os binários são praticamente independentes da temperatura. Tal fato está dentro das expectativas, pois a faixa de temperatura desse sistema é baixa (inferior a 400 K), e a associação da água ocorre com intensidade.

A comparação desses modelos com a equação de Peng-Robinson mostra a teoria CSPHCT inferior no ajuste da pressão e superior na previsão da fração molar da fase vapor. A equação com o termo químico é equivalente na pressão e bastante superior na composição da fase vapor.

Tabela 6.2-14. Sistema água/dióxido de carbono (CSPHCT)

T (K)	P (atm)	Nº de pontos	Desvio P (%)	Desvio y_w (%)	δ
304,21	6,80-50,01	3	9,29	21,19	-0,009374
348,15	6,80-200,05	5	11,43	55,89	0,01352
366,48	6,80-200,05	5	5,79	31,77	0,02003
394,26	6,80-200,05	5	6,82	20,64	0,02691

Tabela 6.2-15. Sistema água/dióxido de carbono (ACSPHCT)

T (K)	P (atm)	Nº de pontos	Desvio P (%)	Desvio y_w (%)	δ
304,21	6,80-50,01	3	5,83	14,06	0,1365
348,15	6,80-200,05	5	7,87	8,74	0,1468
366,48	6,80-200,05	5	5,06	5,52	0,1475
394,26	6,80-200,05	5	4,83	5,31	0,1474

Tabela 6.2-16. Sistema água/dióxido de carbono (Peng-Robinson)

T (K)	P (atm)	Nº de pontos	Desvio P (%)	Desvio y_w (%)	δ
304,21	6,80-50,01	3	5,76	14,75	-0,1145
348,15	6,80-200,05	5	5,12	73,06	-0,06473
366,48	6,80-200,05	5	3,75	50,35	-0,04666
394,26	6,80-200,05	5	2,93	28,85	-0,02176

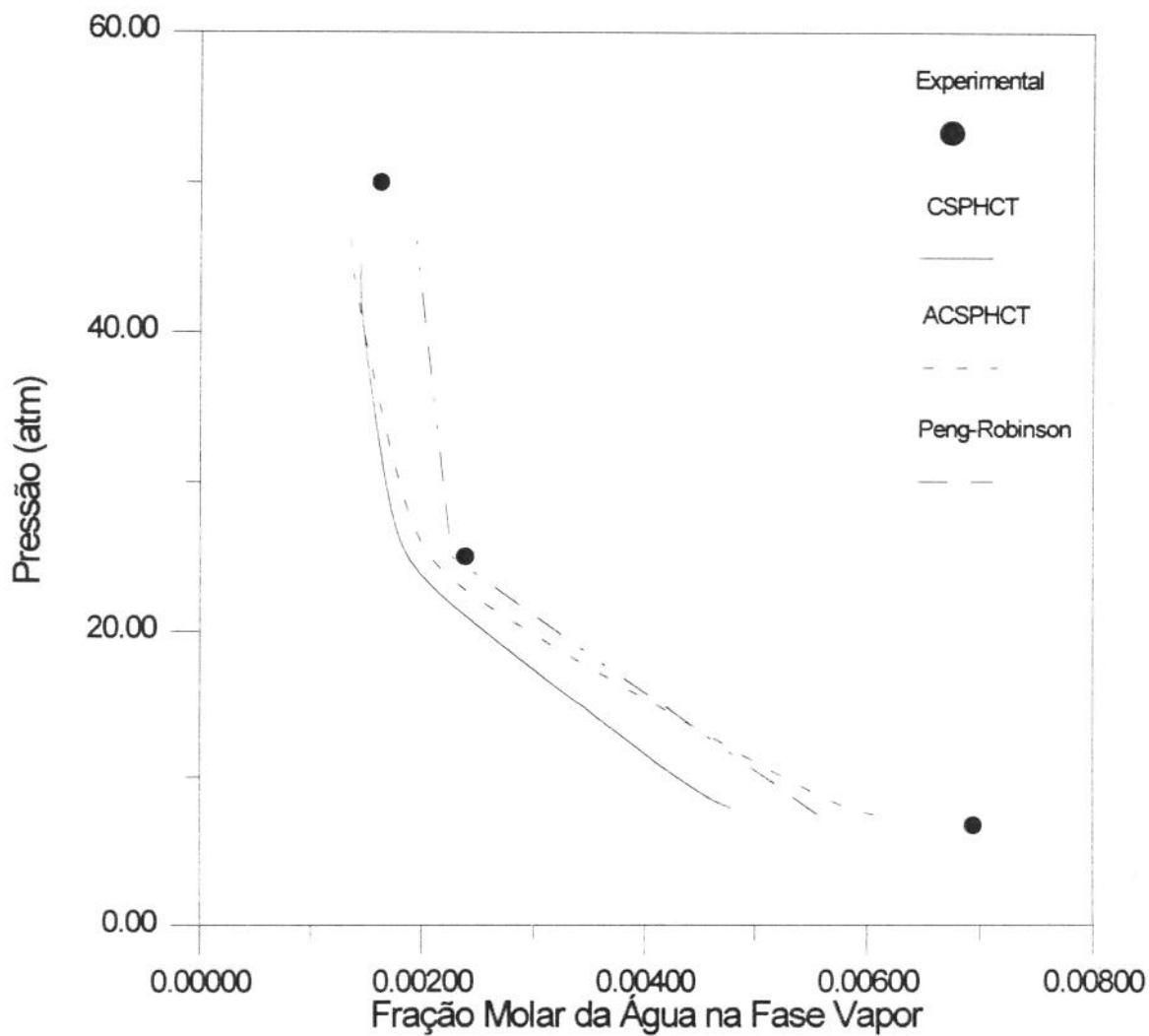


Figura 6.2-15. Diagrama P-y para o sistema água/dióxido de carbono @ 304,21 K

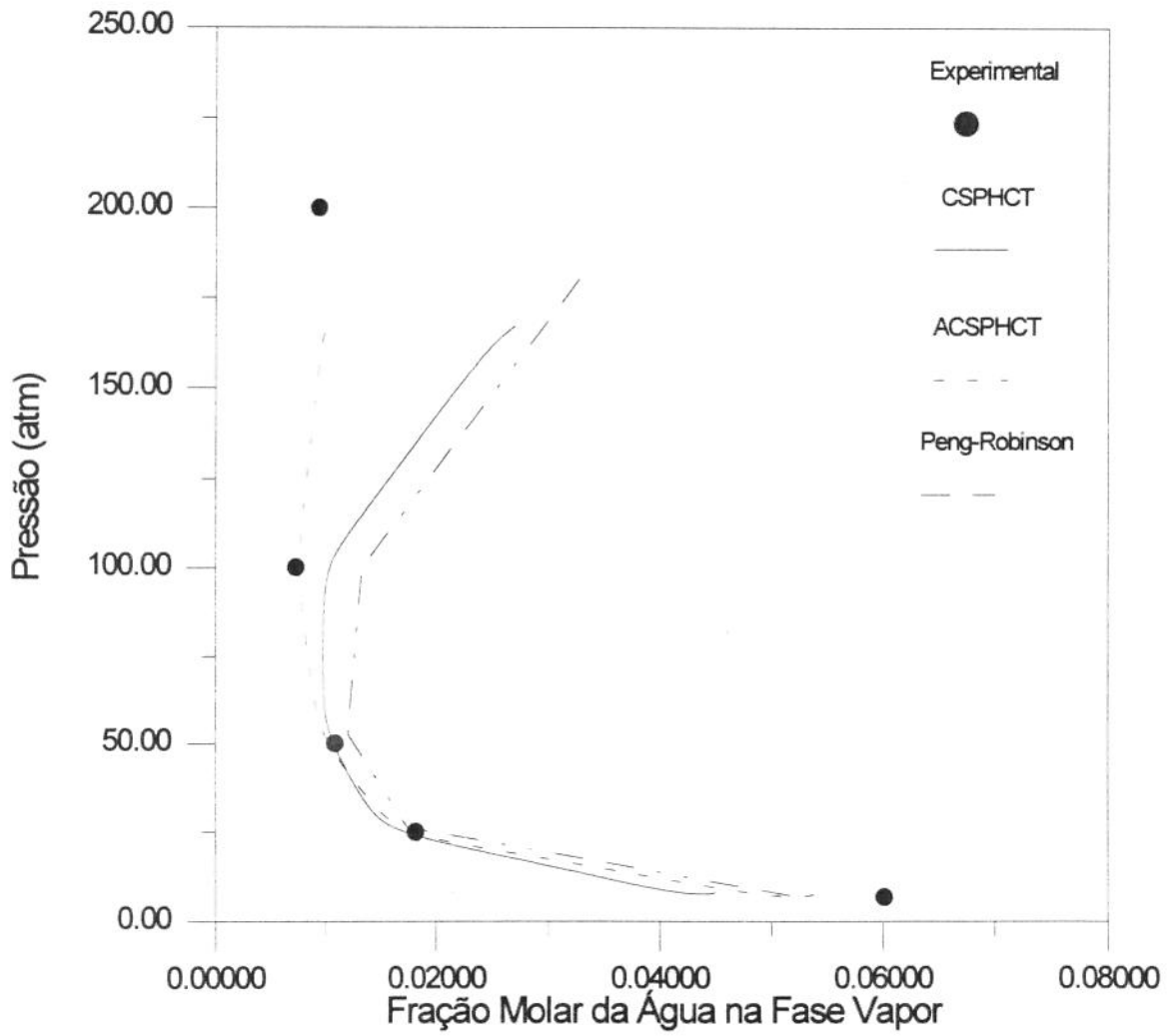


Figura 6.2-16. Diagrama P-y para o sistema água/dióxido de carbono @ 348,15 K

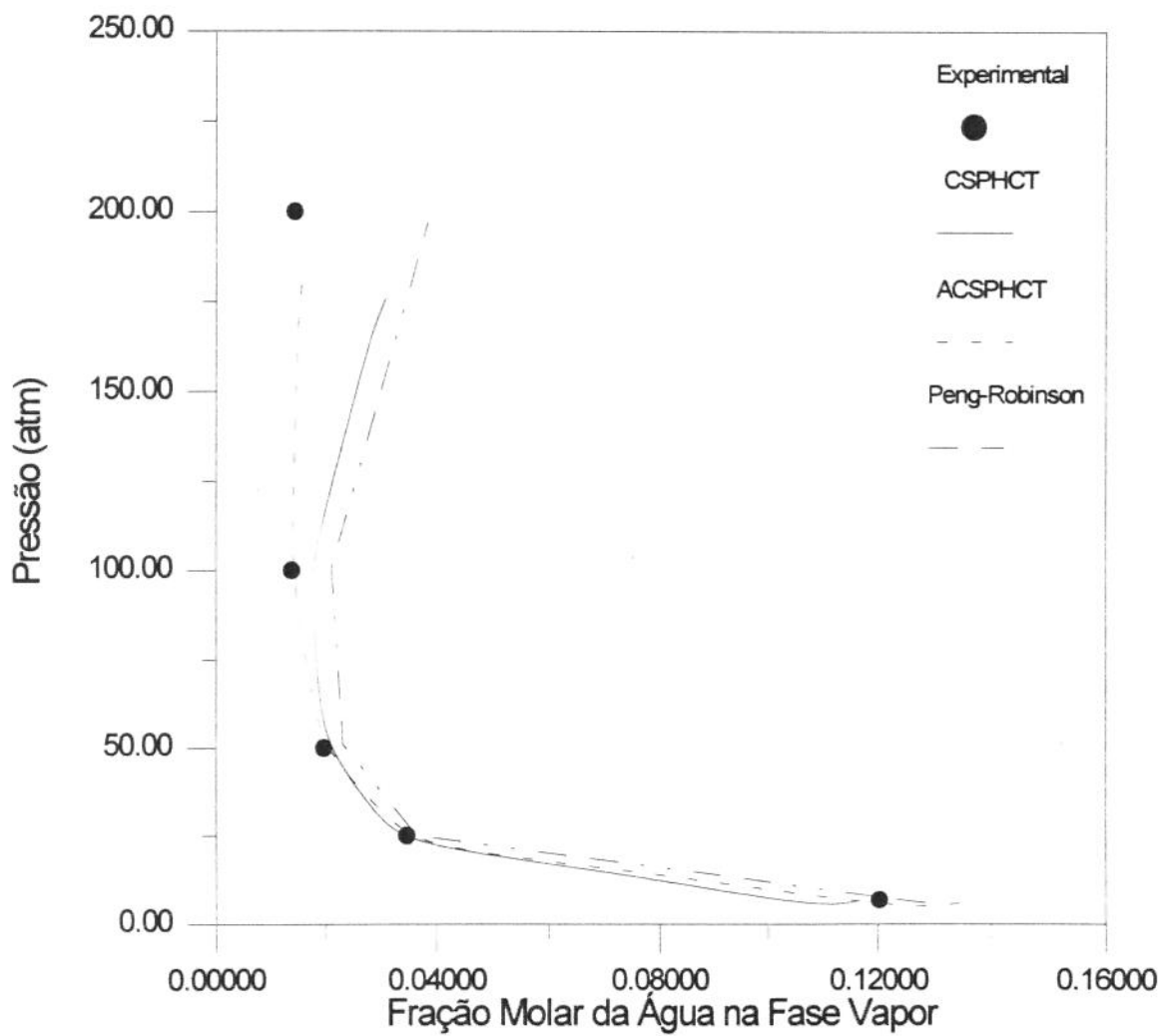


Figura 6.2-17. Diagrama P-y para o sistema água/dióxido de carbono @ 366,48 K

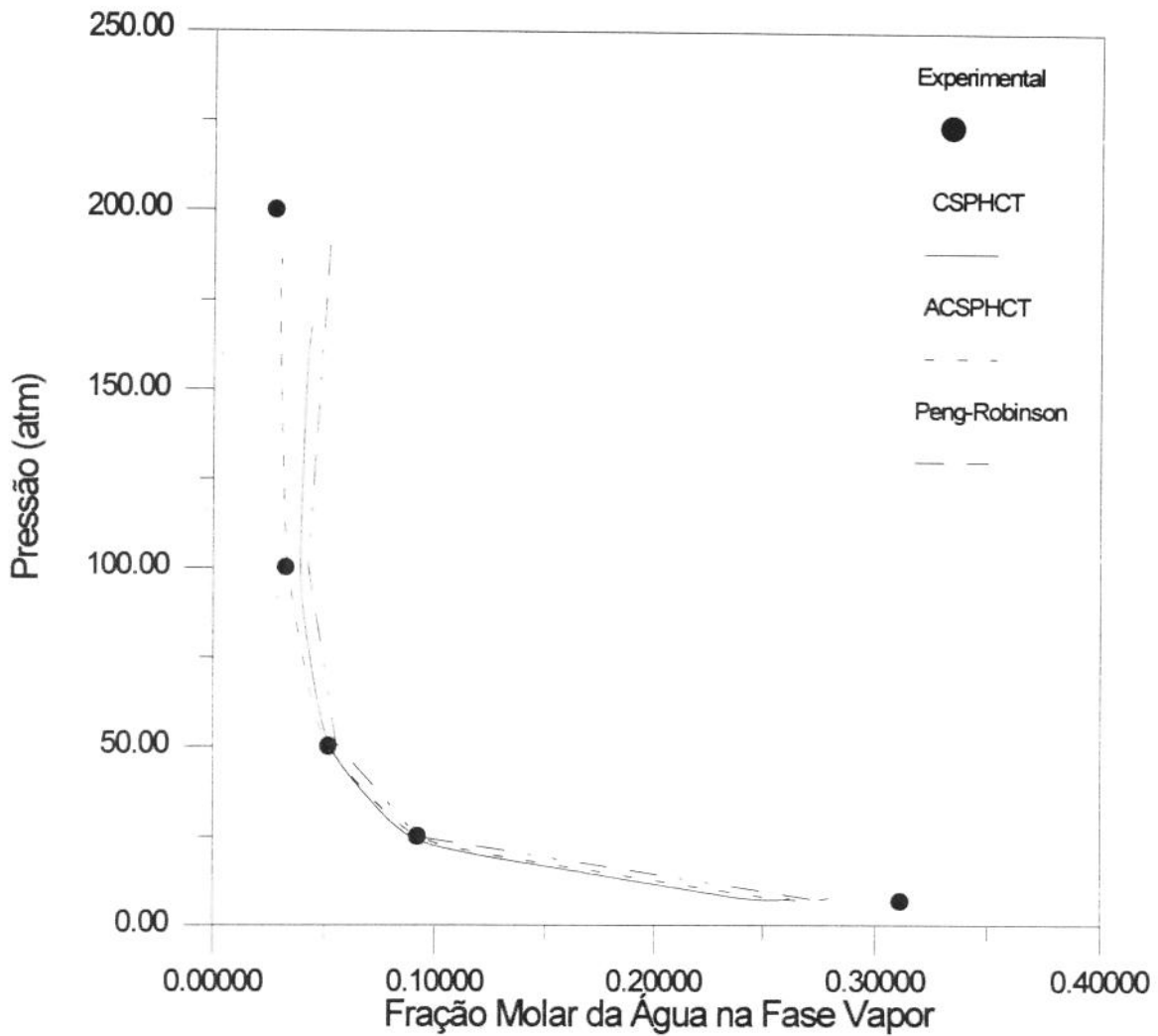


Figura 6.2-18. Diagrama P-y para o sistema água/dióxido de carbono @ 394,26 K

6.3 - Ajuste Simultâneo da Pressão e Composição

Conforme discutido na seção anterior, em diversos sistemas ocorreram problemas de soluções triviais ou muito próximo delas. Para contornar essa situação tentou-se um ajuste simultâneo da pressão de bolha e fração molar da água na fase vapor tendo como ponto de partida os binários obtidos no ajuste da pressão de bolha naquela temperatura. Nesses cálculos não foram atribuídos pesos diferentes no ajuste

considerando os diferentes erros experimentais, maiores para a composição da fase vapor do que para a pressão de bolha. Apesar de contrariar um formalismo conceitual, o objetivo era verificar se existe possibilidade desse ajuste evitar as soluções triviais que ocorreram em alguns casos. Caso os erros experimentais fossem conhecidos, deveria ser utilizado o método da máxima verossimilhança (“maximum likelihood”), uma técnica mais rigorosa e indicada para os cálculos de equilíbrio (REID ET AL., 1988).

Nesse caso, a função objetivo (FO) minimizada foi:

$$F.O. = \frac{\sum_{i=1}^{n_p} \left[\left(\left| \frac{P_{ei} - P_{ci}}{P_{ei}} \right| + \left| \frac{y_{wei} - y_{wci}}{y_{wei}} \right| \right) \right]}{2 \cdot n_p} \quad (6.3-1)$$

onde P_e = pressão de bolha experimental

P_c = pressão de bolha calculada

y_{we} = fração molar da água na fase vapor experimental

y_{wc} = fração molar da água na fase vapor calculada

n_p = número de pontos

A Tabela 6.3-1 apresenta os resultados do ajuste simultâneo da pressão de bolha e fração molar da água na fase vapor para o sistema água/*n*-decano na temperatura de 593,20 K utilizando a equação de Peng-Robinson. Conforme pode ser comprovado através da Figura 6.3-1 esse ajuste elimina o problema das soluções triviais obtidas nas maiores pressões. Além disso, os resultados são muito superiores aos calculados através do ajuste somente da pressão de bolha.

Tabela 6.3-1. Sistema água/*n*-decano com ajuste simultâneo (Peng-Robinson)

T (K)	P (atm)	N ^o de pontos	Desvio P (%)	Desvio y_w (%)	δ
593,20	19,25-68,59	7	5,65	17,34	0,6570

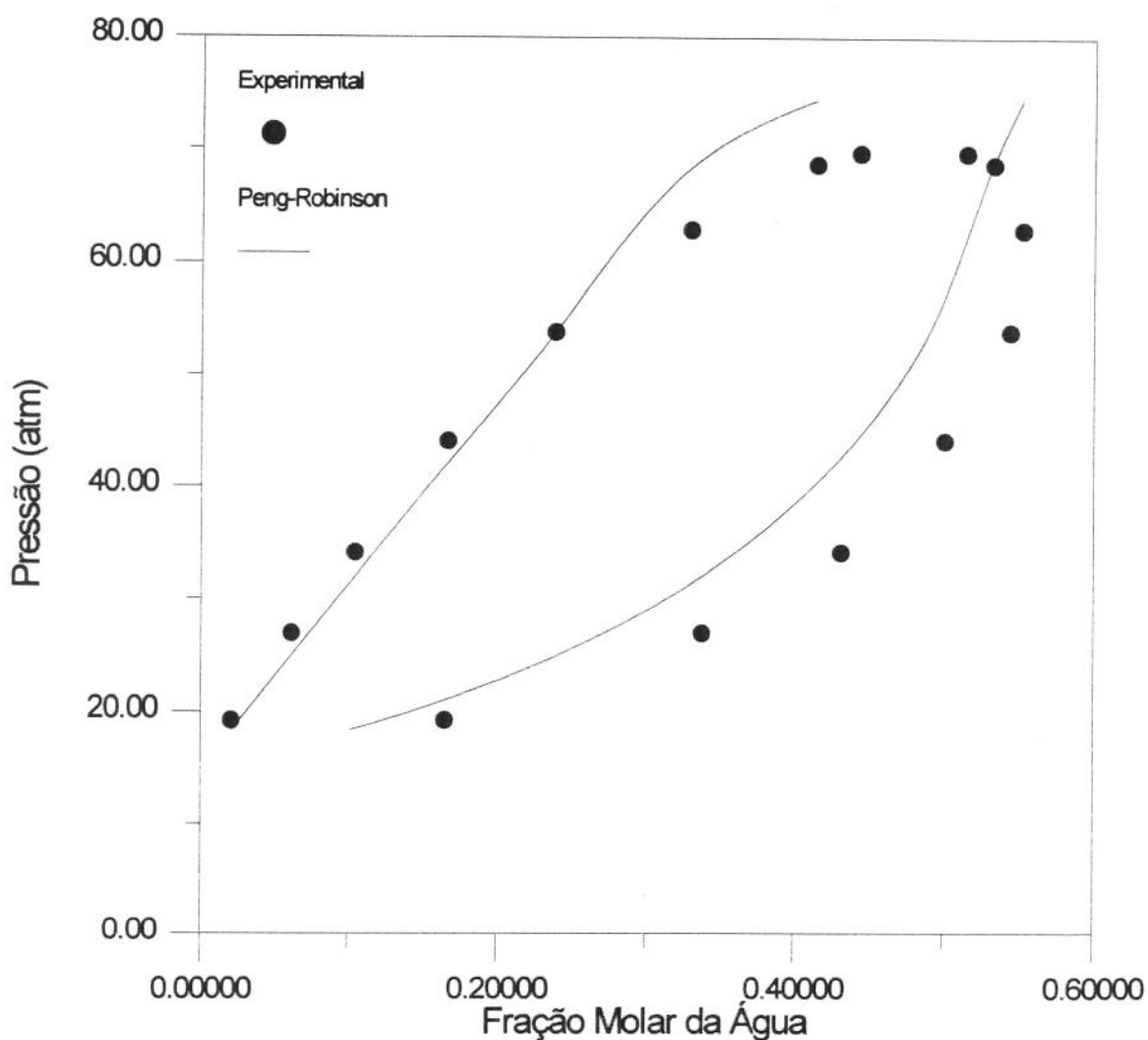


Figura 6.3-1. Diagrama P-x-y para o sistema água/n-decano @ 593,20 K com ajuste simultâneo da pressão e composição (Peng-Robinson)

Também o novo modelo ACS-PHCT teve seus cálculos ajustados simultaneamente à pressão de bolha e composição da fase vapor no sistema água/n-dodecano na temperatura de 603,60 K. Esses resultados podem ser encontrados na Tabela 6.3-2 e Figura 6.3-2.

O ajuste simultâneo eliminou as soluções triviais além de melhorar o cálculo da composição da fase vapor sem prejudicar os resultados da pressão de bolha significativamente.

Tabela 6.3-2. Sistema água/*n*-dodecano com ajuste simultâneo (ACSPHCT)

T (K)	P (atm)	N ^o de pontos	Desvio P (%)	Desvio y_w (%)	δ
603,60	21,42-106,98	11	4,32	4,52	0,2337

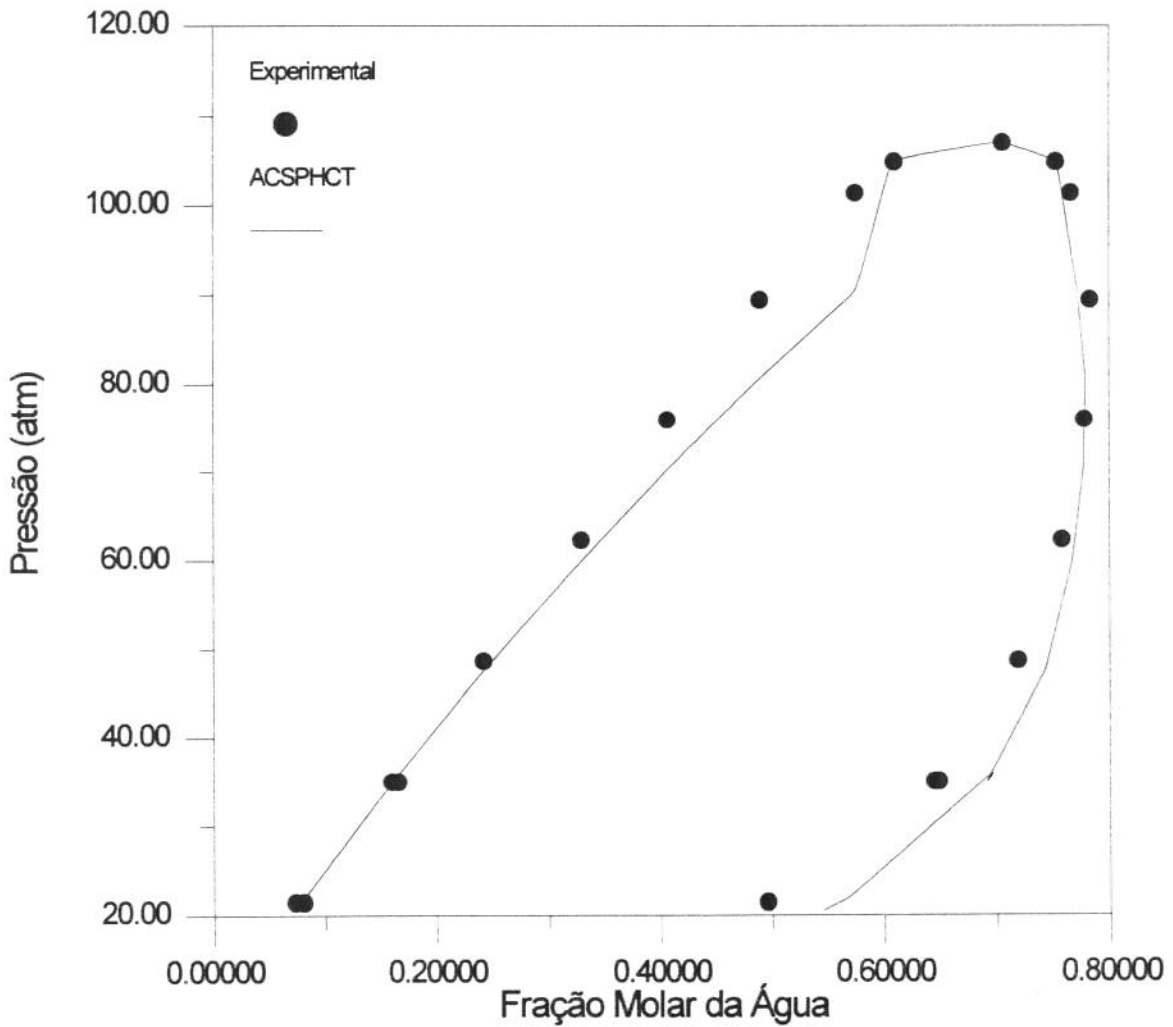


Figura 6.3-2. Diagrama P-x-y para o sistema água/*n*-dodecano @ 603,60 K com ajuste simultâneo da pressão e composição (ACSPHCT)

Os piores resultados obtidos através do ajuste da pressão de bolha utilizando a equação CSPHCT ocorreram no sistema água/1-metilnaftaleno nas maiores temperaturas. Por esse motivo, esse sistema foi modelado utilizando o ajuste simultâneo de pressão e composição. Os resultados são apresentados nas Figuras 6.3-3 e 6.3-4 e na Tabela 6.3-3.

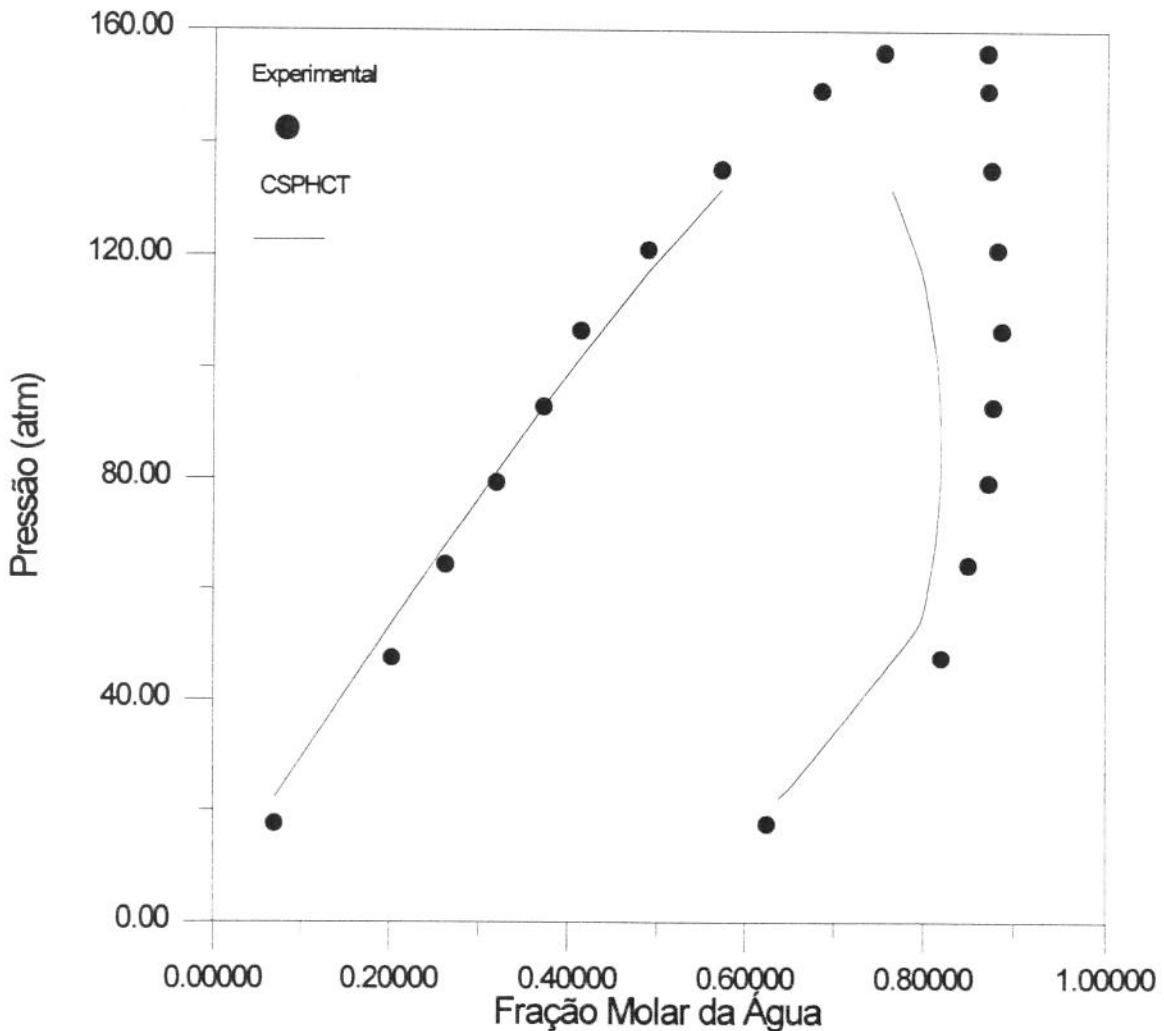


Figura 6.3-3. Diagrama P-x-y para o sistema água/1-metilnaftaleno @ 623,05 K com ajuste simultâneo da pressão e composição (CSPHCT)

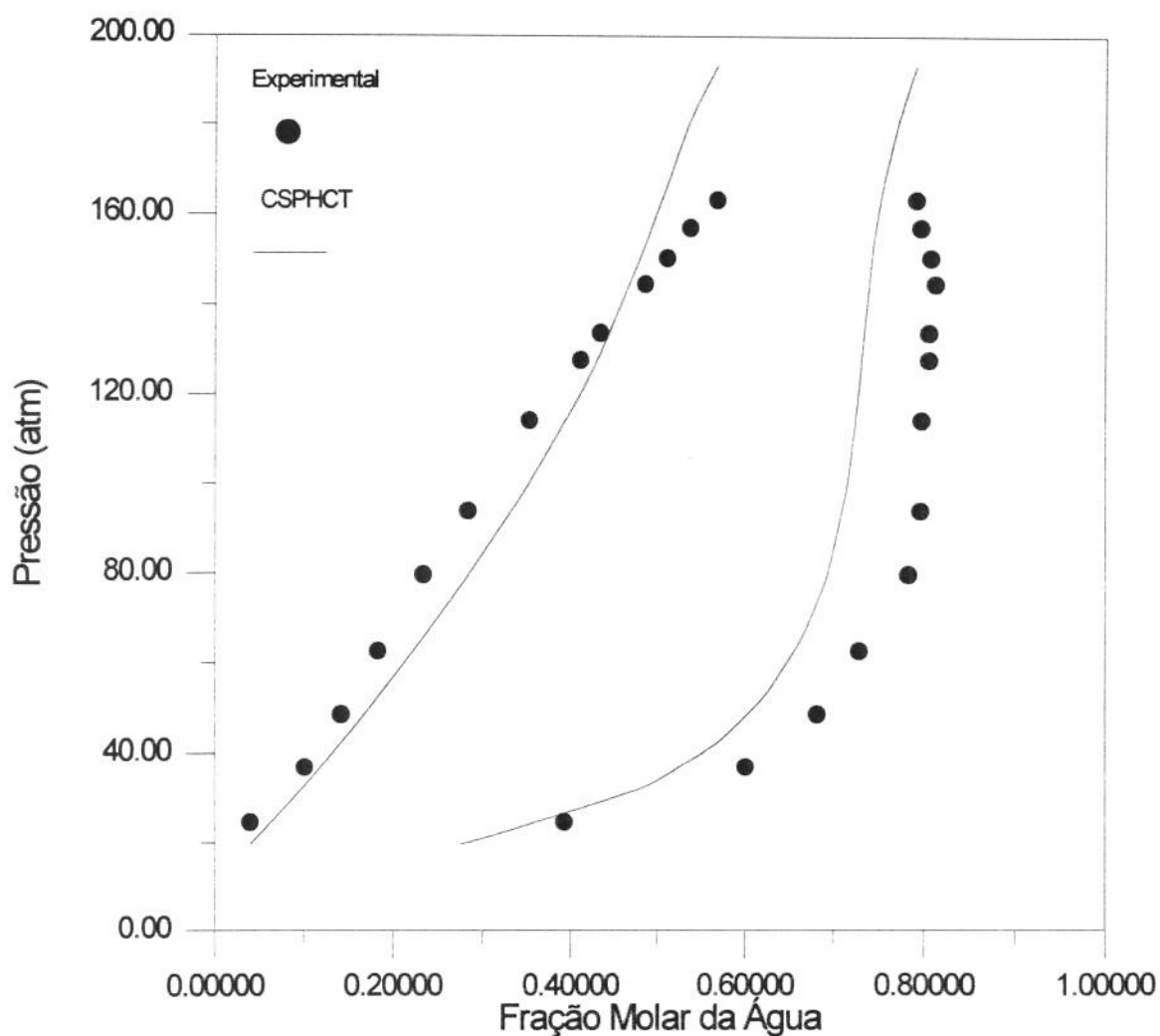


Figura 6.3-4. Diagrama P-x-y para o sistema água/1-metilnaftaleno @ 673,15 K com ajuste simultâneo da pressão e composição (CSPHCT)

Tabela 6.3-3. Sistema água/1-metilnaftaleno com ajuste simultâneo (CSPHCT)

T (K)	P (atm)	N ^o de pontos	Desvio P (%)	Desvio y_w (%)	δ
623,05	17,60-135,30	8	6,69	6,54	0,2284
673,15	24,70-163,30	13	12,78	11,89	0,3085

A melhoria obtida na capacidade de cálculo nesse sistema com o novo ajuste foi razoável, especialmente na maior temperatura. Porém, como afirmado anteriormente, parte desses erros ocorre devido à metodologia utilizada para a geração dos parâmetros do 1-metilnaftaleno para essa equação de estado.

Capítulo 7 : Conclusões e Recomendações

7.1 - Conclusões

- A altas temperaturas (acima de 450 K), a equação de estado CSPHCT mostrou-se capaz de calcular com boa precisão as propriedades da água saturada a partir dos parâmetros determinados nesse trabalho.

- O novo modelo (ACSPHCT) obtido através da incorporação de um termo químico à CSPHCT melhora sensivelmente os resultados dos cálculos da pressão de saturação e volume molar da fase líquida saturada da água, principalmente nas menores temperaturas (inferiores a 380 K), região em que a associação da água através de pontes de hidrogênio ocorre de maneira bastante pronunciada. Os parâmetros desse novo modelo também foram gerados nesse trabalho.

- Nos sistemas binários água/hidrocarbonetos de cadeia longa (sistemas água/*n*-decano e água/*n*-dodecano a altas temperaturas), a equação CSPHCT apresenta bons resultados nos ajustes da pressão de bolha e capacidade de previsão da composição da fase vapor.

- A utilização do termo químico a altas temperaturas nos sistemas citados anteriormente não prejudica os resultados, porém o ganho é reduzido pelo pequeno efeito da associação da água nessa faixa de temperatura. Isso significa que o termo

químico cumpre a função de reduzir a sua importância à medida que a temperatura aumenta.

- A altas temperaturas, os coeficientes de interação binária podem ser considerados constantes para a teoria CSPHCT (sistemas água/*n*-decano e água/*n*-dodecano) e fracamente dependentes da temperatura para o novo modelo com o termo químico (ACSPHCT).

- A baixas temperaturas (sistemas água/metano e água/dióxido de carbono), quando a associação da água é mais acentuada, a utilização do termo químico é fundamental para os cálculos de equilíbrio de sistemas que contenham água.

- Os coeficientes de interação binária apresentam pequena dependência da temperatura para os sistemas água/metano e água/dióxido de carbono tanto para a equação CSPHCT como para a ACSPHCT.

- Foi possível gerar parâmetros para a CSPHCT com consistência física e coerentes com outros modelos que permitiram o cálculo da pressão de saturação de hidrocarbonetos não alifáticos (1-buteno e 1-metilnaftaleno).

- A equação de estado da Cadeia Rígida Perturbada Cúbica Simplificada (CSPHCT) e o novo modelo com associação (ACSPHCT) mostraram-se capazes de calcular sistemas água/hidrocarbonetos cíclicos.

7.2 - Recomendações

- Analisar o desempenho desses modelos com a utilização de outras regras de mistura.

- Testar esse novo modelo no cálculo de propriedades dos álcoois, sistemas álcool/hidrocarbonetos e outras substâncias com associação.

- Verificar o comportamento do modelo com outras formas do termo químico.

- Estender essa metodologia para outras equações de estado.

- Comparar o cálculo de propriedades volumétricas e térmicas das equações CSPHCT e ACSPHCT a dados experimentais.

- Gerar correlações dos parâmetros da CSPHCT para frações pesadas de petróleo em função do peso molecular e temperatura normal de ebulição.

- Estender o termo químico para uma mistura com mais de um componente com associação.

- Determinar os parâmetros da CSPHCT para outras famílias de hidrocarbonetos.

- Aquisição de dados experimentais de sistemas água/hidrocarbonetos de cadeia longa a baixas temperaturas para análise da importância da associação da água e do termo químico nessa faixa de temperatura (abaixo de 380 K) nesses casos.

Apêndice A : Dedução do Número de Coordenação Total da CSPHCT

Nesse Apêndice será apresentada uma breve dedução do novo modelo para o número de coordenação para misturas de moléculas do tipo poço quadrado.

Da teoria do reticulado (“*lattice theory*”), para uma mistura binária contendo moléculas do tipo i e j , o número máximo de coordenação ao redor de uma molécula central do tipo j é dado por:

$$Z_m = N_{oj} + N_{ij} + N_{jj} \quad (\text{A-1})$$

onde N_{oj} , N_{ij} e N_{jj} representam o número de vazios, número de moléculas tipo i e número de moléculas tipo j ocupando sítios ao redor de uma molécula central do tipo j , respectivamente. O número de coordenação total de moléculas ao redor de uma molécula tipo j é:

$$N_{cj} = N_{ij} + N_{jj} \quad (\text{A-2})$$

Considerando Z_m constante para todos os sítios, a equação (A-1) pode ser reescrita como:

$$Z_m = N_{cj} + N_{oj} \quad (\text{A-3})$$

Baseado no modelo de composição local, assumamos que N_{cj} é proporcional ao número total de moléculas ($N_i + N_j$) na mistura e ao fator de Boltzmann $\exp(-u/\alpha \cdot k \cdot T)$. Se as moléculas interagem com potencial do tipo poço quadrado, os parâmetros de energia e tamanho são ϵ^{sw} e σ^{sw} respectivamente. Então N_{cj} pode ser expresso por (WANG & GUO, 1993):

$$N_{cj} = \beta_j^c \cdot (N_i + N_j) \cdot \exp\left(\frac{\langle \epsilon^{sw} \rangle_j}{\alpha \cdot k \cdot T}\right) \quad (A-4)$$

onde β_j^c é uma constante e $\langle \epsilon^{sw} \rangle_j$ indica o potencial médio de um reticulado com molécula central j , que pode ser calculado através de:

$$\langle \epsilon^{sw} \rangle_j = x_{ij} \cdot \epsilon_{ij}^{sw} + x_{jj} \cdot \epsilon_{jj}^{sw} \quad (A-5)$$

As frações molares locais x_{ij} e x_{jj} são definidas como:

$$x_{ij} = \frac{N_{ij}}{N_{cj}} \text{ e } x_{jj} = \frac{N_{jj}}{N_{cj}} \quad (A-6)$$

Se o sítio vazio for considerado uma espécie molecular, e assumindo que N_{oj} é proporcional a N_o (o número total de vazios em uma mistura) e ao fator de Boltzmann que caracteriza a interação atrativa entre o vazio e j , então N_{oj} pode ser expresso como (WANG & GUO, 1993):

$$N_{oj} = \beta_j^o \cdot N_o \cdot \exp\left(\frac{\epsilon_{oj}^{sw}}{\alpha \cdot k \cdot T}\right) \quad (A-7)$$

onde β_j^0 é uma constante e a interação entre o sítio vazio e a molécula j é nula. Assuma então que:

$$\left[\frac{\beta_j^0 \cdot N_0}{\beta_j^c \cdot (N_i + N_j)} \right] = \frac{(V - \langle V^* \rangle_j)}{\langle V^* \rangle_j} \quad (\text{A-8})$$

onde V é o volume total da mistura e V^* é o volume de empacotamento fechado. A definição de $\langle V^* \rangle_j$ é:

$$\langle V^* \rangle_j = \frac{N \cdot \langle \sigma^{sw3} \rangle_j}{\sqrt{2}} \quad (\text{A-9})$$

$$\langle \sigma^{sw3} \rangle_j = x_i \cdot \sigma_{ij}^3 + x_j \cdot \sigma_{jj}^3 \quad (\text{A-10})$$

onde N é o número total de moléculas na mistura e x_i e x_j são as frações molares das moléculas i e j respectivamente.

A partir de (A-3), (A-4), (A-7) e (A-8) obtemos a expressão final para o número de coordenação:

$$N_{cj} = \frac{\left[Z_m \cdot \langle V^* \rangle_j \cdot \exp\left(\frac{\langle \epsilon^{sw} \rangle_j}{\alpha \cdot k \cdot T}\right) \right]}{\left\{ V + \langle V^* \rangle_j \cdot \left[\exp\left(\frac{\langle \epsilon^{sw} \rangle_j}{\alpha \cdot k \cdot T}\right) - 1 \right] \right\}} \quad (\text{A-11})$$

Baseados em resultados de simulação molecular, WANG & GUO (1993) propõem a utilização de um valor constante e igual a 2 para α .

Apêndice B : Algoritmos para Cálculo de Pressão de Bolha e de Saturação

B.1 - Ponto de Bolha

Para os cálculos da pressão de bolha de uma mistura, o algoritmo utilizado foi o seguinte:

(a) Conhecidos a temperatura do sistema e a composição da fase líquida, estima-se P_b ;

(b) Cálculo dos coeficientes de distribuição dos componentes através de correlação;

(c) Determinação da composição da fase vapor;

(d) Com a pressão, temperatura e composição das fases, cálculo das raízes do líquido e do vapor e das fugacidades dos componentes nas fases;

(e) Verificação da igualdade das fugacidades dos componentes nas fases. Se não houve convergência, corrigir a composição da fase vapor através de:

$$y_i = y_i \cdot \frac{f_i^L}{f_i^V} \quad (\text{B.1-1})$$

e voltar a (d);

(f) Testar se a soma das frações molares da fase vapor é igual à unidade. Caso não seja, corrigir a pressão de bolha através da seguinte expressão:

$$P_b = P_b \cdot \sum_{i=1}^{n_c} y_i \quad (\text{B.1-2})$$

e voltar a (d).

O cálculo da pressão de orvalho segue um procedimento semelhante, pois são conhecidas a temperatura e a composição da fase vapor. Nesse caso, calcula-se a composição da fase líquida através de correlações após estimar-se a pressão e as correções da pressão e composição durante o processo iterativo até a convergência são invertidas.

B.2 - Pressão de Saturação

Nos cálculos da pressão de vapor de um componente puro, o seguinte fluxograma de cálculo foi implementado:

- (a) Conhecida a temperatura, estimar a pressão de saturação;
- (b) Determinar as raízes da fase líquida e vapor da equação de estado;
- (b) Calcular a fugacidade das duas fases da substância pura;
- (c) Verificar a convergência (fugacidades iguais nas duas fases). Caso não tenha ocorrido, corrigir a pressão pela relação entre as fugacidades das fases líquida e vapor e voltar a (b).

Apêndice C : Equação de Peng-Robinson

A equação de estado de Peng-Robinson para misturas é dada por:

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b_m} - \frac{a_m}{v \cdot (v + b_m) + b_m \cdot (v - b_m)} \quad (C-1)$$

onde

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \quad (C-2)$$

$$b_m = \sum_i x_i \cdot b_i \quad (C-3)$$

$$a_{ij} = \sqrt{(a_i \cdot a_j)} \cdot (1 - \delta_{ij}) \quad (C-4)$$

$$a_i = \left(\frac{0,45724 \cdot R^2 \cdot T_{ci}^2}{P_{ci}} \right) \cdot \left[1 + m \cdot (1 - \sqrt{T_{ri}}) \right]^2 \quad (C-5)$$

$$m = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega_i - 0,26992 \cdot \omega_i^2 \quad (C-6)$$

$$b_i = \frac{0,07780 \cdot R \cdot T_{ci}}{P_{ci}} \quad (C-7)$$

Das definições acima e com a equação (2.1-4), chegamos à seguinte expressão para o coeficiente de fugacidade de um componente em uma mistura:

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b_m} \cdot (z-1) - \ln(z-B) + \frac{A}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot B} \cdot \left(\frac{2 \cdot \sum_k x_k \cdot a_{ik}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \cdot \ln \left[\frac{z+B \cdot (1-\sqrt{2})}{z+B \cdot (1+\sqrt{2})} \right]$$

(C-8)

e

$$A = \frac{a_m \cdot P}{(R \cdot T)^2}$$

(C-9)

$$B = \frac{b_m \cdot P}{R \cdot T}$$

(C-10)

Nomenclatura

- a - parâmetro energético ou atrativo da equação de estado
- A - parâmetro de equação
- \bar{A} - matriz positiva definida
- b - parâmetro volumétrico ou repulsivo da equação de estado ou elemento de matriz Hessiana da função energia livre de Gibbs
- B - parâmetro de equação ou segundo coeficiente do virial
- c - 1/3 do número de graus de liberdade externos de uma molécula
- C - parâmetro de equação
- C_p - capacidade calorífica a pressão constante (J/mol.K)
- d - constante universal da equação CSPHC ($d_1=1,11574$ e $d_2=0,44744$)
- D - parâmetro de equação ou função de verificação da estabilidade
- E - parâmetro de equação
- f - fugacidade (atm)
- F - parâmetro de equação ou função de verificação de estabilidade
- F.O. - função objetivo
- g - gradiente da energia livre de Gibbs
- \bar{g} - vetor com os gradientes da energia livre de Gibbs
- G - energia livre de Gibbs (J)
- h - parâmetro de equação
- H - entalpia (kJ/mol)
- k - constante de Boltzmann ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K)

K - constante de equilíbrio de reações químicas ou coeficiente de distribuição de um componente nas fases em equilíbrio

$\overline{\ln K}$ - vetor com o logaritmo dos coeficientes de distribuição

L - número de moles total da fase líquida

M - peso molecular (g/gmol)

m - parâmetro de equação de estado

n_c - número total de componentes em uma mistura

N - número de moles ou número de moléculas

N_A - número de Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol)

N_{oj} - número de sítios vazios ao redor de uma molécula j

N_{cj} - número de coordenação total

N_{ij} - número de moléculas de i ao redor de uma molécula j

N_{ji} - número de moléculas de j ao redor de uma molécula i

$\overline{N_V}$ - vetor com o número de moles da fase vapor

n_p - número de pontos

P - pressão (atm)

q - área superficial normalizada por molécula ($\text{cm}^2/\text{molécula}$)

Q - função de partição canônica ou parâmetro de equação

r - função residual

R - constante universal dos gases ($82,0567 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3/\text{gmol} \cdot \text{K}$)

s - número de segmentos de uma molécula

S - entropia (J/mol.K)

T - temperatura (K)

T^* - temperatura característica para interações intermoleculares (K)

u - elemento de matriz

$\overline{\overline{U}}$ - matriz positiva definida

v - volume molar (cm^3/gmol)

v^* - volume molar característico (cm^3/gmol)

V - volume total (cm^3) ou número de moles total da fase vapor

V^* - volume total característico (cm^3)

x - fração molar genérica ou na fase líquida
 x_{ij} - fração molar local
 $\overline{x_2}$ - vetor com as frações molares da fase teste
 y - fração molar na fase vapor ou parâmetro de equação
 Y - variável de equação
 z - fator de compressibilidade ou fração molar de alimentação
 Z_m - número máximo de coordenação (36)

Letras Gregas

α - parâmetro do termo químico da equação de estado ou constante
 β - parâmetro de equação
 β_j^o - constante
 β_j^c - constante
 δ - coeficiente de interação binária ou delta de Kronecker
 ϕ - coeficiente de fugacidade ou potencial médio (J)
 λ - expoente de aceleração
 μ - potencial químico
 σ - diâmetro do núcleo rígido de um segmento de uma molécula tipo cadeia (cm)
 σ^{sw} - diâmetro do núcleo rígido de uma molécula tipo poço quadrado (cm)
 ε - energia característica por unidade de área superficial externa molecular (J/cm^2)
 ε^* - energia característica de interação entre segmentos (J)
 ε^{sw} - parâmetro energético para moléculas que interagem com potencial tipo poço quadrado (J)
 Λ - comprimento de onda térmica de de Brooglie
 π - número genérico de fases
 τ - constante (0,7405)
 ω - fator acêntrico
 ζ - constante do termo químico da equação de estado (1,0)

θ - distância entre hiperplanos tangentes à energia livre de Gibbs

θ_1 - parâmetro de equação

Subscritos

0 - vazios

a - componente que se associa

b - bolha

c - propriedade crítica ou calculada

e - propriedade experimental

f - livre ou vazio

i - componente de uma mistura ou molécula

ij - relativo ao par de moléculas, segmentos ou componentes i-j

j - componente de uma mistura ou molécula

k - componente de uma mistura

L - fase líquida

m - componente genérico ou mistura ou máximo

r - propriedade reduzida

SP - ponto estacionário (“*stationary point*”)

T - total

V - fase vapor

w - água

Sobrescritos

0 - formação ou referência ou vazios

CH - parte química

conf - propriedade configuracional

m - ordem de variação

n - número da iteração

PH - parte física

rep - repulsão

sw - poço quadrado

T - matriz transposta

Referências Bibliográficas

- Al-Mutawa, A. H.; Hwang, C. A.; Kim, S. T.; Mansoori, G. A.. "Development of an analytic theory for thermodynamic properties of associating fluids". Trends in Chem. Engineering, 1, 1993, 175-192.
- Alder, B. J.; Young, D. A.; Mark, M. A.. "Studies in molecular physics. X. Corrections to the augmented van der Waals theory for square-well fluids". J. Chem. Phys., 56, 1972, 3013.
- Anderko, A.. "Phase Equilibria in Aqueous Systems from an Equation of State Based on the Chemical Approach". Fluid Phase Equilibria, 65, 1991, 89-110.
- Beret, S.; Prausnitz, J. M.. "Perturbed Hard-Chain Theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules". AIChE Journal, Vol. 21, No. 6, November, 1975, 1123-1132.
- Boublík, T.; Fried, V.; Hála, E.. *"The Vapour Pressures of Pure Substances. Selected Values of the Temperature Dependence of the Vapour Pressures of Some Pure Substances in the Normal and Low Pressure Region; Physical Sciences Data 17"*. Second Revised Edition, Amsterdam: Elsevier, 1984.
- Burden, R. L.; Faires, J. D.; Reynolds, A. C.. *"Numerical Analysis"*. Boston: Prindle, Weber, and Schmidt, 1981.

- Carnahan, N. F.; Starling, K. E.. "Intermolecular Repulsions and the Equation of State for Fluids". *AIChE Journal*, Vol. 18, No. 6, November, 1972, 1184-1189.
- Christensen, S. P.; Paulaitis, M. E.. "Phase equilibria for tetralin-water and 1-methylnaphthalene-water mixtures at elevated temperatures and pressures". *Fluid Phase Equilibria*, 71, 1992, 63-83.
- Cotterman, R. L.; Schwarz, B. J.; Prausnitz, J. M.. "Molecular Thermodynamics for Fluids at Low and High Densities. Part I: Pure Fluids Containing Small or Large Molecules". *AIChE Journal*, Vol. 32, No. 11, November 1986, 1787-1798.
- Cotterman, R. L.; Prausnitz, J. M.. "Molecular Thermodynamics for Fluids at Low and High Densities. Part II: Phase Equilibria for Mixtures Containing Components with Large Differences in Molecular Size or Potential Energy". *AIChE Journal*, Vol. 32, No. 11, November 1986, 1799-1812.
- Firoozabadi, A.; Nutakki, R.; Wong, T.; Aziz, K.. "EOS Predictions of Compressibility and Phase Behavior in Systems Containing Water, Hydrocarbons, and CO₂". *SPE Reservoir Engineering*, May 1988, 673-681.
- Gillespie, P. C.; Wilson, G. M.. "Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria: Water-Methane, Water-Carbon Dioxide, Water-Hydrogen Sulfide, Water-nPentane, Water-Methane-nPentane". Research Report 48 (RR-48), Gas Processors Association, Tulsa, Oklahoma, April, 1982.
- Gubbins, K. E.; Twu, C. H.. "Thermodynamics of Polyatomic Fluid Mixtures. I. Theory". *Chem. Eng. Sci.*, 1978, 863.

- Heidemann, R. A.; Prausnitz, J. M.. "A van der Waals-type equation of state for fluids with associating molecules". Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 73, No. 6, June 1976, 1773-1776.
- Ikonomou, G. D.; Donohue, M. D.. "Thermodynamics of Hydrogen-Bonded Molecules: The Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory". AIChE Journal, Vol. 32, No. 10, October 1986, 1716-1725.
- Ikonomou, G. D.; Donohue, M. D.. "COMPACT: A Simple Equation of State for Associated Molecules". Fluid Phase Equilibria, 33, 1987, 61-90.
- Kabadi, V. N.; Danner, R. P.. "A Modified Soave-Redlich-Kwong Equation of State for Water-Hydrocarbon Phase Equilibria". Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 24, No. 3, 1985, 537-541.
- Kim, C.-H.; Vimalchand, P.; Donohue, M. D.; Sandler, S. I.. "Local Composition Model for Chainlike Molecules: A New Simplified Version of the Perturbed Hard Chain Theory". AIChE Journal, Vol. 32, No. 10, October 1986, 1726-1734.
- Mehra, R. K.; Heidemann, R. A.; Aziz, K.. "An Accelerated Successive Substitution Algorithm". The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 61, August 1983, 590-596.
- Michelsen, M. L.. "The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability". Fluid Phase Equilibria, 9, 1982a, 1-19.
- Michelsen, M. L.. "The Isothermal Flash Problem. Part II. Phase-Split Calculations". Fluid Phase Equilibria, 9, 1982b, 21-40.
- Modell, M.; Reid, R. C.. "*Thermodynamics and Its Applications*". Second Edition, Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc., 1983.

Morris, W. O.; Vimalchand, P.; Donohue, M. D.. "The Perturbed Soft Chain Theory: An Equation of State Based on the Lennard-Jones Potential". *Fluid Phase Equilibria*, 22, 1987, 103-115.

Nanba, T.; Arihara, N.; Kiuchi, T.. "Multiphase Equilibrium Calculations for CO₂-Hydrocarbon-Water Systems". *Proceedings of the Third European Symposium on Enhanced Oil Recovery*, Rome, 1983.

Nutakki, R.; Firoozabadi, A.; Wong, T. W.; Aziz, K.. "Calculation of Multiphase Equilibrium for Water-Hydrocarbon Systems at High Temperature". SPE/DOE 17390 presented at the 1988 SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, April 17-20, 1988.

Panagiotopoulos, A. Z.; Reid, R. C.. "New Mixing Rules for Cubic Equations of State for Highly Polar, Asymmetric Mixtures". In: K. C. Chao and R. L. Robinson (eds.), *Equations of State - Theories and Applications*, ACS Symp. Ser., 300, 1986, 571-582.

Peng, D.-Y.; Robinson, D. B.. "A New Two-Constant Equation of State". *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 15, No. 1, 1976a, 59-64.

Peng, D.-Y.; Robinson, D. B.. "Two and Three Phase Equilibrium Calculations for Systems Containing Water". *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 54, December, 1976b, 595-599.

Peng, D.-Y.. "Accelerated Successive Substitution Schemes for Bubble-Point and Dew-Point Calculations". *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 69, August, 1991, 978-985.

- Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, E. G.. “*Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*”. Second Edition, Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc., 1986.
- Press, W. H.; Flannery, B. P.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.. “*Numerical Recipes; The Art of Scientific Computing*”. New York: Cambridge University Press, 1986.
- Prigogine, I.. “*The Molecular Theory of Solutions*”. Amsterdam: North Holland, 1957.
- Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E.. “*The Properties of Gases and Liquids*”. Forth Edition, Singapore: McGraw-Hill Book Co., 1988.
- Rijkers, M. P. W. M.; Peters, C. J.; Arons, J. S.. “Measurements on the phase behavior of binary mixtures for modeling the condensation behavior of natural gas. Part III. The system methane + hexadecane”. *Fluid Phase Equilibria*, 85, 1993, 335-345.
- Risnes, R.; Dalen, V.; Jensen, J. I.. “Phase Equilibrium Calculations in the Near-Critical Region”. *Proceedings of the European Symposium on Enhanced Oil Recovery*, Elsevier Sequoia S. A., Lausanne, 1981, 329-350.
- Robinson, D. B.; Peng, D.-Y.; Chung, S. Y.-K.. “The Development of the Peng-Robinson Equation and its Application to Phase Equilibrium in a System Containing Methanol”. *Fluid Phase Equilibria*, 24, 1985, 25-41.
- Sandler, S. I.. “The Generalized van der Waals Partition Function. I. Basic Theory”. *Fluid Phase Equilibria*, 19, 1985, 233-257.
- Shinta, A. A.; Firoozabadi, A.. “Equation of State Representation of Aqueous Mixtures Using an Association Model”. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 73, June 1995, 367-379.

- Smith, J. M.; Van Ness, H. C.. *“Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics”*. Third Edition, Tokyo: McGraw-Hill Book Company, 1975.
- Soave, G.. “Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state”. *Chemical Engineering Science*, Vol. 27, 1972, 1197-1203.
- Stevenson, R. L.; LaBracio, D. S.; Beaton, T. A.; Thies, M. C.. “Fluid phase equilibria and critical phenomena for the dodecane-water and squalane-water systems at elevated temperatures and pressures”. *Fluid Phase Equilibria*, 93, 1994, 317-336.
- Van der Waals, J. D.. *“Over de continuïtet van den Gas - en Vloeistofoestand”*. Tese de Doutorado, Leiden, Holanda, 1873.
- Vargaftik, N. B.. *“Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases”*. Second Edition, Washington: Hemisphere Publishing Corporation, 1975.
- Vimalchand, P.; Donohue, M. D.. “Thermodynamics of Quadrupolar Molecules: The Perturbed-Anisotropic-Chain Theory”. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 24, No. 2, 1985, 246-257.
- Wang, L.-S.; Guo, T.-M.. “A Cubic Simplified Perturbed Hard-Chain Equation of State for Fluids with Chainlike Molecules”. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 71, August, 1993, 591-604.
- Wang, Q.; Chao, K.-C.. “Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria and Critical States of Water + *n*-Decane Mixtures”. *Fluid Phase Equilibria*, 59, 1990, 207-215.
- Wilson, G. M.. “A Modified Redlich-Kwong Equation of State, Applications to General Physical Data Calculation”. Paper 15c presented at the AIChE 65th National Meeting, Cleveland, Ohio, May 4-7, 1969.

Wormald, C. J.. "Heats of Mixing of Water + Hydrocarbons at High Temperatures and Pressures". *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 88, 1984, 826-834.

Yu, J.-M.; Lu, B. C.-Y.. "A Three-Parameter Cubic Equation of State for Asymmetric Mixture Density Calculations". *Fluid Phase Equilibria*, 34, 1987, 1-19.