### UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

# EQUAÇÕES DE ESTADO NÃO CÚBICAS -APLICAÇÃO EM CÁLCULOS DE PROCESSO

Autor: Rita Maria de Brito Alves

Orientador: Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas, SP - fevereiro/1998

UNIDADE BC UNIDADE 3C N; CHAMAGA: H, UMICOMP AL 87.e TOMOS BOJ 33524 PRUC 395/98 C D X PRECO X & 11.00 DATA 1704/98 N. CPD

CM-00109737-5

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

AL87e	<ul> <li>Alves, Rita Maria de Brito</li> <li>Equações de estado não cúbicas – aplicação em</li> <li>cálculos de processo. / Rita Maria de Brito Alves</li> <li>Campinas, SP: [s.n.], 1998.</li> </ul>
	Orientador: Saul Gonçalves d'Ávila. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
	1. Equações de estado. 2. Equilíbrio líquido-vapor. 3. Processos químicos. 4. Extração com fluido supercrítico. 1. d'Ávila, Saul Gonçalves. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida pela Enga. Rita Maria de Brito Alves e aprovada em 05 de fevereiro de 1998 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Avila Orientador

Altoms Iffre Telle

Prof. Dr. Affonso Carlos Seabra da Silva Telles

Prof. Dr. Martin Aznar

Esta versão corresponde a redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela Enga. Rita Maria de Brito Alves e aprovada pela Comissão Julgadora em 05/02/98.

Ć

Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila Orientador

Ao meu amado marido, PEDRO.

.

٠

#### AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila pela orientação e apoio dispensado no desenvolvimento deste trabalho.

À SOTEICA do BRASIL, na pessoa do Eng. Pedro Martins Alves, pela cessão do direito de uso dos programas HYPROP e HYSIM da HYPROTECH Ltd.

À COPENE Petroquímica do Nordeste por ter liberado dados e recursos computacionais (programa ASPEN Plus da ASPENTECH) necessários à execução de parte deste trabalho e em especial à Enga. Williane Lopes Carneiro pela atenção e colaboração.

À Pedro, meu marido, pela sua paciência, companheirismo, incentivo, apoio e colaboração.

Aos meus pais pelo incentivo em todos os momentos da minha vida.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Propriedades Termodinâmicas, Maria Alvina, Luiz, Eduardo, Ana e Eliana, pelo interesse e colaboração.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro.

À todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## Índice

Resumo	viii
Abstracts	ix
Índice de Figuras	x
Índice de Tabelas	xi
Nomenclatura	xiii
Capítulo 1- Introdução	2
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	7
2.1 - Equações de Estado não-Cúbicas	7
2.2 - Aplicação de Equações de Estado não-Cúbicas em Cálculos de Processos	19
Capítulo 3 - Fundamentos Teóricos	22
3.1 - Função de Partição Canônica	22
3.2 - Teoria Generalizada de van der Waals	25
3.3 - Teoria da Cadeia Dura Perturbada	28
3.4 - Teoria da Célula	30
3.5 - Cálculos de Equilíbrio Líquido-Vapor Aplicados a Processos Químicos	32
3.5 - Algoritmo de Topliss	36
Capítulo 4 - Aplicação de uma Equação de Estado Não-Cúbica em Processos de	
Destilação - Equação de Estado PHCT	39
4.1 - Introdução	39
4.2 - Equação de Estado PHCT	40
4.2.1 - Extensão a Misturas	44
4.3 - Avaliação do Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)	51
4.3.1 - Substância Pura	51
4.3.2 - Misturas	54
4.4 - Simulação de uma Coluna de Destilação	59
4.5- Conclusões	63
Capítulo 5 - Aplicação de uma Equação de Estado não Cúbica em Processos de	٠
Extração Supercrítica - Equação de SUZUKI	66
5.1 - Introdução	66
5.2 - Equação de Estado de SUZUKI	67
5.2.1 - Extensão a Misturas	70

.

5.3 - Avaliação da Equação de SUZUKI para Substâncias Puras	
5.3.1 - Representação da Isoterma Crítica	78
5.3.2 - Determinação de Parâmetros Críticos a partir da Isoterma	
Crítica	80
5.3.3 - Dependência do Parâmetro "a" com a Temperatura	83
5.4 - Avaliação da Equação de SUZUKI para Misturas	
5.4.1 - Modelagem de ELV a Altas Pressões de Sistemas Contendo CO <sub>2</sub>	88
5.4.2 - Representação de Dados Volumétricos	94
5.5 - Aplicação a Processos de Extração Supercrítica de Produtos Naturais	96
5.6 - Conclusões	101
Capítulo 6- Conclusões e Sugestões	
6.1 - Conclusões	103
6.2 - Sugestões	104
Apêndices:	
Apêndice A	106
Apêndice B	110
Apêndice C	114
Apêndice D	126
Apêndice E	130
Referências Bibliográficas	140

.

.

#### **RESUMO**

ALVES, Rita M. B., Equações de Estado não-Cúbicas - Aplicação em Cálculos de Processo; Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 1998, 165 p. (Dissertação de Mestrado)

Este trabalho apresenta a avaliação de duas equações de estado não cúbicas, as equações PHCT e SUZUKI, em relação aos seus desempenhos em cálculos de equilíbrio líquido-vapor (ELV) para projeto e simulação de processo.

A complexa equação PHCT original é adequada para representar ELV de misturas binárias e multicomponentes de hidrocarbonetos leves e pesados na faixa de temperatura e pressão normalmente encontrada em processos petroquímicos. Entretanto, a escassez de extensas tabelas de parâmetros de componentes puros e de interação binária apropriadas impede a aplicação generalizada desta equação em cálculos de processos. Um exemplo deste fato é dado em relação a simulação de uma coluna de destilação industrial envolvendo a separação de 17 hidrocarbonetos de diferentes tamanhos. Apesar de demandar mais tempo de computação, os resultados são equivalentes àqueles obtidos com a equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong, mais simples estruturalmente.

A equação de SUZUKI é uma expressão não cúbica que fornece boa representação de isotermas de dados PVT na região crítica, indicando, desta forma, um potencial para aplicação em projeto e simulação de processos supercríticos. A avaliação é restrita ao ELV de sistemas contendo CO<sub>2</sub> na faixa de alta pressão. A equação mostrou-se apropriada para correlacionar e predizer dados de equilíbrio de fases de misturas envolvendo compostos normalmente encontrados em produtos naturais. Entretanto, quando se usa a equação cúbica de Peng-Robinson, para os mesmos sistemas, são obtidos resultados equivalentes.

*Palavras Chave:* Relações PVT, Equação de estado, PHCT, SUZUKI, ELV, Processos Químicos, Processos Supercríticos, Extração Supercrítica, CO<sub>2</sub>.

#### **ABSTRACTS**

ALVES, Rita M. B., Non Cubic Equation of State - Application to Process Calculations; Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas -SP, 1998, 165 p. (M.Sc. Dissertation)

This work presents the evaluation of two non cubic equations of state, namely PHCT and SUZUKI equations, concerning their performance in VLE calculations for process design.

The original, complex PHCT equation is adequate to represent VLE of binary and multicomponent mixtures of low and high molecular weight hydrocarbons in the range of temperature and pressure normally found in petrochemical processes. However, the lack of suitable and extensive tables for pure components and binary interaction parameters hinders the generalized application of this equation in process design. An example is given concerning the simulation of a distillation column involving the separation of 17 hydrocarbon components. Although demanding more computer time, the results are equivalent to those obtained with the more simple, cubic Soave-Redlich-Kwong equation.

SUZUKI equation is a non cubic expression that gives a good representation of isotherms of PVT data in the critical region, thus indicating a potential for application to design of supercritical processes. The evaluation is restricted to ELV of  $CO_2$  containing systems in the high pressure range. The equation showed to be appropriate to correlate and predict phase equilibrium data of mixtures involving compounds normally found in natural products. However, when using the cubic Peng-Robinson equation, for the same systems, equivalent results are obtained.

*Key Words:* PVT Relations, Equation of State, PHCT, SUZUKI, ELV, Chemical Processes, Supercritical Processes, Supercritical Extraction, CO<sub>2</sub>.

### ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Equações de estado baseadas no modelo PHCT	
Figura 3.1 - Algoritmo de Topliss	
Figuras 4.1 (a d) - Pressão de vapor calculada e experimental	
Figuras 4.2 (a d) - Volume de líquido saturado	
Figuras 4.3 (a f) - Diagramas de ELV calculados com as eqs. PHCT e SPHCT	
comparados com dados experimentais	56
Figuras 4.4 (a d) - Diagramas de ELV calculados com as eqs. PHCT e SRK	
comparados com dados experimentais	58
Figura 4.5 - Representação de um estágio de equilíbrio	59
Figura 5.1 - Otimização dos parâmetros " $b$ ", " $\theta$ ", " $\kappa$ " a partir de dados saturados	76
Figura 5.2 - Desvios nas propriedades saturadas - SUZUKI vs. PR	78
Figura 5.3 - Isotermas Críticas: (a) Argônio; (b) Dióxido de Carbono; (c) Água	79
Figura 5.4 - Otimização do parâmetro "b" a partir da isoterma crítica	81
Figura 5.5 - Valores ótimos de "a" e expressão de $a(T_r)$ (eq. 5.27) ajustada	
para diversas substâncias	84
Figura 5.6 - $\alpha$ vs. $T_r$	87
Figura 5.7 - Isotermas do CO <sub>2</sub>	88
Figuras 5.8 (a f) - Diagramas de ELV	93
Figura 5.9 - Cálculo de Solubilidade de Sistemas CO <sub>2</sub> - Produtos naturais	97
Figura 5.10 - ELV de CO <sub>2</sub> - d-Limoneno	98
Figuras 5.11 (a, b) - Predição de solubilidade de d-Limoneno e Citral em CO <sub>2</sub>	99
Figuras B.1 (a r) - Isotermas críticas	110

#### ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 - Desvios médios e máximos na Pressão de Vapor	52
Tabela 4.2 - Desvios médios e máximos no Volume de Líquido Saturado	52
Tabela 4.3 - Desvios médios e máximos no cálculo de ELV	55
Tabela 4.4 - Equilíbrio Líquido-Vapor: PHCT vs. SRK	57
Tabela 4.5 - Resultados da Simulação	62
Tabela 4.6 - Tempo de computação e número de iterações	63
Tabela 5.1 - Parâmetros críticos da equação de SUZUKI - (ajuste tipo 2)	82
Tabela 5.2 - Comparação dos erros obtidos no cálculo de volume de várias isotermas	
para o CO <sub>2</sub> com diferentes expressões de $\alpha$	86
<b>Tabela 5.3</b> - Desvios de cálculos de ELV - Sistemas com $CO_2(1)$ à altas pressões	90
Tabela 5.4 - Desvios de cálculos de ELV para sistemas CO <sub>2</sub> (1) -	
Hidrocarbonetos leves	91
Tabela 5.5 - Desvios de cálculos de ELV para sistemas CO <sub>2</sub> (1) -	
Hidrocarbonetos pesados	92
<b>Tabela 5.6</b> - ELV de sistemas ternários com $CO_2(1)$	94
Tabela 5.7 - Desvios no cálculo dos volumes de líquido e vapor -	
Sistemas com $CO_2(1)$	95
Tabela 5.8 - Desvios no cálculo dos volumes de líquido e vapor	
Sistemas ternários com CO <sub>2</sub> (1)	96
<b>Tabela 5.9</b> - Solubilidade de $CO_2$ em Naftaleno @ T = 373,20 K	98
<b>Tabela 5.10</b> - Desvios médios na predição de solubilidades em $CO_2(1)$	
Sistemas binários	99
<b>Tabela 5.11</b> - Desvios médios na predição de solubilidades em $CO_2(1)$	100
Sistemas ternários	100
<b>Tabela 5. 12 -</b> Desvios médios na predição de solubilidades em $CO_2(1)$	100
Sistemas multicomponentes - oleo essencial de limao	100
Parômetros de tipe 1	106
$\mathbf{Tabala C 1} = \mathbf{Parametros de interação binário} = \mathbf{k} = \mathbf{Sistemas com CO}_{\mathbf{r}}(1)$	114
<b>Tabela D 1</b> - Predição de volumes de líquido e venor para sistemas binários	117
rabela $rabela$ $r$	126
<b>Tabela D.2 -</b> Predição de volumes de líquido e vanor para sistemas multicomponentes	
contendo $CO_2(1)$	128
<b>Tabela E.1</b> - Predição do ELV de misturas binárias - Sistema: $CO_2(1)$ - d-Limoneno(2)	130
<b>Tabela E.2</b> - Predição do ELV de misturas binárias - Sistema: $CO_2(1)$ - d-Limoneno(2)	130
<b>Tabela E.3 -</b> Predição do ELV de misturas binárias - Sistema: CO <sub>2</sub> (1) - d-Limoneno(2)	131
<b>Tabela E.4</b> - Predição do ELV de misturas binárias - Sistema: CO <sub>2</sub> (1) - d-Limoneno(2)	131
Tabela E.5 - Predição do ELV de misturas binárias - Sistema: CO <sub>2</sub> (1) - d-Limoneno(2)	132
<b>Tabela E.6</b> - Predição do ELV de misturas binárias - Sistema: CO <sub>2</sub> (1) - d-Limoneno(2)	132
<b>Tabela E.7</b> - Predição do ELV de misturas binárias - Sistema: CO <sub>2</sub> (1) - d-Limoneno(2)	132

<b>Tabela E.8</b> - Predição do ELV de misturas binárias - Sistema: CO <sub>2</sub> (1) - d-Limoneno(2)	133
Tabela E.9 - Predição do ELV de misturas binárias - Sistema: CO <sub>2</sub> (1) - d-Limoneno(2)	133
Tabela E.10 - Predição do ELV de misturas binárias - Sistema: CO <sub>2</sub> (1) - Citral(2)	134
Tabela E.11 - Predição do ELV de misturas binárias - Sistema: CO <sub>2</sub> (1) - Citral(2)	134
Tabela E.12 - Predição do ELV de misturas binárias - Sistema: CO <sub>2</sub> (1) - Citral(2)	135
Tabela E.13 - Predição do ELV de misturas binárias - Sistema: CO <sub>2</sub> (1) - Citral(2)	135
Tabela E.14 - Predição do ELV de misturas binárias - Sistema: CO <sub>2</sub> (1) - Citral(2)	135
Tabela E.15 - Predição do ELV de mistura multicomponentes - Sistema:	
$CO_2(1)$ -d-Limoneno(2)-Linalool(3)	136
Tabela E.16 - Predição do ELV de mistura multicomponentes - Sistema:	
$CO_2(1)$ -d-Limoneno(2)-1,8-Cineol(3)	136
Tabela E.17 - Predição do ELV de mistura multicomponentes - Sistema:	
$CO_2(1)$ -d-Limoneno(2)-Citral(3)	137
Tabela E.18 - Predição do ELV de mistura multicomponentes - Sistema:	
$CO_2(1)$ -d-Limoneno(2)-Citral(3)	137
Tabela E.19 - Predição do ELV de mistura multicomponentes - Sistema:	
$CO_2(1)$ -d-Limoneno(2)-Citral(3)-Terpineno(4)-Sabineno(5)	137
Tabela E.20 - Predição do ELV de mistura multicomponentes - Sistema:	
CO <sub>2</sub> (1)-d-Limoneno(2)- Citral(3)-Terpineno(4)-Sabineno(5)	138

,

•

#### NOMENCLATURA

#### **Alfabeto Latino**

- Aenergia livre de Helmholtz $A^{(n)}$ perturbação de ordem n na energia livre de Helmholtz $A_{n,m}$ constantes adimensionais da equação PHCTaparâmetro de van der Waals (termo atrativo)
- *a* parametro de van der waais (termo atrativo)
- *a* parâmetro do termo atrativo da equação de SUZUKI
- *a*<sub>c</sub> parâmetro do termo atrativo da equação de SUZUKI no ponto crítico
- $a_1, a_2$  parâmetros da equação de  $\alpha$  na expressão de Dohrn e Prausnitz
- *B* segundo coeficiente virial
- *b* co-volume de van der Waals (termo repulsivo)
- *b* parâmetro do termo repulsivo da equação de SUZUKI
- C<sub>J</sub> constantes da equação PHCT
- *c* parâmetro do termo atrativo da equação de SUZUKI
- c parâmetro de Prigogine 1/3 do número de graus de liberdade externos

calc calculado

 $c_0, c_1, c_2$  parâmetros da equação de  $\alpha$  na expressão de Twu

- *d* parâmetro do termo atrativo da equação de SUZUKI
- *E<sub>i</sub>* energia de um estado energético *i*
- $E_{Ei}$  energia eletrônica do sistema *i*
- $E_{li}$  energia de interação do sistema *i*
- $E_o$  energia do reticulado
- $E_{Ri}$  energia rotacional do sistema *i*
- $E_{Ti}$  energia translacional do sistema i
- $E_{Vi}$  energia vibracional do sistema *i*

exp experimental

- $f_i$  fugacidade do componente i
- *ic* isoterma crítica
- $K_i$  constante de equilíbrio
- k constante de Boltzmann
- $k_{ij}$  parâmetro de interação binária
- L,l fase líquida
- m parâmetros da equação de  $\alpha$  na expressão de Dohrn e Prausnitz
- N número de moléculas
- N<sub>A</sub> número de Avogadro
- Nc número de componentes do sistema
- n número de moles
- P pressão
- $P_{ATR}$  termo atrativo na forma P
- $P_c$  pressão crítica
- $P_{REP}$  termo repulsivo na forma P

- $P^{s}$ pressão de saturação função partição canônica 0 função partição configuracional Qconf área superficial molecular q função partição eletrônica de uma molécula  $q_E$ função partição "externa" de uma molécula  $q_{EXT}$ função partição "interna" de uma molécula **q**<sub>INT</sub> função partição rotacional de uma molécula  $q_R$ função partição translacional de uma molécula  $q_T$ função partição vibracional de uma molécula  $q_V$ Constante universal dos gases R número de segmentos por molécula r vetores posição (coordenadas esféricas)  $r_i$ Sfunção objetiva a ser minimizada saturado sat TTemperatura Temperatura crítica  $T_{c}$ Τ. Temperatura reduzida  $T^{*}$ Temperatura de saturação  $\widetilde{T}$ Temperatura reduzida т\* Temperatura característica energia potencial de interação total u VVolume  $\underline{V}$ Volume específico  $V_c$ Volume crítico Volume livre  $V_f$ Vo Volume de empacotamento da equação de SUZUKI  $V^{\circ}$ Volume saturado fase vapor v volume reduzido  $\widetilde{v}$  $v^{o}$ volume de empacotamento da molécula v\* volume característico da molécula fração molar do componente i na fase líquida  $\boldsymbol{x}_{i}$ fração molar do componente i na fase líquida, em base livre de solvente  $\mathbf{x}_i$
- $y_i$  fração molar do componente *i* na fase vapor
- Z integral configuracional
- *Z* fator de compressibilidade
- $Z^{at}$  termo atrativo na forma Z
- $Z^{rep}$  termo repulsivo na forma Z

#### **Alfabeto Grego**

- $\alpha$  expressão que corrige o parâmetro "a" com a temperatura na equação de SUZUKI
- $\varepsilon$  energia potencial
- ε parâmetro de energia parâmetro da equação PHCT
- $\Phi$  energia potencial do sistema
- $\phi$  potencial médio
- $\phi_i$  coeficiente de fugacidade
- $\varphi$  função partição da célula
- $\kappa$  parâmetro da expressão de  $\alpha$  que corrige o parâmetro "a" da equação de SUZUKI com a temperatura
- $\theta$  parâmetro da expressão de  $\alpha$  que corrige o parâmetro "a" da equação de SUZUKI com a temperatura
- $\Lambda$  comprimento de onda de Broglie
- $\rho$  massa específica
- $\widetilde{
  ho}$  massa específica reduzida
- $\sigma$  diâmetro da esfera rígida
- $\Omega_a$  parâmetro crítico da equação de SUZUKI relacionada ao parâmetro " $a_c$ "
- $\Omega_b$  parâmetro crítico da equação de SUZUKI relacionada ao parâmetro "b"
- $\Omega_c$  parâmetro crítico da equação de SUZUKI relacionada ao parâmetro "c"
- $\Omega_d$  parâmetro crítico da equação de SUZUKI relacionada ao parâmetro "d"
- $\tau$  constante numérica igual a 0,7405

# Capítulo I

Introdução

#### Capítulo I - INTRODUÇÃO

Uma etapa essencial no projeto e simulação de processos químicos é o cálculo de equilíbrio de fases, já que 70% a 90% dos custos de operação e de investimentos se relacionam a equipamentos de separação e purificação (Sandler, 1990). Por esta razão, muitos modelos de cálculos de propriedades físicas e termodinâmicas têm sido desenvolvidos, em especial as equações de estado. De fato, há mais de 100 variações da equação de estado de van der Waals, em adição a numerosas outras equações de estado e modelos de coeficiente de atividade.

As equações de estado, objeto de estudo neste trabalho, são usadas para descrever equilíbrio de fases, calcular propriedades tais como pressão e volume molar de substâncias a predizer diferentes temperaturas. e propriedades termodinâmicas tais como compressibilidade isotérmica, e entalpia. Equações de estado são, ainda, ferramentas valiosas na predição do comportamento complexo de misturas multicomponentes. Estas equações são largamente empregadas na indústria química para modelar e predizer equilíbrio de fases para uso em projeto e simulação de processos, além de cálculos de avaliação econômica. Equações de estado diferentes predizem estas propriedades com diferentes graus de precisão e requerem muitos estudos para aplicação adequada.

Desde que van der Waals propôs seu modelo teórico de equações de estado em 1873, o desenvolvimento de modelos analíticos de equações de estado pode ser, em geral, classificado em duas categorias: empíricas e teóricas, embora algumas equações, com pelo menos alguma base teórica, possam ser chamadas de semi-empíricas.

Os modelos totalmente empíricos de equações de estado são úteis principalmente para representar dados experimentais na forma analítica, facilitando desta forma a integração e diferenciação dos dados de modo a obter as propriedades termodinâmicas desejadas. Estas equações de estado, geralmente, são específicas para um dado material. Como exemplo, temse a equação de estado Benedict-Webb-Rubin (BWR)( Benedict et al., 1940), que contém oito parâmetros ajustáveis. Várias extensões da equação BWR têm sido propostas, aumentando tanto a complexidade matemática quanto o número de parâmetros ajustados. Por exemplo, a equação de Gosman (Gosman et al., 1969) requer dezesseis constantes para representar as equações do argônio, enquanto a equação de Bender (1973), também para o argônio, requer vinte constantes.

Por outro lado, as equações de estado teóricas ou semi-teóricas não necessitam de muitos dados experimentais para seu desenvolvimento. Usando apenas alguns dados experimentais característicos (por exemplo, temperatura crítica, pressão crítica, fator de compressibilidade crítico, etc.), estas equações permitem cálculos preditivos de propriedades a outras temperaturas e pressões. Além disso, para o cálculo de propriedades para materiais para os quais dados experimentais confiáveis são escassos, as equações teóricas e semi-teóricas são definitivamente úteis.

As equações de estado semi-empíricas, como as cúbicas, são estruturalmente simples e apresentam pouca fundamentação teórica, já que, embora não tenham sido explicitamente obtidas desta forma, podem ser deduzidas à luz da teoria generalizada de van der Waals. Estas equações apresentam parâmetros específicos ou generalizados para o componente puro. Regras de misturas empíricas são empregadas para descrever o comportamento de misturas. Embora não forneçam uma descrição satisfatória do comportamento de misturas cujos componentes apresentam tamanhos moleculares muito diferentes, em especial nas regiões de fluido supercrítico e fase condensada, pela sua simplicidade, estas equações têm largo emprego em cálculos de processos de Engenharia Química. As equações de estado cúbicas, como por exemplo, Soave-Redlich-Kwong (SRK) (1972) e Peng-Robinson (PR) (1976), predizem muito bem propriedades volumétricas na região de gás, mas a predição destas propriedades na região líquida é apenas qualitativa (Suzuki et al., 1989). Várias modificações têm melhorado este tipo de equação, ou por alteração empírica da forma do termo atrativo e sua dependência com a temperatura, ou adicionando outros parâmetros.

As equações de estado teóricas, baseadas em teorias de base molecular, surgem de um modelo bem definido que leva em conta as forças entre moléculas de tamanhos diferentes e usa a Mecânica Estatística para introduzir parâmetros intermoleculares nas equações termodinâmicas para o estudo do equilíbrio de fases. Estas equações são, geralmente, desenvolvidas usando a teoria da expansão virial, a teoria de função distribuição, ou alguma forma do modelo da célula ou teoria de volume livre (Carnahan & Starling, 1972). Entre estas, a mais conhecida é a equação de estado Virial, que tem aplicação limitada em cálculos de engenharia já que, na prática, pode ser usada apenas para gases e vapores a baixas e moderadas pressões e não é aplicável a gases densos ou líquidos. Essencialmente, todas as outras equações de estado teóricas são modernas expressões de conceitos físicos sugeridos por van der Waals. Neste grupo encontram-se o Princípio dos Estados Correspondentes Molecular (Pitzer, 1939 e Guggenheim, 1945), a teoria da perturbação (Reed, 1973), o modelo da célula (Lennard-Jones e Devonshire (1937,1938)), o modelo da estrutura líquida significante (Eyring et al.,1958), e muitos outros.

Neste trabalho são estudadas as equações PHCT (Perturbed Hard Chain Theory) (Beret e Prausnitz, 1975), desenvolvida a partir da teoria da perturbação e a denominada equação de SUZUKI (Suzuki et al. 1989), esta obtida com base no modelo da célula. Com a teoria da perturbação, as propriedades de um fluido real são obtidas perturbando-se o potencial intermolecular de um fluido de referência, de modo que a função partição é expressa na forma de uma série de potências. O sistema de referência, cujas propriedades devem ser bem estabelecidas, é o chamado fluido de esferas duras onde só atuam forças repulsivas. Neste caso, a perturbação introduz os efeitos das forças de atração, de modo a completar a modelagem do fluido real. Já o modelo da célula tem como base a representação simplificada do estado líquido e prediz propriedades da fase condensada usando propriedades básicas de substância pura tais como diâmetro da esfera dura e a energia potencial intermolecular.

As equações PHCT e de SUZUKI, apesar de não apresentarem a simplicidade estrutural das equações cúbicas, foram desenvolvidas na tentativa de melhor representar a predição de pressão de vapor e/ou densidade de líquido e ainda estender a aplicação a substâncias complexas, em especial compostos polares, e a uma grande faixa de temperatura e pressão, incluindo a região crítica e misturas assimétricas. No entanto, não tem sido publicada na literatura, mais profundamente, aplicabilidade destas equações em cálculos de engenharia. Os exemplos publicados normalmente referem-se a cálculos de equilíbrio líquidovapor de misturas binárias, em condições escolhidas para revelar as possibilidades de predição dos modelos. Por este motivo, este trabalho analisa estas equações sob o ponto de vista de aplicação em cálculos de processo.

Este trabalho avalia, mais especificamente: 1- a equação PHCT quanto ao desempenho em cálculos de equilíbrio de fases (equilíbrio líquido-vapor) e sua aplicação em cálculos de processo através da simulação de uma coluna de destilação industrial de hidrocarbonetos que diferem grandemente em tamanho; e 2- a equação de SUZUKI quanto à sua aplicação em processos de extração supercritica, ao mesmo tempo em que apresenta uma nova metodologia para obtenção de parâmetros de substâncias puras a partir de dados de isoterma crítica. A avaliação é realizada comparando estas equações com equações cúbicas comumente empregadas em cálculos de processo, as equações PR e SRK.

A apresentação do trabalho é dividida em capítulos, a saber:

No capítulo II é apresentada uma revisão bibliográfica sobre as equações de estado não cúbicas e suas aplicações em cálculos de processo.

No capítulo III são mostrados aspectos referentes à fundamentação teórica relacionada ao desenvolvimento das equações de estado objetos de estudo neste trabalho. São apresentados tópicos sobre função de partição canônica, teoria generalizada de van der Waals, teoria da perturbação, teoria da célula. São mostrados ainda aspectos gerais sobre cálculos de equilíbrio líquido-vapor.

No capítulo IV a equação PHCT é avaliada quanto ao desempenho em cálculos de equilíbrio líquido-vapor e sua aplicação na simulação de uma coluna de destilação industrial. São apresentados os resultados e discussões em relação à comparação com a equação de Soave-Redlich-Kwong.

O capítulo V trata da denominada equação de SUZUKI e sua avaliação em cálculos de equilíbrio líquido-vapor a altas pressões de sistemas contendo CO<sub>2</sub> e sua aplicação em processos de extração supercrítica de produtos naturais. São apresentados também os resultados e conclusões em relação à comparação com a equação de Peng-Robinson.

No capítulo VI são apresentadas as conclusões gerais deste trabalho e sugestões para futuras investigações.

# Capítulo II

Revisão Bibliográfica

#### Capítulo II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão, neste capítulo, trata essencialmente das equações de estado não-cúbicas e suas aplicações em cálculos de processo.

#### 2.1 - EQUAÇÕES DE ESTADO NÃO-CÚBICAS

Por fornecer um modo simples e direto para obtenção de equações PVT, a Termodinâmica Molecular tem se tornado a ferramenta por excelência para desenvolver novas equações de estado apropriadas para representar gases não ideais e líquidos, envolvendo inclusive moléculas complexas com fortes interações moleculares. Normalmente, as equações assim obtidas implicam na perda do caráter cúbico das equações. Em vista do sucesso prático dos modelos simples de van der Waals, parece atrativo construir equações de estado semi-empíricas baseadas em expressões com maior justificativa teórica para as contribuições de repulsões e atrações moleculares para as propriedades dos fluidos. Este é o objetivo da teoria generalizada de van der Waals. As equações de estado explícitas na pressão podem ser consideradas como a soma de duas contribuições, as quais, por argumentos fornecidos pela Mecânica Estatística, são identificadas como resultantes das ações de forças repulsivas e de forças atrativas presentes quando da interação entre moléculas. Uma equação de estado pode, então, ser escrita como (Carnahan e Starling, 1972):

$$P = P_{REP} + P_{ATR} \tag{2.1}$$

Desta forma, definindo-se modelos diferentes para os termos repulsivos e atrativos, chega-se a diferentes equações de estado. Entre vários termos repulsivos, os mais empregados são aqueles definidos por:

1. van der Waals (1873) :

$$P_{REP} = \frac{RT}{V - b} \tag{2.2}$$

2. Carnahan-Starling (1969):

$$P_{REP} = \frac{RT(V^{3} + (b/4).V^{2} + (b/4)^{2}.V - (b/4)^{3})}{V(V - b/4)^{3}}$$
(2.3)

onde o parâmetro b é o volume excluído de van der Waals, ou seja, o volume ao qual não é permitido o acesso de uma molécula esférica.

O termo repulsivo de van der Waals supõe as moléculas como sendo esferas rígidas que interagem entre si duas a duas devido apenas ao contato por ocasião de "choques", atingindo, momentaneamente, nesta condição, a energia potencial infinita. Embora este termo repulsivo possa ser considerado realista a baixas pressões, o modelo falha quando a densidade aumenta, pois um maior número de moléculas estariam envolvidas numa mesma interação. O termo repulsivo de Carnahan-Starling também adota o conceito de esferas rígidas, mas leva em conta a sobreposição de volumes excluídos que ocorre a altas densidades.

Tem sido notado que, embora as diferenças entre os termos repulsivos de Carnahan-Starling e de van der Waals sejam grandes, a influência em cálculos práticos de engenharia é muito pequena (Tsonopoulos e Heidman, 1985), devido a uma compensação de "erros" que ocorre ao combinar-se termos repulsivos e atrativos para dar uma equação de estado. Vários termos atrativos também foram estabelecidos teoricamente para alguns modelos de potenciais intermoleculares (Zwanzig, 1954, Hemmer et al., 1964, Barker e Henderson, 1972). Subseqüentemente, uma teoria generalizada de van de Waals praticamente orientada foi desenvolvida para racionalizar modelos de equações de estado (Vera e Prausnitz, 1972, Anderson e Prausnitz, 1980, Sandler, 1985, Lee et al., 1985, Lee e Sandler, 1987, Abbott e Prausnitz, 1987). Apenas algumas destas combinações fornecem equações de estado cúbicas, enquanto outras geram equações não cúbicas. Normalmente, o emprego do termo repulsivo de Carnahan-Starling (CS) (eq. 2.3), desenvolvido para esferas rígidas, implica na perda do caráter cúbico das equações. Como exemplo, tem-se as duas equações de Carnahan-Starling (CS) (1972) que são equações de quinto grau com um termo repulsivo de esferas rígidas (eq. 2.3), desenvolvidas na tentativa de modelar região supercrítica densa. Uma das equações (CSvdW) (eq. 2.4) apresenta o termo atrativo de van der Waals, enquanto que a outra (eq. 2.5) utiliza o termo atrativo de Redlich-Kwong:

$$P = \frac{RT(V^{3} + (b/4).V^{2} + (b/4)^{2}.V - (b/4)^{3})}{V(V - b/4)^{3}} - \frac{a}{V^{2}}$$
(2.4)

$$P = \frac{RT(V^{3} + (b/4).V^{2} + (b/4)^{2}.V - (b/4)^{3})}{V(V - b/4)^{3}} - \frac{a}{\sqrt{T}.V(V + b)}$$
(2.5)

Posteriormente a este trabalho, diversos autores seguiram a mesma linha e têm sido propostas expressões, seguindo a mesma linha de pesquisa de Carnahan e Starling, mas para diferentes estruturas moleculares, por exemplo: Boublik e Nezbeda (1977) e Nauman et al. (1981) derivaram uma forma geral para corpos rígidos convexos não esféricos.

Para fluidos de esferas rígidas dipolares, Bryan e Prausnitz (1987) e Brandani et al. (1989) propuseram um sistema de referências com a mesma dependência na densidade como a da equação de Carnahan-Starling, mas com coeficientes expressos em função da temperatura através do momento dipolar reduzido.

As equações contendo um termo repulsivo de núcleo duro e simples termos atrativos foram estudados por Anderson e Prausnitz (1980) e Dimitrelis e Prausnitz (1986). Wong e Prausnitz (1985) propuseram um termo atrativo simples interpolando entre as formas de van der Waals e Redlich-Kwong. As equações de esferas rígidas de Carnahan-Starling têm também utilizado termos atrativos expressos por uma expansão virial truncada (Bienkowski et al., 1973, Bienkowski e Chao, 1975, Orbey e Vera, 1986 e 1989).

Para obter uma equação de estado mais precisa, vários autores adotaram expressões para a contribuição atrativa obtidas por ajuste em uma série de potências apropriadas a dados de simulação em computador. Por exemplo, Alder et al. (1972) que obteve uma expressão para fluido de poço quadrado, baseada na teoria da perturbação. Chen e Kreglewski (1977, Kreglewski e Chen, 1978), combinam os termos repulsivos de Boublik e Nezbeda (1977) e o termo atrativo de Alder (1972) na equação de estado BACK (Boublik-Alder-Chen-Kreglewski). A equação BACK foi posteriormente estudada por Simnick et al. (1979) e Machát e Boublik (1985) que correlacionaram os parâmetros da equação com propriedades críticas e fator acêntrico. Lee e Chao (1988, 1990) partiram da equação BACK, que descreve precisamente fluidos apolares, e propuseram a denominada equação ABACK (Augmented BACK) para fluidos polares, fazendo o termo de pressão atrativa ser a soma de contribuições polares e apolares. A equação foi normalizada para a água com 89 constantes. Devido a sua complexidade, a equação ABACK foi simplificada por Peng e Chao (1991), dando a equação SABACK (Simplification of the Augmented BACK)

Beret e Prausnitz (1975) e Donohue e Prausnitz (1978) utilizaram as expressões de Carnahan-Starling e Alder et al. para construir uma equação para moléculas tratadas como segmentos de cadeia (PHCT = Perturbed Hard Chain Theory). A equação resultante é aplicável tanto a moléculas simples quanto complexas bem como para cálculos de propriedades de gases e líquidos.

A equação de estado derivada por Beret e Prausnitz (1975) e Donohue e Prausnitz (1978) a partir da função partição PHCT é complexa. Isto porque o termo atrativo na PHCT original usa a expansão da perturbação de quarta ordem para moléculas de poço quadrado, a

qual foi baseada em resultados da dinâmica molecular de Alder et al. (1972) e em um ajuste exato de dados termodinâmicos do metano. Como resultado, a energia livre e pressão são obtidas como uma expansão em série na densidade e inverso da temperatura; estas expressões são muito longas e trabalhosas. No entanto, uma vez que a PHCT tem provado ser valiosa na predição de propriedades de vários tipos de sistemas, foram consideradas modificações na teoria de modo a simplificar a equação de estado e outras propriedades termodinâmicas. Por isso, novas equações de estado têm sido desenvolvidas baseadas no modelo PHCT; seu desenvolvimento é mostrado esquematicamente na Figura 2.1, a seguir. Uma vez que estas novas equações tratam várias interações moleculares explicitamente, elas tendem a melhorar a capacidade preditiva da equação PHCT original.



Figura 2.1 - Equações de estado baseadas no modelo PHCT

As novas equações baseadas na PHCT diferem desta nas expressões usadas para considerar atrações e repulsões moleculares, a função energia potencial, ou regras de mistura. Todas as equações têm a mesma forma geral.

Gmehling et al. (1979) truncaram a expansão da perturbação no segundo termo, e reajustaram os resultados de Alder com dez constantes sem perda significante da precisão;

originalmente, 21 constantes foram utilizadas. A expansão truncada foi estendida a misturas usando a teoria de um fluido; termos de mistura não randômica na equação PHCT original não foram usadas. Embora resultados precisos para dados PVT e de pressão de vapor para fluidos puros tenham sido obtidos, a versão truncada ainda necessita ser testada para um número maior de misturas de fluidos não polares.

Kim et al. (1986) substituíram o termo atrativo da equação PHCT por uma expressão teórica, porém simples, baseada no modelo de composição local de Lee, Lombardo e Sandler (1985). A equação resultante, teoria da cadeia dura perturbada simplificada (SPHCT), reproduz tanto dados experimentais de pressão de vapor e de densidade de líquido para vários fluidos em uma faixa grande de temperatura e pressão com razoável precisão. Cálculos de mistura requerem regras de mistura relativamente simples.

Donohue e colaboradores (Vimalchand e Donohue (1985), e Morris et al. (1987)) modificaram a PHCT substituindo a perturbação original para o potencial de poço quadrado pela perturbação do potencial de Lennard-Jones de núcleo mole, o que é importante para a correta descrição das propriedades termodinâmicas de fluidos a altas temperaturas. Na teoria da cadeia mole perturbada (Perturbed-Soft-Chain-Theory, PSCT), as atrações moleculares são consideradas pela expansão da perturbação truncada no segundo termo.

As equações PHCT e a PSCT não levam em conta o aumento nas atrações devido a forças dipolares ou quadrupolares. Razoáveis predições para sistemas constituídos de moléculas contendo um forte momento dipolo, tais como acetona ou dióxido de enxofre, ou momento quadrupolar, como dióxido de carbono ou benzeno, sem o uso de parâmetros de interação binária, foram obtidas usando a teoria da cadeia-anisotrópica-perturbada (PACT, Vimalchand e Donohue, 1985 e 1986).

Muitos sistemas de interesse em engenharia, como álcoois, fenois, ácidos carboxílicos, aminas e água exibem ligações de hidrogênio. Nestes sistemas, as não idealidades resultam tanto de interações físicas devido a forças de van der Waals e forças polares quanto de associação química. Para tais sistemas, Ikonomou e Donohue (1986) desenvolveram a teoria da cadeia-anisotrópica-perturbada-associada (APACT) que é uma

generalização da PACT a uma equação de estado que levam em conta a existência de pontes de hidrogênio. Além disso, para reduzir a complexidade matemática, Ikonomou & Donohue (1987), partindo da SPHCT, derivaram uma equação de estado mais simples chamada COMPACT.

Lu & Sheng (1985) usaram a PHCT com correções quânticas para calcular equilíbrio líquido-vapor de sistemas contendo hidrogênio a altas pressões e baixas temperaturas.

Jin et al. (1986) reformularam as interações não polares na PACT em termos de interações grupo-grupo e determinaram os parâmetros de contribuição de grupo para vários grupos usando a nova equação de interação grupo-grupo, GPSCT, a qual é útil para compostos de peso molecular médio, para os quais existem apenas poucos dados experimentais.

Jin & Donohue (1987) combinaram a equação PACT com expressões que tratam interações íon-molécula e íon-íon. Esta combinação de equações pode ser especialmente útil para tratar soluções aquosas de moléculas orgânicas iônicas e polímeros iônicos.

Para melhorar a precisão da PHCT a baixas densidades, Cotterman et al. (1986) propuseram separar a energia atrativa em contribuições de baixa e alta densidade, calculadas a partir da expansão virial e da PHCT estendida a fluidos polares usando a expansão multipolar de Gubbins e Twu (1978). Para densidades intermediárias, usa-se uma função contínua para interpolar entre os dois limites de densidade.

Chien et al. (1983) adotaram uma aproximação diferente para as moléculas de cadeia, que a usada nas "teorias de cadeia perturbada" acima. Seguindo Prigogine et al. (1957), eles sugeriram tratar o primeiro segmento de uma cadeia como uma molécula livre. Os segmentos subsequentes rotacionam sobre os seus vizinhos. A equação denominada COR (Chain of Rotators) foi, então, desenvolvida a partir da expressão de Carnahan-Starrling, da teoria de Boublik-Nezbeda e da expansão de Alder et al.. Esta equação apresenta boa precisão tanto para propriedades de equilíbrio quanto para propriedades volumétricas, embora seja estruturalmente complexa. A equação COR foi estendida a fluidos polares (Masuoka e Chao,

13

1984), adicionando um termo de pressão polar derivada de simulações de Monte Carlo de moléculas de Stockmayer (Yao et al., 1982). Kim et al. (1986) simplificaram a equação COR, tornando-a cúbica (equação CCOR).

Pults et al. (1989 a, b) desenvolveram a equação CORGC (Chain-of-Rotators Group Contribution), baseada na equação COR. Nesta nova equação, o termo repulsivo é representado pela equação COR e o termo atrativo tem por base um método de contribuição de grupos. A equação CORGC foi desenvolvida para cálculos de ELV e correlação e predição de propriedades volumétricas de parafinas, naftenos, aromáticos, olefinas e gases leves e suas misturas. É útil para predição de propriedades de fluidos para os quais não existem dados disponíveis.

Deiters (1981, 1982) desenvolveu uma equação de van der Waals ampliada, derivando aproximações semi-empíricas para a função de distribuição radial dos fluidos de poço quadrado, envolvendo correções para formas moleculares não esféricas, potencial repulsivo "mole" e efeitos de três corpos. A equação mostrou ser capaz de representar comportamento PVT em uma larga faixa de pressão usando apenas três parâmetros determinados a partir de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $V_c$ .

Mulia e Yesavage (1989) propuseram uma equação de esferas rígidas, desenvolvida para fluidos apolares e polares com associação.

Dohrn e Prausnitz (1990) propuseram uma expressão generalizada envolvendo o termo de Carnahan-Starling, resultando na seguinte equação de sétimo grau para compostos apolares:

$$P = \frac{RT(V^{3} + b/4.V^{2} + (b/4)^{2}.V - (b/4)^{3})}{V(V - b/4)^{3}} - \frac{a}{V^{2}} \left[1 - 1.41\frac{b/4}{V} + 5.07\left(\frac{b/4}{V}\right)^{2}\right]$$
(2.6)

onde:  $a = a(T) \in b = b(T)$ .

A equação de Dohrn-Prausnitz foi obtida a partir de estudos da representação de isotermas críticas, em especial do n-Butano. A equação apresenta bom desempenho no cálculo de ELV de sistemas supercríticos contendo  $CO_2$  ou  $H_2$ .

Li, Zheng e Lin (1991) combinaram o termo repulsivo de Carnahan-Starling e o termo atrativo de Patel-Teja e apresentaram uma correlação de forma generalizada e função de fator acêntrico e temperatura reduzida para compostos polares e apolares. Esta equação oferece melhores predições para densidades de líquido e bons desempenhos nos cálculos de ELV, ELL e ELLV.

Wang et al. (1996) propuseram uma classe de equações de estado para esferas rígidas com uma nova dependência de volume que satisfaz os limites de alta e baixa densidades. A nova dependência do volume é baseada na definição de uma nova geometria de célula que preenche todos os espaços e, como resultado, o fator de compressibilidade tende à infinito quando as esferas rígidas estão no estado de empacotamento. Com base nesta nova dependência de volume, Wang et al. propuseram três equações de estado de esferas rígidas capazes de correlacionar bem o fator de compressibilidade e reproduzir coeficientes do virial de sistemas de esfera rígida, enquanto satisfaz a condição limite de empacotamento. Embora estas equações sejam precisas sobre uma larga faixa de densidades, elas são muito complexas para uso. Khoshkbarchi e Vera (1997), então, propuseram uma modificação desta equação para facilitar sua aplicação em cálculos termodinâmicos. Esta equação representa com precisão dados de fator de compressibilidade obtidos por simulação Monte Carlo e coeficientes da equação virial em uma larga faixa de densidade.

Funções potenciais de poço quadrado têm sido largamente empregadas no desenvolvimento de equações de estado a partir de Termodinâmica Estatística. Propriedades termodinâmicas de fluidos de poço quadrado são dependentes de interações moleculares, da profundidade do poço, e da estrutura miscroscópica que é usualmente expressa por um modelo de número de coordenação. Incorporando o modelo de número de coordenação e a função partição generalizada de van der Waals (Sandler, 1985), uma equação de estado teórica pode ser desenvolvida. Lee et al. (1985, 1986, 1989) e Lee e Sandler (1987) propuseram um modelo de número de coordenação e suas respectivas equações de estado.

15

Lee e Chao (1987) e Guo et al. (1990 a, b) também têm apresentado seus modelos de número de coordenação e Guo et al. (1990b) derivaram sua equação de estado. Algumas destas equações não podem ser empregadas em cálculos de misturas de fluidos devido a complexidade dos modelos de número de coordenação, tendo, então, limitada suas aplicações em cálculos de engenharia. Yu e Chen (1995) propuseram, então, uma equação de esferas rígidas perturbadas modificada, desenvolvida usando uma expressão melhorada do modelo de número de coordenação. Esta equação apresentou bons resultados para cálculos de fator de compressibilidade para fluidos de esferas rígidas e suas misturas. Também foi aplicada a n- parafinas reais e correlações satisfatórias nas correlações de pressão de vapor e densidades de líquido foram obtidas. Posteriormente, Yu e Chen (1997) estenderam a equação a outros fluidos puros polares e não polares e a aplicaram em cálculos de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias e ternárias.

Usando o termo repulsivo de van der Waals e um termo atrativo adequado, também, pode-se chegar a equações de estado não cúbicas. Como exemplo, tem-se a equação de SBR, de quinto grau, desenvolvida por Behar e Simonet (1985) derivada a partir da equação de Redlich-Kwong assumindo que o parâmetro de atração não depende apenas da temperatura, mas também da densidade. Cálculos de equilíbrio líquido-vapor na região de coexistência e propriedades PVT para as fases líquida, gasosa e fluida supercrítica são satisfatoriamente calculadas com quatro parâmetros por isoterma. A generalização desta equação por uma correlação de estados correspondentes permite sua aplicação em largas faixas de temperatura, pressão e peso molecular de hidrocarbonetos. Jullian et al. (1989) estenderam a equação SBR a hidrocarbonetos de alto peso molecular.

Outros autores propuseram equações de estado como a SBR pelo desenvolvimento na densidade do parâmetro de atração. Pode-se citar, por exemplo, a equação de Suzuki et al. (1989), de oitavo grau. No seu desenvolvimento os autores escolheram como função potencial a média entre os potenciais de van der Waals e Mie (15-6).

Soave (1990) desenvolveu uma equação de estado tipo van der Waals de quarto grau. A parte repulsiva é uma extensão da forma original de van der Waals, com comportamento similar àquele da expressão rigorosa de Carnahan-Starling, mantendo, no entanto, sua simplicidade original. A parte atrativa tem a mesma forma de uma clássica equação de estado cúbica.

O termo de volume molecular *b* usado na maioria das equações de estado é qualitativamente similar ao volume de esferas rígidas excluído,  $b^{HS}$ . Para esferas rígidas, os valores de *b* e  $b^{HS}$  são idênticos, entretanto, para moléculas de diferentes estruturas e interações, é difícil estimar, a princípio, o valor correto de *b*. Um modelo mais realista do termo volume molecular foi obtido por Shah et al. (1994) na sua equação de quarto grau e 23 constantes para fluidos puros não polares. Como seu termo de volume molecular usa dados experimentais de  $V_c$  ao invés de  $P_{c_c}$  esta equação não especifica o fator de compressibilidade  $Z_c$ , mas confia na suposição que  $V_c$  é um valor preciso, o que geralmente não é o caso.

Como a natureza das interações intermoleculares não é conhecida, os termos tipo van der Waals usados para levar em conta estas interações são meramente formas estritamente aproximadas de uma função mais complexa (Kutney et al., 1997). Para atingir maior precisão, alguns pesquisadores propuseram equações com diferentes formas funcionais e/ou parâmetros ajustáveis adicionais. Estas equações são do tipo virial. A equação de estado virial é uma expansão em termos de densidade (a forma de Leiden) ou de pressão (forma de Berlin). Como a equação virial é uma expansão sobre o fator de compressibilidade de um gás ideal, altos termos não podem ser ignorados na região de alta densidade, entretanto, eles não podem ser estimados devido ao conhecimento insuficiente de forças intermoleculares e não podem ser determinados empiricamente nas regiões de baixa convergência da série (Anderko,1990). Portanto, as expansões do virial servem como uma inspiração ao desenvolvimento de equações de estado empíricas válidas sobre largas faixas de densidade.

A equação de Beattie e Bridgeman (1927) foi uma etapa nesta direção, embora a equação seja adequada apenas em regiões gasosas.

A bem conhecida equação de Benedict-Webb-Rubin (Benedict et al., 1940) foi a primeira equação do tipo virial capaz de representar as propriedades PVT até regiões de alta densidade e equilíbrio líquido-vapor em importantes misturas industriais. Para estender a

capacidade preditiva da equação BWR, os parâmetros foram generalizados por Joffe (1949) em termos de propriedades críticas. Opfell et al. (1956), Cooper e Goldfrank (1967) e Edmister et al. (1968) melhoraram a generalização para fluidos normais, introduzindo o fator acêntrico como terceiro parâmetro.

A equação BWR, entretanto, prediz resultados ruins na região de alta densidade, em regiões nas quais a pressão de vapor é baixa e ao redor do ponto crítico. Isto deve-se, em parte, a forma das isotermas preditas por BWR e equações similares. Enquanto em casos de isotermas preditas com equações do tipo van der Waals, a derivada  $dP/d\rho$  tem pelo menos um mínimo e nenhum máximo na região de densidade correspondente aos cálculos de ELV (Topliss et al., 1988), as equações do tipo BWR podem apresentar comportamento mais complicado. Desenvolvimentos posteriores da equação BWR ou modificaram a equação para uma substância específica ou modificaram sua forma generalizada para um número major de compostos. O primeiro grupo de equações contem a equação de Strobridge (1962) de 16 constantes, desenvolvida inicialmente para o nitrogênio, e suas modificações. Entre elas, a equação de Bender de 20 constantes (1975) é particularmente interessante para aplicações criogênicas. Vennix e Kobayashi (1969) desenvolveram uma equação com 25 constantes para o metano. Goodwin (1979) desenvolveu uma equação de estado para o metano que é não analítica no ponto crítico. Gallagher e Haar (1978) desenvolveram uma equação para a amônia e Keenan et al. (1969) e Grigull et al. (1983) para a água. Em geral, tais equações de estado multiparamétricas podem ser utilizadas para cálculos de misturas como equações de fluido de referência dentro escopo do princípio dos estados correspondentes.

Uma equação BWR generalizada estendida foi desenvolvida por Cox et al. (1971) e Starling e Han (1972) que adicionaram três constantes para melhorar a dependência dos parâmetros com a temperatura na região de baixa temperatura. Nishiumi e Saito (1975) modificaram a equação acima para melhorar sua precisão para hidrocarbonetos pesados e na faixa de baixa temperatura, introduzindo quatro constantes mais. Nishiumi (1980) estendeu a equação a substâncias polares. Nishiumi e Saito recomendaram a equação para as regiões de gás e líquido, exceto para intervalos  $1 \le T_r \le 1,3$  e  $1 \le \rho_r \le 3$ . Lee e Kesler (1975) usaram a equação BWR modificada com 12 constantes como uma equação de fluido de referência com sua equação de estados correspondentes. Uma equação BWR modificada com 33 constantes foi utilizada inicialmente por Nicolas et al. (1979), e posteriormente melhorada por Adachi et al. (1988) e Johnson (1993). O grande número de parâmetros ajustáveis dá à equação flexibilidade suficiente para correlacionar dados com boa precisão em grande faixa de condições.

Vetere (1982, 1983) usou os conceitos pertinentes aos modelos tipo van der Waals e tipo virial em conjunto e obteve uma equação com oito constantes comparável favoravelmente com a equação BWR.

Saito e Arai (1986) avaliaram as equações de estado tipo virial acima em relação a reprodução de pressões de vapor e densidades de líquido e vapor saturados. Em geral, as equações BWR multiparamétricas oferecem a possibilidade de uma representação mais precisa de propriedades de componentes puros. Se seus parâmetros são generalizados em termos de propriedades críticas e fator acêntrico, sua precisão torna-se, entretanto, comparável aquelas das equações tipo van der Waals cujos parâmetros são ajustados a dados de densidade. As equações com parâmetros generalizados com base na teoria dos estados correspondentes de três parâmetros não podem ser usadas para compostos polares.

#### 2.2 - APLICAÇÃO DE EQUAÇÕES DE ESTADO NÃO-CÚBICAS EM CÁLCULOS DE PROCESSOS

Em relação às equações de estado não cúbicas, há uma quase total escassez de informações na literatura sobre aplicações destes modelos em cálculos de engenharia. Os exemplos publicados, normalmente, referem-se a cálculos de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias, em condições escolhidas para revelar as possibilidades de predição dos modelos.

Esta revisão restringe-se às equações avaliadas neste trabalho, ou seja, as equações PHCT e de SUZUKI.

Em relação a equação PHCT, de interesse especial neste trabalho, Andrade et al. (1993) apresentaram uma comparação entre o desempenho da equação simplificada de Kim et al. (1986) e equações cúbicas, inclusive a equação SRK, concluindo que as equações cúbicas utilizadas apresentam desvios menores que a SPHCT nos cálculos de pressão de saturação, segundo coeficiente de virial e entalpia de vaporização, enquanto a SPHCT fornece bons resultados para o volume de líquido saturado. No entanto, verificou-se no LPT (Laboratório de Propriedades Termodinâmicas - FEQ/UNICAMP) que a equação PHCT original, embora mais complexa, dá resultados mais confiáveis que a modificação de Kim tanto para propriedades de compostos puros quanto na predição do ELV de misturas binárias, redundando, porém, em maiores tempos de computação para os mesmos cálculos binários.

A equação PHCT foi aplicada com sucesso na determinação de propriedades termodinâmicas de numerosos e variados tipos de sistemas de interesse industrial. Beret e Prausnitz (1975), que propuseram uma aproximação para os movimentos de rotação e vibração dependentes da densidade, aplicaram a teoria da cadeia dura perturbada (PHCT) a fluidos puros, como polímeros, hidrocarbonetos leves e pesados, argônio, N2, CO2, CO, H2, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Donohue e Prausnitz (1978) mudaram as constantes no termo atrativo para ajustar com mais precisão as propriedades de alcanos e obtiveram parâmetros para vários fluidos, incluindo hidrocarbonetos de alto peso molecular. Mais importante, eles estenderam a PHCT a misturas através de regras de misturas derivadas da teoria da perturbação e mostraram que as constantes de equilíbrio, K, para misturas e calor de mistura para várias misturas de fluidos apolares podem ser preditas com precisão com baixos valores de um parâmetro de interação binária. Kaul et al. (1980) fizeram a predição de constantes de Henry usando a PHCT com igualmente valores baixos de parâmetros de interação binária. Eles também estenderam empiricamente a PHCT para predizer o segundo coeficiente virial tanto de fluidos puros quanto de misturas. Liu e Prausnitz (1979a) mostraram que a PHCT também pode ser usada para predizer as solubilidades de gases em polímeros líquidos, onde o componente leve é supercrítico, visto que a abordagem usual usando funções excesso não é adequada ao tratamento de sistemas gás supercrítico-polímero. Liu e Prausnitz (1979b, 1980) também aplicaram a PHCT ao cálculo de equilíbrio de fases de sistemas poliméricos (polímero-solvente, polímero-polímero, polímero-polímero-solvente), levando em conta a
distribuição do peso molecular dos polímeros. Ohzono et al. (1984) correlacionaram os parâmetros de componentes puros dados por Donohue e Prausnitz (1978) e Kaul et al. (1980), com volumes de grupos de Bondi (1968). Usando estas correlações, eles avaliaram os parâmetros para polímeros puros e mostraram que as constantes de Henry de vários solutos em polímeros poderiam ser corretamente preditos com um pequeno valor de parâmetros de interação binária. Aly e Ashour (1992) utilizaram uma modificação da equação PHCT na simulação de processos de destilação na separação de ácidos graxos.

Em relação a equação de SUZUKI não foi encontrada, na literatura, qualquer aplicação deste equação em cálculos de processo.

## Capítulo III

Fundamentos Teóricos

•

.

### Capítulo III: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

## 3.1. FUNÇÃO DE PARTIÇÃO CANÔNICA

Usando os métodos da Termodinâmica Estatística, pode-se derivar todas as propriedades termodinâmicas de um sistema representativo de um fluido, considerando um conjunto de réplicas deste sistema com propriedades específicas. O denominado conjunto canônico, caracterizado pelo número de moléculas N, pelo volume V, e temperatura T é o mais apropriado para o tratamento de fluidos (gases e líquidos) de interesse em Engenharia Química. A ligação entre as propriedades moleculares e o comportamento macroscópico do fluido é feita usando a função partição do conjunto, Q, definida como

$$Q(N,V,T) = \sum_{i} \exp\left(-\frac{E_{i}}{kT}\right)$$
(3.1)

onde o somatório é sobre todos os estados quânticos de N moléculas em um volume V; k é a constante de Boltzmann;  $E_i$  é a energia do sistema no iésimo estado quântico.

A ligação entre a Termodinâmica Estatística e a descrição macroscópica é realizada por:

$$A(N,V,T) = -kT \ln Q(N,V,T)$$
(3.2)

que relaciona a energia livre de Helmholtz  $A \mod N$ , V, e T. Esta é uma das equações de estado fundamentais sob a abordagem de Gibbs (Sandler, 1990); a partir dela todas as outras propriedades termodinâmicas de um fluido podem ser obtidas, sem qualquer outra informação adicional, diferenciando a equação (3.2) em relação ao volume e à temperatura. Por exemplo, a pressão do sistema, P, é obtida por:

$$P(N,V,T) = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N}$$
(3.3)

Desse modo, conhecendo-se a função partição, pode-se estabelecer a relação PVT (equação de estado) do fluido.

Identificar cada estado quântico de um conjunto de moléculas é, até o momento, uma tarefa impossível, exceto para o caso especial de gás ideal. Para o caso de moléculas relativamente simples, a energia total de um conjunto de moléculas pode ser separado em energias translacional (T), rotacional (R), vibracional (V), eletrônica (E), e de interação (I), cada qual independente das outras. Além disso, exceto para o termo de energia de interação, cada uma das contribuições é a soma das energias das moléculas individuais. Assim, para um fluido puro de N moléculas idênticas, tem-se:

$$Q(N,V,T) = \sum \exp\left(-\frac{E_{T_{i}} + E_{R_{i}} + E_{V_{i}} + E_{E_{i}} + E_{I_{i}}}{kT}\right)$$

$$=\frac{1}{N!} \left(q_{T}(T)\right)^{N} \left(q_{R}(T)\right)^{N} \left(q_{V}(T)\right)^{N} \left(q_{E}(T)\right)^{N} \left(\frac{Z(N,V,T)}{V^{N}}\right)$$
(3.4)

onde  $q_R$ ,  $q_V$ , e  $q_E$  são funções partição rotacional, vibracional e eletrônica de uma única molécula e dependem apenas da temperatura e  $q_T$  é a função partição translacional de uma única molécula movendo-se em um volume V na ausência de qualquer potencial. A função partição translacional depende da temperatura e do volume, de acordo com:

$$q_T = \frac{V}{\Lambda^3} \tag{3.5}$$

O último termo da equação (3.4) é a integral configuracional, que representa a interação entre as moléculas. Para moléculas esféricas, em um elemento de volume de dimensões macroscópicas, a mecânica clássica pode ser usada. Desse modo, tem-se

$$Z = \int \dots \int \exp\left(-\frac{u(r_1, r_2, \dots, r_N)}{kT}\right) dr_1 dr_2 \dots dr_N$$
(3.6)

onde  $u(r_1, r_2, ..., r_N)$  é a energia potencial total do sistema envolvendo as interações entre N moléculas cujas posições são determinadas apenas pelos vetores  $r_1$ ,  $r_2$ ,...,  $r_N$ .

Desta forma, a equação (3.4) pode, então, ser escrita como:

$$Q(N,V,T) = \frac{1}{N!} \cdot \Lambda^{-3N} (q_R(T).q_V(T).q_E(T))^N \cdot Z(N,V,T)$$
(3.7)

A função de partição pode ser agrupada em dois termos dados pelas equações (3.8) e (3.9) na forma da equação (3.10). O primeiro termo, também chamado de função partição interna, envolve as contribuições rotacional, vibracional e eletrônica, as quais são funções apenas da temperatura. O segundo termo, chamado de função partição externa, envolve a contribuição translacional e a de interação, que são dependentes da temperatura e do volume.

$$q_{\text{int}}^{N}(T) = \left(q_{R}(T).q_{V}(T).q_{E}(T)\right)^{N}$$
(3.8)

$$q_{ext}^{N}(V,T) = \Lambda^{-3N} \cdot Z(N,V,T)$$
(3.9)

$$Q(N,V,T) = \frac{1}{N!} \cdot q_{int}^{N}(T) \cdot q_{ext}^{N}(V,T)$$
(3.10)

A contribuição interna, por ser função apenas da temperatura e não do volume, não afeta a equação de estado. Por não ser influenciada pelas forças intermoleculares, a contribuição interna é calculada considerando o fluido no estado gasoso ideal. Dessa forma, a pressão, como dada pela equação (3.3), é uma propriedade configuracional, cujo valor é determinado, em última análise pelas interações a nível molecular. Por esta razão, o problema fundamental da Termodinâmica Molecular é a avaliação da função de partição Q(N, V, T) ou, mais especificamente, a integral configuracional Z(N, V, T) como uma função de suas variáveis para diferentes tipos de moléculas e misturas.

### **3.2. TEORIA GENERALIZADA DE VAN DER WAALS**

Enquanto no presente estado de desenvolvimento da Mecânica Estatística a avaliação da integral configuracional não pode ser feita com exatidão, existem argumentos físicos bem fundamentados que levam à função partição generalizada de van der Waals, uma forma da função partição simplificada que é de fácil manipulação. Além disso, a partir da reformulação de Q(N, V, T) e de suposições bem estabelecidas, pode-se derivar muitos dos modelos termodinâmicos em uso atualmente, tanto para substâncias puras como para misturas, além de vários novos modelos, e fornecer uma base para a derivação de modelos para tipos de fluidos e misturas específicos.

A função partição da teoria generalizada de van der Waals tem a seguinte forma (Vera e Prausnitz, 1972):

$$Q(N,V,T) = \frac{1}{N!} \cdot \left(q_{\text{int}}(T)\right)^{N} \cdot \left[\Lambda^{-3} \cdot V_{f}(\rho) \cdot \exp\left(\frac{-\phi}{2kT}\right)\right]^{N}$$
(3.11)

Na equação (3.11),  $V_f$  é o chamado volume livre definido como o volume total do sistema menos o volume excluído às moléculas. Para moléculas reais, é evidente que  $V_f < V$ ; apenas no limite quando V torna-se muito grande,  $V_f \approx V$ .

A grandeza  $\phi/2$  é a energia potencial associada a uma molécula;  $\phi$  é a soma de interações binárias entre uma molécula central selecionada e todas as outras ao seu redor.

Na função partição generalizada de van de Waals acima, o termo  $V_f$  é a contribuição para a integral configuracional que persiste à temperatura infinita, e surge apenas do núcleo duro impenetrável. Portanto,  $V_f$  contem apenas contribuições entrópicas ou de tamanho. Por outro lado, sabe-se que o potencial médio,  $\phi$ , é proporcional a energia livre de Helmholtz necessária para levar o sistema da temperatura infinita até a temperatura de interesse à volume constante. Assim, o termo potencial médio contem contribuições energéticas e entrópicas à função de partição; esta é a contribuição para a energia livre do sistema que resulta da parte macia (isto é, outra que não o núcleo duro) da função potencial intermolecular.

Resumindo, a função partição generalizada de van der Waals tem sido separada em uma parte interna, uma parte referente a núcleo duro  $(V_f)$ , e uma parte relativa a interação  $(\phi)$ .

Na equação (3.11), a função partição interna,  $q_{int}$ , é função da temperatura mas não do volume e, como tal, não afeta a equação de estado, embora seja importante no cálculo de energia do gás ideal, entropia, e calor específico. A parte do núcleo duro,  $V_f$ , leva ao termo repulsivo ou configuracional na equação de estado, enquanto que o potencial médio,  $\phi$ , leva ao termo de interação ou residual.

Relações PVT podem ser obtidas a partir da função generalizada de van der Waals, através das equações (3.3) e (3.11), na forma da equação a seguir:

. .

$$P = kT \frac{\partial \ln(Q)}{\partial V} \bigg|_{T,N} = NkT \frac{\partial \ln(V_f(\rho))}{\partial V} \bigg|_{T,N} - \frac{N}{2} \frac{\partial (\phi(\rho, T))}{\partial V} \bigg|_{T,N}$$
(3.12)

O primeiro termo da equação é identificado com a contribuição de forças repulsivas, enquanto que o segundo contém a contribuição das forças atrativas, tal como indicado nas equações a seguir:

$$P_{REP} = NkT \frac{\partial \ln(V_f(\rho))}{\partial V} \bigg|_{T,N}$$
(3.13)

$$P_{ATR} = -\frac{N}{2} \frac{\partial(\phi(\rho, T))}{\partial V} \bigg|_{T,N}$$
(3.14)

de modo que:

$$P = P_{REP} + P_{ATR} \tag{3.15}$$

Nas equações de estado em que se faz uso do modelo de esferas rígidas, o potencial médio  $\phi$  detém somente a contribuição relativa às forças atrativas. Portanto, para obter a equação de estado, são propostos modelos tanto para o volume livre  $V_f$ , como para o potencial médio  $\phi$ .

Para ilustrar, pode-se examinar uma equação de estado cúbica comumente usada em engenharia em termos das suposições feitas sobre o volume livre e o potencial médio. Suponha que:

$$V_f = V - N\beta \qquad \qquad \therefore \beta = \frac{b}{N_A} \tag{3.16}$$

.

e

$$\phi = \frac{a(T)}{N_A^2 \cdot N \cdot \beta} \ln\left(1 + \frac{N\beta}{V}\right)$$
(3.17)

chega-se facilmente à equação de Soave-Redlich-Kwong:

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a(T)}{\underline{V}(\underline{V} - b)}$$
(3.18)

em que:  $\underline{V} = \frac{V}{N/N_A}$  e  $N_A$  é o número de Avogadro.

#### **3.3. TEORIA DA CADEIA DURA PERTURBADA**

A teoria da cadeia dura perturbada pode ser usada para estimar, com boa precisão, propriedades termodinâmicas configuracionais da maioria dos fluidos comumente encontrados na indústria de petróleo e gás natural, pois é aplicável a fluidos puros variando em complexidade desde hidrogênio e metano até hidrocarbonetos de cadeia longa. A teoria da cadeia dura perturbada é a base para o desenvolvimento da equação de estado PHCT, a ser estudada neste trabalho.

Na teoria da perturbação, as propriedades de um fluido são obtidas perturbando-se o potencial intermolecular de um fluido de referência, de modo que a função partição pode ser expressa na forma de uma série de potências. Os resultados da modelagem dependem da escolha criteriosa do sistema de referência, cujas propriedades devem ser bem estabelecidas. Uma referência usual é o chamado fluido de esferas duras, no qual só atuam forças de repulsão. Neste caso, a perturbação serve para introduzir os efeitos de atração de modo a completar a modelização do fluido real.

A teoria da cadeia dura perturbada tem como ponto de partida a teoria generalizada de van der Waals, a qual introduz duas correções na equação do gás ideal, uma considerando as atrações moleculares e uma outra para levar em conta as repulsões. Além disso, para moléculas poliatômicas, rotações e vibrações moleculares também afetam a equação de estado, o que não foi considerado por van der Waals.

Uma descrição de moléculas de cadeia longa que tem tido aceitação é a teoria da cadeia dura perturbada de Beret e Prausnitz (1975) e de Donohue e Prausnitz (1978), a qual é a síntese da teoria de polímeros de Flory (1970) e Prigogine (1957) e a teoria da esfera rígida perturbada de Alder et al., (1972) e de Barker e Henderson (1972). Seu desenvolvimento é baseado na função partição generalizada de van der Waals (eq. 3.11):

$$Q(N,V,T) = \frac{1}{N!} \left( \frac{V_f(\rho)}{\Lambda^3} \right)^N \left( q_{int}(T) \right)^N \left[ \exp\left(\frac{-\phi}{2kT}\right) \right]^N$$
(3.11)

Contribuições dos graus de liberdade translacional são dados pelo primeiro termo entre parênteses, onde  $\Lambda$  é uma constante dependente da temperatura. O segundo termo considera os movimentos de rotação e vibração molecular. Com a suposição que as funções partição rotacional e vibracional podem ser fatoradas em partes, resultando de movimentos internos, os quais são funções apenas da temperatura, e movimentos externos que são funções da temperatura e da densidade ) e seguindo a suposição de Prigogine (1975) de que os graus de liberdade rotacional e vibracional externos são equivalentes ao grau de liberdade translacional, tem-se

$$Q(N,V,T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3}\right) \left[\frac{V_f}{V} \exp\left(-\frac{\phi}{2kT}\right)\right]^{N_c} \left(q_{R,V,E}\right)_{int}^N$$
(3.19)

onde: 3c é o número total de graus de liberdade externos para cada molécula; c = 1, para moléculas simples como argônio e c > 1, para moléculas de cadeia longa. O parâmetro c reflete a extensão na qual a molécula pode exercer movimentos de rotação e vibração que

são afetados pela presença de moléculas vizinhas. Indiretamente, no entanto, c é, em geral, a medida do tamanho molecular uma vez que moléculas grandes têm mais movimentos de rotação e vibração que moléculas pequenas. Contudo, mais adequadamente, o parâmetro c reflete a flexibilidade da molécula. Desta forma, o parâmetro c para uma barra rígida é menor que para uma barra macia tendo as mesmas dimensões (Beret & Prausnitz, 1975).

A função partição PHCT, assim obtida, é utilizada na dedução da equação de estado PHCT como pode ser visto adiante, no capítulo IV.

## 3.4. TEORIA DA CÉLULA

O modelo da célula tem como base a representação simplificada do estado líquido e prediz propriedades da fase condensada usando propriedades básicas de substância pura tais como diâmetro da esfera dura e a energia potencial intermolecular. O modelo da célula foi sugerido por Eyring et al. (1937) que visualizaram que as moléculas em um líquido movemse dentro de células formadas por uma molécula central cercada de moléculas vizinhas mais próximas. Cada molécula é o centro de uma célula. O campo de força no qual as moléculas centrais movem-se representa o efeito combinado de seus vizinhos. O ponto mais importante sobre a teoria é aquele que diz que as células são as mesmas para todas as moléculas. Pode-se expressar a função partição configuracional dada pela equação (3.6) como (Chao e Greenkorn, 1975):

$$Q_{conf} = \frac{1}{N! V^N} \sum \left[ \int_{celula} \cdots \int \exp \frac{-\varepsilon}{kT} dx dy dz \right]^N$$
(3.20)

Na equação (3.20) a integral é avaliada para a célula de uma molécula apenas e não mais sobre o volume total do sistema, como definido anteriormente na equação (3.6). A energia  $\varepsilon$  refere-se ao campo de energia potencial total da molécula central devido a todas as demais moléculas. O somatório é sobre todos os arranjos das N moléculas nas N células.

O movimento de uma molécula em sua célula pode ser descrita pela função partição da célula definida por:

$$\varphi = \int_{celula} \cdots \int \exp \frac{-\varepsilon}{kT} dx dy dz$$
(3.21)

Substituindo a equação (3.21) na equação (3.20) e resolvendo o somatório chega-se a:

$$Q_{conf} = \left(\frac{\varphi}{V}\right)^{N}$$
(3.22)

Através da equação (3.22), a teoria da célula reduz o problema de configuração do líquido em um de determinação de  $\varphi$  para uma molécula individual. Avaliação explícita de  $\varphi$  tem levado à suposição de aditividade aos pares do potencial intermolecular. A energia  $\varepsilon$  pode ser determinada como uma função de posição da molécula central, assumindo que as moléculas vizinhas estejam localizadas em retículos como nos sólidos. Para líquidos a altas densidades, sabe-se que a energia potencial  $\varepsilon$  pode ser considerada essencialmente constante na célula e igual a  $\varepsilon_{\theta}$ , por causa do efeito médio dos principais vizinhos. Sob estas condições, o potencial da célula é dito ser suave. Em termos deste potencial, a função partição de uma molécula no líquido pode ser simplificada a

$$\varphi = V_f \exp \frac{-\mathcal{E}_0}{kT} \tag{3.23}$$

e  $\varepsilon_0$  denota o valor de  $\varepsilon$  com a molécula situada no centro da célula. O significado de  $V_f$ pode ser mostrado considerando moléculas de esferas rígidas. Neste caso especial,  $V_f$  é o volume que está disponível ao centro de uma molécula mover-se dentro da célula.

Pode-se expressar  $Q_{conf}$  em termos de  $V_f$  e  $\varepsilon_0$ , substituindo a equação (3.23) na equação (3.22):

$$Q_{conf} = \left(\frac{V_f}{V}\right)^N \exp\left(\frac{-E_0}{kT}\right)$$
(3.24)

onde  $E_0$ , chamada de energia do reticulado, é igual a  $N\varepsilon_0/2$ .

A função partição configuracional definida na equação (3.24) é a base para o desenvolvimento da equação de SUZUKI, como pode ser visto adiante no capítulo V.

### 3.5. CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR APLICADOS A PROCESSOS QUÍMICOS

O equilíbrio entre fases implica em uma situação na qual não ocorrem modificações macroscópicas no sistema em relação ao tempo. Os critérios que devem ser satisfeitos para o equilíbrio entre fases, mais especificamente, uma fase líquida (l) e uma fase vapor (v), de interesse neste trabalho, é dado por:

$$T' = T^{\nu} \tag{3.25}$$

$$P^{I} = P^{\nu} \tag{3.26}$$

$$f_i^l = f_i^v$$
 (*i* = 1,...*Nc*) (3.27)

÷

onde T é a temperatura, P é a pressão,  $f_i$  é a fugacidade do componente *i* e Nc é o número de componentes do sistema.

Em adição a estas equações, têm-se os balanços de massa das fases líquida e vapor dados pelas equações a seguir:

$$\sum_{i}^{Nc} x_{i} = 1 \qquad \qquad \sum_{i}^{Nc} y_{i} = 1 \qquad (3.28) e (3.29)$$

Por outro lado, nos cálculos de ELV, estão envolvidas "2n+2" variáveis: pressão (P), temperatura (T) e "n" composições na fase líquida e "n" na fase vapor ( $x_i$  e  $y_i$ , respectivamente). Uma vez que a equação (3.27) estabelece "n" relações e as equações (3.28) e (3.29) estabelecem outras 2 relações, tem-se, então, um total de "n+2" relações entre as "2n+2" variáveis da regra das fases. Como uma primeira etapa para a resolução do problema, é necessário especificar "n" destas variáveis. A partir desta abordagem, embora possam existir outros problemas tendo combinações diferentes de variáveis, os problemas de interesse em engenharia química enquadram-se, usualmente, em quatro classes:

. cálculo de T e "n-1" $y_i$ ; dados P e "n-1" $x_i$	(BOLHA T)
. cálculo de P e "n-1" $y_i$ ; dados T e "n-1" $x_i$	(BOLHA P)
. cálculo de T e "n-1" x <sub>i</sub> ; dados P e "n-1" y <sub>i</sub>	(ORVALHO T)
. cálculo de P e "n-1" x <sub>i</sub> ; dados T e "n-1" y <sub>i</sub>	(ORVALHO P)

Outro tipo de problema conhecido como vaporização *flash* a temperatura e pressão constante, é tratado separadamente. Este problema visa a calcular as composições das fases e a fração líquida, ou a fração vaporizada, de um sistema de composição global conhecida, em uma certa temperatura e pressão.

Quando se trabalha apenas com equações de estado, a fugacidade é relacionada ao coeficiente de fugacidade pelas equações a seguir:

$$f_i^{\ l} = x_i \phi_i^{\ l} P \tag{3.30}$$

$$f_i^{\nu} = y_i \phi_i^{\nu} P \tag{3.31}$$

onde  $\phi_i$  é o coeficiente de fugacidade do componente *i*.

Então da equação de igualdade de fugacidades vem que

$$x_i \phi_i^l = y_i \phi_i^v \tag{3.32}$$

e o coeficiente de fugacidade é dado por (Reid et al., 1988):

$$\ln \phi_{i} = \frac{\int_{V}^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_{i}} \right)_{T, \underline{V}, \underline{n}_{i}} - \frac{RT}{\underline{V}} \right] d\underline{V} - \ln Z}{RT}$$
(3.33)

As expressões para o coeficiente de fugacidade para as equações PHCT e SUZUKI são dadas nos capítulos IV e V, respectivamente, tanto para compostos puros como para o componente *i* na mistura.

Foram desenvolvidos programas, usando a linguagem FORTRAN para todos os tipos de cálculos mencionados acima para as equações estudadas, PHCT e SUZUKI.

Além disso, neste trabalho, atenção é dada ao cálculo de solubilidades de produtos naturais em  $CO_2$  supercrítico, realizado através de um cálculo *flash* a *T* e *P* modificado.

A predição da solubilidade é dada pelas condições de equilíbrio termodinâmico à temperatura e pressão de interesse e aplicando a definição do coeficiente de fugacidade ao equilíbrio líquido-vapor multicomponentes, obtém-se a respectiva fração molar do composto de interesse na fase vapor ou sua solubilidade:

$$y_i = \frac{\phi_i^{\prime} x_i}{\phi_i^{\nu}}$$
 i=1, nc (3.34)

Um modelo de equilíbrio de fases é, em princípio, capaz de fornecer a estrutura da composição da mistura nas condições de equilíbrio. O método usado, neste trabalho, para determinação das solubilidades, determina o equilíbrio de fases (composições x e y) à temperatura T e pressão P, quando se coloca em contato uma mistura de componentes de composição conhecida  $x_2^*$ ,  $x_3^*$ , ...,  $x_n^*$  (base livre de solvente) com um solvente (componente 1), podendo formar duas fases (L - L ou L - V), sendo que a fase pesada (L), mantém a proporção entre os componentes 2, 3, ..., n. O algoritmo empregado é baseado no método apresentado por Cabral (1993).

Em todos os tipos de cálculo de equilíbrio, as equações (3.28), (3.29), e (3.32) são resolvidas simultaneamente e envolvem a resolução da equação de estado quando do cálculo do fator de compressibilidade Z, ou em outras palavras do volume, das fases líquida e vapor. As equações de estado PHCT e SUZUKI, objetos de estudo neste trabalho, são equações não cúbicas e, portanto, não podem ser resolvidas analiticamente no volume, como as cúbicas (Poling et al., 1981), e sim através de algum processo iterativo (Mathias et al., 1984), o que poderia ser um problema devido a dois aspectos importantes: 1- durante os cálculos de equilíbrio de fases podem ocorrer combinações de pressão, temperatura e composição que levam a uma raiz de densidade não válida, daí o método de determinação da raiz deve ser capaz de identificar condições inconsistentes ou instáveis termodinamicamente;

2- o tempo de computação requerido para resolver uma equação não cúbica iterativamente versus o tempo requerido para resolver uma equação cúbica analiticamente. Neste trabalho, utilizou-se o algoritmo de Topliss et al. (1989) desenvolvido para solução de equações de estado não cúbicas, levando em conta estes fatores.

#### **3.6. ALGORITMO DE TOPLISS**

O algoritmo de Topliss é um procedimento eficiente para resolver equações de estado não cúbicas explícitas na pressão em relação ao volume. O método converge para casos difíceis(exemplo: raízes na região crítica); além do que, trata os casos mais fáceis eficientemente, necessitando de poucas iterações para convergência. Em adição a solução das raízes da equação de estado, o algoritmo de Topliss é capaz de identificar especificações inconsistentes ("raízes erradas").

A Figura (3.1) ilustra esquematicamente o procedimento de busca da raiz. Especificando a temperatura  $T^s$  e a composição  $x^s$ , os parâmetros da equação de estado são calculados e a equação explícita na pressão é reduzida a uma expressão para  $P(\rho)$ . O procedimento de busca da densidade tem que resolver esta expressão para a densidade  $\rho$ correspondendo à pressão especificada  $P^s$  e a fase de interesse. Se há mais que uma raiz real de  $P(\rho) = P^s$  na região de densidades válidas, a menor raiz corresponde a fase vapor, e a maior à fase líquida. Se há apenas uma raiz real, ela pode corresponder a fase vapor, líquida, ou fluida supercrítica. Portanto, o método deve retornar a densidade  $\rho$ , a classificação da curva  $P(\rho)$  e a classificação da densidade.

Neste trabalho, na programação do algoritmo de Topliss, para determinação da raiz foi utilizado o método da Falsa Posição e para determinação do ponto de mínimo da curva  $P(\rho)$  utilizou-se o método da Seção Áurea, ambos dados em Press et al. (1986).



FIGURA 3.1 - Algoritmo de Topliss

## Capítulo IV

# Aplicação de uma Equação de Estado não-Cúbica em Processos de Destilação -Equação PHCT

## <u>Capítulo IV - APLICAÇÃO DE UMA EQUAÇÃO DE ESTADO NÃO -</u> <u>CÚBICA EM PROCESSOS DE DESTILAÇÃO - EQUAÇÃO</u> <u>PHCT</u>

### 4.1. INTRODUÇÃO

A equação PHCT ("Perturbed Hard Chain Theory") prediz propriedades termodinâmicas de numerosos e variados tipos de sistemas de interesse industrial, englobando tanto moléculas simples, pequenas, esféricas como também moléculas maiores, de cadeia longa, estruturalmente complexas, como polímeros, em largas faixas de temperatura e pressão. No entanto, a equação é pouco utilizada na prática devido a vários fatores tais como o pouco conhecimento da equação por parte dos engenheiros de processo, a falta de parâmetros para grande número de compostos de interesse industrial e a complexidade estrutural, principalmente para misturas, do que pode resultar grandes tempos de computação em cálculos de processo.

Para utilização da equação PHCT em cálculos práticos de engenharia, é necessário, avaliar a facilidade de uso e desempenho desta equação quando comparada com as equações cúbicas comumente empregadas, como Soave-Redlich-Kwong (SRK) ou Peng-Robinson (PR).

O propósito deste trabalho é avaliação da equação de estado PHCT em cálculos de equilíbrio líquido-vapor e na simulação de uma coluna de destilação industrial envolvendo misturas de hidrocarbonetos de diferentes tamanhos. A coluna a ser simulada é a coluna depentanizadora da unidade DPG da COPENE, já simulada anteriormente, com sucesso, usando a equação SRK. Para analisar o desempenho, as predições das propriedades das correntes e o tempo de computação são comparados com cálculos semelhantes usando a equação SRK.

Para a simulação da coluna de destilação, usou-se um simulador de processos químicos comercial, ao qual foram incorporadas rotinas próprias para cálculo de equilíbrio e entalpia com a equação PHCT.

### 4.2. EQUAÇÃO DE ESTADO PHCT

Beret e Prausnitz (1975) desenvolveram a equação de estado PHCT com base na teoria da cadeia dura perturbada para fluidos puros. A equação resultante é aplicável tanto para moléculas simples quanto complexas bem como para cálculos de propriedades de gases e líquidos, já que a equação de estado PHCT é baseada na interpolação entre, por um lado, a teoria da esfera dura perturbada para pequenas moléculas (válida em todas as densidades) e, por outro lado, a teoria de Prigogine para moléculas de cadeia (válida apenas a densidades de líquido).

O modelo obedece as seguintes condições de contorno:

- a baixas pressões, todos os fluidos contendo moléculas simples ou complexas seguem a lei do gás ideal;
- 2. a densidades moderadas, todos os fluidos são descritos pela equação virial;
- Fluidos contendo moléculas simples (como Argônio) são descritas em todas as faixas de densidades pela teoria da perturbação de Alder (1972) e de Barker e Henderson (1972)
- Fluidos contendo moléculas complexas (polímeros) a altas densidades são descritas pelas teorias de Prigogine (1957) e Flory (1970).

Para seu desenvolvimento, Beret & Prausnitz partiram da função partição da cadeia dura perturbada como dada na equação (3. 19):

$$Q(N,V,T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3}\right) \left[\frac{V_f}{V} \exp\left(-\frac{\phi}{2kT}\right)\right]^{N_c} \left(q_{R,V,E}\right)_{\rm int}^N$$
(3.19)

Para estimar o volume livre,  $V_f$ , a expressão de Carnahan-Starling (1972) foi utilizada para cada segmento de cadeia:

$$V_{f} = V \exp\left[\frac{3\left(\frac{\tau}{\widetilde{v}}\right)^{2} - 4\left(\frac{\tau}{\widetilde{v}}\right)}{\left(1 - \frac{\tau}{\widetilde{v}}\right)^{2}}\right]$$
(4.1)

onde  $\tau$  é uma constante numérica ( $\tau = \pi \sqrt{2} / 6 = 0.7405$ ), e v é o volume reduzido definido por

$$\widetilde{v} = \frac{V}{Nrv^o} = \frac{v}{v^*} \quad ; \qquad v^o = \frac{\sigma^3}{\sqrt{2}} \quad e \quad v^* = N_A r \frac{\sigma^3}{\sqrt{2}} \tag{4.2.a,b,c}$$

r é o número de segmentos nos quais a molécula foi dividida;  $v^{o}$  é o volume de empacotamento por segmento,  $v^{*}$  é o volume característico da molécula e  $\sigma$  é o diâmetro da esfera rígida. Para moléculas de esferas rígidas, r = 1 e o volume do núcleo duro,  $rv^{o}$ , está relacionado com a constante *b* de van der Waals.

Para o campo potencial intermolecular, Beret e Prausnitz (1975) utilizaram os resultados de Alder (Alder et al., 1972) para moléculas cujas forças intermoleculares são representadas pelo potencial de poço quadrado, com a largura do poço igual a metade do diâmetro da molécula. Os resultados de Alder podem ser escritos na forma

$$\frac{\phi}{2} = \varepsilon.q.W(\tilde{T},\tilde{v})$$
(4.3)

onde  $\epsilon q$  é igual a energia característica por molécula; o parâmetro de energia,  $\epsilon$ , é por segmento externo de molécula e o parâmetro q é proporcional à área superficial externa de uma molécula.

Dos resultados da dinâmica molecular de Alder, W é dado por:

$$W(\widetilde{T},\widetilde{v}) = \sum_{n=1}^{4} \sum_{m=1}^{9} \left( \frac{A_{n,m}}{\widetilde{v}^m} \right) \left( \frac{1}{\widetilde{T}^{n-1}} \right)$$
(4.4)

onde  $A_{n,m}$  são constantes adimensionais tabeladas (Beret & Prausnitz, 1975) independentes da natureza das moléculas e

$$\widetilde{T} = \frac{T}{T^*} = \frac{ckT}{\varepsilon . q}$$
(4.5)

sendo  $T^*$  a temperatura característica e a equação (4.5) dá a medida da razão entre a energia cinética e a energia potencial por molécula.

Substituindo as expressões do volume livre (equação (4.1)) e da energia potencial (equação (4.3)) na equação (3.19) e usando-se a relação termodinâmica dada na equação (3.3)

$$P(N,V,T) = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

chega-se a equação de estado da cadeia dura perturbada, a qual pode ser expressa na seguinte forma:

$$Z = 1 + Z^{rep} + Z^{at} \qquad \therefore \quad Z = \frac{P_{\nu}}{RT}$$
(4.6)

sendo Z o fator de compressibilidade. O termo de repulsão é dado por

$$Z^{rep} = c \left[ \frac{4(\tau/\tilde{\nu}) - 2(\tau/\tilde{\nu})^2}{(1 - \tau/\tilde{\nu})^3} \right]$$
(4.7)

e o termo de atração é

$$Z^{al} = c \cdot \sum_{n=1}^{4} \sum_{m=1}^{9} \frac{m \cdot A_{n,m}}{\tilde{v}^m \tilde{T}^n}$$
(4.8)

A equação (4.6) tem três parâmetros ajustáveis:  $v^*$ ,  $(\varepsilon q/k)$ , e c, refletindo tamanho molecular (forças repulsivas), energia potencial molecular (forças atrativas), e o número de graus de liberdade externos, isto é, aqueles movimentos moleculares que são afetados pela densidade. Valores destes parâmetros para 22 fluidos puros são dados em Beret e Prausnitz (1975).

Para cálculos de equilíbrio de fases, o coeficiente de fugacidade dado pela equação PHCT, para componente puro, é

$$\ln \phi = \ln \left( \frac{\widetilde{T}}{\widetilde{P}\widetilde{v}c} \right) + c \cdot \left[ \frac{8(\tau/\widetilde{v}) - 9(\tau/\widetilde{v})^2 + 3(\tau/\widetilde{v})^3}{\left(1 - \tau/\widetilde{v}\right)^3} \right] + \frac{c}{\widetilde{T}} \left[ W - \widetilde{v} \left( \frac{\partial W}{\partial \widetilde{v}} \right)_{\widetilde{T}} \right]$$
(4.9)

$$\therefore \quad \left(\frac{\partial W}{\partial \widetilde{v}}\right)_{\widetilde{T}} = -\sum_{n=1}^{4} \sum_{m=1}^{9} \left(\frac{mA_{n,m}}{\widetilde{v}^{m+1}}\right) \left(\frac{1}{\widetilde{T}^{n-1}}\right)$$
(4.10)

## 4.2.1- EXTENSÃO À MISTURA

A extensão da teoria a misturas feita por Donohue e Prausnitz (1978) é baseada na teoria da perturbação de Barker e Henderson (1972), a qual é essencialmente uma teoria de um fluido, mas elimina a suposição de mistura randômica. Combinando esta teoria com a teoria de Prigogine para moléculas complexas, a teoria da cadeia dura perturbada pode ser usada para calcular propriedades de mistura mesmo quando os componentes diferem acentuadamente em tamanho, forma, ou energia potencial.

Para uma mistura contendo  $N_i$  moléculas do componente *i*, a função partição generalizada de van der Waals é (Donohue e Prausnitz, 1978):

$$Q = \frac{V^{N}}{\prod_{i} \left[N_{i} \cdot \Lambda_{i}^{3N_{i}}\right]} \left[\frac{V_{f}}{V} \exp \frac{-\phi}{2kT}\right]^{N} \left[q_{r,v}\right]^{N}$$
(4.11)

onde 
$$N = \sum_{i} N_i$$
 (4.12)

A função  $\Lambda_i$  depende apenas da temperatura e de propriedades de componente puro. No entanto,  $V_f$ ,  $\phi$ , e  $q_{r,v}$  dependem de propriedades da mistura.

Quando estendida a misturas, a função partição dada pela equação (4.11) deve satisfazer as seguintes condições de contorno:

 A densidades moderadas, a equação virial é válida para todos os gases puros ou em mistura e o segundo coeficiente virial deve ser uma função quadrática das frações molares

$$B = \sum_{i,j} x_i x_j B_{ij} \tag{4.13}$$

.

- A altas densidades, a entropia de mistura atérmica reduz-se à entropia de mistura de Flory-Huggins quando a razão entre o volume e o volume de núcleo duro é independente da composição.
- 3. Uma propriedade de excesso é definida em relação ao gás ideal à mesma temperatura, volume e composição. O potencial químico de excesso de um monômero em uma solução de polímero altamente concentrada deve permanecer finito quando a cadeia do polímero torna-se infinitamente longa.
- 4. Para levar em conta a estrutura molecular, quando a mistura contém moléculas (ou segmentos) com significantemente diferentes energias potenciais, a energia de Helmholtz derivada da função partição deve ser consistente com a teoria da perturbação de Henderson (1974) para misturas de moléculas esféricas.

Para satisfazer estas condições, a energia de Helmholtz A é expandida em uma série de potências do inverso da temperatura:

$$A - A^{ID} = A^{(0)} + \frac{A^{(1)}}{T} + \frac{A^{(2)}}{T^2} + \frac{A^{(3)}}{T^3} + \frac{A^{(4)}}{T^4}$$
(4.14)

onde o superescrito *ID* representa a propriedade do gás ideal. O termo  $A^{(0)}$  é o termo da força repulsiva da cadeia dura. É obtida da extensão da teoria de um fluido para misturas e é dada pela equação de esferas rígidas de Carnahan-Starling (1972):

$$\frac{A^{(0)}}{NkT} = \frac{N\langle c \rangle (3\tau \widetilde{\rho} - 4)\tau \widetilde{\rho}}{\left(1 - \tau \widetilde{\rho}\right)^2}$$
(4.15)

onde  $\tau = 0.7405$  e  $\tilde{\rho}$  é a densidade reduzida dada por

$$\widetilde{\rho} = \left\langle v^* \right\rangle / v \tag{4.16}$$

e a notação ( ) refere-se a propriedades de mistura.

Os termos de ordem mais alta na equação (4.14) representam contribuições das forças atrativas e têm a forma a seguir

$$A^{(n)} = f^{(n)} \left( \tilde{\rho}, \left\langle T^* \right\rangle^{(n)}, \left\langle c \right\rangle \right) \qquad n = 1, 2, 3, 4 \tag{4.17}$$

As funções  $f^{(n)}$  são extensões daquelas dadas por Alder (Alder et al., 1972) e  $\langle T^* \rangle^{(n)}$  depende de *n*.

A equação de estado obtida é então dada na forma da equação (4.6):

$$Z = 1 + Z^{rep} + Z^{at}$$

onde:

$$Z^{rep} = \langle c \rangle \left[ \frac{4(\tau/\tilde{v}) - 2(\tau/\tilde{v})^2}{(1 - \tau/\tilde{v})^3} \right]$$
(4.18)

$$Z^{ai} = \sum_{n=1}^{4} \sum_{m=1}^{6} \frac{mA_{n,m}}{T^{n}v^{m}} \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle \left\langle v^{*} \right\rangle^{m-1} \prod_{n=1} \left\langle T^{*} \right\rangle^{(n)} + \sum_{n=2}^{4} \sum_{m=1}^{6} \frac{mA_{(n-1),m}}{nT^{n}v^{m}} \left[ \left\langle cT^{*n}v^{*} \right\rangle - \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle \prod_{n=1} \left\langle T^{*} \right\rangle^{(n)} \right] \left\langle v^{*} \right\rangle^{m-1} \prod_{n=1}^{6} \left\langle T^{*} \right\rangle^{(n)} = \sum_{n=1}^{6} \frac{mA_{(n-1),m}}{nT^{n}v^{m}} \left[ \left\langle cT^{*n}v^{*} \right\rangle - \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle \prod_{n=1}^{6} \left\langle T^{*} \right\rangle^{(n)} \right] \left\langle v^{*} \right\rangle^{m-1} \prod_{n=1}^{6} \left\langle T^{*} \right\rangle^{(n)} = \sum_{n=1}^{6} \frac{mA_{(n-1),m}}{nT^{n}v^{m}} \left[ \left\langle cT^{*n}v^{*} \right\rangle - \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle \prod_{n=1}^{6} \left\langle T^{*} \right\rangle^{(n)} \right] \left\langle v^{*} \right\rangle^{(n)} = \sum_{n=1}^{6} \frac{mA_{(n-1),m}}{nT^{n}v^{m}} \left[ \left\langle cT^{*n}v^{*} \right\rangle - \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \sum_{n=1}^{6} \frac{mA_{(n-1),m}}{nT^{n}v^{m}} \left[ \left\langle cT^{*n}v^{*} \right\rangle - \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \sum_{n=1}^{6} \frac{mA_{(n-1),m}}{nT^{n}v^{m}} \left[ \left\langle cT^{*n}v^{*} \right\rangle - \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \sum_{n=1}^{6} \frac{mA_{(n-1),m}}{nT^{n}v^{m}} \left[ \left\langle cT^{*n}v^{*} \right\rangle - \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \sum_{n=1}^{6} \frac{mA_{(n-1),m}}{nT^{n}v^{m}} \left[ \left\langle cT^{*n}v^{*} \right\rangle - \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \sum_{n=1}^{6} \frac{mA_{(n-1),m}}{nT^{n}v^{m}} \left[ \left\langle cT^{*n}v^{*} \right\rangle - \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \sum_{n=1}^{6} \frac{mA_{(n-1),m}}{nT^{n}v^{m}} \left[ \left\langle cT^{*n}v^{*} \right\rangle - \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \sum_{n=1}^{6} \frac{mA_{(n-1),m}}{nT^{n}v^{m}} \left[ \left\langle cT^{*n}v^{*} \right\rangle + \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \sum_{n=1}^{6} \frac{mA_{(n-1),m}}{nT^{n}v^{m}} \left[ \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \sum_{n=1}^{6} \frac{mA_{(n-1),m}}{nT^{n}v^{m}} \left[ \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \sum_{n=1}^{6} \frac{mA_{(n-1),m}}{nT^{n}v^{m}} \left[ \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \sum_{n=1}^{6} \frac{mA_{(n-1),m}}{nT^{n}v^{m}} \left[ \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \sum_{n=1}^{6} \frac{mA_{(n-1),m}}{nT^{n}v^{m}} \left[ \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \sum_{n=1}^{6} \frac{mA_{(n-1),m}}{nT^{n}v^{m}} \left[ \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \sum_{n=1}^{6} \frac{mA_{(n-1),m}}{nT^{n}v^{m}} \left[ \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \sum_{n=1}^{6} \frac{mA_{(n-1),m}}{nT^{n}v^{m}} \left[ \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \sum_{n=1}^{6} \frac{mA_{(n-1),m}}{nT^{n}v^{m}} \left[ \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \left\langle cT^{*}v^{*} \right\rangle + \sum_{n=1}^{6}$$

$$-\sum_{m=1}^{6} \frac{(m+1)(C_J)_m}{v^{m+1}T^n} \left[ \left\langle cT^*v^* \right\rangle \left\langle T^* \right\rangle_L - \left\langle cT^*v^* \right\rangle \left\langle T^* \right\rangle^{(2)} \right] \left\langle v^* \right\rangle^m$$
(4.19)

e as regras de mistura são dadas por

$$\langle c \rangle = \sum_{i} x_i c_i \tag{4.20}$$

.

$$\left\langle v^{\star} \right\rangle = \sum_{i} x_{i} v_{i}^{\star} = \frac{N_{A}}{\sqrt{2}} \sum x_{i} r_{i} \sigma_{ii}^{3} \tag{4.21}$$

$$\left\langle cT^{*n}v^{*}\right\rangle = \frac{N_{A}}{\sqrt{2}}\sum \sum x_{i}x_{j}c_{i}\left(\frac{\varepsilon_{ij}q_{i}}{c_{i}k}\right)^{n}r_{j}\sigma_{ij}^{3}$$

$$(4.22)$$

$$\left\langle T^{*}\right\rangle_{L} = \frac{\sum_{i} x_{i} q_{i} \frac{\varepsilon_{ii} q_{i}}{c_{i} k}}{\sum_{i} x_{i} q_{i}}$$
(4.23)

$$\left\langle T^* \right\rangle^{(n)} = \frac{\sum_{i=j}^{n} x_i x_j q_i \left(\frac{q_i}{c_i}\right)^{(n-2)} \frac{\varepsilon_{ij} q_i}{c_i k} r_j \sigma_{ij}}{\sum_{i=j}^{n} x_i x_j q_i \left(\frac{q_i}{c_i}\right)^{(n-2)} r_j \sigma_{ij}^3} \qquad \left\langle T^* \right\rangle^{(1)} = 1 \qquad (4.24)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{ij}} \left(1 - k_{ij}\right) \tag{4.25}$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \tag{4.26}$$

onde  $x_i$  é a fração molar do componente e  $k_{ij}$  é o parâmetro de interação binária entre os componentes *i* e *j*. As constantes  $A_{n,m}$  são dadas em Donohue e Prausnitz (1978) e as constantes  $C_J$  são:  $C_1 = -14,0$ ;  $C_2 = -18,979$ ;  $C_3 = 31,6772$  e  $C_4 = C_5 = C_6 = 0$ .

A equação PHCT para misturas tem sete parâmetros moleculares para cada componente:  $T^*$ ,  $v^*$ , c, s, q,  $\varepsilon$ ,  $\sigma$ , mas apenas cinco destes são independentes. Três destes parâmetros ( $T^*$ ,  $v^*$  e c) são necessários para calcular propriedades de componente puro, e estes são obtidos de dados experimentais de pressão de vapor e densidade de líquido. Os outros parâmetros são determinados correlacionando parâmetros para um grande números de fluidos similares (Donohue & Prausnitz, 1978).

Para calcular propriedades de misturas, de acordo com a equação (4.25), são necessários parâmetros de interação binária,  $k_{ij}$ , os quais podem ser encontrados para vários binários em Donohue e Prausnitz (1978) e Kaul et al. (1980). Além disso, Donohue e Prausnitz (1978) correlacionaram os parâmetros  $k_{ij}$  determinados para sistemas binários de metano e etano com alcanos normais e ramificados com o número de carbono do segundo componente. Esta correlação pode ser usada para interpolar e extrapolar parâmetros para misturas para as quais não existem dados experimentais disponíveis. Comportamento similar pode ser esperado para outros sistemas.

Para cálculos de equilibrio de fases de sistemas multicomponentes, o coeficiente de fugacidade do componente *i* na mistura dado pela equação PHCT foi, neste trabalho, obtido através da equação (3. 33) e é mostrado a seguir. Esta expressão não é encontrada publicada na literatura.

$$\ln \hat{\phi}_{i} = -\ln Z + c_{i} \left[ \frac{4(\tau/\widetilde{v}) - 3(\tau/\widehat{v})^{2}}{(1 - \tau/\widetilde{v})^{2}} \right] - \frac{\langle c \rangle v_{i}^{*}}{\langle v^{*} \rangle} \left[ \frac{4(\tau/\widetilde{v}) - 3(\tau/\widehat{v})^{2}}{(1 - \tau/\widetilde{v})^{3}} \right] +$$

 $+\sum_{n=1}^{4}\sum_{m=1}^{6}\frac{(1+m)A_{n,m}}{T^{n}v^{m}}MIX1(n)\left\langle v^{*}\right\rangle ^{m-1}+\sum_{n=1}^{4}\sum_{m=1}^{6}\frac{A_{n,m}}{T^{n}v^{m}}\cdot\frac{\partial}{\partial N_{i}}[MIX1(n)]\left\langle v^{*}\right\rangle ^{m-1}+$ 

$$+\sum_{n=1}^{4}\sum_{m=1}^{6}\frac{(m-1)A_{n,m}}{T^{n}v^{m}}MIX1(n).\langle v^{*}\rangle^{m-2}.\frac{\partial}{\partial N_{i}}[\langle v^{*}\rangle] +\sum_{n=2}^{4}\sum_{m=1}^{6}\frac{(1+m)A_{(n-1),m}}{nT^{n}v^{m}}MIX2(n)\langle v^{*}\rangle^{m-1} +\sum_{m=1}^{4}\sum_{m=1}^{6}\frac{(1+m)A_{(m-1),m}}{nT^{m}v^{m}}MIX2(n)\langle v^{*}\rangle^{m-1}$$

$$+\sum_{n=2}^{4}\sum_{m=1}^{6}\frac{A_{(n-1),m}}{nT^{n}v^{m}}\frac{\partial}{\partial N_{i}}\left[MIX2(n)\right]\left\langle v^{*}\right\rangle^{m-1}+\sum_{n=2}^{4}\sum_{m=1}^{6}\frac{(m-1)A_{n,m}}{T^{n}v^{m}}MIX2(n)\left\langle v^{*}\right\rangle^{m-2}\frac{\partial}{\partial N_{i}}\left[\left\langle v^{*}\right\rangle\right]+\sum_{n=2}^{4}\sum_{m=1}^{6}\frac{(m-1)A_{n,m}}{T^{n}v^{m}}MIX2(n)\left\langle v^{*}\right\rangle^{m-2}\frac{\partial}{\partial N_{i}}\left[\left\langle v^{*}\right\rangle\right]+\sum_{n=2}^{4}\sum_{m=1}^{6}\frac{(m-1)A_{n,m}}{T^{n}v^{m}}MIX2(n)\left\langle v^{*}\right\rangle^{m-2}\frac{\partial}{\partial N_{i}}\left[\left\langle v^{*}\right\rangle\right]+\sum_{n=2}^{4}\sum_{m=1}^{6}\frac{(m-1)A_{n,m}}{T^{n}v^{m}}MIX2(n)\left\langle v^{*}\right\rangle^{m-2}\frac{\partial}{\partial N_{i}}\left[\left\langle v^{*}\right\rangle\right]+\sum_{n=2}^{4}\sum_{m=1}^{6}\frac{(m-1)A_{n,m}}{T^{n}v^{m}}MIX2(n)\left\langle v^{*}\right\rangle^{m-2}\frac{\partial}{\partial N_{i}}\left[\left\langle v^{*}\right\rangle\right]+\sum_{m=1}^{6}\sum_{m=1}^{6}\frac{(m-1)A_{m,m}}{T^{n}v^{m}}MIX2(n)\left\langle v^{*}\right\rangle^{m-2}\frac{\partial}{\partial N_{i}}\left[\left\langle v^{*}\right\rangle\right]$$

$$-\sum_{m} \frac{(m+2)(C_{J})_{m}}{T^{2}v^{m+1}} MIX3 \langle v^{*} \rangle^{m} - \sum_{m} \frac{(C_{J})_{m}}{T^{2}v^{m+1}} \frac{\partial}{\partial N_{i}} [MIX3] \langle v^{*} \rangle^{m} - \sum_{m} \frac{m(C_{J})_{m}}{T^{2}v^{m+1}} MIX3 \langle v^{*} \rangle^{m-1} \frac{\partial}{\partial N_{i}} [\langle v^{*} \rangle]$$

(4.27)

onde:

$$MIX1(1) = \left\langle cT^*v^* \right\rangle \tag{4.28}$$

$$MIX1(n) = MIX1(n-1)\langle T^* \rangle^{(n)}$$
  $n = 2,3,4$  (4.29)

$$MIX2(n) = \left[ \left\langle cT^{*(n)}v^{*} \right\rangle - MIX1(n) \right] \qquad n = 2,3,4$$
(4.30)

$$MIX3 = \left[ MIX1(1) \left\langle T^* \right\rangle_L - MIX1(2) \right] = MIX1(1) \left[ \left\langle T^* \right\rangle_L - \left\langle T^* \right\rangle^{(2)} \right]$$
(4.31)

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \left[ MIX1(1) \right] = \sum_j x_j B_{ij} + \sum_l x_l B_{li} - 2 MIX1(1)$$
(4.32)

$$\frac{\partial}{\partial N_{i}} \left[ MIX 1(n) \right] = \left\langle T^{*} \right\rangle^{(n)} \frac{\partial}{\partial N_{i}} \left[ MIX 1(n-1) \right] + MIX 1(n-1) \frac{\partial}{\partial N_{i}} \left[ \left\langle T^{*} \right\rangle^{(n)} \right] \qquad n = 2, 3, 4$$

(4.33)

$$\frac{\partial}{\partial N_i} [MIX2(n)] = \frac{\partial}{\partial N_i} [\langle cT^{*(n)}v^* \rangle] - \frac{\partial}{\partial N_i} [MIX1(n)] \qquad n = 2,3,4 \qquad (4.34)$$

•

$$\frac{\partial}{\partial N_{i}}[MIX3] = \left[\left\langle T^{*}\right\rangle_{L} - \left\langle T^{*}\right\rangle^{(2)}\right]\frac{\partial}{\partial N_{i}}[MIX1(1)] + MIX1(1)\left\{\frac{\partial}{\partial N_{i}}\left[\left\langle T^{*}\right\rangle_{L}\right] - \frac{\partial}{\partial N_{i}}\left[\left\langle T^{*}\right\rangle^{(2)}\right]\right\}$$

(4.35)

$$\frac{\partial}{\partial N_{i}} \left[ \left\langle T^{*} \right\rangle^{(n)} \right] = \frac{\sum_{j} x_{j} D_{ij}(n) + \sum_{l} x_{l} D_{li}(n) - \left\langle T^{*} \right\rangle^{(n)} \left( \sum_{j} x_{j} E_{ij}(n) + \sum_{l} x_{l} E_{li} \right)}{\sum_{l} \sum_{j} x_{l} x_{j} E_{lj}}$$

$$(4.36)$$

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \left[ \left\langle cT^{*(n)} v^* \right\rangle \right] = \sum_i x_i F_{ii}(n) + \sum_j x_j F_{ij}(n) - 2 \left\langle cT^{*(n)} v^* \right\rangle$$
(4.37)

$$\frac{\partial}{\partial N_{i}} \left[ \left\langle T^{*} \right\rangle_{L} \right] = \frac{G_{i} - q_{i} \left\langle T^{*} \right\rangle_{L}}{\sum_{l} x_{l} q_{l}}$$
(4.38)

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \left[ \left\langle v^* \right\rangle \right] = v_i^* - \left\langle v^* \right\rangle \tag{4.39}$$

$$B_{ij} = \frac{\varepsilon_{ij}q_i}{k} \frac{r_j\sigma_{ij}}{\sqrt{2}}$$
(4.40)

$$D_{lj}(n) = q_l \left(\frac{q_l}{c_l}\right)^{(n-2)} \frac{\varepsilon_{lj}q_l}{c_l k} r_j \sigma_{lj}^3$$
(4.41)

$$E_{lj}(n) = q_l \left(\frac{q_l}{c_l}\right)^{(n-2)} r_j \sigma_{lj}^3$$
(4.42)

•

$$F_{lj}(n) = c_l \left(\frac{\varepsilon_{lj} q_l}{c_l k}\right)^n \frac{r_j \sigma_{lj}^3}{\sqrt{2}}$$
(4.43)

$$G_l = q_l \frac{\varepsilon_{ll} q_l}{c_l k} \tag{4.44}$$

## 4.3. AVALIAÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV)

## 4.3.1. SUBSTÂNCIA PURA

Para avaliar a aplicabilidade da equação PHCT para compostos puros, foram calculadas pressões de vapor e volume de líquido saturado para alguns compostos com diferentes tamanhos moleculares. Estas propriedades também foram calculadas usando a equação SPHCT com parâmetros determinados por Kim et al. (1986) e van Pelt (1992), de modo a justificar a escolha da equação PHCT original em detrimento de uma das suas modificações, estruturalmente mais simples, como por exemplo a mais popular delas, a equação SPHCT.

Os parâmetros das substâncias puras utilizados são dados em Beret e Prausnitz (1975) e Kaul et al. (1980), estando o banco de dados destes parâmetros restritos a estas duas fontes, apresentando um total de 45 compostos.

As tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os desvios médios e máximos obtidos com as equações PHCT e SPHCT, quando comparados com valores experimentais determinados a partir de correlações do banco de dados DIPPR. Observa-se que os desvios obtidos são, em geral, menores para a equação PHCT. A maior diferença observada é em relação ao CO<sub>2</sub>, para o qual a equação PHCT apresenta um desvio muito maior que a equação SPHCT na predição da pressão, porém menor na predição do volume de líquido.

Também das Tabelas 4.1 e 4.2, os altos desvios observados com a equação SPHCT com parâmetros de van Pelt (1992) devem-se ao fato destes parâmetros terem sidos ajustados para reproduzir as propriedades nas proximidades do ponto crítico, onde os desvios são bem pequenos.

Observa-se ainda que a equação SPHCT apresenta problemas de convergência.

		PI	ЧСТ	SPHCT	
Composto	Temperatura (K)	Médio %	Máximo %	Médio %	Máximo %
Propano	185 - 345	-0.778	-4.83	0.61 13.70	10.78 <sup>(1)</sup> 47.72 <sup>(2)</sup>
n-Pentano n-Heptano	235 - 445 270 - 510	0.52 0.47	-8.75 -7.19	NC 1.86 13.89	NC 16.22 <sup>(1)</sup> 56.35 <sup>(2)</sup>
n-Eicosano CO <sub>2</sub>	471 - 651 152 - 282	-7.37 -9.77	-10.53 -38.72	NC -0.01	NC 4.63 <sup>(1)</sup>

Tabela 4.1- Desvios médios e máximos na Pressão de Vapor

Notas:  $Desvio\% = (P_{exp} - P_{calc}) / P_{exp} x 100$  NC - não converge (1) Kim et al. (1986); (2) van Pelt et al. (1992)

Tabela 4	1.2-	Desvios	médios	e máximos	no Vo	olume d	e Líquido	Saturado
----------	------	---------	--------	-----------	-------	---------	-----------	----------

		PHC	CT	SPH	CT		
Composto	Temperatura (K)	Médio %	Máximo %	Médio %	Máximo %		
	(4)	/ <b>v</b>		,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,			
Propano	185 - 345	-1.38	-4.22	-0.10	- <b>8.78</b> <sup>(1)</sup>		
1				-0.49	-21.07 <sup>(2)</sup>		
n-Pentano	235 - 445	1.08	1.78	NC	NC		
n-Heptano	270 - 510	-0.84	-2.94	-3.82	17.20 <sup>(1)</sup>		
·				-3.78	-39.68 <sup>(2)</sup>		
CO <sub>2</sub>	152 - 282	0.52	1.92	-5.48	15.75 <sup>(1)</sup>		
~				-0.09	-19.75 <sup>(2)</sup>		

Notas:  $Desvid = (Niq_{exp} - Niq_{adc}) / Niq_{exp} x100$ 

(1) Kim et al. (1986); (2) van Pelt et al. (1992)

As Figuras 4.1 e 4.2 a seguir mostram curvas de pressão de vapor e volume de líquido saturados versus temperatura para os compostos mostrados nas tabelas 4.1 e 4.2 acima. Nota-se que os valores calculados das propriedades estudadas, em geral concordam

bem com os dados experimentais, apresentando desvios maiores nas proximidades do ponto crítico. Observa-se ainda que os desvios são maiores em relação aos volumes de líquido saturado.



Figuras 4.1.(a) ... (d) - Pressão de Vapor calculada e experimental



Figuras 4.2.(a) ... (c) - Volume de líquido saturado

### 4.3.2. MISTURAS

As propriedades de misturas multicomponentes podem ser obtidas usando apenas parâmetros de componentes puros e parâmetros de interação binária. Os parâmetros de interação utilizados para a equação PHCT foram obtidos da literatura (Donohue e Prausnitz, 1978 e Kaul e Prausnitz, 1980), enquanto que para a equação SPHCT, como os parâmetros de interação binária recomendados na literatura não reproduzem bem os resultados experimentais, os dados utilizados foram ajustados para melhor representação da curva de equilíbrio.

Foram calculados pontos de bolha (pressão e temperatura) para sistemas binários típicos, utilizando as equações PHCT e SPHCT. A Tabela 4.3 lista erros médios e máximos para a pressão ou temperatura e composição da fase líquida. Observa-se que os desvios são pequenos, sugerindo boa concordância entre os valores experimentais e calculados, mesmo para sistemas com componentes de tamanhos moleculares diferentes, embora a equação PHCT seja ligeiramente superior, apresentando desvio médio global na pressão de 1,89 % contra 3,19 % para a equação SPHCT. As Figuras 4.3 (a ... g) mostram os mesmos resultados, para alguns dos sistemas apresentados na Tabela 4.3. Observa-se que os desvios maiores ocorrem na região de alta concentração do componente leve  $(x_i \rightarrow 1)$ , ou seja a altas pressões.

		РНСТ				SPHCT				
Sistemas	NP	Press	ão (%)	Y(1)	) (%)	Pressão (%) Y(1) (%)		) (%)	Referências	
		Médio	Máximo	Médio	Máximo	Médio	Máximo	Médio	Máximo	
C1-N2	15	1.12	2.95	1.22	14.66	NC	NC	NC	NC	Kidnay et al., 1975
$C_1 - C_3$	12	0.04	-2.35	-0.09	-1.14	-0.14	4.57	-0.15	1.32	Wichterle &
C <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	13	0.94	2.11	0.33	2.81	NC	NC	NC	NC	Kobayashi, 1970 Fredenslund & Mollerup, 1974
C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	14	-6.59	-25.43	-3.09	-16.70	-8.88	24.01	-4.03	-17.39	Zais & Silberberg, 1970
C <sub>2</sub> -C <sub>10</sub>	8	1.51	11.34	-0.03	-0.06	2.08	8.37	-0.03	-0.05	Reamer & Sage, 1962
C3 -C5	11	NC	NC	NC	NC	4.88	8.49	1.05	2.11	Sage & Lacey, 1940
C3 -C5 *	7	0.16	0.28	-0.64	-4.58	-0.48	-1.36	-0.13	-6.59	Sage & Lacey, 1940
C5 -C7A	10	1.48	5.99	0.49	3.20	-3.20	-8.73	0.15	2.16	Li et al., 1972
$CO_2 - C_3$	10	NC	NC	NC	NC	-2.00	-2.01	-0.64	-1.16	Hamam & Lu, 1976
CO <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	21	3.29	5.25	-0.20	6.59	3.85	6.18	-0.49	4.32	Olds et al., 1949
Notas: $DxyioP\% = (Pexp - Padc) / Pexp x100$ $DesvioP\% = (Yexp - Ycalc) / Yexp x100$										

Tabela 4.3 - Desvios médios e máximos no cálculo de ELV

 Notas: DesvioP%=(Pexp-Padc) / Pexpx100
 DesvioY% = (Yexp-Ycalc) / Yexpx1

 \* desvios na temperatura
 C7A- Tolueno
 NC - não convergiu

Para a equação PHCT fez-se a predição do equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário metano (1) - propano (2) - n-butano (3) (Rigas et al., 1959), encontrando-se desvios médios na pressão de 3,04% e na composição do componente 1 de 0,0339, sugerindo uma boa representação também de misturas multicomponentes.


Figuras 4.3 (a) ... (f) - Diagramas de equilíbrio líquido - vapor calculados com as eqs. PHCT e SPHCT comparados com dados experimentais

Os programas para cálculo de temperatura e pressão de bolha e orvalho utilizados apresentaram problemas de convergência nas proximidades do ponto crítico e para sistemas supercríticos, provavelmente devido ao fato do fator de compressibilidade crítico,  $Z_c$ , para estas equações serem muitos altos, da ordem de 0,35, e portanto, predizem insatisfatoriamente propriedades nesta região. Também não houve convergência nos cálculos de ponto de bolha utilizando os parâmetros da equação SPHCT calculados pelo método de van Pelt et al. (1992).

Comparando o desempenho das equações PHCT e SPHCT verificou-se que a equação PHCT original, embora mais complexa, dá resultados mais confiáveis que a modificação de Kim tanto para propriedades de compostos puros quanto na predição do ELV de misturas binárias, redundando, porém, em maiores tempos de computação para os mesmos cálculos binários. A equação SPHCT também apresenta maiores problemas em relação à convergência. Deve-se as estes fatos ter-se optado, neste trabalho, em aplicar a equação PHCT e não a mais popular SPHCT ao cálculo de destilação.

A capacidade de predição do equilíbrio líquido-vapor de misturas utilizando a equação PHCT original é comparada também em relação às equações cúbicas, no caso representadas pela equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK). Os resultados para alguns sistemas são apresentados na Tabela 4.4 para sistemas binários apolares típicos, onde os componentes diferem em tamanho e estrutura molecular em uma larga faixa de pressão. Em ambas as equações foram utilizados parâmetros de interação binária de modo a obter uma representação quantitativamente satisfatória do diagrama de fases.

Sistema	Temperatura	Pressão		РНСТ		SRK			
	(K)	(bar)	$\Delta P(bar)$	ΔΡ%	Δy1	$\Delta P(bar)$	ΔΡ%	Δy1	
Etano-Hexano	394.26	3.45-26.55	3.62	9.95	0.025	3.94	8.96	0.017	
Etano-Decano	277.59	4.12-79.01	0.38	3.83	0.0003	0.25	1.85	0.0003	
n-Pentano-Tolueno	293.15	0.03-0.57	0.012	3.25	0.0017	0.00	1.14	0.0003	
CO <sub>2</sub> -n-Butano	310.93	3.55-62.05	0.78	3.9	0.0038	0.33	1.18	0.0031	

Tabela 4.4 - Equilíbrio Líquido-Vapor: PHCT vs. SRK

Observa-se da Tabela 4.4 que os desvios médios tanto na pressão quanto na composição são maiores quando utiliza-se a equação PHCT, embora as diferenças não sejam significativas, principalmente se são considerados os desvios absolutos e não os percentuais. Os desvios médios globais na pressão são 1, 198 bar e 1,130 bar para as equações PHCT e SRK, respectivamente.

As habilidades das equações de estado PHCT e SRK na predição de ELV dos sistemas da Tabela 4.4 também podem ser comparadas nos gráficos da Figura 4.4 (a ... d).



Figuras 4.4 ( a ) ... ( d ) - Diagramas de equilíbrio líquido - vapor calculados com as eqs. PHCT e SRK comparados com dados experimentais

Os resultados mostrados na Tabela 4.4 e na Figura 4.4 sugerem que as equações PHCT e SRK são equivalentes na predição de propriedades de misturas binárias envolvendo hidrocarbonetos usualmente encontrados na indústria petroquímica.

Uma avaliação mais ampla do ELV, envolvendo mais sistemas, fica prejudicada devido a escassez de parâmetros binários, para a equação PHCT, encontrados na literatura, principalmente para sistemas nos quais os compostos apresentam grande assimetria.

# 4.4. SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO

Colunas fracionadoras multi-estágios são operações unitárias complexas de simular. Estas colunas consistem de uma série de estágios de equilíbrio. Um estágio pode ser representado como na Figura 4.5 a seguir. Um estágio pode ter uma ou mais correntes de alimentação, produtos líquido e/ou vapor, e ser aquecido ou resfriado com um trocador lateral.



Figura 4.5 - Representação de um estágio de equilíbrio

Um método rigoroso descreve uma coluna como um grupo de equações básicas e resolve estas equações para calcular as condições de operação da coluna. A este conjunto de equações é dada a designação de equações MESH e engloba:

1. Equações de balanço material total e por componente:

$$F_n + V_{n+1} + L_{n-1} = V_n + L_n \tag{4.45}$$

$$F_n \cdot z_{in} + V_{n+1} \cdot y_{in+1} + L_{n-1} \cdot x_{in-1} = V_n \cdot y_{in} + L_n \cdot x_{in}$$
(4.46)

2. Equações de equilíbrio:

$$y_{in} = K_{in} \cdot x_{in} \tag{4.47}$$

3. Somatórios ou equações estequiométricas ou restrições de composição:

$$\sum x_{in} - 1 = 0 \qquad \qquad \sum y_{in} - 1 = 0 \qquad (4.48) e(4.49)$$

4. Equações de balanço de energia:

$$Q_n + F_n \cdot H_{F,n} + V_{n+1} \cdot H_{V,n+1} + L_{n-1} \cdot H_{L,n-1} = V_n \cdot H_{V,n} + L_n \cdot H_{L,n}$$
(4.50)

A solução é atingida quando todas as equações MESH são satisfeitas.

Desta forma, fica claro que em processos de destilação há necessidade de modelos para gerar as propriedades termodinâmicas requeridas para o cálculo. Neste caso, foi usado um modelo baseado em equações de estado e usada a equação PHCT.

Como a equação PHCT não está disponível em simuladores comerciais, foi necessário utilizar um simulador que permitisse a introdução de rotinas próprias para os cálculos de equilíbrio e entalpia. Como estas rotinas estão escritas em FORTRAN, utilizou-

.

se o ASPEN Plus versão 9.1-3, o qual também usa esta linguagem, tornando, portanto, mais fácil a compatibilidade entre as rotinas do usuário e as rotinas internas do simulador.

As rotinas do usuário introduzidas foram as necessárias ao cálculo dos coeficientes de fugacidade, entalpia de mistura e volume molar. Também foram utilizadas rotinas internas do ASPEN dentro de rotinas do usuário, como no caso da entalpia de gás ideal para cálculo da entalpia.

Além disso, seguindo a filosofia do ASPEN, foi necessário criar um novo conjunto de rotas e modelos para cálculo das propriedades em questão. Assim, foi criado um "Option-Set" denominado PHCT baseado em um "Option-Set" interno do ASPEN para uma equação de estado. No novo "Option-Set" foram criadas rotas específicas para cálculo dos coeficientes de fugacidade e entalpia de mistura usando o modelo do usuário, mantendo as demais propriedades calculadas como no "Option-Set" original.

Também foram introduzidas as propriedades de componente puro para equação PHCT, isto é, os parâmetros característicos  $v^*$ ,  $T^* e c$ .

Foi realizado o cálculo de um FLASH binário para assegurar que tanto a introdução das rotinas e dos parâmetros necessários quanto a criação das novas rotas de cálculo usando o modelo do usuário foram implementadas corretamente.

Para teste da simulação de um processo de destilação foi escolhida a coluna depentanizadora da unidade DPG da COPENE, simulada anteriormente, com sucesso, com a equação SRK. Devido ao fato do banco de dados de componente puro para a equação PHCT, encontrado na literatura, ser muito limitado, fez-se uma composição da carga, agrupando componentes semelhantes na forma de pseudo-componentes. Com esta nova carga, mesma configuração e especificação da coluna original, foram feitas as simulações utilizando as equações SRK e PHCT.

Também devido a escassez de parâmetros de interação binária para equação PHCT, na literatura, para a maioria dos binários envolvidos na simulação, o teste foi realizado sem estes parâmetros tanto para a PHCT quanto para SRK.

61

A Tabela 4.5 apresenta os resultados da simulação na forma das propriedades e distribuição dos componentes nas correntes de topo, lateral e fundo. Os tempos de computação e o número de iterações podem ser vistos na Tabela 4.6.

Os resultados das Tabelas 4.5 e 4.6 mostram que as equações de estado PHCT e SRK, ambas sem parâmetros de interação binária, são equivalentes na predição das propriedades das correntes e distribuição dos componentes nos produtos, embora o tempo de computação para a equação PHCT seja cerca de dez vezes maior que para a equação SRK, quando se trata de tempo de CPU e cerca de quatro vezes maior, em tempo real. Esta diferença nos tempos de computação deve-se ao fato da equação PHCT ser estruturalmente complexa, enquanto a equação SRK é matematicamente mais simples.

Equação		PHCT			SRK				
Correntes	Carga	Торо	Lateral	Fundo	Торо	Lateral	Fundo		
Propriedades									
Temperatura (°C)	75.00 *	53.33	69.12	144.76	52.39	67.71	141.84		
Pressão (kg/cm <sup>2</sup> )	4.03 *	2.83	3.16	3.53	2.83	3.16	3.53		
Entalpia (kcal/kg)	-159.44 <sup>(1)</sup>	-498.91	-556.13	-38.897	-498.97	-556.34	-38.998		
	-150.09 <sup>(2)</sup>								
Vazão (kg/h)	54025.6 *	193.58	9503.14	44328.9	193.58	9503.14	44328.9		
n-Butano	161.99 *	69.96	92.03		69.22	92.81			
i-Pentano	5333.74 *	99.25	5234.50	3.34E-4	98.14	5235.59	2.35E-4		
n-Pentano	4004.61 *	24.06	3980.53	0.0238	25.90	3978.66	0.0146		
Ciclopentano	338.78 *	0.3221	196.08	142.38	0.3220	196.08	142.38		
n-Hexano	1584.98 *	4.21E-8	7.84E-4	1584.98	6.43E-8	1.22E-3	1584.98		
Benzeno	14641.6 *			14641.6			14641.6		
Ciclohexano	3035.95 *			3035.95			3035.95		
n-Heptano	2461.92 *			2461.92			2461.92		
Tolueno	10233.4 *			10233.4			10233.4		
n-Octano	532.83 *			532.83			532.83		
Etilbenzeno	950.22 *			950.22			950.22		
p-Xileno	734.26 *			734.26			734.26		
m-Xileno	1727.67 *			1727.67			1727.67		
o-Xileno	901.03 *			901.03			901.03		
n-Nonano	4187.76 *			4187.76			4187.76		
Butilbenzeno	2658.07 *			2658.07			2658.07		
Dodecano	536.86 *			536.86			536.86		

Tabela 4.5.	Resultados	da	Simulação
-------------	------------	----	-----------

\* Especificado; (1) Eq. PHCT; (2) Eq. SRK

Tabela 4.6. Tempo de computação e número de iterações

Equação	РНСТ	SRK
Tempo de CPU	26.31	2.47
(unidades de CPU)		
Tempo real (min)	9.0	2.0
Número de iterações	4	3

Embora o tempo de computação seja um dos fatores que orientam a decisão quanto à adoção do modelo PHCT como uma ferramenta rotineira de cálculo, a grande diferença observada nos tempos de computação não invalida a utilização deste modelo, já que pode-se contar com computadores cada vez mais velozes.

#### 4.5. CONCLUSÃO

A equação PHCT original mostra ser equivalente à equação SRK na predição de propriedades de misturas de hidrocarbonetos de algumas misturas binárias e multicomponentes, em equilíbrio líquido-vapor, encontradas em processos petroquímicos. No entanto, o uso do modelo PHCT na simulação de processos de destilação fica prejudicado pela complexidade da equação, o que ocasiona relativamente grandes tempos de CPU, pois durante a simulação os cálculos de equilíbrio são realizados milhares de vezes. Outro fator que impede o uso generalizado da equação PHCT original na engenharia de processos petroquímicos é a falta de extensas tabelas de parâmetros de componentes puros e de misturas. As tabelas existentes praticamente se limitam a hidrocarbonetos de cadeia normal enquanto que aquelas construídas para as modificações da equação são específicas para os novos modelos. Desta maneira, não é de estranhar que na versão utilizada do simulador ASPEN tenha sido eliminada uma opção envolvendo uma modificação da equação PHCT, existente na versão anterior.

Apesar destas desvantagens, paradoxalmente, a equação PHCT (e suas modificações) tem ainda vastas possibilidade de aplicação justamente por causa de sua complexidade, nos processos de tratamento de misturas para as quais as equações cúbicas não são estruturalmente apropriadas. Como exemplo podem-se citar os processos de polimerização e de separação de misturas poliméricas bem como os processos de extração supercrítica de produtos naturais, onde as moléculas envolvidas diferem muito em tamanho e são submetidas a condições severas de temperatura e pressão. No entanto, em todos os casos, há que se determinar os parâmetros de substâncias puras e de interação binária para sua aplicação.

# Capítulo V

Aplicação de uma Equação de Estado não Cúbica em Processos de Extração Supercrítica - Equação de SUZUKI

# <u>Capítulo V - APLICAÇÃO DE UMA EQUAÇÃO DE ESTADO NÃO -</u> <u>CÚBICA EM PROCESSOS DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA -</u> <u>EQUAÇÃO DE SUZUKI</u>

## 5.1 - INTRODUÇÃO

A equação de SUZUKI, proposta por Suzuki et al. (1989, 1990a) é uma equação de estado de oitavo grau, sendo, portanto, capaz de, simultaneamente, ajustar com precisão o ponto crítico e representar a isoterma crítica. A isoterma crítica é a linha limite entre as regiões de líquido e de vapor e a região fluida no diagrama P-V. Uma análise de sua representação pela equação de SUZUKI pode justificar a aplicabilidade desta equação no tratamento de misturas com componentes supercríticos que ocorrem em muitos processos de interesse industrial, como por exemplo, a extração supercrítica.

Extração com fluidos supercríticos (FSC) tem provado ser um eficiente método de para algumas aplicações industriais específicas. O conhecimento do separação comportamento das fases de sistemas supercríticos tem, então, um papel importante em projeto e simulação de processos. Entretanto, há dois aspectos do comportamento de fluidos supercríticos que os tornam especialmente difíceis de modelar. O primeiro é a proximidade do próprio ponto crítico, e o segundo é a grande assimetria da maioria dos sistemas FSC de interesse. O termo assimetria refere-se a sistemas com grandes diferencas no tamanho e forcas atrativas das moléculas envolvidas. Por estes motivos os modelos convencionais comumente utilizados na indústria, como aqueles baseados nas equações de estado cúbicas, mostram-se inadequados para correlacionar dados de equilíbrio de fases destes sistemas, pois são menos precisos na região de interesse para extração próxima ao ponto crítico. (Brennecke e Eckert, 1989). Segundo Diaz (1995), uma equação de estado deve ser, no mínimo, de quinto grau para poder representar adequadamente a isoterma crítica, categoria em que se encontra a equação de SUZUKI.

A presente contribuição analisa a adequação da equação de SUZUKI na modelagem do equilíbrio líquido-vapor a altas pressões, com atenção especial aos sistemas contendo dióxido de carbono, misturas que são de particular interesse em extração supercrítica.

## 5.2- EQUAÇÃO DE ESTADO DE SUZUKI

O desenvolvimento da equação de SUZUKI tem por base a teoria da célula e a função partição configuracional baseada neste modelo é definida pela equação (3.24)

$$Q = V_f^{N_A} \exp\left(-\Phi_{sis}/kT\right) \tag{3.24}$$

O sistema descrito por V, T,  $N_{A,r}$ ,  $\sigma$  é um grupo de células independentes. Cada célula tem um volume  $V_1 = V/N_A$  e nenhuma interação existe entre as células. O volume livre  $V_f$  é definido como o volume da célula  $V_1$  menos o volume excluído por molécula  $b/N_A$ . Assim, o volume livre por partícula é:

$$V_f = (V - b)/N_A \tag{5.1}$$

representando, desta forma o mesmo termo repulsivo do modelo de van der Waals.

A energia potencial do sistema,  $\Phi$ , é adotado como a média volumétrica entre os potenciais de van der Waals e de Mie (15-6), garantindo a predição de propriedades PVT em uma larga de faixa de densidades. Para a região diluída, o potencial tipo van der Waals é superior, enquanto o potencial de Mie (15-6) é útil na região condensada, já que contém um termo repulsivo e é matematicamente simples.

Para descrever uma dada propriedade de líquido, X, Eyring (1958) propôs um método baseado na média volumétrica entre as propriedades dos estados sólido e gasoso. Assim:

$$X = (1 - V_s / V) X_g + (V_s / V) X_s$$
(5.2)

onde  $X_g$  e  $X_s$  são os valores das propriedades nos estados gás e sólido, respectivamente. Aplicando esta definição na descrição da energia potencial e considerando a energia potencial do sistema como a média volumétrica das energias potenciais do tipos van der Waals e Mie, tem-se:

$$\Phi_{sis} = (1 - V_o/V)\Phi_{vdw} + (V_o/V)\Phi_{Mie}$$
(5.3)

onde:

$$\Phi_{wW} = -a/V \tag{5.4}$$

$$\Phi_{Mie} = \frac{c}{3} \left[ \left( \frac{V_o}{V} \right)^5 - \left( \frac{V_o}{V} \right)^2 \right]$$
(5.5)

Daí, a função partição da equação de SUZUKI fica:

$$Q = \left(V - b\right)^{N_{a}} \cdot \exp\left\{\frac{-1}{kT} \cdot \left\{-\left(1 - \frac{Vo}{V}\right) \cdot \frac{a}{V} + \left(\frac{Vo}{V}\right) \cdot \left(\frac{c}{3}\right) \cdot \left[\left(\frac{Vo}{V}\right)^{5} - \left(\frac{Vo}{V}\right)^{2}\right]\right\}\right\}$$
(5.6)

Usando relações da Termodinâmica Estatística, chega-se a equação de estado de SUZUKI, empregando-se a conhecida equação (3.3), abaixo, com a equação (5.6)

$$P(N,V,T) = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N}$$
(3.3)

A equação de SUZUKI tem a seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{1}{V(V+d)} \left\{ a \left(1 - \frac{2Vo}{V}\right) + cVo\left[\left(\frac{Vo}{V}\right)^2 - 2\left(\frac{Vo}{V}\right)^5\right] \right\}$$
(5.7)

onde o parâmetro d é um termo volumétrico de correção, adicionado à equação para melhorar a predição das densidades de líquido saturado e o parâmetro Vo, volume de empacotamento, é definido como:

$$Vo = 3b / \left(\pi \sqrt{8}\right) \tag{5.8}$$

Para cálculos de equilíbrio de fases, o coeficiente de fugacidade do componente *i* puro dado pela equação de SUZUKI foi, neste trabalho, obtido através da equação (3.33) e é mostrado a seguir. Esta expressão não foi encontrada publicada na literatura.

$$RT\ln\phi_{i} = -RT\ln Z + RT\ln\left(\frac{V}{V-b}\right) + RT\left(\frac{b}{V-b}\right) - \frac{1}{V+d} \cdot \left[a\left(1-2\frac{Vo}{V}\right)\right] + C\left(\frac{1}{V-b}\right) + C\left(\frac{1}{V-b}\right)$$

$$+\frac{a}{d}\left[2\frac{Vo}{V} + \left(1 + 2\frac{Vo}{d}\right)\ln\left(\frac{V}{V+d}\right)\right] + \frac{1}{2}\frac{cVo^{3}}{d^{2}}\left[\frac{(2V+3d)(V-d)}{V^{2}(V+d)} + \frac{2}{d}\ln\left(\frac{V}{V+d}\right)\right] + \frac{1}{2}\frac{cVo^{3}}{$$

$$+\frac{cVo^{6}}{d^{5}}\left[\frac{1}{30}\cdot\frac{60V^{5}+30V^{4}d-10V^{3}d^{2}+5V^{2}d^{3}-3Vd^{4}+75d^{5}}{V^{5}(V+d)}+\frac{2}{d}\ln\left(\frac{V}{V+d}\right)\right]$$

(5.9)

## 5.2.1 - EXTENSÃO A MISTURAS

No cálculo de propriedades de mistura, ao contrário de Suzuki et al. (1990a) que propõem regras de mistura bastante complexas e incluem um parâmetro binário, a ser determinado a partir de informações experimentais, como de costume, neste trabalho, foram adotadas regras de mistura do tipo van der Waals, que, semelhantemente, exigem apenas um parâmetro binário, também calculado de maneira usual. As expressões dos parâmetros de mistura são:

$$a_m = \sum_{i} \sum_{j} x_i x_j a_{ij}$$
  $a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}$  (5.10 a. b)

$$b_m = \sum_{i} \sum_{j} x_i x_j b_{ij}$$
  $b_{ij} = (b_i + b_j)/2$  (5.11 a. b)

$$c_m = \sum_i \sum_j x_i x_j c_{ij} \qquad c_{ij} = \left(c_i + c_j\right) / 2 \qquad (5.12 \text{ a.b})$$

$$d_m = \sum_i \sum_j x_i x_j d_{ij} \qquad d_{ij} = \left(d_i + d_j\right)/2 \qquad (5.13 \text{ a.b})$$

$$Vo_m = \sum_i \sum_j x_i x_j Vo_{ij} \qquad Vo_{ij} = \left(Vo_i + Vo_j\right)/2 \qquad (5.14 \text{ a.b})$$

onde  $x_i e x_j$  representam a fração molar dos componentes *i* e *j* nas fases líquidas ou vapor.

Desta forma, a equação de SUZUKI (eq. 5.7) pode ser estendida a misturas multicomponentes fazendo-se a substituição dos parâmetros a, b, c, d e Vo por  $a_{nb}$   $b_{nb}$   $c_{mb}$   $d_m$  e  $Vo_m$ . Por outro lado, os parâmetros de interação binária, *kij*, são obtidos a a partir do ajuste dos dados de ELV.

Testes realizados mostraram que o uso das regras do tipo van der Waals não trazem nenhum prejuízo à capacidade da equação em representar as condições de equilíbrio líquidovapor das misturas de interesse neste trabalho, como pode ser ilustrado através dos desvios médios observados na pressão do ponto de bolha do sistema CO<sub>2</sub> -MeOH (Suzuki et al., 1990b), à temperatura de 313 K e pressão na faixa de 7,0 a 76,0 bar, em cálculos empregando os dois conjuntos de regras de mistura: 3, 35% para regras de misturas de Suzuki contra 4,02% para regras de mistura tipo van der Waals.

Para cálculos de equilíbrio de fases, o coeficiente de fugacidade do componente i na mistura dado pela equação de SUZUKI foi, neste trabalho, obtido através da equação (3.33) e é mostrado a seguir. Não foi encontrada na literatura qualquer referência com esta equação publicada.

$$RT\ln\hat{\phi}_i = -RT\ln Z + RT\left[\ln\left(\frac{V}{V-b_m}\right) + \frac{BFI}{V-b_m}\right] - 2\frac{a_m}{V+d_m} + \frac{BFI}{V-b_m}$$

$$+\left(\frac{-2.\,AFI}{d_m}\right)\left[\ln\left(\frac{V}{(V+d_m)}\right)\left(1+2\frac{Vo_m}{d_m}\right)+2\frac{Vo_m}{V}\right]+$$

$$+\left[\frac{1}{d_m}\ln\left(\frac{V}{V+d_m}\right)+\frac{1}{V+d_m}\right]\cdot\left[\frac{a_m}{d_m}\left(DFI-4Vo_m\right)\right]+$$

$$+\left[\frac{2}{d_m}\ln\left(\frac{V}{V+d_m}\right)+\frac{2V+d_m}{V(V+d_m)}\right]\cdot\left[\frac{2Vo_m}{d_m^2}\left(a_mDFI-c_mVo_m^2\right)\right]+$$

$$-\frac{4c_m V o_m^6}{d_m^5} \cdot \left[\frac{5}{d_m} \ln\left(\frac{V}{V+d_m}\right) + \frac{1}{12} \cdot \frac{\left(60V^4 + 30d_m V^3 - 10d_m^2 V^2 + 5d_m^3 V - 3d_m^4\right)}{V^4 \left(V+d_m\right)}\right] + \frac{1}{12} \cdot \frac{\left(60V^4 + 30d_m V^3 - 10d_m^2 V^2 + 5d_m^3 V - 3d_m^4\right)}{V^4 \left(V+d_m\right)}\right]$$

$$+\frac{c_m V o_m^3}{d_m^3} \cdot DFI \cdot \left[\frac{3}{d_m} \ln\left(\frac{V}{V+d_m}\right) + \frac{1}{2} \cdot \frac{\left(6V^2 + 3V d_m - d_m^2\right)}{V^2 \left(V+d_m\right)}\right] + \frac{1}{2} \cdot \frac{\left(6V^2 + 3V d_m - d_m^2\right)}{V^2 \left(V+d_m\right)}\right]$$

.

$$+\frac{2c_{m}Vo_{m}^{6}}{d_{m}^{6}}\cdot DFI \cdot \left[\frac{6}{d_{m}}\ln\left(\frac{V}{V+d_{m}}\right)+\frac{1}{10}\cdot\frac{\left(60V^{5}+30d_{m}V^{4}-10d_{m}^{2}V^{3}+5d_{m}^{3}V^{2}-3d_{m}^{4}V+2d_{m}^{5}\right)}{V^{5}\left(V+d_{m}\right)}\right]+$$

$$+2\frac{a_m}{d_m} \cdot VFI \cdot \left[\frac{1}{d_m} \ln\left(\frac{V}{V+d_m}\right) + \frac{1}{V}\right] + \left(\frac{Vo_m}{d_m}\right)^2 \cdot \left[\frac{1}{d_m} \ln\left(\frac{V}{V+d_m}\right) + \frac{1}{2} \cdot \frac{\left(2V-d_m\right)}{V^2}\right] \cdot ACVFI + \frac{1}{V} \cdot \frac{VV}{V} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{VV}{V} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{VV}{V} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{VV}{V} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{VV}{V} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac$$

$$+\left(\frac{Vo_{m}}{d_{m}}\right)^{5} \cdot \left[\frac{1}{d_{m}}\ln\left(\frac{V}{V+d_{m}}\right) + \frac{1}{60} \cdot \frac{\left(60V^{4} - 30V^{3}d_{m} + 20V^{2}d_{m}^{2} - 15Vd_{m}^{3} + 12d_{m}^{4}\right)}{V^{5}}\right] \cdot BCVFI$$

(5.15)

onde: 
$$AFI = a_m - \sum_j x_j a_{ij}$$
 (5.16)

$$BFI = -b_m + 2\sum_j x_j b_{ij}$$
(5.17)

$$DFI = 3d_m - 2\sum_j x_j d_{ij}$$
(5.18)

$$VFI = -Vo_m + 2\sum_j x_j Vo_{ij}$$
(5.19)

$$CVFI = -4c_m Vo_m + 2Vo_m \sum_j x_j c_{ij} + 2c_m \sum_j x_j Vo_{ij}$$
(5.20)

$$ACVFI = -6c_m Vo_m + 2Vo_m \sum_j x_j c_{ij} + 6c_m \sum_j x_j Vo_{ij}$$
(5.21)

$$BCVFI = -18c_m Vo_m + 4Vo_m \sum_j x_j c_{ij} + 24c_m \sum x_j Vo_{ij}$$
(5.22)

# 5.3- AVALIAÇÃO DA EQUAÇÃO DE SUZUKI PARA SUBSTÂNCIAS PURA

A equação de SUZUKI apresenta quatro parâmetros para substância pura, a, b,  $c \in d$ , característicos do fluido, e, semelhantemente às equações cúbicas, o termo repulsivo de van der Waals. A flexibilização no termo atrativo, mais complexo que nas equações cúbicas, é

que poderá permitir uma modelagem mais eficiente na região crítica. Na forma adimensional, os parâmetros no ponto crítico são definidos pelas seguintes relações:

$$\Omega_a = \frac{\frac{a}{c} \frac{P}{c}}{\left(\frac{RT}{c}\right)^2}$$
(5.23)

$$\Omega_b = \frac{bP}{(RT_c)}$$
(5.24)

$$\Omega_c = \frac{c(P_c V_c)}{(RT_c)^2}$$
(5.25)

$$\Omega_d = \frac{dP}{(RT_c)}$$
(5.26)

Seguindo a metodologia de Suzuki et al. (1989), três dentre os parâmetros críticos  $\Omega_{a}$ ,  $\Omega_{b}$ ,  $\Omega_{c}$ ,  $e \Omega_{d}$ , para cada componente, podem ser calculados empregando as duas expressões das condições de estabilidade intrínseca no ponto crítico, a própria equação de SUZUKI, e, adicionalmente, dados de volume de líquido saturado para estimar a quarta constante, escolhida como sendo  $\Omega_{b}$ . Os parâmetros assim determinados são designados, neste trabalho, como sendo do tipo 1.

Suzuki et al. também consideraram o parâmetro "a" como dependente da temperatura na seguinte forma funcional proposta por Heyen (Heyen, 1980).:

$$a = a_{\mathcal{C}} \exp\left[\kappa \left(1 - T_{\mathcal{C}}^{\theta}\right)\right]$$
(5.27)

onde as constantes  $\kappa \in \theta$  são obtidas por ajuste de dados de pressão de vapor para cada componente puro, isto é valores ótimos de "*a*" são obtidos usando dados de pressão de vapor experimentais  $P^{s}_{exp}$ , impondo a regra das áreas de Maxwell (RAM) (eq. 5.15) à equação de estado de SUZUKI:

$$P_{\exp}^{s}(T) = \frac{\int_{liq}^{V_{inp}} P.dV}{\left(\frac{V_{inp}}{\left(\frac{V_{inp}}{V_{inp}} - \frac{V_{inq}}{V_{inp}}\right)}\right)}$$
(5.28)

A expressão de "a" acima (eq. 5.27) é considerada por Suzuki et al. como válida para as regiões sub e super crítica, indistintamente.

O algoritmo de cálculo proposto por Suzuki et al., utilizado também neste trabalho, para otimização dos parâmetros b,  $\theta$ , e  $\kappa$  é apresentado na Figura 5.1 a seguir. Os parâmetros  $\theta$  e  $\kappa$  são influenciados pela pressão de vapor saturado e a constante b pelo volume de líquido saturado. A constante b é determinada por minimização do desvio médio absoluto nos volumes de líquido saturado e o b ótimo é, então, utilizado para determinar  $\theta$  e  $\kappa$ , minimizando o desvio nas pressões de vapor saturado. O método de otimização empregado, neste trabalho, é o método SIMPLEX de Nelder e Mead (1965). A função objetivo é definida como:

$$S(X) = 100 \sum_{i=1}^{N} \left| 1 - \frac{X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| \frac{1}{N}$$
(5.29)

onde X designa uma propriedade qualquer.





Otimização dos parâmetros "b", "0" e "ĸ" a partir de dados saturados

Depois de determinados os valores ótimos de  $\theta$  e  $\kappa$ , foram recalculados os desvios médios nos volumes de líquido saturado e não se observou qualquer variação significante.

Os parâmetros críticos da equação de SUZUKI para 140 substâncias puras, obtidas desta forma, além das constantes  $\theta \in \kappa$ , que determinam a dependência de "a" com a temperatura são encontradas na Tabela A.1 do Apêndice A, na qual são mostradas as faixas de temperatura reduzida utilizadas na otimização e para as quais são válidos os parâmetros ajustados. Observa-se que o valor de  $\Omega_b$  é próximo ou pouco menor que 0,1 e que  $\Omega_b$  diminui à medida em que o fator acêntrico aumenta.

Na Tabela A.1 do Apêndice A, são mostrados ainda os desvios médios obtidos na pressão de vapor e volume de líquido saturado. Observa-se que a equação de SUZUKI apresenta excelente desempenho na correlação de dados de pressão de vapor e volumes de líquido saturado, com desvios médios globais de 2,75 % e 1,88 %, respectivamente.

Quando compara-se a equação de SUZUKI com a equação PR, Suzuki et al. (1989) observaram que a equação de SUZUKI geralmente apresenta menores valores de desvios nos volumes de líquido saturado e resultados similares ou ligeiramente superiores na predição de pressão de vapor. Os desvios nos volumes de líquido saturado são, na maioria, menores que 3%, entretanto, a equação de SUZUKI fornece predições levemente piores para volumes de vapor saturado que aqueles preditos por PR (Suzuki et al., 1989). Para ilustrar, desvios entre propriedades saturadas experimentais e calculadas através da equação de SUZUKI são plotadas contra temperatura reduzida para metano e n-octano nas Figuras 5.2 (a ... d).

Os desvios em cada temperatura são definidos como:

$$\Delta(X) = \left(1 - \frac{X_{calc}}{X_{exp}}\right) \cdot 100 \tag{5.30}$$

onde X designa uma propriedade qualquer. A equação de SUZUKI pode predizer volumes de líquido saturado com precisão até a temperatura crítica.



Figura 5.2 (a ... d) - Desvios nas propriedades saturadas - SUZUKI vs. PR

## 5.3.1- REPRESENTAÇÃO DA ISOTERMA CRÍTICA:

A equação de SUZUKI é de oitavo grau e, portanto, possui a propriedade de poder bem representar a isoterma crítica, como pode ser visto nas Figuras 5.3 (a ... c), as quais mostram os resultados obtidos na predição da isoterma crítica de três compostos, argônio, dióxido de carbono e água, empregando a equação de SUZUKI com parâmetros críticos do tipo 1, e as equações de Peng-Robinson e Dohrn. A escolha destas duas últimas equações deve-se ao fato da equação Peng-Robinson ser a equação cúbica de maior utilização em cálculos práticos de engenharia e a equação de Dohrn ser uma equação não cúbica (sétimo grau) obtida a partir de estudos da representação de isotermas críticas, em especial do n-butano, sendo, portanto interessante para comparação.





#### FIGURA 5.3

Isotermas críticas: (a) Argônio; (b) Dióxido de carbono; (c) Água

A partir das Figuras 5.3 (a ... c), verifica-se o desempenho bastante superior da equação de SUZUKI em relação as demais equações, em especial na região de altas densidades, mesmo no caso da água. Comportamento semelhante foi observado para outros 14 compostos para os quais são disponíveis dados de isoterma crítica e os resultados podem ser vistos nos diagramas da Figura B.1 (a ... r) do Apêndice B. No caso do argônio, como sua molécula é simétrica e de forma esférica, o comportamento do fluido é adequadamente bem representado pelo modelo de esferas rígidas pressuposto pela equação de SUZUKI através do termo repulsivo de van der Waals. Observa-se também que, a medida em que a substância apresenta maior complexidade molecular, as equações de estado, em geral, tendem a representar mal a isoterma crítica (vide diagramas do Apêndice B). No entanto, das equações estudadas, a equação de SUZUKI é a que melhor prediz isotermas críticas.

# 5.3.2- DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CRÍTICOS A PARTIR DE DADOS PVT DA ISOTERMA CRÍTICA:

Tendo em vista a propriedade da equação de SUZUKI de bem representar a isoterma crítica, propõe-se um tratamento diferenciado na obtenção dos parâmetros críticos de compostos leves supercríticos quando comparados com o método proposto por Suzuki et al.. É proposto que os parâmetros críticos  $\Omega_{a_1}$ ,  $\Omega_{c_2}$ ,  $e \Omega_{d_1}$  para cada componente, sejam calculados empregando as duas expressões das condições de estabilidade intrínseca no ponto crítico, e a própria equação de SUZUKI, enquanto o parâmetro  $\Omega_b$ , para o caso de compostos leves supercríticos como o CO<sub>2</sub>, ou outros agentes extratantes, como tolueno e metanol, seja estimado por ajuste diretamente de dados PVT da isoterma crítica, englobando as regiões de baixa e alta densidades. O conjunto de parâmetros assim determinado é designado como sendo do tipo 2. O algoritmo utilizado neste ajuste é apresentado na Figura 5.4 a seguir e o método de otimização empregado é o SIMPLEX de Nelder e Mead (1965). Adicionalmente, o parâmtero  $\Omega_b$ , para os demais compostos é determinado como sendo do tipo 1, isto é, a partir de dados de volume de líquido saturado e já descrito anteriormente.



FIGURA 5.4 Otimização do parâmetro "b" a partir da isoterma crítica

A função objetiva utilizada para otimização do parâmetro b (ou  $\Omega_b$ ), envolvendo os valores experimentais de P vs.  $\rho$  da isoterma crítica é dada pela expressão:

$$S(X) = 100 \sum_{i=1}^{N} \left| 1 - \frac{P_{calc,i}}{P_{exp,i}} \right| \frac{1}{N}$$
(5.31)

Os parâmetros críticos da equação de SUZUKI, obtidas a partir da metodologia proposta, para substâncias puras, para as quais existem disponíveis dados de isoterma crítica, são encontradas na Tabela 5.1.

Substâncias	Pa	râmetro	s Crític	os		<b>1(T)</b>	Faixa <i>Tr</i>	Referê	ncias
	Ωa	Ωb	Ωc	Ωd	θ	κ		isoterma crítica	PVT saturado
Argônio	0.5004	0.09700	58.97	0.0991	0.0391	5.486	0.9-0.998	Diaz e d'Ávila, 1995	DIPPR
Xenônio	0.5066	0.09662	61.92	0.1080	0.0369	6.250	0.85-0.994	Klomfar, 1994	DIPPR
Neônio	0.4828	0.10430	46.09	0.0578	0.0373	8.122	0.65-0.88	Diaz e d'Ávila, 1995	DIPPR
Nitrogênio	0.4925	0.09880	54.18	0.0843	0.0361	8.305	0.895-0.998	Vargaftik, 1975	Vargaftik, 1975
Metano	0.5068	0.09730	61.55	0.1066	0.0370	6.317	0.88-0.997	Diaz e d'Ávila, 1995	DIPPR
Etano	0.5046	0.09445	62.55	0.1107	0.0364	10.140	0.87-0.998	Younglove, 1987	DIPPR
Propano	0.5101	0.09376	65.37	0.1194	0.0350	11.371	0.87-0.95	Younglove, 1987	DIPPR
n-Butano	0.5247	0.09390	71.14	0.1374	0.0358	12.729	0.88-0.997	Diaz e d'Ávila, 1995	DIPPR
i-Butano	0.5138	0.09314	67.35	0.1256	0.0346	14.136	0.83-0.992	Younglove, 1987	DIPPR
Etileno	0.5192	0.09670	67.06	0.1238	0.0394	3.768	0.92-0.995	Diaz e d'Ávila, 1995	DIPPR
Propileno	0.5252	0.09403	71.23	0.1376	0.0360	10.770	0.82-0.996	Vargaftik, 1975	DIPPR
$CO_2$	0.5126	0.09111	68.32	0.1290	0.0364	13.256	0.903-0.999	Angus, 1976	Angus, 1976
Benzeno	0.4906	0.07587	72.43	0.1403	0.0361	14.012	0.85-0.99	Goodwin, 1988	DIPPR
Tolueno	0.4931	0.07967	69.67	0.1333	0.0332	17.558	0.86-0.99	Goodwin, 1989	DIPPR
со	0.4666	0.08256	52.39	0.0914	0.0370	9.876	0.9-0.999	Goodwin, 1985	DIPPR
Água	0.5153	0.06581	95.03	0.1972	0.0365	15.414	0.885-0.997	Diaz e d'Ávila, 1995	Vargaftik, 1975
Metanol	0.5239	0.06461	99.12	0.2105	0.0336	25.713	0.8-0.995	Goodwin, 1987	DIPPR

Tabela 5.1 - Parâmetros críticos da equação de SUZUKI - (ajuste tipo 2)

Observa-se que o valor de  $\Omega_b$  é próximo ou pouco menor que 0,1 e que  $\Omega_b$  diminui à medida em que o fator acêntrico aumenta, semelhantemente ao já observado no ajuste de  $\Omega_b$  a partir de dados de volume de líquido saturado.

A representação das isotermas críticas do argônio, dióxido de carbono e água obtidas com parâmetros do tipo 2 também podem ser vistos na Figura 5.3, na qual observa-se que o ajuste conforme proposto, a partir de dados de isoterma crítica, é superior ao ajuste a partir de dados volumétricos saturados. Observa-se ainda que à medida em que a substância apresenta maior complexidade molecular, a representação da isoterma crítica também tende a piorar como no caso anterior (vide diagramas do Apêndice B todas as substâncias estudadas). Além disso, quando comparada com os resultados obtidos com as equações de

Peng-Robinson e de Dohrn, a equação de SUZUKI é muito superior, mesmo para compostos polares como a água.

Na metodologia proposta, os valores de  $\Omega_b$  correspondentes aos componentes subcríticos são calculados de forma tradicional usando dados de pressão de vapor e volume de líquido saturado (parâmetros do tipo 1) ou a partir da isoterma crítica (parâmetros do tipo 2), se assim permitir a faixa de temperatura reduzida.

Como verificou-se a equação de SUZUKI é capaz de representar muito bem as isotermas críticas e a metodologia aqui proposta é, então, útil na determinação de parâmetros críticos de compostos de interesse em processos supercríticos. No entanto, não existem disponíveis dados PVT da isoterma crítica para a maioria das substâncias, restringindo a aplicação desta metodologia apenas a compostos para os quais existem estes dados. Para contornar este problema, foi tentado correlacionar o parâmetro " $\Omega_b$ " com propriedades de fácil acesso como constantes críticas, fator acêntrico, entre outras, através da análise de sensibilidade do parâmetro " $\Omega_b$ " para várias substâncias. Todas as tentativas de correlacionar " $\Omega_b$ " mostraram-se infrutíferas, pois a predição da isoterma crítica e de dados PVT próximos à região crítica dos compostos estudados foi muito inferior àquela conseguida com valores de " $\Omega_b$ " ajustados a partir de dados PVT saturados, sendo portanto preferível, este tipo de ajuste a correlação de " $\Omega_b$ " quando não é possível o ajuste a partir de dados da isoterma crítica.

### 5.3.3 - DEPENDÊNCIA DO PARÂMETRO "a" COM A TEMPERATURA

A proposição de uma expressão para a(T) segue da observação do comportamento da curva a vs.  $T_r$  em um conjunto representativo de compostos. Os valores de a são obtidos a partir de dados de pressão de vapor experimentais, usando o algoritmo descrito na Figura 5.1. Curvas de a vs.  $T_r$  para alguns compostos são mostradas na Figura 5.5. Nota-se, da Figura 5.5, que o parâmetro "a" da equação de SUZUKI apresenta uma dependência quase linear com a temperatura, sendo que a medida que o fator acêntrico aumenta, o coeficiente angular das curvas também aumenta. Este resultado é similar ao encontrado com as equações cúbicas (Diaz, 1995).



**FIGURA 5.5** 

Valores ótimos de a e expressão de a(Tr) (eq. 5.27) ajustada para diversas substâncias

Na literatura, há discordâncias quanto ao comportamento do parâmetro "a" em condições supercríticas. Muitos autores, como Melhem (1989) e Treble e Bishnoi (1987), propõem formas para a função de "a" com a temperatura de modo a garantir que  $a \rightarrow 0$ , se  $T_r \rightarrow \infty$ , ou seja, as forças atrativas desaparecem à medida que T tende à infinito. Outros, como van Pelt et al. (1993), afirmam que a função  $\alpha = a/a_c \rightarrow 1$ , quando  $T_r \rightarrow \infty$ , como na equação SPHCT (Simplified Perturbed Hard Chain Theory) (Kim et al., 1986). Na realidade, quando  $T_r \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$ , e o termo atrativo tende à zero. Todavia, as forças de atração não se tornam nulas, e o parâmetro "a" não é, necessariamente, zero. Em todo caso, pode-se afirmar que a utilização de uma expressão diferenciada para  $\alpha$  na faixa supercrítica faz-se necessário. Neste trabalho, propõe-se uma extrapolação através da reta tangente ao ponto  $\alpha = a/a_c = 1$  e  $T_r = 1$ , já que a maioria dos sistemas não se encontram na faixa de temperatura em que  $T_r$  esteja próximo do infinito.

Neste sentido, foram estudadas algumas relações funcionais do parâmetro "a" com a temperatura , de modo a obter um ajuste satisfatório da curva de pressão de vapor, e sua extrapolação via reta para  $T_r \ge 1$ :

1. equação de Heyen (Heyen, 1980), adotado por Suzuki et al. (1989):

$$\alpha = a/a_c = \exp\left[\kappa \left(1 - T_r^{\theta}\right)\right] \qquad T_r < 1 \qquad (5.32.a)$$

Extrapolação proposta para  $T_r \ge 1$ :

$$\alpha = a/a_c = \left[1 - \kappa \theta (T_r - 1)\right] \qquad \qquad T_r \ge 1 \qquad (5.32.b)$$

2. equação de Twu (1991)

$$\alpha = a/a_c = \frac{\exp\left[c_0 \cdot \left(1 - T_r^{c_1}\right)\right]}{T_r^{c_2}} \qquad T_r \le 1$$
(5.33.a)

Extrapolação proposta para  $T_r \ge 1$ :

$$\alpha = a/a_c = (c_0.c_1 + c_2).(1 - T_r) + 1 \qquad T_r > 1$$
(5.33.b)

•

3. Dohrn e Prausnitz (1990)

$$\alpha = a/a_c = a_1 \tanh\left(a_2 \cdot |T_r - 1|^{0,7}\right) + 1$$
(5.34)

$$a_2 = a_2 \cdot (-1)^m$$
,  $m = 0$   $T_r < 1$  (5.35.a)

$$m = 1 \qquad \qquad T_r \ge 1 \qquad (5.35.b)$$

Para determinar os coeficientes das expressões de  $\alpha$  acima, foi utilizado o método de Nelder e Mead (Nelder e Mead (1965)), com o parâmetro " $\Omega_b$ " ótimo já ajustado, minimizando-se os desvios na pressão de vapor saturado e no volume de líquido saturado, de acordo, com a seguinte função objetivo:

$$S = 100 \frac{1}{N} \left[ \sum_{i=1}^{N} \left| 1 - \frac{P_{calc,i}^{sal}}{P_{exp,i}^{sal}} \right| + \sum_{i=1}^{N} \left| 1 - \frac{V_{calc,i}^{Isal}}{V_{exp,i}^{Isal}} \right| \right]$$
(5.36)

O algoritmo para este ajuste é semelhante ao já apresentado na parte II da Figura 5.1.

Valores ótimos de  $\alpha = a/a_c$ , para as várias expressões estudadas, ajustados para o CO<sub>2</sub>, são mostrados na Figura 5.6 a seguir, e de sua análise, juntamente com os resultados de erros médios no cálculo de volume apresentados na Tabela 5.2, pode-se sugerir que a expressão proposta por Heyen (equação (5.32.a)) e sua extrapolação via reta (equação 5.32.b) são as formas mais convenientes para utilização, visto que apresentam erros menores e concordam bem com a teoria.

Tabela 5.2 - Comparação dos erros obtidos no cálculo de volume de<br/>várias isotermas para o  $CO_2$  com diferentes expressões para  $\alpha$ 

TR	0.89		0.92		1.00	. 1.08	1.22
	VOL LIQ	VOL VAP	VOL LIQ	VOL VAP			
HEYEN	2.956	2.662	2.417	3.568	4.387	4.927	3.542
TWU	2.96	2.657	2.422	3.563	4.387	4.934	3.553
DOHRN	3.299	2.37	2.427	3.559	4.387	4.796	4.738

٠



FIGURA 5.6 -  $\alpha$  vs. T<sub>r</sub>

As constantes  $\theta \in \kappa$ , coeficientes da expressão de  $\alpha$ , obtidas a apartir da metodologia proposta para 17 substâncias puras, essencialmente os principais gases supercríticos e agentes extratantes, para os quais existem disponíveis dados de isoterma crítica, são encontradas também na Tabela 5.1, na qual são mostradas, ainda, as faixas de temperatura reduzida utilizadas na otimização e para as quais são válidos os parâmetros da expressão de " $\alpha$ ".

Com todos os parâmetros determinados como proposto, verificou-se as propriedades PVT para o dióxido de carbono, como mostrado na Figura 5.7, a qual apresenta o diagrama  $P_r - \rho_r$  para o CO<sub>2</sub>, calculado para várias isotermas, empregando a equação de SUZUKI (com parâmetros críticos do tipo 2) e a equação de Peng-Robinson. Nota-se que a equação de SUZUKI representa melhor as isotermas crítica e supercríticas e os dados a altas pressões, enquanto que a equação de Peng-Robinson ajusta-se melhor às isotermas subcríticas a medida que a pressão se aproxima da saturação. Isto porque, neste caso, os parâmetros da equação de SUZUKI são ajustados a partir de dados de isoterma crítica apenas, sem qualquer dado volumétrico saturado adicional (parâmetros do tipo 2).



FIGURA 5.7 - Isotermas do CO<sub>2</sub>

## 5.4 - AVALIAÇÃO DA EQUAÇÃO DE SUZUKI PARA MISTURAS:

## 5.4.1- MODELAGEM DE ELV A ALTAS PRESSÕES DE SISTEMAS CONTENDO CO<sub>2</sub>

Foi realizado um estudo comparativo das equações de SUZUKI e PR na representação do ELV de sistemas binários contendo CO<sub>2</sub> e compostos apolares e polares a altas pressões. O conhecimento de ELV de misturas contendo CO<sub>2</sub> é muito importante para várias aplicações industriais, especialmente em processos de separação com uso de CO<sub>2</sub> supercrítico. Foram consideradas principalmente misturas binárias pela abundância de dados na literatura, no entanto, foram realizados cálculos de misturas ternárias, envolvendo apenas parâmetros binários. O parâmetro de interação binário  $k_{ij}$ , que aparece nas regras de mistura, foi calculado a partir de informações experimentais de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias, minimizando o desvio médio percentual na pressão do ponto de bolha a uma dada temperatura para cada sistema, utilizando o método de Nelder e Mead (Nelder e Mead, 1965). A função objetivo é, então:

$$S = 100 \sum_{i=1}^{N} \left| 1 - \frac{P_{calc,i}}{P_{exp,i}} \right| \frac{1}{N}$$
(5.37)

Valores de  $k_{ij}$  também foram determinados para a equação de Peng-Robinson (PR), obtidos por regressão nas mesmas condições, através do programa HYPROP da HYPROTECH Ltd.

A equação PR fornecida pela HYPROTECH é uma equação PR melhorada e para alguns compostos, como, por exemplo, o CO<sub>2</sub>, apresenta um tratamento especial. Neste trabalho, a equação PR é empregada nos cálculos de equilíbrio, utilizando os programas HYPROP ou HYSIM, para efeito de comparação.

Os valores de  $k_{ij}$  obtidos para as equações de SUZUKI e de PR são dados na Tabela C.1 do Apêndice C para cada sistema estudado em várias condições de temperatura e pressão.

Na Tabela 5.3 são apresentados os valores dos desvios médios no cálculo da pressão de bolha e composição da fase vapor obtidos na correlação de dados ELV para os sistemas estudados. Observa-se que a equação PR apresenta desvios ligeiramente menores que a equação de SUZUKI, para a maioria dos sistemas, em relação à pressão e resultados equivalentes na composição. A equação de SUZUKI apresenta um desvio médio global na pressão de 4,451 bar contra 3,124 bar obtido pela equação de PR. Em relação a pressão as duas equações têm desvios médios globais iguais e da ordem de 0,0050.

Componente 2	Faixa de P	Fairs de T	NP	<u> </u>	SUZUKI		1	DD	-
Componence -	(bar)	(K)	1.44	AP (har)	AD %		AB (bar)	TAD %	Г <u>А</u> .,
Metano	8.92-85.19	230 00-270.00	+	2 399	4 07	0.0213	0 068	101	0.0124
Etano	6.07-65.80	222.04-298.15	152	0.272	0.89	0.0109	1 0 59	2.10	0.0112
Propano	10.03-69.12	294.26-344.43	139	0.761	1.70	0.0106	3.728	6.04	0.0138
n-Butano	1.25-87.51	277.90-410.93	169	1.275	4.02	0.0099	1.903	4.09	0.0122
n-Pentano	1.72-110.69	277.65-377.59	87	2.328	5.78	0.0148	0.761	2.62	0.0102
n-Hexano	5.25-133.84	303.15-393.15	65	3.127	6.45	0.0080	1.270	3.09	0.0062
n-Heptano	1.86-116.11	310.65-352.59	40	3.138	5.94	0.0040	0.780	1.63	0.0049
n-Octano	15.00-113.50	313.15-348.15	20	5.373	10.88	0.0026	2.297	4.07	0.0016
n-Nonano	37.3-118.04	343.25	6	7.293	10.01	0.0046	1.705	2.11	0.0035
n-Decano	0.005-164.92	310.93-377.80	82	6.061	7.90	0.0032	2.398	2.94	0.0049
n-Dodecano	9.23-153.94	313.16-363.16	34	6.663	8.92	0.0017	2.121	2.78	0.0023
n-Hexadecano	6.90-256.00	308.15-393.20	54	6.811	8.34	0.0016	1.942	2.10	0.0020
n-Eicosano	5.06-75.00	310.15-373.20	83	0.797	2.38		0.805	2.21	-
n-Docosano	9.62-71.78	33.15-373.15	44	0.476	1.45	-	1.180	3.31	-
n-Octacosano	8.07-96.04	348.20-373.20	16	0.931	3.26	- 1	2.550	6.49	-
n-Dotriacontano	9.52-72.23	348.15-373.15	22	0.6357	1.89		NC	NC	NC
n-Hexatriacontano	5.24-58.78	373.20	10	0.932	3.48		NC	NC	NC
i-Butano	2.00-74.00	250.00-394.26	154	1.364	4.14	0.0103	2.728	6.42	0.0168
i-Pentano	1.52-88.94	277.59-377.65	4]	2.208	5.57	0.0104	0.595	2.14	0.0097
neo-Pentano	1.45-83.15	292.99-358.35	65	1.451	3.62	0.0114	2.225	3.75	0.0126
Ciclopentano	0.74-109.42	310.85-358.06	100	3.545	7.92	0.0089	1.915	4.53	0.0084
Ciclohexano	8.90-128.00	303.15-366.50	25	4.832	10.13	0.0042	2.880	6.08	0.0053
Metil-Ciclohexano	3.45-106.20	311.00-338.90	15	4.821	7.27	0.0084	1.422	3.09	0.0057
Etil-Ciclohexano	1.75-113.10	310.95-338.75	23	5.388	10.07	0.0059	1.853	4.14	0.0041
Propil-Ciclohexano	10.30-72.80	313.10	20	4.940	13.62	0.0024	2.492	6.24	0.0015
Trans-Decalina	47.10-149.50	345.40	6	15.211	16.70	0.0047	17.370	18.74	0.0019
Eteno	6.78-64.92	223.15-293.15	84	0.179	0.83	0.0044	0.686	1.56	0.0047
Propeno-1	3.01-60.20	253.00-298.15	56	0.246	1.34	0.0089	0.219	1.03	0.0066
Buteno-1	1.27-34.86	273.10	13	0.150	1.56	0.0059	0.289	1.95	0.0059
Penteno-1	13.50-84.30	303.15-328.60	37	0.891	2.31	0.0042	0.780	1.86	0.0054
Hexeno-1	16.55-93.49	309.28-332.33	45	0.939	2.66	0.0078	1.707	3.72	0.0085
Benzeno	4.96-96.60	313.15-353.00	37	2.312	4.83	0.0104	1.826	3.90	0.0105
Tolueno	5.18-125.50	308.16-353.18	50	4.538	11.35	0.0037	3.492	7.28	0.0050
Etilbenzeno	18.14-125.30	308.00-353.20	43	6.225	11.61	0.0033	5.250	8.50	0.0082
0-XIICNO	14./4-140.23	312.03-300.13	49	3.825	8.10	0.0027	4.380	5.90	0.0032
m-Alleno	13.28-133.00	312.03-300.13	43	4.923	1.01	0.0025	3.284	4.00	0.0025
p-Alleno	11.98-141.07	12.14-141.0/	61	4.04/	0.00	0.0020	5.508	5.04	0.0024
Prophoenzeno	39.04-120.00	343.43	24	7,415	0.07	0.0020	3.00U E 949	4.00	0.0017
Estireno	18.93-140.90	308.00-333.20	24	6716	14.19	0.0022	3.840	10.87	0.0046
Cumeno Desuda Cumano	61.00-102.00	313.20-313.20	12	5,/10	0.00	0.0024	3.130	5.41	0.0025
PSeudo Cumeno Mositilano	30 95 138 00	313.10-333.20	10	7 355	0.46	0.0013	4.304	5.00	0.0009
Mesinieno	39.83-130.70	219.20-333.20	29	1.335	0.17	0.0020	4.16.2	3.30 7.06	0.0011
Hexil-Delizeno	10.21-92.30	308.13-318.13	43	5.941	13,34		2.931	7.00	
Octil-Renzeno	8 60-82 82	308 15-318 15	41	4314	10.47		2.457	5.07	
Naffaleno	10 00-50.00	373.15	5	1.026	3.21	0.0047	0.735	245	0.0045
Tetralina	32 40-191.60	313 20-353.20	42	9.061	10.76	0.0045	6 846	7 33	0.0047
Rifenil	60.60-241.02	333.20-338.20	15	10.528	10.21		2,179	1.52	4
1-Metil-Naftaleno	20.00-160.00	308.20-328.20	20	7.703	13.08	0.0039	5.122	7.97	0.0046
2-Metil-Naftaleno	15.20-65.85	307.15-373.15	44	2.256	5.72		1.432	3.66	-
Bromobenzeno	60.60-141.80	313.20-353.10	17	7.584	8.66	0.0022	5.017	5.87	0.0014
Clorobenzeno	60.90-131.40	313.20-353.20	15	5.121	5.23	0.0028	4.333	4.64	0.0031
o-Diclorobenzeno	62.90-160.90	313.20-353.20	15	7.208	8.18	0.0018	5.105	5.56	0.0017
o-Cloro-Tolueno	60.90-135.90	313.20-353.10	19	5.110	5.60	0.0017	4.308	4.73	0.0019
Benzonitrila	60.90-160.80	313.20-353.20	18	2.620	2.68	0.0008	3.516	3.74	0.0024
Renzaldeido	28 30-152.70	313 20-353.20	22	3.017	3.25	0.0012	3.568	3.83	0.0011
Metoxi-Benzeno	24.50-135.40	313.20-353.10	31	5.365	6.15	0.0043	5 321	5 76	0 0040
Metanol	4.39-140.30	310.00-352.60	62	2.046	4.02	0.0081	2 262	3 69	0.0118
Ftanol	5 14-108.45	313 40-337.20	46	3 252	5 80	0.0037	2 709	4 38	0.0044
Pronanol-1	5 18-108.22	313.00-337.20	46	3 705	7 55	0.0026	3 447	624	0.0036
Butanol-1	46.33-117.76	314 18-337.20	2.8	7,899	10.94	0.0033	6 803	8.96	0.0065
Pentanol-1	51.78-119.83	314.60-337.40	21	9.275	12.25	0.0032	7.465	9.71	0.0045
Octanol-1	40.00-190.00	313.15-348.15	19	17.173	19.93	0.0054	11.809	11.98	0.0058

Tabela 5.3 - Desvios de cálculos de ELV - Sistemas com  $CO_2$  (1) à altas pressões

Componente 2	Faixa de P	Faixa de T	NP	]	SUZUKI		PR			
	(bar)	(K)	L	ΔP (bar)	ΔP %	Δy	ΔP (bar)	ΔP %	Δy	
Limoneno	39.40-105.50	313.20-343.15	48	4.101	5.93	0.0025	2.490	3.35	0.0038	
Citral	78.75-97.80	310.00-320.00	12	0.325	0.36	-	1.003	1.10	-	
1,8-Cineol	70.00-98.00	313.20-323.20	31	2.033	2.35	0.0044	0.886	1.01	0.0053	
Linalool	40.00-109.60	313.20-333.20	18	6.987	10.81	0.0021	4.062	5.58	0.0012	
Média			ł	4.451	7.02	0.0052	3.124	4.69	0.0053	

Tabela 5.3 - (continuação)

Da Tabela 5.3, observa-se que para os sistemas cujo componente 2 são compostos leves, como etano, propano, etileno, de grande interesse em processamento de gás natural, a utilização da equação de SUZUKI apresenta resultados superiores àqueles obtidos através da equação PR. Estes resultados podem ser vistos mais detalhadamente na Tabela 5.4, na qual verifica-se que o uso da metodologia proposta para determinação dos parâmetros críticos da equação de SUZUKI (parâmetros tipo 2) gera desvios menores que aqueles obtidos através da metodologia proposta por Suzuki (parâmetros do tipo 1) e também da equação de PR.

	1		Ī		SUZUKI			PR			
Componente 2	Faixa de P	Faixa de T	NP	$\Delta P$ (bar)	ΔΡ %	Δу	parametros	ΔP (bar)	ΔP %	Δу	
	(bar)	(K)					comp1/comp2				
Etano	6.069-31.604	222.04-266.48	160	0.164	0.98	0.0138	tipo1/tipo1	0.119	0.65	0.0124	
	31.622-65.804	283.15-298.15	178	0.380	0.79	0.0080	tipo2/tipo2	1.999	3.54	0.0101	
Propano	10.030-69.119	294.26-310.93	66	0.678	2.02	0.0064	tipo2/tipo1	2.318	3.72	0,0087	
	13.03-68.395	311.05-344.43	212	0.797	1.57	0.0124	tipo2/tipo2	4.332	7.04	0.0160	
n-Butano	1.25-87.510	277.90-410.90	351	1.275	4.02	0.0099	tipo2/tipo1	1.903	4.09	0.0122	
Eteno	6.78-25.23	223.15-253.00	102	0.171	1.11	0.0059	tipo1/tipo1	0.105	0.75	0,0066	
	26.41-32.30	263.15	13	0.170	0.55	0.0025	tipo1/tipo2	0.120	0.39	0.0025	
	44.93-64.92	283.15-293.15	20	0.197	0.36	0.0019	tipo2/tipo2	2,038	3.56	0.0019	
1-Propeno	3.01-19.56	253.00	10	0.195	1.72	0.0079	tipo1/tipo1	0.298	2.44	0.0068	
	5.88-60.20	273.10-298.15	75	0.263	1.40	0.0075	tipo2/tipo1	0.202	0.82	0.0067	
	14.16-60.20	298.15	14	0.228	0.71	0.0155	tipo2/tipo2	0.205	0.48	0.0057	
1-Buteno	1.27-34.86	273.10	13	0.150	1.56	0.0059	tipo2/tipo1	0.289	1.95	0.0059	

Tabela 5.4 - Desvios de cálculos de ELV para sistemas CO<sub>2</sub> (1) - Hidrocarbonetos leves.
Observa-se, ainda da Tabela 5.3, que para sistemas altamente assimétricos, isto é, sistemas em que o componente 2 possui alto peso molecular, a equação de SUZUKI apresenta desvios menores que aqueles obtidos com a equação de PR, como pode ser visto na Tabela 5.5, para os hidrocarbonetos com mais de 20 átomos de carbono. Os ajustes de *kij* para os compostos dotriacontano ( $C_{32}$ ) e hexatriacontano ( $C_{36}$ ) também apresentam desvios muito pequenos em relação a pressão. Estes resultados podem sugerir uma aplicação da equação de SUZUKI para este tipo de sistema.

Tabela 5.5- Desvios de cálculos de ELV para sistemas CO<sub>2</sub> (1) - Hidrocarbonetos pesados.

componente 2:	Faixa de P	Faixa de T	NP		SUZUKI			PR	
	(bar)	(K)		∆P (bar)	ΔP %	∆у	∆P (bar)	ΔP %	Δу
n-Eicosano	5.06-75.00	310.15-373.20	83	0.797	2.38	j _	0.805	2.21	-
n-Docosano	9.62-71.78	323.15-373.15	44	0.476	1.45	-	1.180	3.31	-
n-Octacosano	8.07-96.04	348.20-373.20	16	0.931	3.26	-	2.550	6.49	-
n-Dotriacontano	9.52-72.23	348.15-373.15	22	0.759	2.04	-	NC	NC	-
n-Hexatriacontano	5.24-58.78	373.20	10	0.932	3.48		NC	NC	-
Trans-Decalina	47.10-149.50	345.40	6	15.211	16.70	0.0047	17.370	18.74	0.0019

Nota: NC - não calculado

As habilidades das equações de estado PR e SUZUKI na correlação do ELV de misturas são também ilustradas na Figura 5.8 a seguir para alguns dos sistemas binários com CO<sub>2</sub> a altas pressões estudados. Nos gráficos são mostrados resultados obtidos com a equação de SUZUKI com parâmetros tipo 1 e tipo 2, e verifica-se que a modificação aqui proposta é apenas ligeiramente superior à versão original de Suzuki et al. (1989) quando se trata da representação de misturas.



FIGURA 5.8 (a ... f) - Diagramas de ELV

A aplicabilidade da equação de SUZUKI na predição do comportamento de fases de misturas multicomponentes foi avaliada através da modelagem de sistemas ternários. Foram testados os seguintes sistemas:  $CO_2$  - Cumeno - Nonano,  $CO_2$  - n-Decano - Tetralina,  $CO_2$  - Benzeno - Tetralina, e Metano -  $CO_2$  - n-Butano. Foram realizados cálculos de pressão do ponto de bolha, apenas com dados de mistura binária. Os resultados podem ser vistos na Tabela 5.6, na qual observa-se que a equação de SUZUKI apresentou menores desvios para o sistema Metano -  $CO_2$  - n-Butano, enquanto para os sistemas formados pelos compostos mais pesados, a equação de PR apresenta melhores resultados. Estes resultados eram esperados uma vez que estão de acordo com aqueles obtidos para os sistemas binários com  $CO_2$  conforme apresentados nas Tabelas 5.4 e 5.5 e na representação de misturas multicomponentes, utiliza-se apenas dados binários.

		Pressão	Temperatura			SUZU	KI		PR		
Comp. 2	Comp. 3	(bar)	(K)	NP	ΔP	ΔР	Δy <sub>1</sub>	ΔР	ΔP	Δyı	Referências
					(Dar)	70		(oar)	*/0		
Metano	n-Butano	27.58	277.59-310.93	18	0.595	2.16	0.0486	0.758	2.75	0.0524	Wang & McKetta, 1964
Cumeno	n-Nonano	58.26-156.92	303.35-383.35	25	6.950	6.53		4.940	4.67	-	Jennings & Schucker , 1996
Benzeno	Tetralina	50.00-148.10	416.5-519.5	18	11.566	11.39	0.0593	3.770	3.81	0.0708	Inomata et al., 1987
n-Decano	Tetralina	46.80-120.80	343.3-520.0	18	5.138	6.86	0.0103	2.855	3.72	0.0050	Inomata et al., 1987
Média					6.062	6.74	0.039	3.081	3.74	0.043	

Tabela 5.6 - ELV para Sistemas Ternários com CO<sub>2</sub> (1)

#### 5.4.2 - REPRESENTAÇÃO DE DADOS VOLUMÉTRICOS

Como é sabido, as solubilidades em fluidos supercríticos são fortemente dependentes da densidade, portanto dados volumétricos são muito importantes na interpretação das medidas de solubilidade bem como para modelagem destes sistemas através de equações de estado (Chung, 1992). Por esta razão, para um melhor entendimento do comportamento multifásico de sistemas de extração supercrítica de um solvente supercrítico de baixo peso molecular, no caso  $CO_2$ , e solutos de alto peso molecular foi realizada também uma análise de dados volumétricos de tais sistemas.

Os resultados dos sistemas estudados são mostrados na Tabela 5.7, na qual verificase que a equação de SUZUKI prediz melhores volumes de líquidos que a equação de Peng-Robinson, embora o mesmo não aconteça em relação ao volume de vapor. Os desvios médios globais no volume de líquido saturado são 3,94 % e 7,13 % enquanto no volume de vapor são 5,66 % e 3,84 % para as equações de SUZUKI e PR, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com aqueles observados para substâncias puras.

Informações completas e detalhadas são apresentadas na Tabela D.1 do Apêndice D.

	Pressão	Temperatura		SUZ	UKI	PR		
componente 2	(bar)	(K)	NP	ΔVliq	ΔVvap	ΔVliq	∆Vvap	
				%	%	%	%	
n Putano	3 58 80 80	283 15-377 60	85	231	3.20	3 1 3	197	
i Dutano	7 74 71 94	210 02 277 50	24	2.21	5.44	5.11	571	
-Butano	1.24-71.04	510.95+577.59	24	2.20	3.44	5.30	5.71	
n-Pentano	2.28-96.32	277.65-377.59	48	2.64	3.38	2.23	1.87	
i-Pentano	1.52-88.94	277.59-377.65	41	1.90	2.98	2.40	2.25	
n-Decano	6.89-164.80	344.30-377.92	91	3.03	3.75	5.09	2.03	
n-Tetradecano	63.86-163.70	344.30	25	6.47	5.06	10.96	6.89	
n-Docosano	9.62-71.75	232.15-373.15	44	8.58	-	25.70	-	
Ciclohexano	17.51-128.00	366.50	8	2.13	3.21	3.58	1.64	
Hexilbenzeno	7.57-90.65	308.15-3218.15	82	5.52	5.53	9.30	2.20	
Heptilbenzeno	10.31-91.54	308.15-318.15	72	4.24	5.37	9.06	1.87	
Octilbenzeno	8.60-82.82	308.15-318.15	41	5.47	-	11.96		
1-Metil-Naftaleno	37.20-206.70	372.60	5	6.72	14.87	5.90	11.16	
2-Metil-Naftaleno	15.20-65.85	307.15-373.15	44	2.40	-	5.84	-	
Tetralina	32.40-191.60	343.60	6	2.23	10.72	3.31	6.36	
Benzaldeido	28.30-135.80	343.00	5	3.30	4.41	3.26	2.19	
Média				3.94	5.66	7.13	3.84	

**Tabela 5.7** - Desvios no cálculo dos volumes de líquido e vaporSistemas com  $CO_2$  (1)

Também verificou-se a predição de dados volumétricos para os sistemas ternários  $CO_2$  - 2-metil-naftaleno - n-decano e metano -  $CO_2$  - n-butano. Os resultados podem ser vistos na Tabela 5.8, na qual também observa-se resultado similar ao comportamento binário, isto é, a equação de SUZUKI fornece desvios menores na predição do volume de líquido e desvios maiores na predição de volumes de vapor que a equação PR. Informação completa encontra-se na Tabela D.2 do Apêndice D.

					SU	JZUKI	PR	
componente 2	componente 3	Pressão (bar)	Temperatura (K)	NP	∆Vliq (cm3/mol)	∆Vliq %	ΔVliq (cm3/mol)	ΔVliq %
2-Metil-Naftaleno	n-Decano	15.20-65.85	323.15	22	3.28875	2.45	7.82905	5.775
Metano	n-Butano	46.20-355.50	273.65-333.15	131	6.914395	7.41684	8,18216	8.69737

#### **Tabela 5.8** - Desvios no cálculo dos volumes de líquido e vapor Sistemas ternários com CO<sub>2</sub> (1)

Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos para substâncias puras e sugerem uma boa perspectiva de emprego da equação de SUZUKI em cálculos de propriedades volumétricas e no desenvolvimento de métodos preditivos de propriedades de misturas que dependam fortemente de volume de líquido.

### 5.5 - APLICAÇÃO A PROCESSOS DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE PRODUTOS NATURAIS

Produtos naturais, como os óleos essenciais podem ser obtidos por extração a altas pressões com dióxido de carbono como solvente. O desempenho da extração é caracterizado por fenômenos de transferência de massa e solubilidade do óleo essencial no solvente, que é função das variáveis de processo (temperatura, pressão e vazão do solvente). Por isso atenção é dada ao equilíbrio de fases de sistemas CO<sub>2</sub> - produtos naturais já que através dele pode-se conhecer a composição da fase que escoa pela saída do extrator na etapa da taxa de extração constante, a qual representa aproximadamente 80% do óleo essencial extraído (Coelho, 1996).

A obtenção experimental de valores de solubilidade mais adequados ao processo exige um grande número de experimentos para que se estabeleça o comportamento da solubilidade em função das variáveis temperatura e pressão. Portanto, torna-se interessante predizer o equilíbrio de fases, empregando-se um mínimo de informações experimentais sobre os componentes da mistura. Neste trabalho, utiliza-se a equação de SUZUKI para predizer a solubilidade de produtos naturais em CO<sub>2</sub>.

O método empregado, neste trabalho, para determinação das solubilidades, como definido no capítulo III ( item 3.5), estabelece o equilíbrio de fases (composições x e y) à temperatura T e pressão P, quando se coloca em contato uma mistura de componentes de composição conhecida  $x_2^*$ ,  $x_3^*$ , ...,  $x_n^*$  (base livre de solvente) com um solvente (componente 1), podendo formar duas fases (L - L ou L - V), sendo que a fase pesada (L), mantém a proporção entre os componentes 2, 3, ..., n. O cálculo em questão é essencialmente um cálculo "*flash*". O algoritmo empregado é apresentado esquematicamente na Figura 5.9 e baseia-se na metodologia proposta por Cabral (1993).

Para ilustrar cálculos de solubilidade, pode-se observar, na Tabela 5.9, a predição da solubilidade, na fase líquida, de  $CO_2$  em naftaleno. Os desvios médios obtidos na composição da fase líquida são 0,0189 para a equação de SUZUKI 0,0151 para a equação de PR, mostrando que os dois resultados são satisfatórios e equivalentes. Este exemplo tem o objetivo de verificar a confiabilidade do algoritmo utilizado nos cálculos de solubilidade.





			SUZUKI		PR					
Pressão (bar)	x <sub>CO2</sub> (exp)	x <sub>CO2</sub> (calc)	y <sub>CO2</sub> (calc)	Dx	x <sub>CO2</sub> (calc)	y <sub>CO2</sub> (cale)	Dx			
13.85	0.047	0.0471	0.99767	-0.0001	0.0467	0.99752	0.0003			
31.96	0.107	0.1036	0.99855	0.0034	0.1039	0.99842	0.0031			
39.78	0.133	0.1262	0.99863	0.0068	0.1272	0.99849	0.0058			
48.52	0.162	0.1503	0.99865	0.0117	0.1523	0.9985	0.0097			
60.91	0.202	0.1823	0.9986	0.0197	0.1861	0.99841	0.0159			
75.86	0.248	0.2176	0.99845	0.0304	0.2242	0.9982	0.0238			
104.51	0.336	0.2758	0.99793	0.0602	0.2891	0.9974	0.0469			
			1							
Média				0.0189			0.0151			

**Tabela 5.9** - Solubilidade de CO2 em Naftaleno (a) T = 373.2 K

Ref.: Barrick et al., 1987

No cálculo de solubilidade de produtos naturais em  $CO_2$  gasoso também são necessários parâmetros de interação binária  $k_{ij}$ , os quais foram determinados através da minimização da pressão do ponto de bolha, conforme descrito no item 5.4.1 e são encontrados na Tabela C.1 do Apêndice C, para os binários com  $CO_2$ . Para os demais binários, os valores de  $k_{ij}$  foram considerados iguais a zero. A Figura 5.10 dá uma idéia da qualidade do ajuste obtido pela equação de SUZUKI para o sistema  $CO_2$  - d-limoneno, que é equivalente àquele obtido com a equação PR. Resultados semelhantes são obtidos para os demais sistemas.



Figura 5.10- ELV de CO<sub>2</sub> - d- limoneno

Solubilidades de d-limoneno e citral em CO<sub>2</sub> supercrítico, em misturas binárias, foram determinadas em várias condições de temperatura e pressão. Os resultados obtidos na simulação são apresentados na Tabela 5.10, na qual observa-se, através dos desvios médios obtidos, boa concordância entre os valores preditos e experimentais. São mostrados ainda os mesmos resultados calculados com a equação PR. Os desvios médios globais na composição da fase vapor são 0,00232 e 0,00407 para as equações de SUZUKI e PR, respectivamente. Estes resultados sugerem que a equação de SUZUKI é ligeiramente superior a equação PR, na predição de solubilidade de produtos naturais em CO<sub>2</sub> supercrítico. Resultados completos para estes sistemas encontram-se nas Tabelas E.1 a E.14 do Apêndice E.

**Tabela 5.10** - Desvios médios na predição de solubilidades em CO<sub>2</sub> (1) Sistemas binários

comp. 2	T(K)	P(bar)	NP	SUZ	AIKI	PR			
				$\Delta \mathbf{x}_1$	$\Delta y_1$	$\Delta \mathbf{x}_{i}$	$\Delta y_1$		
Citral	308.20-323.20	30.00-110.00	50	-	0.00168	-	0.00106		
Limoneno	308.20-323.20	24,70-100.00	89	0.01122	0.00295	0.01100	0.00707		

Os diagramas da Figura 5.11 ilustram a predição das solubilidades de d-limoneno e citral em CO<sub>2</sub>, nos quais observa-se que os desvios aumentam a medida que a pressão também aumenta.



Figura 5.11- Predição de solubilidade de d-limoneno e citral em CO<sub>2</sub>

Foram também calculadas as solubilidades dos seguintes sistemas multicomponentes:  $CO_2 - d$ -limoneno - linalool,  $CO_2$  - limoneno - 1,8-cineol,  $CO_2$  - limoneno - citral,  $CO_2$  - óleo essencial de limão. O óleo essencial de limão é representado, neste trabalho, pelos componentes: limoneno, citral,  $\gamma$ -terpineno, e sabineno, conforme normalização apresentada em Coelho (1996). Os desvios médios obtidos nos cálculos com as equações de SUZUKI e de PR são mostrados nas Tabelas 5.11 e 5.12, a seguir, nas quais observa-se que, para misturas multicomponentes, as equações de SUZUKI e PR fornecem predições equivalentes, ambas em boa concordância com os dados experimentais. Os valores dos desvios globais para a composição da fase vapor são 0,00176 e 0,00158 para as equações de SUZUKI e de PR, respectivamente. Os resultados completos obtidos na simulação destas misturas multicomponentes encontram-se nas Tabelas E.15 a E.20 do Apêndice E.

Estes bons resultados obtidos para os sistemas multicomponentes  $CO_2$  - Produtos Naturais sugerem que a equação de SUZUKI apresenta um bom potencial para emprego em simulação de processos supercríticos.

**Tabela 5.11** - Desvios médios na predição de solubilidades em CO<sub>2</sub> (1) Sistemas ternários

comp. 2	comp. 3	T(K)	P(bar)	NP	SUZUKI		PR		
					$\Delta \mathbf{x}_{l}$	$\Delta \mathbf{y}_1$	$\Delta \mathbf{x}_1$	$\Delta y_1$	
Limoneno	Linalool	323.15	75.40-89.00	4	0.07705	0.00077	0.08403	0.00090	
Limoneno	1,8-Cineol	313.00	74.00-82.00	5	0.02004	-	0.02182	-	
Limoneno	Citral	323.20	94.90-100.00	5	-	0.00346	-	0.00271	
Limoneno	Citral	322.95-354.15	94.90-106.20	3	0.03020	0.00105	0.01755	0.00114	

**Tabela 5.12** - Desvios médios na predição de solubilidades em CO2 (1)Sistemas multicomponentes - óleo essencial de limão

T(K)	P(bar)	NP	SUZUKI		PR	•
			ΔX1	<u>∆y₁</u>	<u>ΔX1</u>	<u>Δy</u> 1
323.15 353.15	97.50 103.80		0.0059 0.0787	0.00324 0.00161	0.0192 0.0709	0.00381 0.00153

#### 5.6- CONCLUSÃO:

Em termos gerais, nas condições de temperatura e pressão dos dados analisados neste trabalho, observa-se que a equação de SUZUKI mostra-se adequada na correlação e predição de dados de equilíbrio de fases na região crítica de sistemas  $CO_2$ -Hidrocarbonetos, apresentando desempenho comparável à equação de Peng-Robinson. Este fato torna-se mais evidente no caso de predição de solubilidades de produtos orgânicos em  $CO_2$ , já que o fator limitante neste tipo de cálculo é a qualidade da predição das isotermas do solvente pelas equações de estado (Cabral, 1993) e como mostrado a equação de SUZUKI representa com grande precisão as isotermas críticas e supercríticas do  $CO_2$  e os resultados obtidos para estes sistemas são muito bons.

O potencial da equação de SUZUKI para emprego em simulação de processos supercríticos é evidenciado pelos bons resultados conseguidos com os sistemas multicomponentes CO<sub>2</sub> - Produtos Naturais.

A equação de SUZUKI apresenta também boas perspectivas de emprego na representação de misturas altamente assimétricas e no desenvolvimento de métodos preditivos de propriedades de misturas que dependam de volume de líquido, como coeficiente de difusão.

O algoritmo empregado para o ajuste de parâmetros e cálculos de equilíbrio a altas pressões com a equação de SUZUKI apresentou deficiências, principalmente na região crítica da mistura.

### Capítulo VI

•

Conclusões e Sugestões

### Capítulo VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 6.1 - CONCLUSÕES:

Em termos gerais, o desempenho das equações de estado não cúbicas estudadas neste trabalho, PHCT e SUZUKI, é equivalente àquele das equações cúbicas usadas para comparação, SRK e PR, nas mesmas condições.

A equação de SUZUKI desponta como uma boa alternativa para a equação de PR em cálculos de propriedades volumétricas e equilíbrio de fases para uso em projeto e simulação de processos. A equação PHCT, pelas desvantagens evidenciadas pela alta complexidade estrutural e escassez de parâmetros, não supera o desempenho das equações cúbicas em cálculos corriqueiros de destilação. No entanto, como sugere sua base teórica, ela poderá vir a ser interessante para cálculos de equilíbrio de fases de misturas envolvendo polímeros, o que não foi analisado neste trabalho.

Em relação a equação de SUZUKI, esta revelou-se muita boa na correlação e predição de dados de equilíbrio de fases na região crítica de sistemas  $CO_2$  - Hidrocarbonetos, em faixas de alta e baixa pressão. Este fato é mais evidente no caso de predição e correlação de solubilidades de misturas de compostos orgânicos encontrados em alguns produtos naturais em  $CO_2$  na região crítica, indicando o efeito da boa representação das isotermas críticas e supercríticas do  $CO_2$  pela equação de SUZUKI.

A equação de SUZUKI apresenta também boas perspectivas de emprego na representação de misturas altamente assimétricas e no desenvolvimento de métodos preditivos de propriedades de misturas que dependam de volume de líquido, como coeficiente de difusão.

Estes bons resultados obtidos com a equação de SUZUKI sugerem a aplicabilidade desta equação no projeto e simulação de processos de extração supercrítica.

103

#### 6.2 - SUGESTÕES:

Como futuros trabalhos envolvendo equações de estado não cúbicas, sugere-se:

- aperfeiçoar o algoritmo de ajuste de parâmetros e de cálculo de envelope de fases, usando a equação de SUZUKI de modo a abranger regiões mais próximas do ponto crítico de misturas;
- avaliar a aplicabilidade da equação de SUZUKI para outros tipos de sistemas, principalmente aqueles envolvendo compostos polares, mesmo que isto implique no uso de regras de misturas mais complexas, como aquelas específicas propostas por Suzuki et al.
- avaliar detalhadamente a aplicação da equação de SUZUKI no desenvolvimento de propriedades que dependam do volume de líquido saturado, de interesse em processos de extração supercrítica.

# Apêndice A

.

### Tabela A.1 - Parâmetros da equação de SUZUKI a partir de dados PVT saturadosParâmetros do tipo 1

Substâncias	Ωa	$\Omega_{\mathfrak{b}}$	Ωι	$\Omega_d$	θ	к	Faixa Tr	ΔΡ%	ΔV%	FONTE
HIDROGÊNIO	0.4879	0.1014	50.34	0.07186	0.035	-1.609	0.512-0.993	0.51	4.44	VARGAFTIK
ARGÔNIO	0.4957	0.09523	58.04	0.09728	0.035	8.465	0.555-0.994	1.66	1.12	VARGAFTIK
XENÔNIO	0.4958	0.09234	60.18	0.10464	0.0357	8.542	0.600-0.850	0.97	0.81	DIPPR
NEÔNIO	0.4833	0.10452	46.19	0.05789	0.0376	8.047	0.653-0.878	0.94	0.3	VARGAFTIK
NITROGÊNIO	0.4786	0.09224	51.79	0.08233	0.035	10.85	0.500-0.998	1.14	1.3	VARGAFTIK
OXIGÊNIO	0.4589	0.0918	40.7	0.05692	0.035	11	0.504-0.995	0.65	1.44	VARGAFTIK
METANO	0.4951	0.09372	58.84	0.10027	0.0205	15.276	0.60 - 0.90	1.111	0.57	DIPPR
ETANO	0.493	0.08961	60.95	0.10784	0.0334	13.161	0.60 - 0.90	1.504	0.961	DIPPR
PROPANO	0.5008	0.08711	66.51	0.12414	0.023	22.235	0.55 - 0.87	2.015	1.411	DIPPR
n-BUTANO	0.5002	0.08491	68.08	0.1289	0.0277	20.705	0.50 - 0.88	1.701	1.711	DIPPR
I-BUTANO	0.4962	0.08619	65.21	0.12062	0.014	39.203	0.60 - 0.83	1.454	0.819	DIPPR
IPPENTANO	0.5053	0.0843	70.8	0.13682	0.0249	24.952	0.64 - 0.985	1.762	1.137	DIPPR
FENTANU NEO DENITANO	0.5000	0.08525	70.53	0.13603	0.0338	18.037	0.50 - 0.95	2.047	1.779	DIPPR
NEU-PENTANU 1 Metul Dentano	0.5121	0.08687	71.45	0,1389	0.0177	32.059	0.50-0.90	2.667	2.08	DIPPR
2-METIL-PENTANO	0.5007	0.083	12.55	0.14185	0.0301	18.596	0.50 - 0.95	2.31	2.056	DIPPR
3-METIL-PENTANO	0.4987	0.08373	08.44	0.12997	0.0391	17.217	0.50 - 0.95	0.298	1.709	DIPPK
n-HEXANO	0.5071	0.08153	74.05	0.1461	0.0145	47.676	0.60 - 0.97	0.842	1.317	DIPPR
2-METIL-HEXANO	0.5113	0.08128	75.98	0.15193	0.0372	19.588	0.50 - 0.95	2.235	1.923	DIPPR
3-METIL-HEXANO	0.5199	0.08108	79.43	0.16286	0.381	18.762	0.50 - 0.95	2.814	1.34	DIPPR
n-HEPTANO	0.5041	0.07954	74.72	0.14753	0.0335	22.54	0.506 - 0.987	1.47	1.982	DIPPR
2-METIL-HEPTANO	0.5064	0.07889	76.29	0.15196	0.0418	18.774	0.50 - 0.95	2.136	1.951	DIPPR
3-METIL-HEPTANO	0.5214	0.07955	81.37	0.16848	0.0413	18.659	0.50 - 0.95	2.62	1.782	DIPPR
4-METIL-HEPTANO	0.5088	0.079	77.15	0.15462	0.0415	18.713	0.50 - 0.95	1.933	2.331	DIPPR
n-OCIANO	0.5077	0.07822	77,48	0.15526	0.028	28.745	0.55 - 0.98	2.042	1.763	DIPPK
2-METIL-OCTANO	0.5157	0.07863	80.19	0.1640.5	0.0426	19.72	0.52 - 0.95	2.19	2.518	DIPPK
A METIL-OCTANO	0.5100	0.07875	81.14 83.22	0.10/21	0.0424	19.382	0.52 - 0.95	1.005	2.091	DIPPK
n-NONANO	0.5246	0.07744	02.33 70.67	0.1616	0.0424	19.307	0.52 - 0.95	1.000	2.74	DIFFK
IPRONANO IB-DECANO	0.5112	0.07744	8/10	0.1010	0.0344	24.799	0.50-0.55	1.05	138	VARGAETIK
	0.5154	0.07355	90.01	0.1732	0.035	23.41	0.505-0.710	1.05	1.56	VARGAETIK
n-TRIDECANO	0.5268	0.07007	93.04	0 19923	0.0401	25 261	0 46-0 80	4 406	2.826	DIPPR
n- TETRADECANO	0.531	0.06845	96.12	0.20832	0.0355	29.076	0.45-0.80	5.099	2.83	DIPPR
n-PENTADECANO	0.5347	0.07056	94.8	0.2072	0.035	31.22	0.582-0.765	0.79	1.5	VARGAFTIK
n-HEXADECANO	0.5411	0.06966	97.57	0.2169	0.035	31.85	0.649-0.763	1.58	1.15	VARGAFTIK
n-HEPTADECANO	0.5437	0.06751	100.5	0.2253	0.035	33.26	0.589-0.780	0.87	1.74	VARGAFTIK
n-EICOSANO	0.5435	0.06565	102.47	0.22984	0.4867	2.955	0.465-0.80	2.074	3.179	DIPPR
n-DOCOSANO	0,546	0.06471	104.09	0.23515	0.4511	3.305	0.49-0.80	1.884	3.011	DIPPR
n-TETRACOSANO	0.5517	0.06511	104.9	0.24034	0.6002	2.736	0.52-0.80	1.783	3.146	DIPPR
n-OCTACOSANO	0.5558	0.06327	107.69	0.24965	0.6929	2.64	0.54-0.75	0.348	2.301	DIPPR
n-DOTRIACONTANO	0.561	0.06265	109.38	0.26686	0.776	2.582	0.52-0.75	1.509	2.896	DIPPR
n-HEXATRIACONTANO	0.5605	0.0623	109.64	0.25732	0.8252	2.62	0.52-0.75	4.303	2.721	DIPPR
CICLO PROPANO	0.5004	0.08549	67.68	0.12771	0.0309	15.502	0.50 - 0.95	1.964	1.589	DIPPR
CICLO BUTANO	0.5019	0.08591	67.96	0.12848	0.035	15.658	0.50 - 0.95	1.051	0.692	DIPPR
CICLO PENTANO	0.5006	0.08463	68.51	0.13014	0.0352	16.19	0.50 - 0.95	1.611	0.752	DIPPR
CICLO HEXANO	0.5026	0.08521	68.86	0.13114	0.0325	18.234	0.50 - 0.95	2.776	1.737	DIPPR
METIL-CICLO PENTANO	0.5009	0.08442	08.81	0.13101	0.0373	10.028	0.50 - 0.95	2.183	1.74	DIPPR
METU CICLO HEVANO	0.5027	0.002/3	71.13	0.13703	0.037	18.009	0.50+0.95	1.043	1.09	DIPPK
TIL CICLO HEAANO	0.0002	0.00303	70.50	0.13640	0.0242	19 546	0.45 - 0.90	2.202	2.338	DIPPR
PROPULCICI O HEVANO	0.4903	0.077806	91 20	0.15500	0.0349	10.040	0.43 - 0.90	7259	1./00	DIPPK
CICLO PENTENO	0.5175	0.07800	60.05	0.10758	0.0307	10.137	0.45 - 0.85	7.556	2.301	DIPPR
CICLOTENTLINO	0.5002	0.00000	09.05	0.13102	0.0201	40.413	0.30 - 0.95	2,105	1.702	DITTA,
CICLO HEXENO	0.5034	0.08496	69.42	0.13275	0.0352	17.885	0.30 - 0.93	2.108	1.800	DIPPK
trans-DECALINA	0.5198	0.07753	82.78	0.17179	0.0231	27.972	0.45-0.80	4.201	2.117	DIPPR
ETILENO	0.5187	0.9184	70.26	0.1349	0.0139	27.161	0.65 - 0.92	2.365	1.232	DIPPR
PROPILENO	0.504	0.08707	67.91	0.12823	0.0287	17.347	0.53 - 0.82	2.841	1.686	DIPPR
I-BUIENU	0.5004	0.08733	06.13	0.12302	0.0366	15.059	0.65 - 0.95	1.686	1.131	DIPPR
ISUBULENU	0.4984	0.08507	07.17	0.12627	0.0277	20.502	0.52 - 0.95	1.806	1.435	DIPPR
trans 2-BUTENO	0.4993	0.08408	60.00	0.12833	0.0295	17./13	0.52 - 0.95	2.040	1.508	DIPPK
Hans-Z-DUTENU	0.3014	0.00333	08.23	0.12934	1 0.0330	11/019	0.52 - 0.95	1 0.X21	j 1.042	LARTK

### Tabela A.1 (continuação)

Substâncias	Ωa	Ωь	Ω	Ωd	θ	к	Faixa T <sub>r</sub>	ΔР%	Δ٧%	FONTE
1-PENTENO	0.5048	0.08322	71.54	0.13892	0.0385	15.871	0.50 - 0.95	2.577	2.114	DIPPR
2-METIL-1-PENTENO	0.4966	0.08011	70.91	0.13674	0.0335	18.945	0.52 - 0.95	3.917	1.711	DIPPR
3-METIL-1-PENTENO	0.5034	0.08683	67.85	0.1281	0.0377	17.433	0.50 - 0.95	0.585	1.769	DIPPR
cis-2-PENTENO	0.5034	0.08321	70.99	0.13728	0.0308	20.525	0.50 - 0.95	2.154	2.751	DIPPR
trans-2-PENTENO	0.5024	0.08476	69.18	0.13206	0.0382	16.741	0.50 - 0.95	1.792	1.825	DIPPR
2-METIL-2-PENTENO	0.495	0.07878	71,47	0.13814	0.0354	18	0.55 - 0.95	4.67	1.538	DIPPR
I-HEXENO	0.5051	0.08142	73.31	0.14386	0.0389	17.264	0.50 - 0.95	2.016	2.291	DIPPR
CIS-2-HEXENO	0.4985	0.07884	72,99	0.14234	0.0349	19.064	0.52 - 0.95	3.513	1.83	DIPPR
TARS-2-HEXENO	0.4998	0.07999	72,43	0.141	0.0347	18.912	0.52 - 0.95	3.662	1.854	DIPPR
LOCTENO	0.5058	0.07933	13.0 82.11	0.15000	0.0412	37.113	0.50 - 0.95	1.759	1.827	DIPPR
I-NONENO	0.5143	0.077526	83.09	0.10908	0.0301	23.332	0.30 - 0.93	2.05	2 1.651	
BENZENO	0.5044	0.08273	71.82	0 1397	0.0311	18 855	0.49 - 0.92	3.015	1 756	DIPPR
TOLUENO	0.5004	0.08326	69.63	0.13336	0.0274	23.76	0.50 - 0.90	1 505	2.098	DIPTR
ETIL-BENZENO	0.5037	0.07916	74.89	0.14791	0.0367	18,837	0.45 - 0.90	1.98	2.405	DIPPR
o-XILENO	0.5032	0.07905	74.84	0.1477	0.0355	19.665	0.45 - 0.85	1.734	1.989	DIPPR
m-XILENO	0.5052	0.07747	77.25	0.1542	0.0379	18.663	0.45 - 0.85	2.105	2.022	DIPPR
P-XILENO	0.5042	0.07735	76.94	0.15322	0.038	18 747	045-0.85	1.975	2.077	DIPPR
ESTIRENO	0.5108	0.07767	79.29	0.16056	0.0288	23,436	044-085	1.779	2.716	DIPPR
o-METIL-ESTIRENO	0.5059	0.07686	78.17	0.15663	0.0354	20.794	0.42 - 0.85	3.331	2.731	DIPPR
m-METIL-ESTIRENO	0.5166	0.07362	85.72	0.17797	0.0304	23.828	0.51 - 0.82	2.799	2.034	DIPPR
p-METIL-ESTIRENO	0.4984	0.076	75.92	0.14966	0.0314	22.783	0.50 - 0.82	2.183	3.491	DIPPR
α-METIL-ESTIRENO	0.4981	0.07547	76.37	0.15069	0.0365	19.576	0.45-0.85	2.539	2.73	DIPPR
PROPILBENZENO	0.4988	0.07849	73.47	0.14359	0.0386	19.347	0.48 - 0.85	1.385	2.323	DIPPR
CUMENO	0.5067	0.07943	75.89	0.15098	0.0346	20.88	0.45 - 0.90	1.948	2.701	DIPPR
1,2,3-	0.5072	0.07813	77.38	0.1549	0.0387	19.532	0.47-0.85	2.94	1.471	DIPPR
TRIMETILBENZENO 1,2,4- TRIMETILBENZENO	0.5004	0.074	79.02	0.15738	0.0388	19.657	0.49-0.85	2.277	0.661	DIPPR
1,3,5- TRIMETILBENZENO	0.5086	0.07664	79.49	0.16053	0.0383	20.636	0.50-0.85	2.839	1.97	DIPPR
INDANO	0.5053	0.08086	73.92	0.14554	0.0362	19.326	0.45 - 0.85	1.703	2.627	DIPPR
INDENO	0.5172	0.07446	85.02	0.17654	0.0306	22.424	0.45 - 0.85	0.912	3.062	DIPPR
n-BUTIL-BENZENO	0.5014	0.07706	76.08	0.15057	0.0356	22.331	0.44 - 0.85	2.243	2.585	DIPPR
HEXILBENZENO	0.5174	0.07281	86.91	0.18109	0.2365	3.903	0.42-0.70	1.728	1.911	DIPPR
HEPTILBENZENO	0.5214	0.07138	89.88	0.18958	0.2733	3.555	0.40-0.70	1.272	2.26	DIPPR
OCTILBENZENO	0.5253	0.07077	91.78	0.19563	0.2776	3.69	0.42-0.70	1.573	2.16	DIPPR
NAFTALENO	0.4925	0.07782	71.29	0.13754	0.0377	18.378	0.45 - 0.83	1.606	1.852	DIPPR
I-METIL-NAFTALENO	0.4938	0.0758	74.04	0.14445	0.0396	18.87	0.43-0.72	4,095	1.627	DIPPR
2-METIL-NAFTALENO	0.5013	0.07424	79.11	0.15779	0.0385	19.446	0.42-0.70	3.753	1.57	DIPPR
PHENAN I KENU	0.522	0.06284	101.17	0.21309	0.4098	2.100	0.45-0.85	0.438	1.943	DIPPR
TETRALINA (1234TINI)	0.0100	0.03932	103.2 72.76	0.21597	0.2319	3.709	0.50-0.85	0.004	3.124	DIPPK
DIFFNIL METANO	0.5129	0.07514	82 74	0.14145	0.0442	4 755	0.45-0.85	1367	1.030	DIPPR
BIFENIL	0.4692	0.08384	52.95	0.09145	0.0463	17 432	0 40-0 70	9 2 2 2	1 533	DIPPR
BROMO-BENZENO	0.5036	0.07909	74.93	0.148	0.0356	17.558	0.45 - 0.80	1.516	1 794	DIPPR
m-DIBROMO-BENZENO	0.4992	0.08469	67.83	0.1282	0.0417	16.3	0.40 - 0.80	4.144	2.001	DIPPR
CLORO-BENZENO	0.5025	0.07993	73.65	0.14451	0.0355	17.718	0.45 - 0.80	1.933	1.713	DIPPR
o-DICLORO-BENZENO	0.5195	0.07395	86.36	0.18058	0.0358	16.759	0.45 - 0.80	8.931	2.249	DIPPR
m-DICLORO-BENZENO	0.52	0.07639	83.95	0.17482	0.036	16.57	0.45 - 0.80	6.942	2.626	DIPPR
p-DICLORO-BENZENO	0.52	0.07622	84.16	0.17538	0.0359	16.753	0.45 - 0.80	5.379	2.676	DIPPR
CLORETO DE BENZILA	0.5163	0.07449	84.65	0.17534	0.0353	19.487	0.43-0.85	4.324	2.68	DIPPR
o-CLORO-TOLUENO	0.5147	0.07811	80.32	0.16413	0.0345	19.736	0.45-0.85	2.456	2.124	DIPPR
p-CLORO-TOLUENO	0.5127	0.07899	78.68	0.1594	0.0352	19.795	0.45-0.85	1.762	2.219	DIPPR
BENZONITRILA	0.5092	0.07066	86.51	0.17687	0.0354	20.111	0.43-0.85	3.948	2.681	DIPPR
BENZALDEIDO	0.5011	0.07654	76.51	0.15156	0.0362	19.295	0.40 - 0.80	4.335	2.291	DIPPR
METIL-FENIL-ETER	0.4994	0.07897	72.37	0.1408	0.2191	3.622	0.43-0.85	1.951	2.321	DIPPR
CO2	0.5003	0.0863	66.94	0.12549	0.0342	16.714	0.72 - 0.90	1.583	0.768	DIPPR
	0.4868	0.09376	04.88 04.49	0.08935	0.0341	10.697	0.70 - 0.90	1,023	0.357	DIPPR
METANOJ	0.5151	0.00009	74.48 07.40	0.19483	0.0335	19.78	0.576 - 0.87	1.004	0,711	VAKGAFTIK
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	0.2671	0.00000	21.00	0.4.1100	0.0201	24.920	0.00-0.90	4.000	1.393	DIFFK

,

### Tabela A.1 (continuação)

Substâncias	Ω,	Ωь	Ωε	$\Omega_{d}$	θ	ĸ	Faixa Tr	<b>Δ</b> Ρ%	ΔV%	FONTE
ETANOL	0.5227	0.07319	88.26	0.18633	0.0357	29.353	0.50 - 0.95	5.969	0.895	DIPPR
PROPANOL	0.5113	0.07682	80.33	0.16328	0.0357	30.314	0.50 - 0.95	4.773	1.059	DIPPR
N-BUTANOL	0.5051	0.07788	76.8	0.15305	0.0349	30.788	0.50 - 0.95	5.422	1.182	DIPPR
1-PENTANOL	0.5077	0.0788	76.9	0.15377	0.0346	31.118	0.50 - 0.95	3.404	1.356	DIPPR
2-PENTANOL	0.496	0.08494	66.19	0.12354	0.0398	29.961	0.52 - 0.95	2.926	2.043	DIPPR
3-PENTANOL	0.4908	0.08418	64.39	0.11881	0.0379	31.256	0.54 - 0.95	3.397	1.775	DIPPR
1-HEXANOL	0.5038	0.07943	74.69	0.14739	0.035	30.68	0.47 - 0.90	4.571	1.382	DIPPR
2-HEXANOL	0.5034	0.08057	73.42	0.14399	0.0349	30.489	0.47 - 0.90	5.616	2.104	DIPPR
1-HEPTANOL	0.5081	0.0798	76.08	0.15169	0.0295	37.614	0.47 - 0.90	4.838	2.276	DIPPR
2-HEPTANOL	0.5019	0.08166	71.74	0.13929	0.0308	39.642	0.50 - 0.90	14.373	1.534	DIPPR
I-OCTANOL	0.5092	0.07868	77.63	0.15594	0.0302	36.553	0.45 - 0.85	4.447	2.416	DIPPR
2-OCTANOL	0.5325	0.07724	87.36	0.18749	0.0305	33.865	0.45 - 0.90	12.418	2.895	DIPPR
ALCOOL BENZILICO	0.491	0.07835	70.01	0.13421	0.0321	34.731	0.45 - 0.90	18.009	0.793	DIPPR
d-LIMONENO	0.4916	0.07561	73.16	0.14209	0.4955	1.7670	0.44-0.62	0.223	0.677	PERRY
CITRAL	0.5054	0.07119	84.41	0.1709	0.4826	2.2320	0.49-0.62	2.561	1.458	PERRY
γ-TERPINENO	0.5072	0.07549	80.15	0.16177	0.6259	1.4130	0.48-0.72	2.131	1.517	estimado
										(HYPROP)
SABINENO	0.5311	0.08565	79.62	0.16502	0.4195	1.9410	0.48-0.74	2.748	1.772	estimado
										(HYPROP)
1,8-CINEOL	0.5261	0.09616	70.14	0.13367	0.1275	6.945	0.493-0.692	1.054	1.462	estimado
				0.10/00			0.000.0000	0.067	1.740	(HYPROP)
LINALOOL	0.5111	0.09145	67.45	0.12627	0.5324	2.717	0.556-0.742	0.851	1.745	(UVPROP)
CARVONA	0 5779	0.0825	975	0 22727	0 7491	1 597	0 518-0 724	2 252	1 841	(n r KOr) estimado
Chiefon	0.5777	0.002.5	51.5	0.000.001	0.1471	1.001	0.510-0.724	<b></b>	1.011	(HYPROP)
CARIOFILENO	0.5339	0.08571	80.58	0.1683	0.7608	1,409	0.502-0.720	1.983	1.711	estimado
										(HYPROP)
a-PINENO	0.4935	0.07531	74.42	0.14531	0.0365	18.933	0.45-0.75	3.551	1.28	DIPPR
β-PINENO	0.4926	0.07226	77.52	0.15233	0.0376	18.704	0.45-0.75	0.686	0.216	DIPPR

### Apêndice B

ø

.

.

,





















(m)

















(r)

Figuras B.1 (a ... r) - Isotermas Críticas

# Apêndice C

٠

-

componente 2	Faixa de P	Faixa de T	Trl	Tr2	NP			SUZ	UKI			PR			Referências
	(bar)	(K)				kij	$\Delta P$ (bar)	ΔΡ %	Δy	parametros	kij	ΔP (bar)	ΔP %	Δy	
METANO	14.71-69.11	230.00	0.76	1.21	14	0.12904	2.826	5.52	0.0301	tipo1/tipo2	0.08223	1.193	2.43	0.0183	Vetere, 1983
	8.92-71.40	230.00	0.76	1.21	15	0.14	2.405	4.84	0.0231	tipo1/tipo2	0.09310	0.744	1.8	0.0113	Davalos et al., 1976
	17.85-80.94	250.00	0.82	1.31	11	0.12495	2.147	3.91	0.0249	tipo1/tipo2	0.08795	0.723	1.75	0.014	Davalos et al.,1976
	31.94-85.19	270.00	0.89	1.42	10	0.14014	2.107	3.14	0.0125	tipo1/tipo2	0.09075	1.075	2.01	0.0126	Davalos et al., 1976
	8.92-85.19	230.00-270.00	0.76-0.89	1.21-1.42	36	0.14	2.538	4.35	0.019	tipo1/tipo2	0.09075	0.869	1.9	0.0126	Davalos et al., 1976
	31.94-85.19	270.00	0.89	1.42	10	0.135	1.842	2.58	0.0202	tipo2/tipo2	0.09075	1.075	2.01	0.0126	Davalos et al.,1976
	12.87-77.72	240.00	0.79	1.26	13	0.13031	3.022	5.46	0.0269	tipo1/tipo2	0.09414	1.22	2.44	0.0126	Al-Sahhat et al., 1983
	32.03-84.15	270.00	0.89	1,42	11	0.13309	2.331	3.48	0.0163	tipo1/tipo2	0.10402	0.82	1.32	0.0092	Al-Sahhat et al.,1983
	12.87-84.15	240.00-270.00	0.79-0.89	1.26-1.42	24	0.13175	2.733	4.58	0.0218	tipo1/tipo2	0.09601	1.144	2.1	0.0114	Al-Sahhat et al., 1983
	32.03-84.15	270.00	0.89	1.42	11	0.13553	2.043	2.8	0.0186	tipo2/tipo2	0.10402	0.82	1.32	0.0092	Al-Sahhat et al., 1983
ETANO	14.02-18.61	250.00	0.82	0.82	13	0.1722	0.143	0.83	0.0089	tipo1/tipo1	0.13593	0.107	0.584	0.007	Davalos et al.,1976
	15.47-20.93	252.95	0.83	0.83	13	0.1686	0.307	1.61	0.0082	tipo1/tipo1	0.13540	0.242	1.15	0.0064	Nagahama et al., 1974
	6.971-8.374	222.04	0.73	0.73	12	0.18131	0.063	0.77	0.0204	tipo1/tipo1	0.14189	0.035	0.41	0.021	Hamam & Lu, 1974
	14.76-16.94	244.26	0.80	0.80	9	0.1804	0.149	0.89	0.0189	tipo1/tipo1	0.13689	0.124	0.73	0.0155	Hamam & Lu, 1974
	22.72-31.49	266.48	0.88	0.87	12	0.1756	0.296	1.09	0.0293	tipo1/tipo1	0.13128	0.217	0.74	0.0227	Hamam & Lu, 1974
	6.946-31.604	222.04-266.48	0.73-0.88	0.73-0.87	33	0.1793	0.188	1.01	0.0235	tipo1/tipo1	0.13827	0.194	0.996	0.0201	Hamam & Lu, 1974
	45.05-56.73	288.71	0.95	0.95	7	0.1564	0.403	0.74	0.022	tipo2/tipo2	0.13987	4.479	8.088	0.0282	Hamam & Lu, 1974
	34.17-46.73	283.15	0.93	0.93	16	0.15349	0.5	1.13	0.0038	tipo2/tipo2	0.13231	0.359	0.8	0.0046	Ohgaki & Katayama,1977
	38.09-52.53	288.15	0.95	0.94	14	0.15291	0.468	0.96	0.006	tipo2/tipo2	0.13431	0.322	0.65	0.007	Ohgaki & Katayama,1977
	40.40-56.11	291.15	0.96	0.95	16	0.1485	0,4	0.83	0.0096	tipo2/tipo2	0.13601	5.285	9.01	0.0117	Ohgaki & Katayama,1977
	41.88-59.06	293.15	0.96	0.96	11	0.15218	0.532	1.05	0.0118	tipo2/tipo2	0.13609	3.89	6.66	0.0132	Ohgaki & Katayama, 1977
	46.16-65.80	298.15	0,98	0.98	8	0.15937	0.185	0.35	0.0094	tipo2/tipo2	0.13462	0.672	1.3	0.0111	Ohgaki & Katayama,1977
	34.21-64.96	283.15-298.15	0.93-0.98	0.93-0.98	64	0.15108	0.451	0.94	0.0078	tipo2/tipo2	0.13462	2.253	4.33	0.0095	Ohgaki & Katayama, 1977
	6.070-8.134	223.15	0.73	0.73	11	0.16801	0.09	1.18	0.0085	tipo1/tipo1	0.13640	0.0329	0.65	0.012	Fredenslund &
															Mollerup.,1974
	11.24-15.51	243.15	0.80	0.80	12	0.1681	0.113	0.84	0.0068	tipo1/tipo1	0.13328	0.0558	0.38	0.007	Fredenslund &
	10.01.10.02	272.15	0.07	0.00		0.16547	0.167	0.47	0.0050	41	0.13000	0.0000	0.24	0.0043	Mollerup.,1974
	19.03-20.00	203.15	U.87	0.80	11	0.10547	0.107	0.07	0.0059	протлирот	0.13099	0.0898	0.34	0.0042	Mollorup 1074
	6 069-28 110	223 15-263 15	0 73-0 87	0 73-0 86	34	0.168	0.125	0.9	0.0073	tino1/tino1	0 13418	0.0938	0.554	0.0077	Fredenslund &
	0.007 20.110	##0.10-200.10	0.75-0.07	0.7.0-0.00	54	0.100	0.125	0.2	0.0075	aporrapor	0.15410	0.0750	0.554	0.0077	Mollerup 1974
	31.63-46.43	283.15	0.93	0.93	13	0.14584	0.266	0.64	0.0029	tipo2/tipo2	0.12797	0.191	0.41	0.0028	Fredenslund &
										* *					Mollerup.,1974
	39.52-58.75	293.15	0.96	0.96	8	0.14159	0.296	0.62	0.0033	tipo2/tipo2	0.13069	1.611	2.61	0.0055	Fredenslund &
															Mollerup.,1974
	31.62-58.84	283.15-293.15	0.93-0.96	0.93-0.96	21	0.14524	0.296	0.66	0.0031	tipo2/tipo2	0.13067	0.931	1.57	0.0077	Fredenslund &
															Mollerup.,1974

**Tabela C.1 -** Parâmetros de interação binária,  $k_{ij}$ Sistemas com CO<sub>2</sub> (1)

Tabela C.1 - (continuação)

•

componente 2	Faixa de P	Faixa de T	Trl	Tr2	NP			SUZUKI				PR			Referências
	(bar)	(K)				kij	$\Delta P$ (bar)	ΔP %	Δу	parametros	kij	AP (bar)	ΔΡ %	Δy	
PROPANO	10.030-58.021	294.26	0.97	0.80	15	0.16185	0.591	2.06	0.0066	tipo2/tipo1	0.12790	0.208	0.66	0.0054	Reamer et al, 1951
	13.383-69.119	310.93	1.02	0.84	18	0.16183	0.761	1.98	0.0063	tipo2/tipo1	0.13670	4.37	6.73	0.0121	Reamer et al, 1951
	10.030-69.119	294.26-310.93	0.97-1.02	0.80-0.84	33	0.16183	0.683	2.02	0.0064	tipo2/tipo1	0.13099	2.375	3.76	0.0087	Reamer et al, 1951
	20.733-68.395	327.59	1.08	0.89	14	0.1584	0.648	1.35	0.0137	tipo2/tipo2	0.14510	2.934	4.71	0.0161	Reamer et al, 1951
	27.565-67.292	344.26	1.13	0.93	11	0.16445	0.115	0.27	0.009	tipo2/tipo2	0.15220	5.935	9.16	0.0142	Reamer et al, 1951
	20.746-67.292	327.59-344.26	1.08-1.13	0.89-0.93	25	0.1618	0.431	0.89	0.0116	tipo2/tipo2	0.14670	4.467	6.99	0.0151	Reamer et al, 1951
	13.03-66.78	311.05	1.02	0.84	37	0.16175	1.047	2.21	0.0152	tipo2/tipo2	0.13440	3.681	5.86	0.012	Niesen & Rainwater, 1990
	18.89-64.54	327.75	1.08	0.89	21	0.16734	1.254	2.31	0.0117	tipo2/tipo2	0.14390	3.572	5.86	0.0166	Niesen & Rainwater, 1990
	26.49-59.32	344.43	1.13	0.93	23	0.1616	0.944	1.74	0.0117	tipo2/tipo2	0.14620	5.354	9.26	0.0211	Niesen & Rainwater, 1990
	13.03-66.78	311.05-344.43	1.02-1.13	0.84-0.93	81	0.1616	1.137	2.21	0.0141	tipo2/tipo2	0.14460	4.383	7.42	0.0169	Niesen & Rainwater, 1990
n-BUTANO	8.876-63.813	310.85	1.02	0.73	13	0.17011	1.172	4.51	0.0197	tipo2/tipo1	0,12600	0.713	2.74	0.022	Behrens et al, 1983
	6.196-73.960	310.90	1.02	0.73	12	0.16873	1.279	4.11	0.0094	tipo2/tipo1	0.10660	1.209	3.81	0.0082	Shibata & Sandler, 1991
	9.888-87.510	344.30	1.13	0.81	13	0.15552	2.546	5.45	0,007	tipo2/tipo1	0.12240	0.509	1.303	0.0047	Shibata & Sandler, 1991
	31.280-54.337	410.90	1.35	0.97	8	0.15141	0.871	2.01	0.0109	tipo2/tipo1	0.12513	3.628	7.33	0.0111	Shibata & Sandler, 1991
	6.085-55.571	310.90-410.90	1.02-1.35	0.73-0.97	33	0.1564	1.755	4.39	0.0101	tipo2/tipo1	0.12213	2.309	4.55	0.0076	Shibata & Sandler, 1991
	3.478-75.497	310.93	1.02	0.73	21	0.1943	1.166	3.52	0.0068	tipo2/tipo1	0.12840	2.974	5.02	0.0066	Olds et al, 1949
	8.043-81.633	344.26	1.13	0.81	19	0.17747	1.761	4.26	0.005	tipo2/tipo1	0.13440	2.56	3.46	0.005	Olds et al, 1949
	16.693-75.152	377.59	1.24	0.89	13	0.17244	1.396	2.91	0.0058	tipo2/tipo1	0.15933	5.152	7,44	0.0107	Olds et al, 1949
	30.622-52.262	410.93	1.35	0.97	7	0.2142	0.515	1.23	0.0048	tipo2/tipo1	0.17323	3.942	7.77	0.0106	Olds et al, 1949
	3.478-52.262	310.93-410.93	1.02-1.35	0.73-0.97	60	0.1773	1.287	3.61	0.0068	tipo2/tipo1	0.12353	3.436	6.09	0.0091	Olds et al, 1949
	1.25-39.42	277.90	0.91	0.65	12	0.17894	0.631	3.01	0.003	tipo2/tipo1	0.12710	0.2576	1.32	0.0032	Pozo et al., 1989
	2.04-56.53	292.60	0.96	0.69	17	0.18576	0.757	3.36	0.0257	tipo2/tipo1	0.12878	0.324	1.52	0.0265	Pozo et al., 1989
	52.26-78.38	325.01	1.07	0.76	20	0.16413	1.436	4.26	0.0079	tipo2/tipo1	0,12737	2.236	3.27	0.0143	Pozo et al.,1989
	1.25-78.38	277.90-325.01	0.91-1.07	0.65-0.76	49	0.17511	1.073	3.78	0.014	tipo2/tipo1	0,12788	0.937	2.04	0.0147	Pozo et al., 1989
	3.36-30.84	309.10	1.02	0.73	11	0.16575	1.232	8.63	0.0171	tipo2/tipo1	0.13818	1.345	7.6	0.0278	Weber, 1989
	8.32-72.92	344.26	1.13	0.81	16	0.17165	1.428	3.69	0.0041	tipo2/tipo1	0.12478	0.0915	0.25	0.0072	Weber, 1989
	3.36-72.92	309.10-344.26	1.02-1.13	0.73-0.81	27	0.17125	1.374	5.64	0.0101	tipo2/tipo1	0.13148	0.72	3.96	0.0175	Weber, 1989
n-PENTANO	1.856-38.206	277.65	0.91	0.59	10	0.1836	1.157	7.43	0.0071	tipo2/tipo1	0.13173	0.783	4.84	0.0036	Besserer & Robinson, 1973
	4.519-75.211	311.04	1.02	0.66	14	0.1819	1.749	3.9	0.0081	tipo2/tipo1	0.13031	1.104	3.44	0.0079	Besserer & Robinson, 1973
	4.012-103.030	344.15	1.13	0.73	15	0.189	3.466	6.72	0.0187	tipo2/tipo1	0.12706	0.719	2.07	0.012	Besserer & Robinson, 1973
	8.745-110.560	377.59	1.24	0.80	9	0.18134	3.429	5.57	0.0147	tipo2/tipo1	0.13316	0.308	0.67	0.0126	Besserer & Robinson, 1973
	1.842-110.694	277.65-377.59	0.91-1.24	0.59-0.80	48	0.18142	2.34	5.83	0.013	tipo2/tipo1	0.12590	0.669	2.67	0.0094	Besserer & Robinson, 1973
	1.72-52.40	294.09	0.97	0.63	11	0.1702	0.936	3.48	0.0108	tipo2/tipo1	0.10530	0.285	1.503	0.0068	Cheng et al.,1989
	4.10-71.36	311.59	1.02	0.66	14	0.18361	1.612	4.68	0.0125	tipo2/tipo1	0.12597	0.7364	2.6	0.007	Cheng et al., 1989
	4.69-91.01	344.34	1.13	0.73	14	0.17621	3.169	5.58	0.0186	tipo2/tipo1	0.11737	0.288	0.79	0.0118	Cheng et al., 1989
	1.72-91.01	294.09-344.34	0.97-1.13	0.63-0.73	39	0.17598	1.95	4.87	0.0141	tipo2/tipo1	0.11524	0.64	2.39	0.0082	Cheng et al., 1989
	6.21-91.00	343.40	1.13	0.73	8	0.17286	3.467	9.74	0.0304	tipo2/tipo1	0.14107	2.082	5.27	0.0223	Xuet al., 1991

115

Tabela C.1 - (continuação)

componente 2:	Faixa de P	Faixa de T	Trl	Tr2	NP			SUZUKI				PR			Referências
	(bar)	(K)				kij	$\Delta P$ (bar)	ΔP %	Δу	parametros	kij	$\Delta P$ (bar)	ΔP %	Δу	
n-HEXANO	5.252-75.326	313.15	1.03	0.62	10	0.15809	2.246	6.9	0.0053	tipo2/tipo1	0.09950	1.697	4.64	0.0049	Ohgaki & Katayama, 1976
	18.141-66.582	303.15	1.00	0.60	7	0.17893	1.421	3.87	0.0042	tipo2/tipo1	0.12286	0.723	1.64	0.0042	Wagner et al., 1987
	18.906-78.660	313.15	1.03	0.62	10	0.18488	1.604	3.36	0.0079	tipo2/tipo1	0.11915	1.026	1.85	0.0053	Wagner & Wichterle, 1987
	14.987-87.372	323.15	1.06	0.64	9	0.14726	3.562	8.13	0.0095	tipo2/tipo1	0.11001	2.19	4.23	0.0095	Wagner & Wichterle, 1987
	17.636-88.650	303.15-323.15	1.00-1.06	0.60-0.64	26	0.17085	2.604	5.64	0.0087	tipo2/tipo1	0.12480	1.554	2.79	0.0063	Wagner & Wichterle, 1987
	7.050-75.986	313.15	1.03	0.62	10	0.18828	2.21	5.75	0.005	tipo2/tipo1	0.12403	0.905	2.13	0.0031	Li,YH et al., 1981
	7.108-117.872	353,15	1.16	0.70	14	0.16392	4.775	9.64	0.0092	tipo2/tipo1	0.12593	1.485	2.69	0.0067	Li,YH et al., 1981
	7.990-133.837	393.15	1.29	0.77	15	0.18	5.324	7.11	0.012	tipo2/tipo1	0.12837	0.82	1.54	0.0096	Lí,YH et al., 1981
	6.784-133.020	313.15-393.15	1.03-1.29	0.62-0.77	39	0.17675	4.4	7.67	0.0106	tipo2/tipo1	0.12578	1.028	6.28	0.0066	Li,YH et al., 1981
n-HEPTANO	1.862-75.635	310.65	1.02	0.57	23	0.1848	2.213	5.08	0.0031	tipo2/tipo1	0.10756	0.848	2.17	0.005	Kalra et al., 1978
	4.240-116.107	352.59	1.16	0.65	17	0.1648	4.235	6.77	0.005	tipo2/tipo1	0.09962	0.572	0.84	0.0047	Kalra et al., 1978
	1.862-116.107	310.65-352.59	1.02-1.16	0.57-0.65	40	0.1714	2.965	5.96	0.0039	tipo2/tipo1	0.10436	0.92	1.87	0.005	Kalra et al., 1978
n-OCTANO	15.00-75.50	313.15	1.03	0.55	6	0.17967	3.34	9.89	0.0014	tipo2/tipo1	0.12603	1.915	4.67	0.0009	Weng & Lee, 1992
	20.00-95.00	328.15	1.08	0.58	6	0.17148	5.719	11.58	0.0038	tipo2/tipo1	0.12158	1.774	3.105	0.0015	Weng & Lee, 1992
	20.00-113.50	348.15	1.14	0.61	8	0.17616	6.805	11.13	0.0021	tipo2/tipo1	0.12025	3.219	4.501	0.0024	Weng & Lee, 1992
	15.00-113.50	313.15-348.15	1.03-1.14	0.55-0.61	20	0.17786	5.626	10.91	0.0032	tipo2/tipo1	0.12246	2.278	3.986	0.0017	Weng & Lee, 1992
n-NONANO	37.3-118.04	343.25	1.13	0.58	6	0.15621	7.293	10.01	0.0046	tipo2/tipo1	0.09993	1.705	2.11	0.0035	Jennings & Schucker, 1996
n-HEPTANO	1.862-75.635	310.65	1.02	0.57	23	0.1848	2.213	5.08	0.0031	tipo2/tipo1	0.10756	0.848	2.17	0.005	Kalra et al., 1978
	4.240-116.107	352.59	1,16	0.65	17	0.1648	4.235	6.77	0.005	tipo2/tipo1	0.09962	0.572	0.84	0.0047	Kalra et al., 1978
	1.862-116.107	310.65-352.59	1.02-1.16	0.57-0.65	40	0.1714	2.965	5.96	0.0039	tipo2/tipo1	0.10436	0.92	1.87	0.005	Kalra et al., 1978
n-OCTANO	15.00-75.50	313.15	1.03	0.55	6	0.17967	3.34	9.89	0.0014	tipo2/tipo1	0.12603	1.915	4.67	0.0009	Weng & Lee, 1992
	20.00-95.00	328.15	1.08	0.58	6	0.17148	5.719	11.58	0.0038	tipo2/tipo1	0.12158	1.774	3.105	0.0015	Weng & Lee, 1992
	20.00-113.50	348.15	1.14	0.61	8	0.17616	6.805	11.13	0.0021	tipo2/tipo1	0.12025	3.219	4.501	0.0024	Weng & Lee, 1992
	15.00-113.50	313.15-348.15	1.03-1.14	0.55-0.61	20	0.17786	5.626	10.91	0.0032	tipo2/tipo1	0.12246	2.278	3.986	0.0017	Weng & Lee, 1992
n-NONANO	37.3-118.04	343.25	1.13	0.58	6	0.15621	7.293	10.01	0.0046	tipo2/tipo1	0.09993	1.705	2.11	0.0035	Jennings & Schucker, 1996
DECANO	0.005-79.978	310.93	1.02	0.50	11	0.1956	2.442	8.87	0.0004	tipo2/tipo1	0.11830	3.58	6.7	0.0005	Reamer & Sage, 1963
	13.789-128.24	344.26	1.13	0.56	8	0.19121	5.089	7.71	0.0019	tipo2/tipo1	0.10667	2.844	3.9	0.0053	Reamer & Sage, 1963
	13.789-164.92	377.59	1.24	0.61	10	0.19009	5.231	5.91	0.0023	tipo2/tipo1	0.10350	1.85	1.86	0.0065	Reamer & Sage, 1963
	0.005-164.921	310.93-377.59	1.02-1.24	0.50-0.61	29	0.19121	4.122	7.61	0.0014	tipo2/tipo1	0.11059	3.154	4.53	0.0044	Reamer & Sage, 1963
	63.850-127.40	344.30	1,13	0.56	21	0.12353	6.925	7.72	0.0035	tipo2/tipo1	0.09649	2.709	2.69	0.0055	Nagarajan & Robinson, 1986
	103.40-164.80	377.80	1.24	0.61	25	0.12255	6.368	4,79	0.0082	tipo2/tipo1	0.09353	1.545	1.07	0.0053	Nagarajan & Robinson, 1986
	63.850-164.80	344.30-377.80	1.13-1.24	0.56-0.61	46	0.12255	6.651	6.17	0.0064	tipo2/tipo1	0.09498	2.142	1.89	0.0052	Nagarajan & Robinson, 1986
	51.50-125.90	342.90	1.13	0.56	6	0.1236	7.898	10.8	0.0014	tipo2/tipo1	0.09865	2.193	2.64	0.0074	Inomata et al., 1986
,	40.70-119.30	344.25	1.13	0.56	3	0.1449	8.301	11.52	0.0037	tipo2/tipo1	0.09648	2.682	3.28	0.0044	Chou et al.,1990
	49.90-154.50	377.55	1.24	0.61	4	0.15041	6.204	6.89	0.0025	tipo2/tipo1	0.09698	1.577	1.4	0.0046	Chou et al.,1990
	40.70-154.50	344.25-377.55	1.13-1.24	0.56-0.61	7	0.15	7.437	8.91	0.0036	tipo2/tipo1	0.09660	2.105	2.34	0.0045	Chou et al.,1990
DODECANO	9.228-68.205	313.16	1.03	0.48	7	0.21321	2.422	5.67	0.0002	tipo2/tipo1	0.13201	0.569	1.51	0.0001	Ampueda, 1986
	18.021-137.56	343.16	1.13	0.52	13	0.18531	9,723	13.08	0.0025	tipo2/tipo1	0.12704	4.186	5.01	0.004	Ampueda, 1986
	20.85-153.94	363.16	1.19	0.55	14	0.22076	5.327	5.43	0.0022	tipo2/tipo1	0.13566	1.075	1.42	0.0029	Ampueda, 1986
	9.228-153.936	313.16-363.16	1.03-1.19	0.48-0.55	34	0.19713	9.178	11.49	0.0018	tipo2/tipo1	0.12977	2.654	3.18	0.0023	Ampueda, 1986

.

Tabela C.1 - (continuação)

componente 2:	Faixa de P	Faixa de T	Trl	Tr2	NP			SUZUKI			1	PR			Referências
	(bar)	(K)				kij	ΔP (bar)	ΔP %	Δy	parametros	kij	ΔP (bar)	ΔP %	Δy	
TETRADECANO	110.3-151.70	344.30	1.13	0.50	7	0.13072	7.287	5.61	0.0045	tipo2/tipo1	0.08400	1.73	1.38	0.0045	Gasem & Robinson, 1989
HEXADECANO	6.900-68.950	308.15	1.01	0.43	5	0.156	2.753	8.52	0.0005	tipo2/tipo1	0.98030	1.039	3.05	0.0008	Charoensombut et al., 1986
	6.900-75.840	313.15	1.03	0.43	6	0.14995	2.615	8.23	0.0005	tipo2/tipo1	0.09542	0.961	2.52	0.0005	Charoensombut et al.,1986
	6.900-96.560	323.15	1.06	0.45	6	0.15263	4.162	8.72	0.0007	tipo2/tipo1	0.09362	0.597	1.34	0.0005	Charoensombut et al.,1986
	6.910-103.320	333.15	1.10	0.46	4	0.1635	3.641	7.27	0.0006	tipo2/tipo1	0.09462	0.348	0.76	0.0005	Charoensombut et al., 1986
	6.900-137.890	343.15	1.13	0.48	6	0.15652	6.284	9.29	0.0011	tipo2/tipo1	0.09317	0.749	1.52	0.0012	Charoensombut et al., 1986
	6.900-137.890	308.15-343.15	1.01-1.13	0.43-0.48	27	0.15506	4.014	8.71	0.0007	tipo2/tipo1	0.09520	0.982	1.98	0.0006	Charoensombut et al., 1986
	112.11-161.20	353.15	1.16	0.49	5	0.13845	9.196	6.88	0.0026	tipo2/tipo1	0.08315	3.654	2.79	0.0021	DSouza et al., 1988
	100.00-200.00	353.15	1.16	0.49	7	0.1299	14.18	9.25	0.0035	tipo2/tipol	0.08402	4.203	2.6	0.0057	Kordikowski et al., 1993
	101.00-256.00	393.20	1.29	0.54	15	0.12911	14.454	8.22	0.004	tipo2/tipo1	0.08905	4.941	2.363	0.0058	Spee & Schneider, 1991
n-EICOSANO	6.21-57.67	323.20	1.06	0.42	14	0.17899	0.292	0.81	-	tipo2/tipo1	0.10350	0.288	0.96	-	Gasem & Robinson, 1986
	10.69-67.57	373.20	1.23	0.49	9	0.16852	0,108	0.28	-	tipo2/tipo1	0.08420	0.68	1.71	-	Gasem & Robinson, 1986
	6.21-67.57	323.20-373.20	1.06-1.23	0.42-0.49	23	0.17576	0.503	1.56	-	tipo2/tipo1	0.09760	1.528	3.44	-	Gasem & Robinson, 1986
	5.06-75.00	310.15	1.02	0.40	15	0.15578	1.943	5.05	-	tipo2/tipo1	0.10380	0.482	1.38	-	Huie et al.,1973
	5.06-75.00	323.15	1.06	0.42	15	0.16345	0.531	1.42	-	tipo2/tipo1	0.09800	0.88	2.1	-	Huie et al. ,1973
	5.06-75.00	348.15	1.14	0.45	15	0.16867	0.303	0.93	-	tipo2/tipo1	0.09170	0.978	2.51	-	Huie et al.,1973
	5.06-75.00	373.15	1.23	0.49	15	0.18463	0.546	3.53	-	tipo2/tipo1	0.10710	0.766	2.91	-	Huie et al. ,1973
	5.06-75.00	310.15-373.15	1.02-1.23	0.40-0.49	60	0.15848	2.147	5.49	-	tipo2/tipo1	0.10020	0.837	2.73	-	Huie et al. ,1973
n-DOCOSANO	11.09-71.78	323.15	1.06	0.41	14	0.16531	0.729	1.58	-	tipo2/tipo1	0.91600	0.74	1.85	-	Fall & Luks, 1984
	11.08-71.75	348.15	1.14	0.44	19	0.15969	0.33	1.17	-	tipo2/tipo1	0.06970	1.2	3.11	-	Fall & Luks, 1984
	9.62-65.64	373.15	1.23	0.47	11	0.15924	0.328	1.37	-	tipo2/tipo1	0.05660	0.96	2.57	-	Fall & Luks, 1984
	9.62-71.78	323,15-373,15	1.06-1.23	0.41-0.47	44	0.16107	0.516	1.67	-	tipo2/tipo1	0.07580	1.82	5.69	-	Fall & Luks, 1984
OCTACOSANO	8.45-96.04	348.20	1.14	0.42	8	0.16034	0.606	2.88	-	tipo2/tipo1	0.07650	3.074	6.76	-	Gasem & Robinson, 1986
	8.07-93.46	373.20	1.23	0.45	8	0.15073	1.066	3.47	-	tipo2/tipo1	0.05820	2.594	6.05	-	Gasem & Robinson,1986
	8.07-96.04	348.20-373.20	1.14-1.23	0.42-0.45	16	0.15423	1.122	3.42	-	tipo2/tipo1	0.06850	1.9807	6.65	-	Gasem & Robinson, 1986
DOTRIACONTA	9.52-72.08	348.15	1.14	0.41	11	0.14631	0.503	1.83	-	tipo2/tipo1	NC	NC	NC	NC	Fall & Luks, 1984
NO	11 67 73 33	353.16				0 11000	0.645	1.0		A 24			NG		C-11 & L-1- 1004
	11.57-72.23	3/3.15	1.23	0.44	11	0.13896	0.645	8.1	-	tipoz/tipol		NC	NC	NC	Fan & Luks, 1984
	9.52-12.23	348.15-373.15	1.14-1.23	0.41-0.44	22	0.14142	0.759	2.04	-	upoz/tipol	NU		NU	NC	ran & Luks, 1984
HEXATRIACON TANO	5.24-58.78	373.20	1.23	0.43	10	0.1193	0.932	3.48	-	tipo2/tipo1	NC	NC	NC	NC	Gasem & Kobinson, 1986

Tabela C.1 - (continuação)

• .

componente 2:	Faixa de P	Faixa de T	Trl	Tr2	NP	NP SUZUKI						PR			Referências
-	(bar)	(K)				kij	ΔP (bar)	ΔP %	Δу	parametros	kij	ΔP (bar)	ΔΡ %	Δу	
ISOBUTANO	2.735-32.416	273.15	0.90	0.67	18	0.17808	0.962	8.64	0.0258	tipo1/tipo1	0.12910	0.798	6.914	0.017	Nagahama et al., 1974
	2.00-14.300	250.00	0.82	0.61	8	0.18084	0.474	4.37	0.0053	tipo1/tipo1	0.12452	0.249	2.61	0.0037	Weber, 1985
	2.660-19.530	260.00	0.85	0.64	14	0.18264	0.64	4,48	0.0048	tipo1/tipo1	0.12610	0.394	3.26	0.0054	Weber, 1985
	3.340-28.640	270.00	0.89	0.66	24	0.1887	0.716	3.84	0.0037	tipo1/tipo1	0.12662	0.315	1.96	0.0025	Weber, 1985
	4.480-33.400	280.00	0.92	0.69	22	0.18976	0.844	4.1	0.0055	tipo1/tipo1	0.12890	0.41	2.31	0.0053	Weber, 1985
	2.000-33.400	250.00-280.00	0.82-0.92	0.61-0.69	82	0.18445	0.675	4.3	0.005	tipo1/tipo1	0.12675	0.34	2.56	0.0042	Weber, 1985
	7.239-71.843	310.93	1.02	0.76	11	0.16501	1.05	3.27	0.0073	tipo2/tipo1	0.11288	0.697	1.99	0.0045	Besserer & Robinson, 1973
	21.649-65.913	344.26	1.13	0.84	7	0.16841	1.339	2.86	0.0045	tipo2/tipo1	0.13418	0.23	0.48	0.0124	Besserer & Robinson, 1973
	36.197-61.983	377.59	1.24	0.93	6	0.15475	0.512	1.01	0.0173	tipo2/tipo1	0.14268	6.133	10.28	0.033	Besserer & Robinson, 1973
	36.128-48.332	394.26	1.30	0.97	4	0.17207	0.242	0.58	0.0207	tipo2/tipo1	0.14288	11.78	28.07	0.0754	Besserer & Robinson, 1973
	7.239-48.332	310.93-394.26	1.02-1.30	0.76-0.97	28	0.17296	1.295	2.91	0.013	tipo2/tipo1	0.12220	4.475	9.21	0.0287	Besserer & Robinson, 1973
	4.97-72.05	310.93	1.02	0.76	23	0.17127	1.397	3.24	0.0069	tipo2/tipo1	0.12930	3.15	5.59	0.0116	Weber,1989
	11.15-74.00	344.26	1.13	0.84	21	0.17089	5.558	8.57	0.0137	tipo2/tipo1	0.13550	4.602	6.95	0.0158	Weber,1989
	4.97-74.00	310.93-344.26	1.02-1.13	0.76-0.84	44	0.17086	3.397	5.8	0.0101	tipo2/tipo1	0.13550	4.623	7.63	0.0154	Weber,1989
ISOPENTANO	1.517-37.301	277.59	0.91	0.68	10	0.18267	0.936	5.39	0.0038	tipo2/tipo1	0.12284	0.465	2.95	0.0027	Besserer & Robinson, 1975
	4.620-71.292	310.93	1.02	0.76	10	0.18051	1.686	4.49	0.008	tipo2/tipo1	0.11562	0.523	2.12	0.0063	Besserer & Robinson, 1975
	8.825-88.598	344.32	1.13	0.84	11	0.16779	2.998	6.59	0.0147	tipo2/tipo1	0.12630	0.782	1.86	0.0137	Besserer & Robinson, 1975
	10.135-88.942	377.65	1.24	0.93	10	0.17899	3.036	5.68	0.0151	tipo2/tipo1	0.14127	0.404	1.04	0.0181	Besserer & Robinson, 1975
	1.517-88.942	277.59-377.65	0.91-1.24	0.68-0.93	41	0.18025	2.385	5.68	0.0102	tipo2/tipo1	0.12326	0.803	2.71	0.0077	Besserer & Robinson, 1975
neo-PENTANO	1.45-57.07	292.99	0.96	0.68	11	0.14599	0.667	2.88	0.0053	tipo2/tipo1	0.09535	0.411	2.04	0.0056	Shah et al.,1990
	2.65-77.01	313.02	1.03	0.72	13	0.15215	0.715	2.46	0.0138	tipo2/tipo1	0.10419	4.98	7.08	0.0132	Shah et al.,1990
	4.22-80.23	329.70	1.08	0.76	14	0.14779	1.312	3.61	0.0142	tipo2/tipo1	0.10469	2,14	3.71	0.0155	Shah et al., 1990
	5.89-83.15	343.31	1.13	0.79	14	0.13472	1.54	3.76	0.0049	tipo2/tipo1	0.11679	2.351	3.79	0.0143	Shah et al.,1990
	8.24-82.87	358.35	1.18	0.83	13	0.16595	3.246	5.54	0.0203	tipo2/tipo1	0.12109	1.103	1.59	0.0136	Shah et al.,1990
	1.45-83.15	292.99-358.35	0.96-1.18	0.68-0.83	65	0.14238	1.228	3.48	0.0101	tipo2/tipo1	0.11309	2.363	4.26	0.0132	Shah et al.,1990
CICLOPENTANO	1.75-65.49	310.85	1.02	0.61	12	0.18803	2.687	7.59	0.0137	tipo2/tipo1	0.11823	1.477	4.93	0.0137	Eckert & Sandler, 1986
	6.45-73.57	318.15	1.05	0.62	15	0.17595	2.454	6.85	0.0104	tipo2/tipo1	0.11663	1.809	4.62	0.0102	Eckert & Sandler, 1986
	10.66-82.63	333.15	1.10	0.65	12	0.20126	4.581	9.76	0.0069	tipo2/tipo1	0.13326	2.702	5.8	0.0087	Eckert & Sandler, 1986
	1.75-82.63	310.85-333.15	1.02-1.10	0.61-0.65	39	0.1854	3.155	8.29	0.0102	tipo2/tipo1	0.12199	2.693	5.61	0.0105	Eckert & Sandler, 1986
	0.74-78.81	313.08	1.03	0.61	14	0.1977	1.657	5.99	0.0069	tipo2/tipo1	0.12810	0.956	4.53	0.0068	Shah et al.,1990
	1.22-88.53	328.23	1.08	0.64	14	0.1998	3.092	6.15	0.007	tipo2/tipo1	0.12958	1.101	2.47	0.0066	Shah et al., 1990
<b>I</b> .	1.99-101.12	344.70	1.13	0.67	16	0.1995	5.002	9.94	0.0063	tipo2/tipo1	0.13981	2.504	4.8	0.0054	Shah et al., 1990
	2.88-109.42	358.06	1.18	0.70	17	0.20295	5.419	8.87	0.0109	tipo2/tipo1	0.13517	2.191	3.83	0.0071	Shah et al.,1990
	0.74-109.42	313.08-358.06	1.03-1.18	0.61-0.70	61	0.1998	3.861	7.88	0.0079	tipo2/tipo1	0.13467	1.8	4,17	0.0068	Shah et al.,1990
CICLOHEXANO	17.52-128.00	366.50	1.20	0.66	8	0.19158	9.338	10.7	0.0042	tipo2/tipo1	0.12005	3.636	4.88	0.0053	Shibata & Sandler, 1989
	8.90-61.90	313.15	1.03	0.57	9	0.20875	3.236	9.36	-	tipo2/tipo1	0.13731	2.341	6.1	-	Al-Sahhaf et al., 1989
	10.80-81.70	333.15	1.10	0.60	9	0.203	4.12	9.15	-	tipo2/tipo1	0.12848	2.57	5.31	-	Al-Sahhaf et al., 1989
	8.90-81.70	313.15-333.15	1.03-1.10	0.57-0.60	18	0.206	3.707	9.28	-	tipo2/tipo1	0.13311	2,532	5.737	-	Al-Sahhaf et al., 1989
	10.91-58.05	303.15	1.00	0.55	7	0.21663	3.761	12.16	-	tipo2/tipo1	0.15374	2.971	8.36	-	Kaminishi et al.,1987

componente 2:	Faixa de P	Faixa de T	Trl	Tr2	NP	ĺ		SUZUKI			[	PR			Referências
	(bar)	(K)				kij	ΔP (bar)	ΔP %	Δy	parametros	kij	ΔP (bar)	ΔΡ %	Δy	
METIL-	3.81-78.05	311.00	1.02	0.54	8	0.2052	2.655	5.09	0.0039	tipo2/tipo1	0.11523	0.828	2.07	0.0031	Ng & Robinson, 1979
CICLOHEXANO	3.45-106.20	338.90	1.11	0.59	7	0.18915	7.337	9.44	0.0133	tipo2/tipo1	0.10267	1.913	3.9	0.0081	Ng & Robinson, 1979
	3.45-106.20	311.00-338.90	1.02-1.11	0.54-0.59	15	0.18915	4.472	7.28	0.0081	tipo2/tipo1	0.11011	1.525	3.31	0.0058	Ng & Robinson, 1979
ETIL-	1.75-79.70	310.95	1.02	0.51	14	0.19255	2.845	8.88	0.0029	tipo2/tipo1	0.13103	1.563	3.49	0.002	Robinson et al., 1981
CICLOHEXANO	3.88-113.10	338.75	1.11	0.56	9	0.18929	9.011	11.31	0.0093	tipo2/tipo1	0.11203	1.459	3.76	0.0049	Robinson et al., 1981
	1.75-113.10	310.95-338.75	1.02-1.11	0.51-0.56	23	0.18084	4.309	10.01	0.0054	tipo2/tipo1	0.12270	2.537	5.16	0.0054	Robinson et al., 1981
PROPIL-	10.30-72.80	313.10	1.03	0.49	13	0.19072	5.128	14.45	0.0024	tipo2/tipo1	0.13822	2.386	6.39	0.0015	Laugier et al., 1984
CICLOHEXANO	10.30-72.80	313.10	1.03	0.49	7	0.18477	4.751	12.78	-	tipo2/tipo1	0.13702	2.597	6.083	-	Richon et al., 1992
trans-DECALINA	47.10-149.50	345.40	1.14	0.50	6	0.18758	15.211	16.7	0.0047	tipo2/tipo1	0.19892	17.37	18.74	0.0019	Inomata et al., 1986
ETENO	6.78-10.62	223.15	0.73	0.79	13	0.06153	0.134	1.48	0.0064	tipo1/tipo1	0.05650	0.0541	0.65	0.0066	Mollerup,1975
	14.22-19.31	243.15	0.80	0.86	11	0.06981	0.195	1.01	0.0023	tipol/tipol	0.05830	0.105	0.62	0.0059	Mollerup,1975
	6.78-19.31	223.15-243.15	0.73-0.80	0.79-0.86	24	0.06675	0.189	1.46	0.0045	tipo1/tipo1	0.05722	0.0806	0.66	0.0063	Mollerup,1975
	26.41-32.30	263.15	0.87	0.93	13	0.06433	0.17	0.55	0.0025	tipo1/tipo2	0.05682	0.12	0.39	0.0025	Mollerup,1975
	44.93-54.87	283.15	0.93	1.00	11	0.07037	0.26	0.49	0.0016	tipo2/tipo2	0.05622	2.939	5.37	0.0008	Mollerup,1975
	57.15-64.92	293.15	0.96	1.04	9	0.07085	0.129	0.21	0.0023	tipo2/tipo2	0.05582	1.136	1.76	0.0029	Mollerup,1975
	44,93-64.92	283.15-293.15	0.93-0.96	1.00-1.04	20	0.0709	0.203	0.37	0.0019	tipo2/tipo2	0.05582	2.038	3.56	0.0019	Mollerup,1975
	9.52-13.78	231.60	0.76	0.82	12	0.06978	0.129	0.96	0.0067	tipo1/tipo1	0.06274	0.133	1.15	0.0094	Nagahama et al.,1974
	19.56-25.23	253.00	0.83	0.90	15	0.0755	0.212	0.86	0.008	tipo1/tipo1	0.05894	0.121	0.53	0.0043	Nagahama et al., 1974
	9.52-25.23	231.60-253.00	0.76-0.83	0.82-0.90	27	0.07325	0.165	0.89	0.0077	tipo1/tipo1	0.06084	0.138	0.88	0.0068	Nagahama et al.,1974
1-PROPENO	3.01-19.56	253.00	0.83	0.69	10	0.09172	0.195	1.72	0.0079	tipol/tipol	0.06836	0.298	2.44	0.0068	Nagahama et al.,1974
	5.88-34.86	273.10	0.90	0.75	17	0.13266	0.309	2.34	0.01	tipo2/tipo1	0.10578	0.2528	1.53	0.0105	Nagahama et al.,1974
	9.70-41.77	283.15	0.93	0.78	15	0.10703	0.155	0.95	0.0072	tipo2/tipo1	0.07928	0.147	0.59	0.005	Ohgaki et al., 1982
	14,16-60.20	298.15	0.98	0.82	14	0.11467	0.312	1.13	0.0063	tipo2/tipo1	0.08438	0.205	0.48	0.0057	Ohgaki et al.,1982
	9.70-60.20	283.15-298.15	0.93-0.98	0.78-0.82	29	0.10886	0.277	1.19	0.0063	tipo2/tipo1	0.08145	0.204	0.66	0.0056	Ohgaki et al., 1982
	14.16-60.20	298.15	0.98	0.82	14	0.0985	0.228	0.71	0.0155	tipo2/tipo2	0.08438	0.205	0.48	0.0057	Ohgaki et al.,1982
1-BUTENO	1.27-34.86	273.10	0.90	0.65	13	0.09747	0.15	1.56	0.0059	tipo2/tipo1	0.05758	0.289	1.95	0.0059	Nagahama et al., 1974
1-PENTENO	13.50-63.20	303.15	1,00	0.65	12	0.12543	0.417	1.43	0.0023	tipo2/tipo1	0.07096	0.531	1.458	0.0028	Wu et al., 1988
	16.60-66.70	313.15	1.03	0.67	12	0.14075	1.267	2.52	0.0025	tipo2/tipo1	0.07272	0.7141	1.934	0.0035	Wu et al., 1988
1	15.90-84.30	328.60	1.08	0.71	13	0.11878	0.868	2.57	0.0078	tipo2/tipo1	0.05953	1.033	2.085	0.0098	Wu et al., 1988
	13.50-84.30	303.15-328.60	1.00-1.08	0.65-0.71	37	0.1255	1.013	2.71	0.004	tipo2/tipo1	0.06795	0.84	1.947	0.0055	Wu et al., 1988
1-HEXENO	16.55-64.67	309.28	1.02	0.61	15	0.07807	1.057	2.61	0.0059	tipo2/tipo1	0.02308	1.252	2.978	0.0066	Jennings & Teja, 1989
	20.34-68.60	324.23	1.07	0.64	14	0.10269	0.796	2.91	0.0067	tipo2/tipo1	0.03222	1.993	4 728	0.0073	Jennings & Teja, 1989
	22.27-93.49	332.33	1.09	0.66	16	0.11867	0.599	1.31	0.0098	tipo2/tipo1	0.05628	1.524	2.563	0.0113	Jennings & Teja, 1989
	16.55-93.49	309.28-332.33	1.02-1.09	0.61-0.66	45	0.10181	1.305	3.79	0.0087	tipo2/tipo1	0.03610	2.057	4.607	0.0086	Jennings & Teja, 1989

Tabela C.1 - (continuação)

componente 2:	Faixa de P	Faixa de T	Trl	Tr2	NP	[		SUZUKI				PR			Referências
	(bar)	(K)				kij	ΔP (bar)	ΔΡ %	Δу	parametros	kij	ΔP (bar)	ΔP %	Δy	
BENZENO	14.89-77.50	313.15	1.03	0.56	9	0.14243	1.386	2.38	0.0019	tipo2/tipol	0.07630	1.231	2.18	0.0026	Ohgaki et al., 1976
	7.40-77.20	313.20	1.03	0.56	15	0.15943	2.28	5.8	0.0036	tipo2/tipo1	0.09674	1,997	4.73	0.003	Gupta et al., 1982
	22.90-96.60	343.60	1.13	0.61	5	0.154	4.631	6.6	0.0094	tipo2/tipo1	0.07793	3.017	4.625	0.0086	Inomata et al., 1987
	4.96-62.70	353.00	1.16	0.63	8	0.19246	0.952	4.55	0.0266	tipo2/tipo1	0.10826	1.057	4.06	0.0277	Kim et al., 1986
TOLUENO	8.04-69.21	308.16	1.01	0.52	15	0.17723	3.004	8.51	0.0018	tipo2/tipo1	0.11311	2.428	6.46	0.0017	Fink & Hershey, 1990
	6.40-87.73	323.17	1.06	0.55	16	0.1815	4.618	11.16	0.0069	tipo2/tipo1	0.11321	3.296	7.248	0.0063	Fink & Hershey, 1990
	5.18-123.50	353.18	1.16	0.60	19	0.16637	6.197	13.91	0.0027	tipo2/tipo1	0.10734	4.66	8.05	0.0069	Fink & Hershey, 1990
	5.18-123.50	308.16-353.18	1.01-1.16	0.52-0.60	50	0.16641	4.332	11.8	0.0034	tipo2/tipo1	0.11099	3.583	7.37	0.0052	Fink & Hershey, 1990
ETILBENZENO	56.90-71.60	313.20	1.03	0.51	8	0.15133	2.667	3.88	0.0008	tipo2/tipo1	0.08574	2,142	3.18	0.001	Bamberger et al., 1994
	56.90-125.30	353.20	1.16	0.57	12	0.16594	8.334	8.13	0.0051	tipo2/tipo1	0.08664	4,945	5.09	0.004	Bamberger et al., 1994
	56.90-125.30	313.20-353.20	1.03-1.16	0.51-0.57	20	0.15544	6.453	7.4	0.0025	tipo2/tipo1	0.08640	3.542	4.13	0.0025	Bamberger et al., 1994
	24.01-61.61	312.65	1.03	0.51	4	0.16289	2.45	6.63	0.0006	tipo2/tipo1	0.10120	2.853	5.43	0.0005	Mohamed & Holder, 1987
	40.93-107.00	338.15	1,11	0.55	6	0.15277	5.392	7.28	0.0035	tipo2/tipo1	0.08508	3.503	4.54	0.0033	Mohamed & Holder, 1987
	24.01-107.00	312.65-338.15	1.03-1.11	0.51-0.55	10	0.15942	4.737	7.48	0.0033	tipo2/tipo1	0.09212	3.78	5.76	0.0053	Mohamed & Holder, 1987
	18.14-71.19	308.00	1.01	0.50	4	0.21488	4.937	14.64	0.001	tipo2/tipo1	0.15015	7.844	12.86	0.009	Tan et al., 1991
1	19.46-93.85	318.00	1.05	0.52	5	0.19161	8.923	21.87	0.0059	tipo2/tipo1	0.12824	9.025	15.95	0.0303	Tan et al., 1991
	20.39-108.79	328.00	1.08	0.53	6	0.201	9.324	18.32	0.0059	tipo2/tipo1	0.13658	6.314	11.94	0.0101	Tan et al., 1991
	18.14-108.79	308.00-328.00	1.01-1.08	0.50-0.53	15	0.1965	9.033	20.49	0.0048	tipo2/tipo1	0.13125	8.555	16.15	0.0163	Tan et al., 1991
0-XILENO	14.74-72.26	312.65	1.03	0.50	6	0.15603	2.855	8.41	0.0007	tipo2/tipo1	0.09875	2.7	6.46	0.0006	Mohamed & Holder, 1987
	24.18-106.93	338.15	1.11	0.54	7	0.14743	6.01	10.99	0.0025	tipo2/tipo1	0.08708	5.601	8.57	0.0039	Mohamed & Holder, 1987
	24.18-148.25	366.15	1.20	0.58	9	0.15825	8.712	10.38	0.0071	tipo2/tipo1	0.08160	5.551	6.59	0.008	Mohamed & Holder, 1987
	14.74-148.25	312.65-366.15	1.03-1.20	0,50-0.58	22	0.15691	6.51	10.08	0.0042	tipo2/tipo1	0.08809	4.823	7.42	0.0046	Mohamed & Holder, 1987
	61.00-81.10	313.20	1.03	0.50	10	0.15858	1.775	2.52	0.0007	tipo2/tipo1	0.09691	1.268	1.76	0.0004	Walther et al., 1992
	61.50-106.10	333.20	1.10	0.53	7	0.14971	6.379	7.89	0.0025	tipo2/tipo1	0.08845	5.001	5.89	0.0035	Walther et al., 1992
	61.50-132.50	353.10	1.16	0.56	10	0.15578	8.714	8.68	0.0019	tipo2/tipo1	0.08401	5.618	5.57	0.0022	Walther et al., 1992
	61.00-132.50	313.20-353.10	1.03-1.16	0.50-0.56	27	0.15403	5.641	6.34	0.002	tipo2/tipo1	0.08854	4,474	4.92	0.0023	Walther et al., 1992
m-XILENO	13.28-71.97	312.65	1.03	0.51	6	0.1606	3.583	8.79	0.0007	tipo2/tipo1	0.09889	2.775	6.38	0.0007	Mohamed & Holder, 1987
	24.03-103.27	338.15	1.11	0.55	7	0,14743	5.759	9.51	0.003	tipo2/tipo1	0.08436	4.375	6.58	0.0027	Mohamed & Holder, 1987
	24.21-153.60	366.15	1.20	0.59	8	0.154	6.855	8.25	0.0062	tipo2/tipo1	0.08089	3.656	4.53	0.0061	Mohamed & Holder, 1987
	13.28-153.60	312.65-366.15	1.03-1.20	0.51-0.59	21	0.154	5.614	8.83	0.0039	tipo2/tipo1	0.08741	3.959	6.23	0.0038	Mohamed & Holder, 1987
	61.00-81.10	313.20	1.03	0.51	7	0.15618	2.002	2.86	0.0005	tipo2/tipo1	0.09574	1.393	1.97	0.001	Walther et al.,1992
	61.50-102.10	333.00	1.09	0.54	8	0.14776	4.575	5.66	0.0018	tipo2/tipo1	0.08796	3.063	3.61	0.0019	Walther et al., 1992
	61.50-122.40	352.60	1.16	0.57	7	0.16253	6.433	7.18	0.0017	tipo2/tipo1	0.09261	4.052	4.41	0.0019	Walther et al., 1992
	61.00-122.40	313.20-352.60	1.03-1.16	0.51-0.57	22	0.15596	4.577	5.5	0.002	tipo2/tipo1	0.09139	2.998	3.54	0.0019	Walther et al., 1992

componente 2:	Faixa de P	Faixa de T	Trl	Tr2	NP	1		SUZUKI				PR			Referências
	(bar)	(K)				kij	$\Delta P$ (bar)	ΔP %	Δy	parametros	kij	ΔP (bar)	ΔΡ %	Δy	
p-XILENO	11.98-72.14	312.65	1.03	0.51	7	0.14917	2.356	7.17	0.0007	tipo2/tipo1	0.09272	2.56	6.49	0.0008	Mohamed & Holder, 1987
	23.74-106.17	338.15	1.11	0.55	6	0.1402	4.585	8.06	0.0028	tipo2/tipo1	0.07958	4.073	6.14	0.0028	Mohamed & Holder, 1987
	24.15-141.67	366.15	1.20	0.59	7	0.13991	7.123	10.95	0.0054	tipo2/típo1	0.07898	5.874	8.16	0.0068	Mohamed & Holder, 1987
	11.98-141.67	312.65-366.15	1.03-1.20	0.51-0.59	20	0.14438	4.955	8.91	0.0033	tipo2/tipo1	0.08434	5.334	7.19	0.0041	Mohamed & Holder, 1987
	59.20-76.30	313.20	1.03	0.51	10	0.13756	1.73	2.48	0.0009	tipo2/tipo1	0.07545	1.491	2.18	0.0014	Walther et al., 1992
	56.90-91.00	333.10	1.09	0.54	17	0.15312	3.228	4.37	0.0009	tipo2/tipo1	0.08567	2.231	2.99	0.0009	Walther et al., 1992
	56.90-105.60	353.20	1.16	0.57	14	0.16606	4.461	5.62	0.0009	tipo2/tipo1	0.08959	2.883	3.65	0.001	Walther et al., 1992
	59.20-105.60	313.20-353.20	1.03-1.16	0.51-0.57	41	0.15201	3.939	5.69	0.0009	tipo2/tipo1	0.08562	2.495	3.5	0.0011	Walther et al., 1992
ESTIRENO	60.90-75.90	313.20	1.03	0.48	9	0.13539	2.567	3.68	0.0015	tipo2/tipo1	0.07878	2.339	3.36	0.0068	Bamberger et al., 1994
	60.90-120.90	353.20	1.16	0.55	9	0.1552	8.134	9.15	0.0025	tipo2/tipo1	0.08430	5.686	6.27	0.0024	Bamberger et al., 1994
	60.90-120.90	313.20-353.20	1.03-1.16	0.48-0.55	18	0.144	6.055	7.72	0.0016	tipo2/tipo1	0.08253	4.023	4.9	0.0019	Bamberger et al., 1994
	19.999-73.99	308.00	1.01	0.48	5	0.208	5.549	17.19	0.0009	tipo2/tipo1	0.14708	3.625	11.54	0.0014	Tan et al., 1991
	19.20-93.18	318.00	1.05	0.49	5	0.19232	8.213	19.49	0.0028	tipo2/tipo1	0.13596	7.11	14.79	0.0082	Tan et al., 1991
	18.93-109.32	328.00	1.08	0.51	6	0.19738	12.249	24.26	0.003	tipo2/tipo1	0.13903	10.304	18.67	0.0074	Tan et al., 1991
	18.93-109.32	308.00-328.00	1.01-1.08	0.48-0.51	16	0.1976	9.975	22.04	0.003	tipo2/tipo1	0.13863	7.849	16.59	0.0058	Tan et al., 1991
PROPILBENZENO	39.64-120.66	343.25	1.13	0.54	6	0.16021	7.413	8.87	0.0028	tipo2/tipo1	0.08259	3.88	4.68	0.0017	Jennings & Schucker, 1996
CUMENO	61.00-81.10	313.20	1.03	0.50	10	0.16459	2.159	3.17	0.0011	tipo2/tipo1	0.09948	1.401	1.99	0.0005	Bamberger et al., 1994
	61.50-107.20	333.20	1.10	0.53	7	0.15339	6.127	7.64	0.0033	tipo2/tipo1	0.09071	3.39	3.98	0.0037	Bamberger et al., 1994
	61.50-138.40	353.20	1.16	0.56	7	0.1554	7.223	8.37	0.0017	tipo2/tipo1	0.09240	4.099	4.1	0.0045	Bamberger et al., 1994
	56.90-162.80	373.20	1.23	0.59	11	0.16966	7.36	6.96	0.0037	tipo2/tipo1	0.09330	3.462	3.18	0.0018	Bamberger et al., 1994
	56.90-162.80	313.20-353.20	1.03-1.23	0.50-0.59	24	0.15733	4.95	6.1	0.0021	tipo2/tipo1	0.09364	3.185	3.36	0.0029	Bamberger et al., 1994
	42.89-116.04	343.35	1.13	0.54	6	0.15645	6.474	7.81	0.0023	tipo2/tipo1	0.08016	3.245	3.87	0.0014	Jennings & Schucker, 1996
PSEUDOCUMENO	60.40-75.90	313.10	1.03	0.48	7	0.13361	2.939	4.38	0.0006	tipo2/tipo1	0.08376	2.585	3.7	0.0006	Bamberger et al.,1994
	60.90-130.90	353.20	1.16	0.54	6	0.14534	7.81	8.56	0.0019	tipo2/tipo1	0.08165	6.139	6.29	0.001	Bamberger et al., 1994
	60.40-130.90	313.10-353.20	1.03-1.16	0.48-0.54	13	0.14521	5.435	6.51	0.0014	tipo2/tipo1	0.08253	4.427	5.02	0.001	Bamberger et al.,1994
MESITILENO	60.90-78.90	313.20	1.03	0.49	12	0.14713	2.619	3.67	0.0009	tipo2/tipo1	0.08510	2.132	2.95	0.001	Bamberger et al., 1994
	60.90-138.90	353.20	1.16	0.55	11	0.1585	11.899	11.7	0.0025	tipo2/tipo1	0.08560	7.424	7.44	0.0008	Bamberger et al., 1994
ŀ	60.90-138.90	313.20-353.20	1.03-1.16	0.49-0.55	23	0.14718	6.57	7.55	0.0013	tipo2/tipo1	0.08549	4.774	5.2	0.0009	Bamberger et al., 1994
	39.85-120.59	343.25	1.13	0.54	6	0.15662	8.333	9.83	0.0034	tipo2/tipo1	0.08247	4.8102	5.84	0.0018	Jennings & Schucker, 1996
HEXILBENZENO	7.57-92.36	318.15	1.05	0.46	27	0.12499	7.37	18.36	-	tipo2/tipo1	0.08592	3.858	8.8		Lansangam et al.,1987
	9.63-76.54	308.15	1.01	0.44	11	0.12857	3.99	11.08	-	tipo2/tipo1	0.08732	2.048	5.37	-	Lansangam et al., 1987
	7.57-92.36	308.15-318.15	1.01-1.05	0.44-0.46	38	0.12413	6.481	16.59	-	tipo2/tipo1	0.08692	2.966	7.02	-	Lansangam et al., 1987
HEPTILBENZENO	10.31-83.03	318.15	1.05	0.45	23	0.16651	4.955	10.48	-	tipo2/tipo1	0.10149	2.346	4.92	-	Lansangam et al.,1987
	11.58-73.90	308.15	1.01	0.43	20	0.13131	4.854	13.39	-	tipo2/tipo1	0.08764	2.163	5.73	- 1	Lansangam et al.,1987
	10.31-83.03	308.15-318.15	1.01-1.05	0.43-0.45	43	0.13277	6.677	16.55	-	tipo2/tipo1	0.09018	2.862	6.96	-	Lansangam et al.,1987
OCTILBENZENO	10.21-74.95	308.15	1.01	0.42	19	0.14108	5.106	14.58	-	tipo2/tipo1	0.09243	2.483	7.17	-	Lansangam et al.,1987
	8.60-82.82	318.15	1.05	0.44	22	0.16122	3.003	6.08	-	tipo2/tipo1	0.09281	1.12	2.82	-	Lansangam et al.,1987
	8.60-82.82	308.15-318.15	1.01-1.05	0.42-0.44	41	0.14481	4.834	12.27	-	tipo2/tipo1	0.09251	1.805	5.01	-	Lansangam et al., 1987

componente 2:	Faixa de P	Faixa de T	Trl	Tr2	NP			SUZUKI			1	PR			Referências
	(bar)	(K)				kij	ΔP (bar)	ΔP %	Δy	parametros	kij	ΔP (bar)	ΔΡ %	Δy	
BIFENIL	28.80-193.80	321.57-335.70	1.06-1.10	0.41-0.43	14	0.18359	10.912	15.34	-	tipo2/tipo1	0.13600				Cheong et al., 1986
	60,60-241.02	338.20	1.11	0.43	8	0.18375	10.912	8,44	-	tipo2/tipo1	0.09462	2.576	1.74	-	Zhang et al., 1991
	77.40-233.00	333.20	1.10	0.42	7	0.17797	9.759	6.85	-	tipo2/tipo1	0.09106	1.781	1.3	-	Zhang et al., 1991
NAFTALENO	10.00-50.00	373.15	1.23	0.50	5	0.26551	1.026	3.21	0.0047	tipo2/tipo1	0.14500	0.735	2.45	0.0045	Jan & Tsai, 1991
TETRALINA	60.90-80.9	313.20	1.03	0.44	10	0.17297	6.937	10.03	0.0008	tipo2/tipo1	0.10643	5.112	7.31	0.0009	Walther & Maurer, 1993
	60.90-160.90	353.20	1.16	0.49	13	0.18796	7.773	7.94	0.0026	tipo2/tipo1	0.10404	4.944	4.81	0.0014	Walther & Maurer, 1993
	60.90-160.90	313.20-353.20	1.03-1.16	0.44-0.49	23	0.17808	9.284	10.97	0.003	tipo2/tipo1	0.10566	5.42	6.29	0.0009	Walther & Maurer, 1993
	32.40-191.60	343.60	1.13	0.48	6	0.16745	9.149	9.27	0.0034	tipo2/tipo1	0.09172	7,372	6.01	0.0035	Kim et al.,1989
	46.60-159.30	345.90	1.14	0.48	7	0.18323	11.926	15.71	0.0045	tipo2/tipo1	0.10736	9.632	11.51	0.0025	Inomata et al., 1986
	40.70-172.90	344.25	1.13	0.48	6	0.16533	9.298	10.65	0.0125	tipo2/tipo1	0.08841	8.598	8.07	0.019	Chou et al., 1990
I-METIL-	20.00-120.00	308.20	1.01	0.40	7	0.17991	5.428	10.68	-	tipo2/tipo1	0.12001	3.213	5.96	0.0071	Lee & Chao, 1988
NAFTALENO	20.00-160.00	318.20	1.05	0.41	8	0.17952	8.479	14.92	0.0044	tipo2/tipo1	0.11961	5.445	8.89	0.0036	Lee & Chao, 1988
	20.00-160.00	328.20	1.08	0.43	8	0.18519	7.794	12.8	0.004	tipo2/tipo1	0.11748	5.538	8,68	0.0031	Lee & Chao, 1988
	20.00-160.00	308.20-328.20	1.01-1.08	0.40-0.43	20	0.1853	9.112	13.93	0.0032	tipo2/tipo1	0.11957	6.293	8.33	0.0045	Lee & Chao, 1988
	37.20-160.20	372.60	1.22	0.48	4	0.19684	5.52	7.77	0.0037	tipo2/tipo1	0.09540	7.39	7.27	0.0029	Kim et al, 1989
2-METIL-	15.20-65.85	307.15	1.01	0.40	11	0.20672	3.265	9.08	-	tipo2/tipo1	0.15460	2.596	7.01	-	Kulkarni et al., 1974
NAFTALENO	15.20-65.85	324.15	1.07	0.43	11	0.22553	1.901	4.07	-	tipo2/tipo1	0.15750	1.2	2.78	-	Kulkarni et al., 1974
	15.20-65.85	348.15	1.14	0.46	11	0.24508	1.215	3.26	-	tipo2/tipo1	0.16670	0.859	2.168	-	Kulkarni et al., 1974
	15,20-65.85	373.15	1.23	0.49	11	0.25515	1.015	2.59	-	tipo2/tipo1	0.16640	0.683	1.693	-	Kulkarni et al., 1974
	15,20-65.85	307.15-373.15	1.01-1.23	0.40-0.49	44	0.2233	3.884	9.58	-	tipo2/tipo1	0.15820	1.82	4.67	-	Kulkarni et al., 1974
BROMOBENZENO	62.90-75.90	313.20	1.03	0.47	7	0.14245	3.716	5.28	0.0014	tipo2/tipo1	0.08702	1.365	2.856	0.0005	Walther & Maurer, 1992
	60.60-141.80	353.10	1.16	0.53	10	0.16034	10.718	10.76	0.0022	tipo2/tipo1	0.08248	7.983	8.255	0.002	Walther & Maurer, 1992
	60.60-141.80	313.20-353.10	1.03-1.16	0.47-0.53	17	0.14407	8.319	9.95	0.0031	tipo2/tipo1	0.08310	5.702	6.505	0.0017	Walther & Maurer, 1992
CLOROBENZENO	60.90-75.40	313.20	1.03	0.50	7	0.13684	1.848	2.57	0.001	tipo2/tipo1	0.07246	2.154	3.06	0.0013	Walther & Maurer, 1992
	60.90-131.40	353,20	1.16	0.56	8	0.13806	8.238	7.73	0.0045	tipo2/tipo1	0.06473	6.383	6.04	0.0047	Walther & Maurer, 1992
	60.90-131.40	313.20-353.20	1.03-1.16	0.50-0.56	15	0.13674	5.278	5.39	0.0028	tipo2/tipo1	0.06731	4.463	4.81	0.0033	Walther & Maurer, 1992
0-	62.90-75.90	313.20	1.03	0.43	6	0.15427	3.586	5.24	0.001	tipo2/tipo1	0.12327	2.309	3.38	0.001	Walther & Maurer, 1992
DICLOROBENZENO		363.30		0.40		0.16141	10 222	10.73	0.0000	4	0.11612	7 40	1 7 70	0.0022	Walthes & Mauror 1002
	62.90-160.90	353.20	1.10	0.48	9	0.15141	10.225	10.72	0.0020	tipo2/tipo1	0.11013	7.48	1.20	0.0023	Walther & Maurer, 1992
	62.90-160.90	313.20-353.20	1.03-1.16	0.43-0.48	15	0.15342	1.815	8.58	0.0017	tipo2/tipo1	0.11830	3.520	0.02	0.0019	Watther & Maurer, 1992
BENZUNITKILA	60.90-80.90	313.20	1.03	0.45	8	0.09247	1.084	1.40	0.0005	11po2/upo1	0.03930	4.110	2.73	0.0020	Walther & Meurer 1002
	60.90-160.80	353.20	1.16	0.51	10	0.1071	3.521	2.85	0.0005	tipo2/tipo1	0.03950	4.119	3.33	0.0021	Walther & Maurer, 1993
	60.90-160.80	313.20-353.20	1.03-1.16	0.45-0.51	18	0.09705	3.256	3.73	0.0010	tipo2/tipo1	0.03949	3.31	3.120	0.0025	Walther & Maurer, 1995
BENZALDEIDO	61.00-81.10	313.20	1.03	0.45	9	0.11566	1.19/	1.64	0.004	upo2/upo1	0.03998	1.485	1 2.00	0.0003	Walther & Maurer, 1992
	61.50-117.30	333.20	1.10	0.48		0.10857	3.506	3.9	0.001	upo2/upo1	0.04333	4.331	4.13	0.0008	Watther & Maurer, 1992
	61.50-152.70	353.20	1.16	0.51	6	0.12088	4.919	4.59	0.0012	upo2/upo1	0.04829	4.492	4.18	0.0013	Watches & Maurer, 1992
l	61.00-152.70	313.20-353.20	1.03-1.16	0.45-0.51	22	0.11242	3.188	3.62	0.0016	upo2/upo1	0.04939	4.034	4.84	0.0013	Waturer & Maurer, 1992
1	28.30-135.80	343.00	1.13	0.49	5	0.10423	2.274	2.49	0.0017	tipo2/tipo1	0.03407	2.896	3.51	10.0017	Kim et al., 1989

componente 2:	Faixa de P	Faixa de T	Tr1	Tr2	NP			SUZUKI				PR			Referências
	(bar)	(K)				kij	ΔP (bar)	ΔP %	Δy	parametros	kij	ΔP (bar)	ΔP %	Δу	
METOXI-	56.90-76.30	313.20	1.03	0.49	12	0.12459	2.607	3.79	0.0005	tipo2/tipo1	0.05927	3.106	4.52	0.0007	Walther & Maurer, 1993
BENZENO	56.90-135.40	353.10	1.16	0.55	10	0.13331	7.611	8.39	0.0025	tipo2/tipo1	0.05987	7.037	7.16	0.0012	Walther & Maurer, 1993
	56.90-135.40	313.20-353.10	1.03-1.16	0.49-0.55	22	0.12645	5.094	6.37	0.0019	tipo2/tipo1	0.05961	5.041	5.82	0.001	Walther & Maurer, 1993
	62.00-111.80	333.20	1,10	0.52	4	0.12278	4.294	4.21	0.0061	tipo2/tipo1	0.04584	5.201	5.36	0.0062	Park et al., 1991
	24.50-128.20	343.10	1.13	0.53	5	0.13331	5.312	6.26	0.0057	tipo2/tipo1	0.05634	4.575	5.24	0.005	Park et al., 1991
	24.50-128.20	333.20-343.10	1.10-1.13	0.52-0.53	9	0.12548	4.515	5.53	0.0054	tipo2/tipo1	0.05238	4.75	5.22	0.0064	Park et al., 1991
o-CLORO-	60.90-75.90	313.20	1.03	0.48	7	0.14316	2.495	3.59	0.0006	tipo2/tipo1	0.08269	2.211	3.2	0.0004	Walther & Maurer, 1992
TOLUENO	60.90-135.90	353.10	1.16	0.54	12	0.14423	7.078	7.87	0.0014	tipo2/tipo1	0.07843	5.945	6.04	0.0009	Walther & Maurer, 1992
	60.90-135.90	313.20-353.10	1.03-1.16	0.48-0.54	19	0.14365	5.385	6.32	0.0012	tipo2/tipo1	0.07974	4.3	4.86	0.0007	Walther & Maurer, 1992
METANOL	6.90-77.42	310.00	1.02	0.60	19	0.138	2.024	3.21	0.0025	típo2/tipo1	0.07640	1.271	1.927	0.0027	Hong & Kobayashi, 1988
	6.90-103.42	330.00	1.08	0.64	10	0.16444	1.228	2.67	0.0057	típo2/tipo1	0.08663	1.5046	2.673	0.0116	Hong & Kobayashi, 1988
	6.90-103.42	310.00-330.00	1.02-1.08	0.60-0.64	29	0.15735	1.624	4.53	0.0031	tipo2/tipo1	0.08122	1.853	3.42	0.0084	Hong & Kobayashi, 1988
	7.00-82.10	313.20	1.03	0.61	10	0.14552	2.316	6.15	0.0011	tipo2/tipo1	0.07424	2.899	4.809	0.0042	Yoon et al., 1993
	6.83-77.13	313.40	1.03	0.61	8	0.15521	1.607	3.19	0.0018	tipo2/tipo1	0.08672	0.794	2.042	0.0016	Suzuki et al., 1990
	4.39-90.46	323.20	1.06	0.63	7	0.16393	0.457	1.27	0.0066	tipo2/tipo1	0.09209	1.804	3.2	0.0238	Leu et al., 1991
	8.25-140.30	352.60	1.16	0.69	9	0.17091	4.936	7	0.0285	tipo2/tipo1	0.09813	4.923	6.62	0.0208	Leu et al., 1991
	4.39-140.30	323.20-352.60	1.06-1.13	0.63-0.69	15	0.16736	2.694	5.06	0.0158	tipo2/tipo1	0.09269	2.833	4.967	0.0212	Leu et al., 1991
	9.90-88.10	323.15	1.06	0.63	8	0.15714	1.531	3.14	-	tipo2/tipo1	0.08697	2.472	3.53	-	Brunner et al., 1987
ETANOL	5.14-79.06	313,40	1.03	0.61	10	0.17121	1.922	3.84	0.0024	tipo2/tipo1	0.09949	1.551	3.26	0.0011	Suzuki et al., 1990
	5.44-106.54	333.40	1.10	0.65	13	0.16341	4.221	10.57	0.0072	tipo2/tipo1	0.09639	5.036	9.01	0.0126	Suzuki et al., 1990
	5.14-106.54	313.40-333.40	1.03-1.10	0.61-0.65	23	0.16495	3.178	7.94	0.0065	tipo2/tipo1	0.09744	3.377	6.28	0.0072	Suzuki et al., 1990
	55.50-78.94	314.50	1.03	0.61	6	0.15539	2.457	3.83	0.002	tipo2/tipo1	0.09325	1.074	1.58	0.0014	Jennings et al., 1991
	62.74-93.49	325,20	1.07	0.63	9	0.16196	2.193	2.97	0.0023	tipo2/tipo1	0.09210	1.624	2.72	0.001	Jennings et al., 1991
	62.19-108.45	337.20	1.11	0.66	8	0.16565	4.67	5.83	0.0026	tipo2/tipo1	0.09210	4.052	4.78	0.0049	Jennings et al., 1991
	55.50-108.45	314.50-337.20	1.03-1.11	0.61-0.66	23	0.15539	4.123	5.64	0.0028	tipo2/tipo1	0.09230	2.252	3.03	0.0025	Jennings et al., 1991
PROPANOL-1	5.18-79.99	313.00	1.03	0.58	9	0.15348	1.118	2.59	0.0011	tipo2/tipo1	0.08964	0.995	2.39	0.0016	Suzuki et al., 1990
	6.68-108.22	333.00	1.09	0.62	9	0.15319	4.73	12.1	0.0061	tipo2/tipo1	0.09366	5.895	10.37	0.0103	Suzuki et al., 1990
	5.18-108.22	313.00-333.00	1.03-1.09	0,58-0,62	18	0.15289	2.945	7.38	0.0035	tipo2/tipo1	0.09208	3.274	6.46	0.0055	Suzuki et al., 1990
	26.40-71.70	315.00	1.04	0.59	8	0.17138	3.448	6.77	0.0013	tipo2/tipo1	0.10726	3.056	5.91	0.001	Vandana & Teja, 1995
	34.80-88.80	326.60	1.07	0.61	10	0.17963	5.557	9.18	0.0032	tipo2/tipo1	0.10903	4.541	7.54	0.0023	Vandana & Teja, 1995
	33.00-89.80	337.20	1.11	0.63	10	0.19088	3.113	5.56	0.0013	tipo2/tipo1	0.11526	2.838	4.82	0.0012	Vandana & Teja, 1995
	26.40-89.80	315.00-337.20	1.04-1.11	0.59-0.63	28	0.17367	5.021	9.29	0.0015	tipo2/tipo1	0.10995	3.532	6.22	0.0036	Vandana & Teja, 1995
BUTANOL-1	46.33-79.84	314.18	1.03	0.56	8	0.15636	4.772	8,14	0.0008	tipo2/tipo1	0.09749	4.014	6.83	0.001	Jennings et al., 1991
	52.26-98.73	325.30	1.07	0.58	9	0.14509	8.1887	11.85	0.0012	tipo2/tipo1	0.08999	7.699	10.3	0.0095	Jennings et al., 1991
	61.78-117.76	337.20	1.11	0.60	11	0.15705	9.664	11.31	0.0082	tipo2/tipo1	0.09149	8.349	9.35	0.0083	Jennings et al., 1991
	46.33-117.76	314.18-337.20	1.03-1.11	0.56-0.60	28	0.14509	8.97	12.47	0.0029	tipo2/tipo1	0.09280	7.149	9.36	0.0072	Jennings et al., 1991
PENTANOL-1	51.78-80.74	314.60	1.03	0.53	5	0.16007	7.172	11.4	0.0013	tipo2/tipo1	0.10002	5.558	8.71	0.0048	Jenning et al., 1992
	61.64-103.42	325.90	1.07	0.55	7	0.15712	10.633	13.62	0.0056	tipo2/tipo1	0.08803	9.269	11.5	0.0058	Jenning et al., 1992
	55.85-119.83	337.40	1.11	0.57	9	0.16982	9.566	11.16	0.0031	tipo2/tipo1	0.09626	7.107	8.24	0.0033	Jenning et al., 1992
	51.78-119.83	314.60-337.40	1.03-1.11	0.53-0.57	21	0.15878	9.727	12.81	0.0027	tipo2/tipo1	0.09254	7.927	10.38	0.004	Jenning et al., 1992

componente 2:	Faixa de P	Faixa de T	Trt	Tr2	NP SUZUKI						PR			Referências	
	(bar)	(K)				kij	ΔP (bar)	ΔP %	Δy	parametros	kij	ΔP (bar)	ΔΡ %	Δy	1
PENTANOL-I	51.78-80.74	314.60	1.03	0.53	5	0.16007	7.172	11.4	0.0013	tipo2/tipo1	0.10002	5.558	8.71	0.0048	Jenning et al., 1992
	61.64-103.42	325.90	1.07	0.55	7	0.15712	10.633	13.62	0.0056	tipo2/tipo1	0.08803	9.269	11.5	0.0058	Jenning et al., 1992
	55.85-119.83	337,40	1.11	0.57	9	0.16982	9.566	11.16	0.0031	tipo2/tipo1	0.09626	7.107	8.24	0.0033	Jenning et al., 1992
	51.78-119.83	314.60-337.40	1.03-1.11	0.53-0.57	21	0.15878	9.727	12.81	0.0027	tipo2/tipol	0.09254	7.927	10.38	0.004	Jenning et al., 1992
OCTANOL	40.00-150.00	328.15	1.08	0.50	6	0.15488	14.49	19.67	0.0065	tipo2/tipo1	0.09542	10.864	12.28	0.0039	Weng & Lee, 1992
	40.00-190.00	348.15	1.14	0.53	7	0.16082	19.699	19.98	0.0041	tipo2/tipo1	0.09592	10.8	10.74	0.0017	Weng & Lee, 1992
	40.00-190.00	313.15-348.15	1.08-1.14	0.50-0.53	19	0.15637	17.33	20.15	0.0055	tipo2/tipo1	0.09757	12.57	12.25	0.0058	Weng & Lee, 1992
d-LIMONENO	39.40-78.70	313.20	1.03	0.48	5	0.15823	3.176	5.67	0.0007	tipo2/tipo1	0.09554	1.639	2.64	0.0004	Iwai, et al., 1996
1	39.40-92.70	323.20	1.06	0.50	5	0.154	7.223	13.11	0.0012	tipo2/tipo1	0.10024	5.76	9.26	0.0053	Iwai,et al., 1996
	49.90-102.60	333.20	1.10	0.51	5	0.16092	6.802	10.33	0.001	tipo2/tipol	0.09893	5.347	7.19	0.0025	Iwai,et al., 1996
	39.40-102.60	313.20-333.20	1.03-1.10	0.48-0.51	15	0.15958	5.959	9,84	0.0014	tipo2/tipo1	0.09909	4.84	6.36	0.0039	Iwai,et al., 1996
	70.00-97.80	323.15	1.06	0.50	6	0.14917	6.641	8.44	0.0033	tipo2/tipo1	0.09699	2.274	2.69	0.0089	Vieira de Melo et al.,1997
	75.40-100.70	333.15	1.10	0.51	4	0.18717	0.953	1.25	0.002	tipo2/tipo1	0.10868	1.258	1.43	0.002	Vieira de Melo et al.,1997
	51.40-105.50	343.15	1.13	0.53	6	0.20265	4.776	5.76	0.0045	tipo2/tipo1	0.11320	2.961	3.72	0.0043	Vieira de Melo et al.,1997
	51.40-105.50	323.15-343.15	1.06-1.13	0.50-0.53	16	0.15129	11.64	14.32	0.0051	tipo2/tipo1	0.10281	3.271	3.89	0.0072	Vieira de Melo et al.,1997
	72.00-82.00	313.20	1.03	0.48	6	0.13498	0.615	0.78	0.0019	tipo2/tipol	0.07481	0.726	0.93	0.0017	Simões,1993
	84.00-89.00	318.20	1.05	0.49	4	0.12734	0.381	0.45	0.0032	tipo2/tipo1	0.06921	0.4	0.46	0.003	Simões,1993
	86.00-97.50	323.20	1.06	0.50	7	0.126	0.375	0.4	0.0035	tipo2/tipo1	0.06376	0.706	0.75	0.0037	Simões,1993
	72.00-97.50	313.20-323.20	1.03-1.06	0.48-0.50	17	0.12707	0.675	0.82	0.0027	tipo2/tipo1	0.06922	0.698	0.82	0.0029	Simões,1993
CITRAL	78.75-81.30	310.00	1.02	0.44	3	0.11377	0.016	0.02	-	tipo2/tipo1	0.01370	0.509	0.632	-	Marteau et al., 1995
	92.50-97.80	320.00	1.05	0.46	9	0.10255	0.464	0.49	-	tipo2/tipo1	0.01990	1.469	1.53	-	Marteau et al., 1995
	78.75-97.80	310.00-320.00	1.02-1.05	0.44-0.46	12	0.10255	0.496	0.56	-	tipo2/tipo1	0.01983 `	1.032	1.14	-	Marteau et al., 1995
1,8-CINEOL	70.00-81.00	313.20	1.03	0.48	6	0.14418	1.007	1.27	0.005	tipo2/tipo1	0.05340	0.625	0.792	0.0051	Simões, 1993
	86.00-90.00	318.20	1.05	0.49	4	0.1221	0.705	0.81	0.0024	tipo2/tipo1	0.05030	0.272	0.318	0.008	Simões,1993
	70.00-98.00	323.20	1.06	0.50	11	0,1436	3.934	4.53	0.0049	tipo2/tipo1	0.04649	1.638	1.831	0.0035	Simões, 1993
	70.00-98.00	313.20-323.20	1.03-1.06	0.48-0.50	20	0.14347	2.884	3.34	0.0049	tipo2/tipo1	0.04797	1.059	1.24	0.0051	Simões,1993
	80.00-90.00	318.20	1.05	0.49	5	0.14046	1.21	1.41	0.0052	tipo2/tipo1	0.05389	0.456	0.522	0.0059	Matos et al., 1989
	80.00-98.00	323.20	1.06	0.50	6	0.11975	2.29	2.68	0.0043	tipo2/tipo1	0.04119	1.046	1.144	0.0042	Matos et al.,1989
	80.00-98.00	318.20-323.20	1.05-1.06	0.49-0.50	11	0.13747	2.199	2.44	0.0044	tipo2/tipo1	0.04617	1.107	1.246	0.0052	Matos et al.,1989
LINALOOL	40.00-79.90	313.20	1.03	0.49	5	0.14633	6.408	11.44	0.0035	tipo2/tipo1	0.05938	3.421	5.39	0.0007	Iwai et al., 1994
	40.00-97.80	323.20	1.06	0.51	5	0.14572	9.903	15.45	0.0041	tipo2/tipo1	0.05396	5.824	7.99	0.0031	Iwai et al., 1994
	50.00-109.60	333.20	1.10	0.53	5	0.15884	7.814	10.78	0.0005	tipo2/tipo1	0.05017	4.314	5.45	0.0005	Iwai et al., 1994
	40.00-109.60	313.20-333.20	1.03-1.10	0.49-0.53	15	0.14633	8.473	13.25	0.002	tipo2/tipo1	0.05394	4.681	6.43	0.0014	Iwai et al., 1994
	74.90-83.70	323.15	1.06	0.51	3	0.16195	2.339	3.11	0.0004	tipo2/tipo1	0.05258	2.069	2.64	0.0005	Vieira de Melo et al.,1997
1				**************************************	•										

NC - Não calculado

# Apêndice D

<b>1</b>	I	[		[		SUZUKI				PR		
componente 2	Pressão	Temperatura	NP	ΔVlia	ΔVlig	ΔVvap	∆Vvap	ΔVliq	ΔVlig	ΔVvap	ΔVvap	Referências
	(bar)	(K)		(cm3/mol)	%	(cm3/mol)	%	(cm3/mol)	%	(cm3/mol)	%	
n-BUTANO	3.58-41.32	283.15	10	0.5315	0.72	25.2125	2.31	2.713	3.23	22.2862	1.29	Kalra et al, 1976
	6.98-73.96	310.90	12	2.9159	3.4	46.1977	4.94	3.2178	3.63	44.769	4.46	Shibata & Sandler, 1991
	10.50-80.58	344.26	13	2.7511	2.64	11.3571	2.33	2.72.59	2.61	8.1556	1.2	Shibata & Sandler, 1991
	21.80-76.20	319.30	20	3.0381	3.32	13.798	3.73	2.6539	2.91	11.7042	2.64	Hsu et al., 1985
	32.05-80.80	344.30	15	2.1803	2.09	9.0504	3.76	2.6952	2.56	3.8296	1,11	Hsu et al., 1985
	28,80-75.65	377.60	15	2.1091	1.68	5.4349	2.1	4.7533	3.73	2.3491	0.51	Hsu et al., 1985
i-BUTANO	7.24-71.84	310.93	11	1.4127	1.6	35.0466	6.26	3.6392	4.08	29.8248	6.73	Besserer & Robinson, 1973
	21.65-65.91	344.26	7	2.553	2.32	17.3464	3.1	2.4168	2.22	15.1267	3.2	Besserer & Robinson, 1973
	36.20-61.98	377.59	6	3.5581	2.67	30.2113	6.95	12.891	9.6	31.7568	7.2	Besserer & Robinson, 1973
n-PENTANO	2.28-37.51	277.65	10	2.727	3.5	97.7262	4.76	1.5679	1.81	85.2005	.3.02	Besserer & Robinsom, 1972
	4.62-73.84	311.04	14	3.367	4.24	19.8536	2.84	3.1141	3.74	16.3396	1.4	Besserer & Robinsom, 1972
	4,14-92.18	344.15	15	1.146	1.07	45.1666	3.53	2.8596	2.58	46.7293	1.96	Besserer & Robinsom, 1972
	9.10-96.32	377.59	9	2.1436	1.76	17.1885	2.38	1.0062	0.79	19.8719	1.09	Besserer & Robinsom, 1972
i-PENTANO	1,52-37.30	277.59	10	1.7374	2.15	262.8866	4.57	3.0915	3.22	262.447	3.66	Besserer & Robinsom, 1972
	4.62-71.29	310.93	10	1.4745	1.88	24.5553	1.65	3.0044	2.94	26.0449	1.8	Besserer & Robinsom, 1972
	8.83-88.60	344.32	11	1.5564	1.45	21.1916	2.89	2.4697	2.15	22.3309	1.69	Besserer & Robinsom, 1972
	10.14-88.94	377.65	10	2.6926	2.11	23.4629	2,79	1.684	1.29	27.21	1.83	Besserer & Robinsom, 1972
n-DECANO	63.85-127.40	344.30	21	1.8807	1.89	8.0318	4.52	3.2786	3.14	3.6304	2.44	Nagarajan & Robinson, 1986
	103.40-164.80	377.60	25	0.9642	0.92	4.2408	2.98	2.8212	2.63	2.1243	1.62	Nagarajan & Robinson, 1986
	27.80-80.36	310.95	14	4.5252	4.45	-	-	5.7559	5.3	-	-	Han et al., 1992
	6.89-79.98	310.93	11	6.9285	5.72	-	-	9.7069	7.16	-	-	Reamer & Sage, 1963
	13.79-128.24	344.26	9	3.9796	3.1	-	-	8.2431	6.1	-	-	Reamer & Sage, 1963
	13.79-164.92	377.92	11	2.7084	2.08	-	-	8.8886	6.2	-	-	Reamer & Sage, 1963
n-TETRADECANO	63.86-163.70	344.30	25	5.7686	6.47	4.6948	5.06	9.9222	10.96	5.7072	6.89	Gasem at al., 1989
n-DOCOSANO	11.09-71.78	323.15	14	25.05	9.9	- 1	-	68.6838	26.59	-	-	Fall & Luks, 1984
	11.08-71.75	348.15	19	25.19	8.82	-	-	75.5141	26.04	-	-	Fall & Luks, 1984
	9.62-65.64	373.15	11	22.31	7.02	-	-	79.0513	24.47	-	-	Fall & Luks, 1984
CICLOHEXANO	17.51-128.00	366.50	8	1.9683	2.13	18.6757	3.21	3.648	3.58	10.919	1.64	Shibata & Sandler, 1989
HEXILBENZENO	9.63-76.54	308.15	11	5.8478	5.98	-	-	10.1032	9.56	-	-	Lansangan et al., 1987
	7.57-92.36	318.15	27	5.6419	5.06	-	-	11.2587	9.04	-	-	Lansangan et al., 1987
	24.98-74.40	308.15	20		-	18.0834	6.33	-	-	4.2324	1.28	Lansangan et al., 1987
	22.48-90.65	318.15	24	-	- 1	16.2133	4.73	-	-	7.6679	3.12	Lansangan et al., 1987

Tabela D.1 - Predição de volumes de líquido e vapor para sistemas binários contendo CO<sub>2</sub> (1)

					SUZUKI				PR			
componente 2	Pressão	Temperatura	NP	۵Vliq	ΔVliq	∆Vvap	∆Vvap	ΔVliq	∆Vliq	ΔVvap	ΔVvap	Referências
	(bar)	(K)		(cm3/mol)	%	(cm3/mol)	%	(cm3/mol)	%	(cm3/mol)	%	
HEPTILBENZENO	11.58-73.90	308.15	20	9.6251	7.61	-	-	17.3375	13.07	-	-	Lansangan et al., 1987
	10.31-83.03	318.15	23	1.3181	0.87	-	-	7.8207	5.05	-	-	Lansangan et al., 1987
	26.09-74.54	308.15	14	-	-	19.0548	6.12	-	-	4.6909	1.14	Lansangan et al., 1987
	32.32-91.54	318.15	15	-	-	13.8763	4.62	-	-	5.0341	2.59	Lansangan et al., 1987
OCTILBENZENO	10.21-74.95	308.15	19	7.6745	5.3	-	-	17.9187	11.7	-	-	Lansangan et al., 1987
	8.60-82.82	318.15	22	8.3384	5.64	-	-	18.8501	12.22	-	-	Lansangan et al., 1987
1-METIL-NAFTALENO	37,20-206.70	372.60	5	8.5694	6.72	56.4193	14.87	7.4978	5.9	47.3019	11.16	Kim et al., 1989
2-METIL-NAFTALENO	15.20-65.85	307.15	11	4.15	3.53	-	-	7.6718	6.49	-	-	Kulkarni et al.,1974
	15.20-65.85	324.15	11	3.2886	2.65	-	-	7.3735	5.92	-	-	Kulkarni et al.,1974
	15.20-65.85	348.15	11	2.5784	1.94	-	-	7.3214	5.58	-	-	Kulkarni et al.,1974
	15.20-65.85	373.15	11	2.0016	1.46	-	-	7.2986	5.35	-	-	Kulkarni et al.,1974
TETRALINA	32.40-191.60	343.60	6	2.2839	2.23	20.6472	10.72	3.0706	3.31	12.2574	6.36	Kim et al., 1989
BENZALDEIDO	28.30-135.80	343.00	5	2.2248	3.3	9.6521	4.41	2.2567	3.26	5.4999	2.19	Kim et al., 1989

Tabela D.1 - (continuação)
Tabela D.2 - Pred	lição de volumes de líquido e vapor para sistemas multicomponentes
contendo	$CO_{2}(1)$

		Pressão	Temperatura		SUZ	UKI		PR	
componente 2	componente 3	(bar)	(K)	NP	DVliq	DVliq	DVliq	DVliq	Referências
					(cm3/mol)	%	(cm3/mol)	%	
2-Metil-Naftaleno	n-Decano	15.20-65.85	323.15	11	3.132	2.4	7.4591	5.68	Kulkarní et al., 1974
		15.20-65.85	323.15	11	3.4455	2.5	8.199	5.87	Kulkarni et al., 1974
Metano	n-Butano	108.4-355.5	273.65	7	5.7089	7.92	6.7495	9.63	Pan et al., 1995
		111.8-354.8	277.75	7	6.4416	8.6	7.2937	10.01	Pan et al., 1995
		113.3-354.2	280.75	7	6.7672	8.83	7.5075	10.06	Pan et al., 1995
		114.2-353.7	283.75	7	6.9709	8.89	7.6286	9.97	Pan et al., 1995
		115.0-353.3	285.75	7	6.6927	8.49	7.312	9.5	Pan et al., 1995
		115.2-353.0	287.35	7	7.0153	8.73	7.6178	9.7	Pan et al., 1995
		114.6-352.6	289.75	7	8.085	9.67	8.7869	10.7	Pan et al., 1995
		115.3-351.6	294.55	7	7.3401	8.68	8.1021	9.69	Pan et al., 1995
		115.3-351.1	297.65	7	7.596	8.71	8.4344	9.73	Pan et al., 1995
		115.6-350.5	300.55	7	7.6697	8.58	8.5805	9,62	Pan et al., 1995
		115.7-350.0	303.45	7	8.2504	8.95	9.2377	10	Pan et al., 1995
		115.6-349.6	306.55	7	7.7576	8.33	8.8223	9.39	Pan et al., 1995
		115.4-349.0	308.45	7	8.0451	8.45	9.1544	9,51	Pan et al., 1995
		130.1-348.8	310.45	6	5.5333	6.44	7,1162	8.1	Pan et al., 1995
		48.3-297.8	316.45	7	6.4473	4.42	9.1254	6.18	Pan et al., 1995
		47.6-297.0	320.35	7	6.5705	4.45	9.0585	6.08	Pan et al., 1995
		72.7-346.3	323.35	7	4.9362	4.34	7.4664	6.12	Pan et al., 1995
		46.8-295.6	328.25	7	7.0674	4.12	9.2475	5.57	Pan et al., 1995
		46.2-344.5	333.15	7	6.4783	4.32	8.2197	5.69	Pan et al., 1995

## Apêndice E

P(bar)	EXP			SUZ	UKI			]	PR	
	x1	y1	xl(calc)	y1(calc)	Δxi	Δyi	x1(calc)	yl(calc)	Δxi	Δyi
69.60	-	0.9982	0.8345	0.99842	-	-0.00022	0.8286	0.99858		-0.00038
73.20	-	0.9978	0.8997	0.99797	-	-0.00017	0.8980	0.99820		-0.00040
75.30	-	0.9975	0.9439	0.99760	-	-0.00010	0.9397	0.99790		-0.00040
76.00	0.9370	-	0.9553	553 0.99746 -0.0183 - 0.9512 0.99778 -0.0142						
77.00	-	0.9972	0.9680	9680 0.997250.00005 0.9648 0.99758						-0.00038
77.40	0.9660	-	0.9722	0.99716	-0.0062	-	0.9695	0.99750	-0.0035	
77.50	-	0.9970	0.9731	0.99713	-	-0.00013	0.9706	0.99747		-0.00047
78.20	-	0.9968		N	IC .			נ	NC	
78.30	0.9793	-		N	1C			]	NC	
78.60	-	0.9966		N	ŀC			ו	NC	
78.70	0.9812	-		N	1C			]	NC	
79.10	0.9844	-		Ν	٩C			1	NC	
80.30	0.9880	-	NC NC							
MÉDIA					0.0123	0.00010			0.0089	0.00040

Tabela E.1 - Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas Binárias<br/>Sistema:  $CO_2(1)$  - d-Limoneno (2)<br/>T = 310,00 K

Ref.: Marteau et al., 1995

Tabela	E.2 -	Predição	do	Equilíbrio	Líquido-	Vapor	de	Misturas	Binárias	5
		Sistema:	CC	$O_2(1) - d-L$	imoneno	(2)				
		T = 320.	00	K						

P(bar)	E	XP		SUZ	UKI			P	R			
	x1	y1	x1(calc)	y1(calc)	Δxi	Δyi	x1(calc)	y1(calc)	Δxi	∆yi		
82.10	-	0.9965	0.8170	0.99662	-	-0.00012	0.8043	0.99680	+	-0.00030		
84.10	-	0.9959	0.8369	0.99614	-	-0.00024	0.8279	0.99632	-	-0.00042		
86.20	-	0.9952	0.8598	0.99547	-	-0.00027	0.8553	0.99564	-	-0.00044		
88.60	-	0.9938	0.8901	0.99438	-	-0.00058	0.8918	0.99446	-	-0.00066		
89.40	-	0.9930	0.9017	0.99389	-	-0.00089	0.9056 0.993890.0008					
90.60	-	0.9915	0.9207	0.99295	-	-0.00145	0.9276	0.99274	-	-0.00124		
91.30	-	0.9903	0.9326	0.99223	-	-0.00193	0.9406	0.99179	-	-0.00149		
91.75	0.9370	-	0.9403	0.99168	-0.0033	-	0.9489	0.99097	-0.0119	-		
92.60	-	0.9872	0.9545	0.99028	-	-0.00308		N	IC			
92.65	0.9660	-	0.9554	0.99018	0.0106	-		NC				
92.80	-	0.9866	0.9578	0.98985	-	-0.00325	NC					
93.20	-	0.9836	0.9579	0.95794	-	0.02566	NC					
MÉDIA					0.007	0.003747			0.0119	0.00080		

Ref.: Marteau et al., 1995

NC - não convergiu

NC - não convergiu

P(bar)	E	XP		SUZ	LUKI			PR			
	x1	y1	x1(calc)	yl(calc)	Δxi	Δyi	x1(calc)	y1(calc)	Δxi	Δyi	
90.30	-	0.9945	0.8487	0.99454	-	-0.00004	0.8419	0.99459	-	-0.00009	
93.50	-	0.9927	0.8822	0.99284	-	-0.00014	0.8838	0.99256	-	0.00014	
93.80	-	0.9921	0.8857	0.99262	-	-0.00052	0.8883	0.99229	-	-0.00019	
95.30	-	0.9903	0.9046	0.99130	-	-0.00100	0.9127	0.99048	-	-0.00018	
95.50	-	0.9899	0.9073	0.99109	-	-0.00119	0.9162	0.99016	-	-0.00026	
96.50	-	0.9878	0.9220	0.98980	-	-0.00200	0.935	0.98803	-	-0.00023	
96.80	0.9370	-	0.9268	0.98932	0.0102	-	0.941	0.98712	-0.0040	-	
97.20	-	0.9847	0.9332	0.98858	-	-0.00388	0.9493	0.98554	-	-0.00084	
97.45	-	0.9849	0.9375	0.98805	-	-0.00315	0.9554	0.98416	-	0.00074	
97.70	-	0.9806	0.9417	0.98745	-	-0.00685	0.9513	0.95177	-	0.02883	
97.85	-	0.9815	0.9445	0.98704	-	-0.00554	0.9479	0.94822	-	0.03328	
98.20	-	0.9766	0.9508	0.98593	-	-0.00933	NC				
98.50	-	0.9769	0.9563	0.98468	-	-0.00778		N	IC		
MÉDIA					0.0102	0.00345			0.004	0.006478	

Tabela E.3 - Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas Binárias Sistema: CO<sub>2</sub> (1) - d-Limoneno (2) T = 323,20 K

Ref.: Marteau et al., 1995

NC - não convergiu

## Tabela E.4 - Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas BináriasSistema: $CO_2(1)$ - d-Limoneno (2)T = 318,20 K

P(bar)	EXP			SUZ	ZUKI		PR				
	xl	yl	xl(calc)	y1(calc)	Δx1	Δyl	x1(calc)	yl(calc)	∆x1	Δyl	
85.00	0.8570		0.8818	0.99556	-0.0248	-	0.8811	0.99577	-0.0241	-	
86.00	0.8590	0.9960	0.8966	0.99511	-0.0376	0.00089	0.8984	0.99530	-0.0394	0.00070	
87.00	-	0.9970	0.9130	0.99456	-	0.00244	0.9167	0.99470	-	0.00230	
87.00	0.9080	0.9910	0.9130	0.99456	-0.0050	-0.00356	0.9167	0.99470	-0.0087	-0.00370	
88.00	0.9160	0.9930	0.9305	0.99385	-0.0145	-0.00085	0.9353	0.99390	-0.0193	-0.00090	
89.00	0.9540	0.9920	0.9477	0.99291	0.0063	-0.00091	0.9529	0.99272	0.0011	-0.00072	
89.00	0.9400	-	0.9477	0.99291	-0.0077	<u> </u>	0.9529	0.99272	-0.0129	-	
90.00	-	0.9840	0.9629	0.99149	-	-0.00749	NC				
MÉDIA					0.0160	0.00269			0.0176	0.00166	

Ref.: Matos & Azevedo, 1989

NC - não convergiu

Tabela E.5 - Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas BináriasSistema:  $CO_2(1)$  - d-Limoneno (2)T = 323,20 K

P(bar)	EXP			SUZ	LUKI			I	PR		
	x1	y1	x1(calc)	yl(calc)	Δx1	Δyl	x1(calc)	y1(calc)	$\Delta x1$	Δy1	
87.00	0.8070	0.9940	0.8187	0.9957	-0.0117	-0.0017	0.8057	0.99578	0.0013	-0.0018	
91.00	0.8510	0.9960	0.8555	0.9942	-0.0045	0.0018	0.8504	0.99425	0.0006	0.0018	
93.00	0.8580	-	0.8765	0.9932	-0.0185	-	0.8766	0.99298	-0.0186	-	
94.00	-	0.9940	0.8881	0.9925	-	0.0015	0.8913	0.99209	-	0.0019	
95.00	-	0.9910	0.9006	0.9916	-	-0.0006	0.9075	0.99091	-	0.0001	
96.00	0.9050	0.9870	0.9145	0.9905	-0.0095	-0.0035	0.9254	0.98923	-0.0204	-0.0022	
96.50	0.9130	-	0.9220	0.9898	-0.0090	-	0.935	0.98803	-0.0220	-	
97.00	-	0.9850	0.9300	0.9890	-	-0.0040	0.9451	0.98641	-	-0.0014	
97.50	-	0.9850	0.9384	0.9879	-	-0.0029	0.9588	0.95976	-	0.0252	
<b>98.</b> 00	-	0.9670	0.9471	0.9866	-	-0.0196	0.9451	0.94539	-	0.0216	
MÉDIA					0.0106	0.00444			0.0126	0.00700	

Ref.: Matos & Azevedo, 1989

Tabela	<b>E.</b> 6	-	Predição	do	Equilíbrio	Líquido-	Vapor	de	Misturas	Binárias
			Sistema:	CC	$D_2(1) - d-L$	imoneno	(2)			
			T = 315,	00	K					

P(bar)	EXP		SUZUKI			PR	
	y1	xl(calc)	yl(calc)	Δyl	x1(calc)	yl(calc)	Δyl
24.7	0.99962	0.3154	0.99937	0.00025	0.2866	0.99938	0.00024
34.3	0.99958	0.4198	0.99935	0.00023	0.387	0.99937	0.00021
43.9	0.99951	0.5166	0.99926	0.00025	0.483	0.99929	0.00022
53.5	0.99938	0.6080	0.99908	0.00030	0.5768	0.99913	0.00025
63.2	0.99913	0.6980	0.99874	0.00039	0.6728	0.99882	0.00031
76.6	0.99810	0.8357	0.99750	0.00060	0.8275	0.99770	0.00040
84.3	0.98170	0.9591	0.99484	-0.01314	0.9597	0.99510	-0.01340
MÉDIA				0.00217			0.00215

Ref.: Gironi e Lamberti, 1995

Tabela E.7 - Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas Binárias Sistema: CO<sub>2</sub> (1) - d-Limoneno (2) T = 308,20 K

P(bar)	EXP		SUZUKI			PR	
	yl	x1(calc)	y1(calc)	Δyl	x1(calc)	y1(calc)	Δyl
30.00	0.99978	0.4046	0.99955	0.00023	0.376	0.99956	0.00022
40.00	0.99971	0.5182	0.99949	0.00022	0.4893	0.99952	0.00019
50.00	0.99961	0.6268	0.99936	0.00025	0.6017	0.99940	0.00021
60.00	0.99939	0.7377	0.99908	0.00031	0.7216	0.99916	0.00023
70.00	0.99917	0.8867	0.99840	0.00077	0.8853	0.99859	0.00058
72.50	0.99803	0.9424	0.99809	-0.00006	0.9375	0.99835	-0.00032
75.00	0.96870	0.9756	0.99778	-0.02908	0.9725	0.99808	-0.02938
MÉDIA	•················			0.00442			0.00445

Ref.: Di Giacomo et al, 1989

Tabela E.8 - Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas BináriasSistema:  $CO_2(1)$  - d-Limoneno (2)T = 315,00 K

P(bar)	EXP		SUZUKI			PR	
	yl	x1(calc)	y1(calc)	Δyl	x1(calc)	y1(calc)	Δyl
30.00	0.99965	0.3740	0.99937	0.00028	0.3426	0.99939	0.00026
40.00	0.99961	0.4781	0.99931	0.00030	0.4444	0.99933	0.00028
50.00	0.99943	0.5751	0.99916	0.00027	0.5427	0.99920	0.00023
60.00	0.99921	0.6682	0.99888	0.00033	0.6406	0.99894	0.00027
70.00	0.99873	0.7633	0.99830	0.00043	0.7449	0.99843	0.00030
80.00	0.99754	0.8840	0.99676	0.00078	0.8825	0.99701	0.00053
82.50	0.99651	0.9294	0.99586	0.00065	0.9299	0.99616	0.00035
83.80	0.99407	0.9519	0.99518	-0.00111	0.9522	0.99546	-0.00139
85.00	0.95710	0.9679	0.99426	-0.03716		NC	
MÉDIA				0.00459			0.00045

Ref.: Di Giacomo et al, 1989

NC - não convergiu

Tabela E.9 - Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas Binárias Sistema: CO<sub>2</sub> (1) - d-Limoneno (2) T =323,20 K

P(bar)	EXP		SUZUKI			PR	
	y1	x1(calc)	yl(calc)	Δyl	x1(calc)	yl(calc)	∆yl
30.00	0.99947	0.3425	0.99907	0.00040	0.3093	0.99909	0.00038
40.00	0.99943	0.4374	0.99902	0.00041	0.4005	0.99904	0.00039
50.00	0.99921	0.525	0.99886	0.00035	0.4873	0.99889	0.00032
60.00	0.99907	0.6068	0.99856	0.00051	0.5711	0.99862	0.00045
70.00	0.99849	0.6846	0.99804	0.00045	0.6539	0.99813	0.00036
80.00	0.99778	0.7616	0.99703	0.00075	0.7393	0.99170	0.00608
85.00	0.99691	0.8018	0.99614	0.00077	0.7857	0.99629	0.00062
90.00	0.99591	0.8458	0.99466	0.00125	0.8384	0.99472	0.00119
95.00	0.99498	0.9006	0.99161	0.00337	0.9075	0.99091	0.00407
100.00	0.95620		NC	*		NC	
MÉDIA				0.00092			0.00154

Ref.: Di Giacomo et al, 1989

NC - não convergiu

Tabela E.10 - Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas Binárias Sistema:  $CO_2(1)$  - Citral (2) T = 315,00 K

P(bar)	EXP		SUZUKI			PR	
	yl	xl(calc)	yl(calc)	Δy1	x1(calc)	yl(calc)	Δyl
47.00	0.99996	0.5296	0.99992	0.00004	0.5606	0.99997	-0.00001
60.00	0.99991	0.6426	0.99985	0.00006	0.6779	0.99994	-0.00003
70.00	0.99987	0.7260	0.99971	0.00016	0.7614	0.99989	-0.00002
76.50	0.99976	0.7819	0.99948 0.000		0.8139	0.99981	-0.00005
80.00	0.99962	0.8149	0.99923	0.00039	0.8421	0.99972	-0.00010
85.00	0.99930	0.8753	0.99839	0.00091	0.8834	0.99941	-0.00011
86.50	0.99792	0.9086	0.99777	0.00015	0.8962	0.99922	-0.00130
87.50	0.99833	0.9610	0.99705	0.00128	0.905	0.99902	-0.00069
90.00	0.99779		NC	- -	0.928	0.99797	-0.00018
91.10	0.99745		NC		0.9388	0.99688	0.00057
<b>95.8</b> 0	0.98965		NC			NC	
MÉDIA				0.00041			0.000306
Def · Gi	coni et al	1005		NC - na	io convera	din	

Ref.: Gironi et al., 1995

NC - não convergiu

Tabela E.11 - Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas Binárias Sistema:  $CO_2(1)$  - Citral (2) T = 323,00 K

P(bar)	EXP		SUZUKI			PR	-
	y1	x1(calc)	yl(calc)	Δyl	xl(calc)	yl(calc)	Δyl
30.00	0.99993	0.3344	0.99993	0.00000	0.3462	0.99997	-0.00004
40.00	0.99992	0.4262	0.99991	0.00001	0.4419	0.99996	-0.00004
50.00	0.99990	0.5101	0.99987	0.00003	0.5292	0.99994	-0.00004
60.00	0.99988	0.5873	0.99980	0.00008	0.6092	0.99992	-0.00004
70.00	0.99982	0.6590	0.99967	0.00015	0.6826	0.99986	-0.00004
80.00	0.99978	0.7270	0.99938	0.00040	0.7504	0.99974	0.00004
90.00	0.99972	0.7941	0.99859	0.00113	0.8135	0.9994	0.00032
100.00	0.99946	0.8693	0.99535	0.00411	0.8729	0.99807	0.00139
105.00	0.99550	0.9375	0.96711	0.02839	0.9017	0.9959	-0.00040
110.00	0.98390		<u>NC</u>		0.9317	0.99018	-0.00628
MÉDIA				0.00381			0.000863

Ref.: Gironi et al., 1995

NC - não convergiu

Tabela E.12 - Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas Binárias Sistema:  $CO_2(1)$  - Citral (2) T = 308,00 K

EXP		SUZUKI			PR		
y1	x1(calc)	yl(calc)	∆y1	x1(calc)	y1(calc)	Δyl	
0.99997	0.3773	0.99997	0.00000	0.4265	0.9999	0.00007	
0.99996	0.482	0.99996	0.00000	0.5432	0.99998	-0.00002	
0.99994	0.5797	0.99994	0.00000	0.6507	0.99998	-0.00004	
0.99992	0.6744	0.99988	0.00004	0.7521	0.99996	-0.00004	
0.99981	0.776	0.99969	0.00012	0.8541	0.9999	-0.00009	
0.99966	0.8509	0.99932	0.00034	0.9131	0.9998	-0.00014	
0.99044	0.9891	0.99891	-0.00847	0.9532	0.99963	-0.00919	
0.97840	· · ·	NC	-		-		
			0.00128			0.00137	
	EXP y1 0.99997 0.99996 0.99994 0.99992 0.99981 0.99966 0.99044 0.97840	EXP   y1 x1(calc)   0.99997 0.3773   0.99996 0.482   0.99994 0.5797   0.99992 0.6744   0.99981 0.776   0.99966 0.8509   0.99044 0.9891   0.99045 0.8509   0.99046 0.9891	EXP SUZUKI   y1 x1(calc) y1(calc)   0.99997 0.3773 0.99997   0.99996 0.482 0.99996   0.99994 0.5797 0.99994   0.99992 0.6744 0.99988   0.99981 0.776 0.999932   0.99966 0.8509 0.99932   0.99044 0.9891 0.99891   0.97840 V NC	EXP SUZUKI   y1 x1(calc) y1(calc) Δy1   0.99997 0.3773 0.99997 0.00000   0.99996 0.482 0.99996 0.00000   0.99994 0.5797 0.99994 0.00000   0.99994 0.5797 0.99994 0.00000   0.99994 0.6744 0.99988 0.00044   0.99981 0.776 0.99969 0.00012   0.99966 0.8509 0.99932 0.00034   0.99944 0.9891 -0.00847   0.997840   Y	EXPSUZUKI $(1)$ y1x1(calc)y1(calc) $\Delta y1$ x1(calc)0.999970.37730.999970.000000.42650.999960.4820.999960.000000.54320.999940.57970.999940.000000.65070.999920.67440.999880.00040.75210.999810.7760.999690.000120.85410.999660.85090.999320.000340.91310.990440.98910.9891-0.008470.95320.97840 $-NC$ $V$ $V$ $V$	EXPPRy1x1(calc)y1(calc) $\Delta y1$ x1(calc)y1(calc)0.999970.37730.999970.000000.42650.999990.999960.4820.999960.000000.54320.999980.999940.57970.999940.000000.65070.999980.999920.67440.999880.000040.75210.999960.999810.7760.999690.000120.85410.99990.999660.85090.999320.000340.91310.99980.990440.98910.90891-0.008470.95320.999630.97840 $$	

Ref.: Di Giacomo et al., 1989

NC - não convergiu

Tabela E.13 - Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas Binárias Sistema:  $CO_2(1)$  - Citral (2) T = 315,00 K

P(bar)	EXP		SUZUKI			PR	
	y1	x1(calc)	yl(calc)	∆y1	x1(calc)	y1(calc)	Δy1
30.00	0.99996	0.3644	0.99995	0.00001	0.386	0.99998	-0.00002
40.00	0.99995	0.4644	0.99994	0.00001	0.4919	0.99998	-0.00003
50.00	0.99993	0.5565	0.99991	0.00002	0.5888	0.99996	-0.00003
60.00	0.99991	0.6426	0.99985	0.00006	0.6779	0.99994	-0.00003
70.00	0.99981	0.726	0.99971	0.00010	0.7614	0.99989	-0.00008
80.00	0.99962	0.8149	0.99923	0.00039	0.8421	0.99972	-0.00010
85.00	0.99948	0.8753	0.99839	0.00109	0.8834	0.99941	0.00007
87.50	0.99941	0.961	0.99705	0.00236	0.905	0.99902	0.00039
88.80	0.99207		NC		0.9167	0.99861	-0.00654
90.00	0.98710		NC		0.928	0.99797	-0.01087
100.00	0.97770		NC			NC	
MÉDIA				0.00050			0.001816

Ref.: Di Giacomo et al., 1989 NC - não convergiu

Tabela E.14 - Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas Binárias Sistema:  $CO_2(1)$  - Citral (2) T = 323,20 K

P(bar)	EXP		SUZUKI			PR	
	yl	xl(calc)	y1(calc)	Δyl	x1(calc)	yl(calc)	Δy1
30.00	0.99993	0.3337	0.99993	0.00000	0.3453	0.99997	-0.00004
40.00	0.99992	0.4253	0.99991	0.00001	0.4407	0.99996	-0.00004
50.00	0.9999	0.5091	0.99987	0.00003	0.5279	0.99994	-0.00004
60.00	0.99988	0.5861	0.9998	0.00008	0.6076	0.99992	-0.00004
70.00	0.99982	0.6576	0.99967	0.00015	0.6809	0.99986	-0.00004
80.00	0.99978	0.7253	0.99938	0.00040	0.7485	0.99974	0.00004
90.00	0.99972	0.792	0.99861	0.00111	0.8114	0.99941	0.00031
100.00	0.99946	0.8658	0.99554	0.00392	0.8704	0.99813	0.00133
105.00	0.9955	0.9256	0.9794	0.01610	0.899	0.9961	-0.00060
110.00	0.9839	0.9092		NC	0.9285	0.99088	-0.00698
MÉDIA				0.00242			0.000946

Ref.: Di Giacomo et al., 1989

NC - não convergiu

P(bar)	i	EXP	<u></u>		SUZ	ZUKI	:		Р	'R	
, í		xi	yi	xi(calc)	yi(calc)	Δxi	Δyi	xi(calc)	yi(calc)	Δxi	Δyi
75.40	1	0.6592	0.9987	0.6689	0.9984	-0.0097	0.00027	0.6840	0.99840	-0.0248	0.00030
	2	0.2026	0.0011	0.1969	0.0014	0.0057	-0.00028	0.1878	0.00135	0.0148	-0.00025
	3	0.1382	0.0002	0.1343	0.0002	0.0039	0.00001	0.1281	0.00025	0.0101	-0.00005
80.80	1	0.6637	0.9987	0.7031	0.9980	-0.0394	0.00072	0.7273	0.99792	-0.0636	0.00078
	2	0.2024	0.0011	0.1787	0.0018	0.0237	-0.00066	0.1641	0.00174	0.0383	-0.00064
	3	0.1339	0.0002	0.1182	0.0003	0.0157	-0.00006	0.1086	0.00034	0.0253	-0.00014
87.60	1	0.5568	0.9981	0.7443	0.9974	-0.1875	0.00075	0.7791	0.99715	-0.2223	0.00095
	2	0.2312	0.0014	0.1334	0.0021	0.0978	-0.00074	0.1152	0.00218	0.1160	-0.00078
	3	0.212	0.0005	0.1223	0.0005	0.0897	-0.00001	0.1056	0.00067	0.1064	-0.00017
89.00	1	0.8265	0.9979	0.7549	0.9966	0.0716	0.00135	0.8011	0.99635	0.0254	0.00155
	2	0.1158	0.0017	0.1636	0.0030	-0.0478	-0.00134	0.1327	0.00310	-0.0169	-0.00140
	3	0.0577	0.0004	0.0815	0.0004	-0.0238	-0.00001	0.0661	0.00055	-0.0084	-0.00015

Tabela E.15 - Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas MulticomponentesSistema:  $CO_2$  (1) - d-Limoneno (2) - Linalool (3)T = 323,25 K

Ref.: Vieira de Melo et al., 1997

Tabela E.16 - Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas Multicomponentes Sistema: CO<sub>2</sub> (1) - d -Limoneno (2) - 1,8-Cineol (3) T = 313,00 K

P(bar)	ì	EXP		SUZUKI			PR	
		xi	xi(calc)	yi(calc)	Δxi	xi(calc)	yi(calc)	∆xi
74.00	1	0.8880	0.8219	0.99830	0.0661	0.8410	0.99860	0.0470
	2	0.0250	0.0398	0.00053	-0.0148	0.0355	0.00043	-0.0105
	3	0.0870	0.1383	0.00118	-0.0513	0.1235	0.00098	-0.0365
76.00	1	0.8590	0.8443	0.99804	0.0147	0.8688	0.99839	-0.0098
	2	0.0300	0.0331	0.00058	-0.0031	0.0279	0.00046	0.0021
	3	0.1110	0.1226	0.00138	-0.0116	0.1033	0.00115	0.0077
77.50	1	0.8670	0.8620	0.99776	0.0050	0.8912	0.99817	-0.0242
	2	0.0310	0.0322	0.00071	-0.0012	0.0254	0.00057	0.0056
	3	0.1020	0.1058	0.00153	-0.0038	0.0835	0.00126	0.0185
80.00	1	0.9140	0.9011	0.99706	0.0129	0.9313	0.99764	-0.0173
	2	0.0230	0.0264	0.00103	-0.0034	0.0184	0.00080	0.0046
	3	0.0630	0.0724	0.00191	-0.0094	0.0503	0.00156	0.0127
82.00	1	0.9500	0.9515	0.99623	-0.0015	0.9608	0.99700	-0.0108
	2	0.0120	0.0116	0.00115	0.0004	0.0094	0.00088	0.0026
1	3	0.0380	0.0368	0.00262	0.0012	0.0298	0.00212	0.0082

Ref.: Azevedo et al., 1988

P(bar)	i	EXP			SUZUKI			PR	
		xi*	yi(exp)	xi(calc)	yi(calc)	∆yi	xi(calc)	yi(calc)	Δyi
94.9	1	-	0.99590	0.8167	0.99369	0.00221	0.8713	0.99368	0.00222
	2	0.775	0.00385	0.1421	0.00564	-0.00179	0.0997	0.00594	-0.00209
	3	0.225	0.00023	0.0413	0.00068	-0.00045	0.0290	0.00039	-0.00016
95	1	-	0.99540	0.8132	0.99232	0.00308	0.9013	0.99134	0.00406
	2	0.972	0.00456	0.1816	0.00759	-0.00303	0.0959	0.00859	-0.00403
	3	0.028	0.00005	0.0052	0.00009	-0.00004	0.0028	0.00007	-0.00002
96.5	1	-	0.99600	0.8301	0.99253	0.00347	0.8889	0.99229	0.00371
	2	0.776	0.00381	0.1319	0.00661	-0.00280	0.0862	0.00717	-0.00336
	3	0.224	0.00023	0.0381	0.00086	-0.00063	0.0249	0.00054	-0.00031
100	1	-	0.99870	0.8658	0.99534	0.00336	0.8711	0.99789	0.00081
	2	0.028	0.00013	0.0038	0.00026	-0.00013	0.0036	0.00025	-0.00012
	3	0.972	0.00122	0.1305	0.00440	-0.00318	0.1253	0.00186	-0.00064
100	1	-	0.98220	0.8634	0.98738	-0.00518	0.9340	0.98497	-0.00277
	2	0.779	0.01460	0.1064	0.01084	0.00376	0.0514	0.01326	0.00134
	3	0.221	0.00317	0.0302	0.00178	0.00139	0.0146	0.00177	0.00140

Tabela E.17 - Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas MulticomponentesSistema:  $CO_2$  (1) - d-Limoneno (2) - Citral (3)T = 323.2 K

Ref.: Di Giacomo et al., 1989

xi\* - composição em base livre de solvente

Tabela E.18 - Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas MulticomponentesSistema: CO2 (1) - d-Limoneno (2) - Citral (3)

T(K)	P(bar)	i	EXP	-		SUZ	ZUKI		PR			
			xi(exp)	yi(exp)	xi(calc)	yi(calc)	Δxi	Δyi	xi(calc)	yi(calc)	Δxi	Δyi
322.95	94.9	1	0.88457	0.99164	0.88580	0.99317	-0.00123	-0.00153	0.87710	0.99344	0.00747	-0.00180
		2	0.09039	0.00732	0.08950	0.00608	0.00089	0.00124	0.09620	0.00617	-0.00581	0.00115
		3	0.02504	0.00105	0.02480	0.00075	0.00024	0.00030	0.02670	0.00040	-0.00166	0.00065
333.35	103.2	1	0.78182	0.99251	0.81100	0.99291	-0.02918	-0.00040	0.79660	0.99298	-0.01478	-0.00047
		2	0.17109	0.00669	0.14820	0.00639	0.02289	0.00030	0.15950	0.00663	0.01159	0.00006
		3	0.04709	0.00080	0.04080	0.00069	0.00629	0.00011	0.04390	0.00039	0.00319	0.00041
354.15	106.2	1	0.62820	0.99407	0.68840	0.99285	-0.06020	0.00122	0.65860	0.99292	-0.03040	0.00115
]	]	2	0.28998	0.00548	0.24310	0.00653	0.04688	-0.00105	0.26630	0.00672	0.02368	-0.00124
		3	0.08181	0.00045	0.06860	0.00062	0.01321	-0.00017	0.07510	0.00036	0.00671	0.00009

Ref.: Kalra et al., 1987

Tabela E.19 - Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas MulticomponentesSistema:  $CO_2$  (1) - d-Limoneno (2) - Citral (3) - Terpineno (4) - Sabineno (5)T = 323.15 KP = 97.50 bar

Componente		EXP			SUZ	UKI		PR			
	xi*	xi(exp)	yi(exp)	xi(calc)	yi(calc)	Δxi	Δyi	xi(calc)	yi(calc)	Δxi	Δyi
CO2	-	0.9105	0.98618	0.9164	0.98942	-0.0059	-0.00324	0.9297	0.98999	-0.0192	-0.00381
D-Limoneno	0.70175	0.0628	0.01014	0.0587	0.00776	0.0041	0.00238	0.0493	0.00791	0.0135	0.00223
Citral	0.13860	0.0124	0.00131	0.0116	0.00084	0.0008	0.00047	0.0097	0.00055	0.0027	0.00076
Terpineno	0.08597	0.0077	0.00121	0.0072	0.00099	0.0005	0.00022	0.0060	0.00076	0.0017	0.00045
Sabineno	0.07368	0.0066	0.00116	0.0062	0.00099	0.0004	0.00017	0.0052	0.00078	0.0014	0.00038

Ref.: Kalra et al., 1987

xi\* - composição em base livre de solvente

Tabela E.20 - Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas MulticomponentesSistema:  $CO_2$  (1) - d-Limoneno (2) - Citral (3) - Terpineno (4) - Sabineno (5)T = 353,15 KP = 103,80 bar

Componente		EXP		SUZUKI				PR			
	xi*	xi	yi	xi(calc)	yi(calc)	Δxi	Δyi	xi(calc)	yi(calc)	Δxi	Δyi
CO2	-	0.6007	0.99421	0.6794	0.9926	-0.0787	0.00161	0.6716	0.99268	-0.0709	0.00153
D-Limoneno	0.71015	0.2836	0.00446	0.2277	0.00565	0.0559	-0.00119	0.2332	0.00580	0.0504	-0.00134
Citral	0.13445	0.0537	0.00029	0.0431	0.00035	0.0106	-0.00006	0.0441	0.00020	0.0096	0.00009
Terpineno	0.08309	0.0332	0.00047	0.0266	0.00063	0.0066	-0.00016	0.0273	0.00059	0.0059	-0.00012
Sabineno	0.07232	0.0289	0.00057	0.0232	0.00076	0.0057	-0.00019	0.0237	0.00073	0.0052	-0.00016

Ref.: Kalra et al., 1987

xi\* - composição em base livre de solvente

## Referências Bibliográficas

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ABBOTT, M. M., PRAUSNITZ, J. M., Generalized van der Waals Theory: a Classical Perspective, *Fluid Phase Equilibria*, v. 37, p. 29 62., 1987.
- ADACHI, Y., FIJHARA, T., TAKAMIYA, M., NAKANISHI, K., Generalized Equation of State for Lennard-Jones Fluids. I. Pure Fluids and Simple Mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, v.39, p. 1-38, 1988.
- ALDER, B. J., YOUNG, D. A., MARK, M. A., Studies in Molecular Dynamics, J. Chem. Phys., v. 56, p. 3013, 1972.
- AL-SAHHAT, T. A., KIDNAY, A. J., SLOAN, E. D., Ind. Eng. Chem. Eng. Fundam. v. 22. p. 372, 1983.
- AL-SAHHAT, T. A., AL-AMEERI, R. S. HAMAM, S. E. M., Fluid Phase Equilibria, v. 53, p. 31-37, 1989.
- ALY, G. & ASHOUR, I., Aplicability of Perturbed Hard Chain Equation of State for Simulation of distillation Separation of Fatty Acids. Part I: Separation of Fatty Acids, Separation Science and Technology, v. 27, no. 7, p, 955-974, 1992.
- AMPUEDA RAMOS, F., Thesis, Université de Lyon I., 1986.
- ANDERKO, A., Equation-of-State Methods for the Modelling of Phase Equilibria, Fluid Phase Equilibria, v. 61, p. 145-225, 1990.
- ANDERSON, T. F., PRAUSNITZ, J. M., Computational Methods for High Pressure Phase Equilibria and other Fluid Phase Properties Using a Partition Function. 1. Pure Fluids, Ind. Eng. Chem. Proc. des. Dev., v. 19, p. 1-8 e 2. Mixtures, *ibid*, v. 19, p. 9-14., 1980.
- ANDRADE, F.W.M., MATTEDI, S., TAVARES, F.W., CASTIER, M., Comparação das Equações de Estado SPHCT, Peng-Robinson, Soave e Soave Modificada no Cálculo de Propriedades Termodiâmicas, revista Brasileira de Engenharia Química, v. 10, no. 2, p. 49-67, 1993.
- ANGUS, S., ARMSTRONG, B., REUCK, K. M., International Thermodynamic Tables of the Fluid State: Carbon Dioxide, Ed. Oxford, Pergamon press, 1976
- AZEVEDO, E. G., MATOS, H. A., PONTE, M. N., SIMÕES, P. C., Phase Equilibria of Systems Containing Limonene, Cineole and Supercritical Carbon Dioxide, *Proceedings* of the 1<sup>st</sup> International Symposium on Supercritical Fluid, Nice/France, 1988.
- BAMBERGER, A., SCHMELZER, J., WALTHER, D., MAURER, G., High Vapor-Liquid Equilibria in Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Benzene Compounds: Experimental Dats for Mixtures with Ethylbenzene, Isopropylbenzene, 1,2,4-Trimethylbenzene, 1,3,5-Trimethylbenzene, Ethenyl Benzene and Isopropylbenzene, and their Correlation with the Generalized Bender and Skjold-Jorgensen's Group Contribution Equation of State, *Fluid Phse Equilibria*, v. 97, p. 167-189, 1994.
- BARKER, J. A., HENDERSON, D., Theories of Liquids, Ann. Rev. Phys. Chem., v. 23, p. 233-244, 1972.
- BARRICK, M. W., ANDERSON, J. M., ROBINSON, R. L., Jr., Solubilities of Carbon Dioxide in Naphthalene, Phenanthrene, and Pyrene at Pressure to 10.6 Mpa and Temperatures from 373 to 433 K, J. Chem. Eng. Data, v. 32, p. 372-374, 1987.
- BEATTIE, J. A., BRIDGEMAN, O. C., J. Am. Chem. Soc., v. 63, p. 1665, 1927.
- BEHAR, E., SIMONET, R., RAUZY, E., A New non Cubic Equation of State, *Fluid Phase Equilibria*, v. 21, p. 237-255, 1985.
- BEHRENS, P. K., SANDLER, S. I., Vapor-Liquid Equilibria if n- Butane-Carbon Dioxide System, J. Chem. Eng. Data, v. 28, p. 52-56, 1983.

- BENDER. E., An Equation of State for Predicting Vapor-Liquid Equilibria of System N<sub>2</sub>-Ar-O<sub>2</sub>. Cryogenics, v. 13, p. 11, 1973.
- BENDER. E, Equatio os State for Ethylene and Propylene, Cryogenics, v. 15, p. 667-673, 1975.
- BENEDICT, M., WEBB, G..B., RUBIN, L.C., An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures. I. Methane, Ethane, Propane and Butane, J. Chem. Phys., v. 8, p. 334-345, 1940.
- BERET, S., PRAUSNITZ, J. M., Perturbed Hard-Chain-Theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules, *AIChE Journal*, v. 21, No. 6, p. 1123-1132, 1975.
- BESSERER, G. J., ROBINSON, D. B., Equilibrium Phase Properties of n-Pentane-Carbon Dioxide System, J. Chem. Eng. Data, v. 18, p. 416-419, 1973 a.
- BESSERER, G. J., ROBINSON, D. B., Equilibrium Phase Properties of i-Butane-Carbon Dioxide System, J. Chem. Eng. Data, v. 18, p. 298, 1973 b.
- BESSERER, G. J., ROBINSON, D. B., Equilibrium Phase Properties of Isopentane-Carbon Dioxide System, J. Chem. Eng. Data, v. 20, p. 93-96, 1975.
- BIENKOWSKI, P. R., CHAO, K. C., Molecular Hard Cores of Normal Fluids, J. Chem. Phys., v. 62, p. 615-619, 1975.
- BIENKOWSKI, P. R., DENENHOLZ, H. S., CHAO, K. C., A Generalized Hard-Sphere Augmented Virial Equation of State, *AIChE J.*, v. 19, p. 167-173, 1973.
- BONDI, A., Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses, Wiley, N.Y., 1968.
- BOUBLIK, T., NEZBEDA, I., Equation of State for Hard Dumbbells, Chem. Phys. Lett., v. 46, p. 315, 1977.
- BRANDANI, V., del RE, G., di GIACOMO, G., GAMBACCIANI, L., Thermodynamic Properties of Polar Fluids from a Perturbed-Dipolar-Hard-Sphere Equation of State: Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 51, p. 23-36, 1989.
- BRENNECKE, J. F., ECKERT, C. A. Phase Equilibria for Supercritical Fluid Process Design. *AIChE J.*, v. 35, p. 1409-1427, 1989.
- BRUNNER, E.; HUELTENSCHMIDT, W.; SCHLICHTHAERLE, G., J. Chem. Thermodyn., v. 19, p. 273-291, 1987.
- BRYAN, P. F., PRAUSNITZ, J. M., Thermodynamic Properties of Polar Fluids from a Perturbed- Dipolar-Hard-Sphere Equation of State, *Fluid Phase Equilibria*, v. 38, p. 201-216, 1987.
- CABRAL, F. A., Dissertação de Doutorado em Enga. Química. Faculdade de enga. de Alimentos/ UNICAMP, 1993
- CARNAHAN, N. F., STARLING, K. E. Equation of State for Non-attracting Rigid Spheres, J. Chem. Phys., v. 51, p. 635-636, 1969.
- CARNAHAN, N. F., STARLING, K. E. Intermolecular Repulsions and the Equation of State for Fluids. *AIChE J.*, v. 18 no. 6, p. 1184-1188,1972.
- CHAO, K. C., GREENKORN, R. A., Thermodynamics of Fluids An Introduction to Equilibrium Theory, Marcel Dekker, Inc, Neww York, 1975.
- CHAROENSOMBUT-AMON, T., MARTIN, R. J., KOBAYASHI, R., Application of Generalized Multiproperty Apparatus to Measure Phase Equilibrium and Vapor Phase Densities of Supercritical Carbon Dioxide in n-Hexadecane Systems up to 26 Mpa, *Fluid Phase Equil.*, v.31, p. 89-104, 1986.
- CHEN, S. S., KREGLEWSKI, A., Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids. I. Pure Fluids, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 81, p. 1048-1052, 1977.

- CHENG, H., POZO, M. E., ZOLLWEG, J. A., STREET, W. B., Vapor-Liquid Equilibrium in the System Carbon Dioxeide + n-Pentane from 252 to 458 K at pressures to 10 Mpa, *J. Chem. Eng. Data*, v. 34, p. 319-323, 1989.
- CHEONG, P. L., ZHANG, D., OHGAKI, K., LU, B. C. Y., *Fluid Phase Equilibria*, v. 29, p. 555-562, 1986
- CHIEN, C. H., GREENKORN, R. A., CHAO, K. C., Chain-of-Rotators Equation of State, *AIChE J.*, v. 29, p. 560-571, 1983.
- CHOU, G. F., FORBERT, R. R., PRAUSNITZ, J. M., High Pressure Vapor-Liquid Equiliria for CO<sub>2</sub>/Decane, CO<sub>2</sub>/Tetralina, and CO<sub>2</sub>/n-Decano/Tetralina at 71.1 and 104.4°C. J. Chem. Eng. Data, v. 35, p. 26-29, 1990.
- CHUNG, S. T., SHING, K. S., Multiphase Behavior of Binary and Ternary Systems of Heavy Aromatic Hydrocarbons with Supercritical Carbon Dioxide. Part I. Experimental Results. *Fluid Phase Equilibria*, v. 81, p. 321-341, 1992.
- COELHO, L. A. F., Dissertação de Mestrado em Enga. Química. Centro Tecnológico/ Departamanto de Engenharia Química/Universidade Federal de Santa Catarina, 1996.
- COOPER, H. W., GOLDFRANK, J. C., BWR Constants New Correlations, *Hydrocarbon Process*, v. 46, p. 141-146, 1967.
- COTTERMAN, R. L., SCHWARZ, B. J., PRAUSNITZ, J. M., Molecular Thermodynamics for Fluids at Low and High Densisties. Part I: Pure Fluids Containing Small or Large Molecules, *AIChE J.*, v. 32, p. 1787-1798.
- COX, K. W., BONO, J. L., KWOK, Y. C., STARLING, K. E., Multiproperty Analysis: Modified BWR Equation from PVT and Enthalpy Data, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 10, p. 245-250, 1971.
- DAVALOS, J., ANDERSON, W. R., PHELPS, R. E., KIDNAY, A. J., Liquid-Vapor Equilibria at 250.00 K for Systems Containing Methane, Ethane and Carbon Dioxide, J. Eng. Data, v. 21, p. 81-84, 1976
- DEITERS, U. K., A New Semi Empirical Equation of State for Fluids. I. Derivation, *Chem. Eng. Sci.*, v. 36, p. 1139-1146, e II. Application, *ibid.*, v. 36, p. 1147-1151, 1981.
- DEITERS, U. K., A New Semi Empirical Equation of State for Fluids. III. Application to Phase Equilibria in Binary Mixtures, *Chem. Eng. Sci.*, v. 37, p. 855-861, 1982.
- DIAZ, E. V., D'ÁVILA, S. G., Relatório interno 01/95 LPT/FEQ/UNICAMP, 1995.
- DIAZ, E. V., Dissertação de Mestrado em Enga. Química. Faculdade de Eng. Química/UNICAMP, 1995.
- DI GIACOMO, G., BRANDANI, V., DEL RE, G., MUCCIANTE, V., Solubility of Essential Oil Components in Compressed Supercritical Carbon Dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, v. 52, p. 405-411, 1989.
- DIMITRELIS, D., PRAUSNITZ, J. M., Comparison of two Hard-Sphere Reference Systems for Perturbation Theories for Mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, v. 31, p. 1 - 21, 1986.
- DOHRN, R., PRAUSNITZ, J. M., A Simple Perturbation Term for the Carnahan-Starling Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, v. 61, p. 53-69, 1990
- DONOHUE, M.D., PRAUSNITZ, J.M. Perturbed Hard-Chain-Theory for Fluid Mixtures: Thermodynamics Properties for Mixtures in Natural Gas and Petroleum Technology, *AIChE Journal*, v. 24, No. 5, p. 849-860, 1978.
- DSOUZA, R., PATRICK, J. R., TEJA, A. S. Canadian J. Chem. Eng., v. 66, p. 319-323, 1988.
- ECKERT, C. J., SANDLER, S. L., Vapor-Liquid Equilibria for the Carbon Dioxide-Cyclopentane System at 37.7, 45.0 and 60.0 °C, J. Chem. Eng. Data, v. 31, p. 26-28, 1986.

- EDMISTER, W. C., VAIROGS, J., KLEKERS, A. J., Generalized Benedict-Webb-Rubin Equation of State, *AIChE J.*, v.14, p. 479, 1968.
- EYRING, H. HIRSCHFELDER, J. Phys. Chem., v. 41, p. 249, 1937.
- EYRING, H., REE, T., HIRAI, N. Proc. Natl. Acad. Sci. (U. S.), v. 44, p. 683, 1958.
- FALL, D. J., LUKS, K. D., Phase Equilibria Behavior of Systems Carbon Dioxide + n-Docosane. J. Chem. Eng. Data, v. 29, p. 413-417,1984.
- FINK, S. D., HERSHEY, H. C., Modeling the Vapor-Liquid Equilibria of 1,1,1,-Trichloroethane + Carbon Dioxide and Toluene + Carbon Dioxide at 308, 323 and 353 K, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, p. 295-306, 1990.
- FLORY, P. J., Thermodynamics of Polymer Solutions, Disc. Faraday Soc., v. 49, p. 7, 1970
- FREDENSLUND, A., MOLLERUP, J., Measurement and Prediction of Equilibria Ratios for the C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + CO<sub>2</sub> System, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, v. 70, p. 1653-1660, 1974.
- GALLAGHER, J. S., HAAR, L., Thermodynamic Properties for Ammonia, J. Phys. Chem. Ref. Data, v. 7, p. 635-677, 1978.
- GASEM, K. A. M., ROBINSON, R. L., Jr., Solubilities of Carbon Dioxide in Heavy Normal Paraffins (C<sub>20</sub>-C<sub>44</sub>) at Pressures to 9.6 Mpa and Temperatures from 323 to 423 K., J. Chem. Eng. Data, v. 30, p. 53-56, 1985.
- GASEM, K. A. M., DICKSON, K. B., DULCAMARA, P. B., NAGARAJAN, N., ROBINSON, R. L., Jr., Equilibrium Phase Compositions, Phase Densities and Interfacial Tensions for CO<sub>2</sub> + hydrocarbon systems. 5. CO<sub>2</sub> + n-Tetradecano, J. Chem. Eng. Data., v. 34, p. 191-195, 1989.
- GIRONI, F., LAMBERTI, L., Proc. 3rd Italian Conference on I Fluidi Supercritici e le loro Applicazioni, p. 165-172, Trieste, 1995.
- GMEHLING, J., LIU, D.D., PRAUSNITZ, J.M., Chem. Eng. Sci., v. 34, p. 951, 1979.
- GOODWIN, R. D., Thermophysical Properties of Methane from 90 to 500 K at Pressures to 700 bar, *NBS Technical Note 653*, 1979.
- GOODWIN, R. D., Carbon Monoxide Thermophysical Properties from 68 to 1000 K at Pressures to 100 MPa, J. Phys. Chem. Ref. Data, v. 14, no. 4, p.849-932, 1985.
- GOODWIN, R. D., Methanol Thermodynamic Properties from 176 to 673 K at Pressures to 700 bar, J. Phys. Chem. Ref. Data, v. 16, no. 4, p. 799-892, 1987.
- GOODWIN, R. D., Benzene Thermophysical Properties from 279 to 900 K at Pressures to 1000 bar, J. Phys. Chem. Ref. Data, v. 17, no. 4, p. 1541-1636, 1988.
- GOODWIN, R. D., Toluene Thermophysical Properties from 178 to 800 K at Pressures to 1000 bar, J. Phys. Chem. Ref. Data, v. 18, no. 4, p. 1565-1636, 1989.
- GOSMAN, A. L., Mc CARTHY, R. D., HUST, J. G., Thermodynamic Properties of Argon From the Triple Point to 300 K at Pressures to 1000 atm, *National Standard Reference Data Series (NBS)*, No. 27, 1969.
- GRIGULL, U., STRAUB, J., SCHIEBENER, P., Steam Tables in SI Units, Springer-Verlag, N.Y., 1984.
- GUBBINS, K. E., TWU, C. H., Thermodynamics of PolyatomicFluid Mixtures. I. Theory, *Chem. Eng. Sci.*, v.33, p. 863, 1978.
- GUGGENHEIM, E. A., J. Chem. Phys., v. 13, p. 253, 1945.
- GUPTA, M. K., LI, Y.-H., HUSLEY, B. J., ROBINSON, R. L., Jr., Phase Equilibrium for Carbon Dioxide-Benzene at 313.2, 353.2, and 393.2 K, *J. Chem. Eng. Data*, v.27, p. 55-57, 1982.
- GUO, M.-X., WANG, W.-C., LU, H.-Z., Equations of State for Pure and Mixture Square-Well Fluids. I. Coordination Number Models, *Fluid Phase Equilibria*, v. 60, p. 37-45, 1990 a.

- GUO, M.-X., WANG, W.-C., LU, H.-Z., Equations of State for Pure and Nixture Square-Well Fluids. II. Equations of State., *Fluid Phase Equilibria*, v.60, p. 221-237, 1990 b.
- HAMAN, S. E. M., LU, B. C. Y., Vapor-Liquid Equilibrium in the Ethane-Carbon Dioxide Systems, Can. J. Chem. Eng., v. 52, p. 283-286, 1974.
- HAMAN, S. E. M., LU, B. C. Y., Isothermal Vapor-Liquid Equilibria in the Binary Propane-Carbon Dioxide System. Can. J. Chem. Eng., v.21, p. 200-204, 1976.
- HAN, B., PENG, D., FU, C., VILCSAK, G. An Apparatus for Phase Equilibrium Studies of Carbon Dioxide + Heavy Hydrocarbons Systems, *Can. J. Chem. Eng.*, v. 70, p. 1164-1171, 1992.
- HEMMER, P. C., KAC, M., UHLENBECK, G. E., On the van der Waals Theory of the Vapor-Liquid Equilibrium. III. Discussion of the Critical Region, J. Math. Phys., v. 5, p. 60-74, 1964.
- HENDERSON, D., Perturbation Theory for a Mixture of Hard Spheres and Square-Well Molecules, J. Chem. Phys., v. 61, p. 926, 1974.
- HEYEN, G., Proc. 2nd. Int. Conf. on Phase Equilibria and Fluids Properties in Chemical Industry, v. 1, Dechema, Frankfurt, 1980.
- HONG, J. H., KOBAYASHI, R., Multicomponent VLE Measurements for the Development of an Extractive Distillation Process for the Processing of Gas Issuing from a CO<sub>2</sub>/EOR Project, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 25, p. 584-589, 1986.
- HONG, S.-P., LUKS, K. D., Fluid Phase Equilibria, v. 74, p. 133, 1992.
- HUIE, N. C., LUKS, K. D., KOHN, J. P., Phase Equilibria Behavior of Systems Carbon Dioxide - n-Eicosane and Carbon Dioxide - n-Decane - n-Eicosane, J. Chem. Eng. Data., v. 18, No. 3, p. 311-313, 1973.
- IKONOMU, G. D., DONOHUE, M. D., Thermodynamics of Hydrogen-Bonded Molecules: The Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory, *AIChE J.*, v. 32, p. 1716-1725, 1986.
- IKONOMU, G. D., DONOHUE, M. D., COMPACT: A Simple Equation of State for Associated Molecules, *Fluid Phase Equilibria*, v. 33, p. 61-90, 1987.
- INOMATA, H., ARAI, K., SAITO, S., Measurement of Vapor-Liquid Equilibria at Elevated Temperatures and Pressures Using a Flow Type Apparatus, *Fluid Phase Equil.*, v. 29, p. 225-232, 1986.
- INOMATA, H., ARAI, K., SAITO, S., Vapor-Liquid Equilibria for CO<sub>2</sub>/Hydrocarbon Mixtures at Elevated Temperatures and Pressures, *Fluid Phase Equilibria*, v. 36, p. 107-119, 1987.
- IWAI, Y., HOSOTANI, N., MOROTOMI, T., KOGA, Y., ARAI, Y., High-Pressure Vapor-Liquid equilibria for Carbon Dioxide + Linalool, J. Chem. Eng. Data, v. 39, p. 900-902, 1994.
- IWAI, Y., MOROTOMI, T., SAKAMOTO, K., KOGA, Y., ARAI, Y., High-Pressure VApor-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide + Limonene, J. Chem. Eng. Data, v. 41, p. 951-952, 1996.
- JAN, D., TSAI, F., Modeling Phase Behavior of Carbon Dioxide with Aromatic Solvents, Ind. Eng. Chem. Res., v. 30, p. 1965-1970, 1991.
- JENNINGS, D.W.; LEE, R.J.; TEJA, A.S., J. Chem. Eng. Data, v. 36, p. 303, 1991
- JENNINGS, D. W., SCHUCKER, R. C., Comparison of High Pressure Vapor Liquid Equilibria of Mixtures of CO<sub>2</sub> or Propane with Nonane and C<sub>9</sub> Alkylbenzenes, J. Chem. Eng. Data, v. 41, p. 831-838, 1996.
- JENNINGS, D. W., TEJA, A. S., J. Chem. Eng. Data, v. 34, No. 3, p. 305, 1989.

- JIN, G., WALSH, J. M., DONOHUE, M. D., A Group Contribution Correlation for Predicting Thermodynamic Properties with the Perturbed-Soft-Chain Theory, *Fluid Phase Equilibria*, v. 31, p. 123-146, 1986.
- JOFFE, J., Prediction of Pressure, Volume, Temperature Properties of Gases from Critical Data, Chem. Eng. Progress, v. 45, p. 160-166, 1949.
- JOHNSON, J. K., ZOLLWEG, J. A., GUBBINS, K. E., The Lennard-Jones Equation of State Revisited, Molec. Phys., v. 78 p. 591-618, 1993.
- JULLIAN, S., BARREAU, A., BEHAR, E., VIDAL, J., Application of the SBR Equation of State to High Molecular Weight Hydrocarbons, *Chem. Eng. Sci.*, v. 44, no. 4, p. 1001-1004, 1989
- KALRA, H., CHUNG, S. Y. -K., CHEN, C. -J., Phase Equilibrium Data for Supercritical Extraction of Lemon Flavors and Palm Oils with Carbon Dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, v. 36, p. 263-278, 1987.
- KALRA, H., KUBOTA, H., ROBINSON, D. B., NG, H-J., Equilibrium Phase Properties of Carbon Dioxide-n-Heptane System, J. Chem. Eng. Data, V. 23, p. 317-321, 1978
- KAMINISHI, G.-I., YOKOYAMA, C., TAKAHASHI, S., Vapor Pressures and Binary Mixtures of Carbon Dioxide with Benzene, n-Hexane and Cyclohexane up to 7 Mpa, *Fluid Phase Equilibria*, v. 34, p. 83-99, 1987.
- KAUL, B., DONOHUE, M. D., PRAUSNITZ, J. M., Henry's Constants and Second Virial Coefficients from PHCT, *Fluid Phase Equilibria*, v. 4, p. 171-184, 1980.
- KEENAN, J. H., KEYES, F., HILL, P., MOORE, J., Steam Tables: Thermodynamic Properties of Water, Wiley, N. Y., 1969.
- KIDNAY, A. J., MILLER, R. C., PARRISH, W. R., HIZA, M. J., Cryogenics, v. 15, p. 531, 1975.
- KIM, C.H., CLARK, A.B., VIMALCHAND, P., DONOHUE, M.D., High-Pressure Binary Phase Equilibria of Aromatic Hydrocarbons with CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, *J. Chem. Eng. Data*, v. 34, p. 391-395, 1989.
- KIM, C. H., VILMACHAND, 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*, v. 32, No. 10, p. 1726-1733, 1986.
- KIM, C. -H, VIMALCHAND, P., DONOHUE, M. D., Vapor-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Carbon Dioxide with Benzene, Toluene, and p-Xylene, *Fluid Phase Equilibria*, v. 31, p. 299-311, 1986
- KIM, H., WANG, W. C., LIN, H. M., CHAO, K. C., Cubic Chain-of-Rotaators Equation of State, Ind. Eng. Chem. Fundam., c. 25, p. 75-84, 1986.
- KLOMFAR, J., SIFNER, O., Thermodynamic Properties of Xenon from Triple Point to 800 K with Pressures up to 350 MPa., J. Phys. Chem. Ref. Data, v. 23, no. 1, p. 63-152, 1994.
- KORDIKOWSKI, A., SCHNEIDER, G. M., Fluid Phase Equilibria of Binary and Ternary Mixtures of Supercritical Carbon Dioxid with Low-volatility Organic Substances up to 100 Mpa and 393K: Cosolvency Effects and Miscibility Windows., *Fluid Phase Equilibria*, v. 90, p. 149-162, 1993.
- KHOSHKBARCHI, M. K., VERA, J. H., A Simplified Hard-Sphere Equation of State Meeting the High and Low Density Limits, *Fluid Phase Equilibria*, v. 130, p. 189-194, 1997.
- KREGLEWSKI, A., CHEN, S. S., Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids. II. Phase Equilibria in Mixtures, J. Chim. Phys., v. 75, p. 347-352, 1978.

- KULKARNI, A. A., LUKS, K. D., KOHN, J. P., Phase Equilibria Behavior of Systems Carbon Dioxide - 2-Methylnaphthalene and Carbon Dioxide - n-Decane - 2-Methylnaphthalene, J. Chem. Eng. Data, v. 19, p. 349-354, 1974.
- KUTNEY, M. C., DODD, V. S., SMITH, K. A., HERZOG, H. J., TESTER, J. W., A Hard-Sphere Volume-Translated van der Waals Equation of State for Supercritical Process Modeling. 1. Pure Components, *Fluid Phase Equilibria*, v. 128, p. 149-171, 1997.
- LANSANGAN, R. M., JANGKAMOLKULCHAI, A., LUKS, K. D., Binary Vapor Liquid Equilibria Behavior in the Vicinity of Liquid-Liquid-Vapor Loci, *Fluid Phase Equil.*,v. 36, p. 49-66, 1987.
- LAUGIER, S., ALALI, P., VALTZ, A., CHARENTON, A., FONTALBA, F., RICHON, D., RENON, H., G.P.A. Research report, RR-75, 1984.
- LEE, R. J., CHAO, K. C., Coordination Number and Thermodynamics of Square-Well Fluid Mixtures, *Molecular Phys.*, v. 61, p. 1431-1442, 1987.
- LEE, R. J., CHAO, K. C., Fluid Phase Equilibria, v. 43, p. 329-40, 1988.
- LEE, M. J., CHAO, K. C., Augmented BACK Equation of State for Polar Fluids, *AIChE J.*, v. 34, p. 825-833, 1988.
- LEE, M. J., CHAO, K. C., Polar Pressure of Water and Simplified Augnented BACK Equation of State, *Fluid Phase Equilibria*, v. 58, p. 1-12, 1990.
- LEE, K. H., DODD, L. R., SANDLER, S. I., The Generalized van der Waals Partition Function. V. Mixtures of Square-Well Fluids of Different Sizes and Energies, *Fluid Phase Equilibria*, v. 50, p. 53-77, 1989
- LEE, B. I., KESLER, M.G., Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States, *AIChE J.*, v. 21, p. 510-527, 1975.
- LEE, K. H., LOMBARDO, M., SANDLER, S. I., The Generalized van der Waals Partion Function. II. Application to the Square-Well Fluid, *Fluid Phase Equilibria*, v. 21, p. 177 - 196, 1985.
- LEE, K. H., SANDLER, S. I., The Generalized van der Waals Partion Function. IV. Local Composition Models for Mixtures of Nonequal-Size Molecules, *Fluid Phase Equilibria*, v. 34, p. 113 - 147, 1987.
- LEE, K. H., SANDLER, S. I., PATEL, N. C., The Generalized van der Waals Partition Function. III. Local Composition Models for a Mixture of Equal Size Square-Well Fluid, *Fluid Phase Equilibria*, v. 25, p. 31-49, 1986.
- LENNARD-JONES, J. E., DEVONSHIRE, A. F., Proc. Roy. Soc. London (A), v. 163, p. 53, 1937.
- LENNARD-JONES, J. E., DEVONSHIRE, A. F., Proc. Roy. Soc. London (A), v. 165, p. 1, 1938.
- LEU, A.-D.; CHUNG, S.Y.-K.; ROBINSON, D.B., J. Chem. Thermodyn., v. 23, p. 979, 1991.
- LI, Y.-H, DILLARD, K. H., ROBINSON, R. L., Jr., Vapor-Liquid Phase Equilibrium for Carbon Dioxide-n-Hexane at 40, 80, and 120 °C, J. Chem. Eng. Data, v. 26, p. 53-55, 1981.
- LI, I. P. C., WONG, Y. W., CHANG, S. D., LU, B. C. Y., J. Chem. Eng. Data, v. 17, No. 4, p. 492, 1972.
- LI, P., ZHENG, X. Y., LIN, J. F., Liquid Volumetric Behavior and Phase Equilibrium Calculations by a Hard-Sphere Three-Parameter Equation of State, *Fluid Phase Equilibria*, v. 67, p. 173-195, 1991.
- LIU, D. D., PRAUSNITZ, J. M., Thermodynamics of Gas Solubilities in Molten Polymers, J. Appl. Polym. Sci., v. 24, p. 725-733, 1979 a.
- LIU, D. D., PRAUSNITZ, J. M., Molecular Thermodynamics of Polymer Compatibility: Effect of Contact Agility, *Macromolecules*, v. 12, no. 3, p. 454-458, 1979 b.

- LIU, D. D., PRAUSNITZ, J. M., Calculation of Phase Equilibria for Mixtures of Ethylene and Low-Density Polyethylene at High Pressures, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., v. 19, p. 205-211, 1980.
- LU, H. C., SHENG, W., Fluid Phase Equilibria, v. 23, p.1, 1985.
- MACHÁT, V., BOUBLÍK, T., Vapour-Liquid Equilibrium at Elevated Pressures from the BACK Equation of State. I. One-component Systems, *Fluid Phase Equilibria*, v. 21, p. 1-9, e II. Binary Systems, *ibid.*, v. 21, p. 11-24, 1985.
- MARTEAU, PH., OBRIOT, J., TUFEU, R., Experimental Determination of Vapor-Liquid Equilibria of CO<sub>2</sub> + Limonene and CO<sub>2</sub> + Citral Mixtures, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 8, p. 20-24, 1995.
- MARTIN, J. J., STANFORD, T. G., AIChE Symp. Ser., v. 70, p. 1-13, 1974.
- MASON, E. A., E SPURLING, T. H., *The Virial Equation of State*, Pergamon, New York, 1968.
- MASUOKA, H., CHAO, K. C., Chain-of-Rotators Equation of State. 2. Polar Fluids, v. 23, p.24-29, 1984
- MATHIAS, P. M., BOSTON, J. F., WATANASIRI, S., Effective Utilization of Equations of State for Thermodynamics Properties in Process Simulation., AIChE J., v. 30, p. 182-186, 1984.
- MATOS, H., AZEVEDO, E. G., Phase Equilibria of Natural Flavours and Supercritical Solvents, *Fluid Phase Equilibria*, v. 52, p. 357-364, 1989.
- MELHEM, G. A., SAINI, R., GOODWIN, B. M., A modified Peng-Robinson Equation of State, *Fluid Phase Equilibria*, v. 47, p. 189-273, 1989.
- MOHAMED, R. S., HOLDER, G. D., High Pressure Phase Behavior in Systems containing CO<sub>2</sub> and Heavier Compounds with Similar Vapor Pressures, *Fluid Phase Equilibria*, v. 32, p. 295-317, 1987.
- MOLLERUP, J., J.Chem.Soc.Faraday Trans. I, v. 71, p. 2351, 1975.
- MORRIS, W. O., VIMALCHAND, P., DONOHUE, M. D., The Perturbed Soft Chain Theory: an Equation of State Based on the Lennard-Jones Potencial, *Fluid Phase Equilibria*, v. 32, p. 103-115, 1987.
- MULIA, K., YESAVAGE, V. F., Development of a Perturberd Hard Sphere Equation of State for non-Polar and for Polar Associating Fluids, *Fluid Phase Equilibria*, v. 52, p. 67-74, 1989.
- NAGAHAMA, K., KONISHI, H., HOSHINO, D., HIRATA, M., Binary Vapop-Liquid Equilibria of Carbon Dioxide-Light Hydrocarbons at Low Temperatures, *J. Chem. Eng. Jpn.*, v. 7, p. 323-328.,1974.
- NAGARAJAN, N., ROBINSON, R. L., Jr., Equilibrium Phase Compositions, Phase Densities and Interfacial Tensions for CO<sub>2</sub> + Hydrocarbon Systems. 2. CO<sub>2</sub> + n-Decane., J. Chem. Eng. Data, v. 31, p. 168-171, 1986.
- NAUMANN, K.-H., CHEN, Y. P., LELAND, T. W., Conformal-Solution Theorie fur Mischungen Konvexer Molekule, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 85, p. 1029 - 1033, 1981.
- NELDER, J. A., MEAD, R., A Simplex Method for Function Minimizaton, *Computer J.*, v. 7, No. 4, p. 308-313, 1965.
- NG, H.-J., HUANG, S.-S., ROBINSON, D. B., Equilibrium Phase Properties of Selected Naphtenic Binary Systems: Carbon Dioxide-Methylcyclohexane, Hydrogen Sulfide-Methyl Cyclohexane, *Fluid Phase Equilibria*, v. 2, p. 283-292, 1979.
- NICOLAS, J. J., GUBBINS, K. E., STREET, W. B., TILDESLEY, D. J., Equation of State for the Lennard-Jones Fluid, *Molec. Phys.*, v. 37, p. 1429-1454, 1979.

- NIESEN, V. G., RAINWATER, J. C., Critical Locus, (Vapor + Liquid) Equilibria, and Coexisting Densities of (Carbon Dioxide + Propane) at Temperatures from 311 to 361 K, J. Chem. Thermodyn., v. 22, p. 777-795, 1990.
- NISHIUMI, H., An Improved Generalized BWR Equation of State with Three Polar Parameters Applicable to Polar Substances, J. Chem. Eng. Japan, v.13, p. 178-183, 1980.
- NISHIUMI, H., SAITO, S., Improved Generalized BWR Equation of State Applicable to low Reduced Temperatures, J. Chem. Eng. Japan, v. 8, p. 356-360, 1975.
- OHGAKI, K., KATAYAMA, T., Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems Containing Carbon Dioxide at High Pressures: Methanol-Carbon Dioxide, n-Hexane-Carbon Dioxide, and Benzene-Carbon Dioxide Systems, J. Chem. Eng. Data, v. 21, p. 53-55, 1976.
- OHGAKI, K., KATAYAMA, T., Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Ethane-Carbon Dioxide System at High Pressures, *Fluid Phase Equilibria*, v. 1, p. 27-32, 1977.
- OHZONO, R.H., IWAI, Y., ARAI, Y., Correlations of Solubilities of Hydrocarbon Gases and Vapors in Molten Polymers Using the PHCT, J. Chem. Eng. Japan, v. 17, 1984.
- OLDS, R. H., REAMER, H. H., SAGE, B. H., LACEY, W. N., The n-Butane-Carbon Dioxide System, Ind. Eng. Chem., v. 49, p. 475-488, 1949.
- OPFELL, J. B., SAGE, B. H., PITZER, K. S., Application of Benedict Equation to Theorem of Corresponding States, *Ind. Eng. Chem.*, v. 48, p. 2069-2076, 1956.
- ORBEY, H., VERA, J. H., Rational Construction of an Augmented Hard Core Equation of State for Pure Compounds and Study of its Applications to Mixtures, *Chem. Eng. Commun.*, v. 44, p. 95-106, 1986.
- ORBEY, H., VERA, J. H., An Augmented Hard Core Equation of State Generalized in Terms of Tc, Pc and ω, *Pure&Appl. Chem.*, v. 61, p. 1413-1418, 1989.
- PARK, S. D., KIM, C. H., CHOI, C. S., J. Chem. Eng. Data, v. 36, p.80, 1991.
- PENG, D. Y., ROBINSON, D. B., A New Two-Constant Equation of State, Ind. Eng. Chem. Fundam., v. 15, p. 59-64, 1976.
- PERRY, R. H., CHILTON, P. H., Perry's Chemical Engineerings' Handbook, 6th. ed., McGraw-Hill, 1984.
- PITZER, K. S., J. Chem. Phys., v. 7, p. 583, 1939.
- POLING, B. E., GRENS II, E. A. E PRAUSNITZ, J. M., Thermodynamic Properties from a Cubic Equation of State: Avoiding Trivial Roots and Spurious Derivatives, *Ind. Chem. Eng. Process Des. Dev.*, v. 20, p. 127-130, 1981.
- POZO de FERNANDEZ, M. e., ZOLLWEG, J. A., STREET, W. B., J. Chem. Eng. Data, v. 34. No. 3, p. 324, 1989.
- PRESS, W. H., FLANNERY, B. P., TEUKOLSKY, S. A., VETTERLING, W. T., *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Usa, 1986.
- PRIGOGINE, I., The Molecular Theory of Solutions, North Holand Publishing Co., Amsterdam, 1957.
- PRIGOGINE, I., BELLEMANS, A., NAAR-COLIN, C., Theorem of Corresponding States for Polymers, J. Chem. Phys., v. 26, p. 751-755, 1957.
- PULTS, J. D., GREENKORN, R. A., CHAO, K. C., Chain-of-Rotators Group Contribuiton Equatio of State, *Chem. Eng. Sci.*, v. 44, p. 2553-2564, 1989.
- REAMER, H. H., SAGE, B. H., LACEY, W. N., Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the Propane-Carbon Dioxide System, *Ind. Eng. Chem.*, v. 43, p. 1805-2520, 1951.
- REAMER, H. H., SAGE, B. H., J. Chem. Eng. Data, v. 7, p. 161, 1962.

- REAMER, H. H., SAGE, B. H., Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of n-Decane-CO<sub>2</sub> system, J. Chem. Eng. Data, v. 8, p. 508-513, 1963.
- REED, T. M., GUBBINS, K. E., *Applied Statistical Mechanics*, McGraww-Hill, New York, 1973.
- REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E., *The Properties of Gases and Liquids*, 4th. edition, McGraw-Hill, Inc., 1988.
- RICHON, D., LAUGIER, S., RENON, H., J. Chem. Eng. Data, v. 37, p. 264, 1992.
- RIGAS, T. J., MASON, D. F., THODOS, G., Vapor-Liquid Equilibria/The System Methane-Propane-n-Butane at 100°F, J. Chem. Eng. Data, v. 4, No. 3, 1959.
- ROBINSON, D. B., HUANG, S. S., LEU, A. D., GPA Research Report, RR 51, 1981.
- SAGE, B. H., LACEY, W. N., Ind. Eng. Chem., v. 32, No. 7, p. 992-996, 1940.
- SAITO, S., ARAI, Y., Progress of Equations of State for Chemical Engineering Physical Property Prediction; in: *Physico-Chemical Properties for Chemical Engineering*, v. 8, Kagaku Kogyosha Co., Tokyo, 1986.
- SANDLER, S. I., The Generalized van der Waals Partion Function.I. Basic Theory. Fluid Phase Equilibria, v. 19, p. 233-257, 1985.
- SANDLER, S. I., From Molecular Theory to Thermodynamic Models. Part I. Pure Fluids. *Chem. Eng. Educ.*, p. 12-19, winter 1990.
- SHAH, V. M., BIENKOWSKI, P. R., COCHRAN, H. D., AIChE J., v. 40, p. 152-159, 1994.
- SHAH, N. N., POZO, M. E., ZOLLWEG, J. A., STREET, W., Vapor-Liquid Equilibrium in the System Carbon Dioxide + 2,2-Dimethyl Propane frm 262 to 424 K at Pressures to 8.4 Mpa, J. Chem. Eng. Data, v. 35, p. 278-283, 1990.
- SHAHY, V. M., BIENKOWSKI, P. R., COCHRAN, H. D., AIChE J., v. 40, p. 152-159, 1994.
- SHIBATA, S. K., SANDLER, S. I., High-Pressure Vapo-Liquid Equilibria of Mixtures of Nitrogen, Carbon Dioxide and Cyclohexane, J. Chem. Eng. Data, v. 34, p. 419-424,1989.
- SHIBATA, S. K., SANDLER, S. I., High Pressure Vapor-Liquid Equilibria Involving Mixtures of Nitrogen, Carbon Dioxide, and n-Butane, J. Chem. Eng. Data, v. 34, p. 291-298, 1991.
- SIMNICK, J. J., LIN, H. M., CHAO, K. C., The BACK Equation of State and Phase Equilibria in Pure Fluids and Mixtures, ACS Symp. Ser., v. 182, p. 209-233, 1979.
- SIMÕES, PEDRO, Tese de Doutorado, Universidade Nova de Lisboa, 1993
- SOAVE, G., Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State, *Chem. Eng. Sci.*, v. 27, p. 1197-1203, 1972.
- SOAVE, G., A non-Cubic Equation of State for PVT and Phase Equilibrium Calculations (Pure Compounds), *Fluid Phase Equilibria*, v. 56, p. 39-57, 1990.
- SPEE, M., SCHNEIDER, G. M. Fluid Phase Equilibrium on Binary and trnary mixtures of Carbon Dioxide with Hexadecane, 1-Dodecanol, 1,8-Octanediol and Dotriacontane at 393.2 K and at Pressures uo to 100 Mpa, *Fluid Phase Equil.*, v. 65, p. 263-274, 1991.
- STARLING, K. E., HAN, M. S., Thermo Data Refined for LPG. Part 14: Mixtures, *Hydrocarbon Process*, v. 51, p.192-132, 1972.
- STARLING, K. E., Fluid Thermodynamic Properties for Light Petroleum Systems, Gulf Publishing, Houston, Tx, 1973.
- STROBRIDGE, T. R., NBS Technical Note No. 129, 1962.
- SUZUKI, K., SUE, H., SMITH, R. L., INOMATA, H., ARAI, K., SAITO, S., New Equation of State Based on the Significant Structure Model, *Fluid Phase Equil.*, v. 47, p. 17-38, 1989.

- SUZUKI, K., SUE, H., SMITH, R. L., INOMATA, H., ARAI, K., SAITO, S., The Significant Structure Model Equation of State Extended to Mixtures, *Fluid Phase Equil.*, v. 58, p. 239-264, 1990.
- SUZUKI, K., SUE, H., ITOU, M., SMITH, R.L., INOMATA, H., ARAI, K., SAITO, S., J. Chem. Eng. Data, v. 35, No. 1, p. 63, 1990.
- TAN, C. S., YARN, S. J., HSU, J. H., Vapor-Liquid Equilibria for the Systems Carbon Dioxide-Ethylbenzene e Carbon Dioxide-Styrene, J. Chem. Eng. Data, v.36, p. 23-25, 1991.
- TOPLISS, R. J., DIMITRELIS, D., PRAUSNITZ, J. M., Computational Aspects of a Non-Cubic Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. Effect of Density-Dependent Mixing Rules, Comput. Chem. Eng., v. 12, No. 5, p. 483-489, 1989.
- TREBBLE, M. A., BISHNOI, P. R., Development of a New Four-Parameter Equation of State, *Fluid Phase Equilibria*, v. 35, p. 1-18, 1987.
- TSONOPOULOS, C., HEIDMAN, J. L., From Redlich-Kwong to the Present, *Fluid Phase Equilibria*, v. 24, p. 1-23, 1985.
- TSONOPOULOS, C., PRAUSNITZ, J. M., Criogenics, v. October, p. 315, 1969..
- TWU, C. H., BLUCK, D., CUNNINGHNAM, J. R., COON, J. E., A Cubic Equation of State with a New Alpha Function and a New Mixing Rule, *Fluid Phase equilibria*, v. 69, p. 33-50, 1991.
- VANDANA, V., TEJA, A.S., J. Chem. Eng. Data, v. 40, p. 459-461, 1995
- VAN DER WAALS, J. D., Over de Continuitet van den Gas- en Vloeistoftoestand, Docotoral Dissertation, Leiden., 1873.
- VAN PELT, A., PETERS, C. J., ARONS, J. S., Application of the Simplified-Perturbed-Hard-Chain-Theory for Pure Components Near the Critical Point, *Fluid Phase Equilibria*, v. 74, p. 67-83, 1992.
- VAN PELT, A., DEITERS, U. K., PETERS, C. J., ARONS, J. S., The Limiting Behavior of the Simplified-Perturbed-Hard-Chain Theory at High Temperatures, *Fluid Phase* equilibria, v. 90, p. 45-56, 1993.
- VARGAFTIK. N. B., Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases, 2nd. ed., Wiley, New York, 1975
- VENNIX, A. J., KOBAYASHI, R., Equation of State for Methane in the Gas and Liquid State, *AIChE J.*, v. 15, p. 926-931, 1969
- VERA, J. H., PRAUSNITZ, J. M., Interpretative Review: Generalized van der Waals Theory for Dense Fluids, *Chem. Eng. J.*, v. 3. p. 1-13, 1972.
- VETERE, A., A Semi Empirical Equation of state for Fluids, Chem. Eng. Sci., v. 37, p. 601-610.
- VETERE, A., Vapor-Liquid Equilibrium Calculations by Means of an Equation of State, Chem. Eng. Sci., v. 38, p. 1281-1291, 1983.
- VIEIRA DE MELO, S. A.B., PALLADO, P., BERTUCCO, A., GUARISE, G. B., Ternary Phase Equilibria of CO<sub>2</sub> + Limonene + Linalool at 50 °C and Pressure to 9 Mpa, Submetido para publicação ao Journal of Supercritical Fluids, 1997.
- VIMALCHAND, P., DONOHUE, M. D., VLE Calculations for Mixtures Containing Multipolar Compounds Using the Perturbed Anisotropic Cahin Theory, *AIChE J.*, v. 32, p. 1735-1738.
- VIMALCHAND, P., DONOHUE, M. D., Thermodynamics of Quadrupolar Molecules: the Perturbed Anisotropic Chain Theory, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 24, p. 246, 1985.
- WAGNER, Z., WICHTERLE, I., High-Pressure Vapour-Liquid Equilibrium in Systems Containing Carbon Dioxide, 1-Hexene, e n-Hexane, *Fluid Phase Equilibria*, v. 33, p. 109-123, 1987.

WALTHER, D., MAURER, G., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., v. 96, No. 8, p. 981-988, 1992.

- WALTHER, D., MAURER, G., High Pressure Vapor Liquid Equilibria for CO<sub>2</sub> + Benzonitrile, CO<sub>2</sub> + Benzyl Alcohol, CO<sub>2</sub> + 2-Tertbutylphenol, CO<sub>2</sub> + Methoxybenzene, and CO<sub>2</sub> + 1,2,3,4- Tetrahydronaphthalene at Temperatures Between 313 and 393 K and Pressures up to 20 Mpa, J. Chem. Eng. Data, v. 38, No. 2, p. 247-249, 1993.
- WALTHER, D., PLATZER, B., MAURER, G., High-Pressure (Vapor+Liquid) Equilibria of Carbon Dioxide + Methylbenzene or 1,2-Dimethylbenzene or 1,3-Dimethylbenzene at Temparatures Between 313 K and 393 K and Pressures up to 17.3 Mpa, J. Chem Thermodynamics, v. 24, p. 387-399, 1992.
- WANG, W., KHOSHKBARCHI, M. K., VERA, J. H., A New Volume Dependence for the Equations of State of Hard Spheres, *Fluid Phase Equilibria*, v. 115, p. 25-38, 1996.
- WANG, R. H., MCKETTA, J. J., J. Chem. Eng. Data, v. 9 No. 1, p. 30-35, 1964.
- WEBER, L.A., Cryogenics, v. 25, p. 338, 1985
- WEBER, L. A., Simple Apparatus for Vapor-Liquid Equilibrium Measurements with Data for Binary Systems of Carbon Dioxide with n-Butane and Isobutane, J. Chem. Eng. Data, v. 34, p. 171-175, 1989.
- WENG, W. L., LEE, M. J., Vapor-Liquid Equilibrium of the Octane/Carbon Dioxide/Ethane and Octane/Ethylene Systems, J. Chem. Eng. Data, v. 37, p. 213-215, 1992.
- WICHTERLE, I., KOBAYASHI, R., Low Temperature VLE ..., Monograph, Rice University, Houston, 1970.
- WONG, J. O., PRAUSNITZ, J. M., Comments Concerning a Simple Equation of State of the van der Waals Form, *Chem. Eng. Commun.*, v.37, p. 41 53, 1985.
- WU, G. W., ZHANG, N. W., ZHENG, X. Y., KUBOTA, H., MAKITA, T., J. Chem. Eng. Jpn, v. 21, p. 25, 1988.
- XU, N., YAO, J., WANG, Y., SHI, J., LU, B. C. Y., Fluid Phase Equilibria, v. 69, p. 261, 1991.
- YAO, J. GREENKORN, R. A., CHAO, K. C., Thermodynamic Properties of Stockmayer Molecules by Monte Carlo Simulation, J. Chem. Phys., v. 76, p. 4657-4664, 1982.
- YOON, J.-H., LEE, H.-S., LEE, H., J. Chem. Eng. Data, v. 38, p. 53, 1993.
- YOUNGLOVE, B. A., ELY, J. F., Thermophysical Properties of Fluids. II. Methane, Ethane, Propane, Isobutane and Normal Butane, J. Phys. Chem. Ref. Data, v. 16, no. 4, p. 577-798, 1987.
- YU, M. -L., CHEN, Y. -P., An Equation of State from a New Coordination Number Model, *Fluid Phase Equilibria*, v. 111, p. 37-51, 1995.
- YU, M. -L., CHEN, Y. -P., VLE Calculations by applying a Modified Perturbed Hard Spheres EOS, *Fluid Phase Equilibria*, v. 129, p. 21-35, 1997.
- ZAIS, E. J., SILBERBERG, H., Vapor-Liquid Equilibria in Ethane-n-Hexane System, J. Chem. Eng. Data, v. 15, p. 253, 1970.
- ZWANZIG, R. W., High Temepratures Equation of State by Perturbation Method. I. Nonpolar Gases, J. Chem. Phys., v. 22, p. 1420-1426, 1954.

WALTHER, D., MAURER, G., J. Chem. Thermodynamics, V. 24, P. 388, 1992.