



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
CENTRO DE TECNOLOGIA – CTEC
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA



ANDREZA COSTA PERDIGÃO PEIXOTO

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS
APLICADAS AO EQUILÍBRIO LÍQUIDO VAPOR DE MISTURAS BINÁRIAS**

Maceió/AL

2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
CENTRO DE TECNOLOGIA – CTEC
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA



ANDREZA COSTA PERDIGÃO PEIXOTO

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS
APLICADAS AO EQUILÍBRIO LÍQUIDO VAPOR DE MISTURAS BINÁRIAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel

Maceió/AL

2020

Catlogação na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

P379a Peixoto, Andreza Costa Perdigão.

Avaliação de diferentes equações de estado cúbicas aplicadas ao equilíbrio líquido vapor de misturas binárias / Andreza Costa Perdigão Peixoto. – 2020.

49 f.: il., figs. e tabs.

Orientador: Wagner Roberto de Oliveira Pimentel.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química)
– Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 43-45.

Apêndices: f. 46-48.

Anexo: f. 49.

1. Termodinâmica. 2. Equilíbrio líquido-vapor. 3. Equações de estado. 4. Sistemas binários. I. Título.

CDU: 544.344.012-14-13



ANDREZA COSTA PERDIGÃO PEIXOTO

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS
APLICADAS AO EQUILÍBRIO LÍQUIDO VAPOR DE MISTURAS BINÁRIAS**

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel

Prof. Dr. William Gonçalves Vieira

Prof^a. Dr^a. Dayana de Gusmão Coelho

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter sonhado tudo em mim. Agradeço pelo cuidado e presença mesmo quando eu não enxerguei e mereci. Obrigada, Senhor, por me fazer entender que fora de Ti, tudo é nada.

Aos meus pais-avós, Margarida Sylvia Costa Perdigão e Carlos Roberto Costa Perdigão, que são os maiores responsáveis por todas as minhas conquistas. Vocês são a minha fortaleza, meu ponto de partida e de chegada.

A minha tia Carla Costa Perdigão por ser a minha maior incentivadora e por ter me permitido sentir, através da chegada do meu afilhado Caio Fernando Perdigão Pedrosa, o amor mais puro que senti na vida. Por e com vocês sempre, até o fim.

Ao meu namorado, José Gilson de Melo Nascimento Neto, por partilhar a vida e os sonhos comigo, pelo cuidado, paciência e companheirismo ao longo desses anos. Obrigada por sempre estar comigo.

Aos que caminharam e tornaram o percurso mais leve: Mariany Fernandes Barros e Diogo Pimentel de Sá da Silva. Obrigada por me darem a certeza de que a graduação não é uma competição e que ninguém chega ao final sozinho. A vocês, eu desejo voos cada vez mais altos.

Aos professores que, com maestria e humanidade, tiveram papel fundamental na minha formação. De maneira especial, agradeço as professoras Soraya Lira Alencar, Dayana de Gusmão Coelho, Albanise Enide da Silva e Lívia Maria de Oliveira Ribeiro pela amizade e por fazerem a diferença.

Ao professor Wagner Roberto de Oliveira Pimentel pela orientação, disponibilidade, compreensão e por não medir esforços para me ajudar todas as vezes que eu preciso.

A todos os funcionários da Universidade Federal de Alagoas que passaram por mim. Estes, diariamente, saem de suas casas para cuidar, indiretamente, dos estudantes e do lugar que foi minha segunda casa durante cinco anos.

RESUMO

A descrição quantitativa de processos de separação que envolvem transferência de massa, tais como destilação, extração e absorção, baseia-se na ocorrência do equilíbrio termodinâmico entre as fases presentes. Na indústria, as fases coexistentes mais comuns são a líquida e vapor e, dessa forma, o estudo do equilíbrio líquido-vapor (ELV), como função da temperatura, pressão e composição das substâncias em sistemas multicomponentes é de suma importância. Existem duas abordagens para resolução do problema em ELV: *phi-phi* (ϕ - ϕ) e *gamma-phi* (γ - ϕ), onde o termo *gamma* se refere ao coeficiente de atividade da fase líquida, calculado por modelo de energia de Gibbs em excesso, como NRTL e UNIQUAC, e o termo *phi* se refere ao coeficiente de fugacidade da fase vapor, sendo calculado através de uma equação de estado. Diante do exposto, o presente trabalho utilizou a abordagem *phi-phi* para avaliação das equações de estado cúbicas de Peng-Robinson, Soave-Redlich-Wong e Peng-Robinson-Stryjek-Vera aplicadas ao ELV de sistemas binários da indústria de gás natural. Os dados experimentais utilizados no trabalho foram retirados da literatura e as simulações foram realizadas na temperatura de 230 K. Em relação ao sistema binário metano (CH₄) e etano (C₂H₆), as três equações apresentaram resultados semelhantes, obtendo R² próximos de um, conferindo uma maior confiabilidade dos resultados obtidos. No que se refere ao sistema CH₄ e CO₂, as equações não apresentaram resultados satisfatórios na região próxima ao ponto crítico, o que gerou elevados erros médios relativos. Além disso, através da metodologia e ferramenta computacional adotadas, as equações não foram capazes de simular o sistema C₂H₆ e CO₂. Portanto, conclui-se que as três equações apresentam um bom desempenho para compostos quimicamente semelhantes, como no caso do metano e do etano. Para os demais sistemas (metano + dióxido de carbono e etano + dióxido de carbono), resultados mais satisfatórios seriam obtidos se equações de estado mais complexas fossem utilizadas ou uma ferramenta mais robusta que o Solver do Excel fosse utilizada.

Palavras-chaves: Equilíbrio líquido-vapor. Sistemas binários. Equações de estado.

ABSTRACT

The quantitative description of separation processes that involves mass transfer, such as distillation, extraction and absorption, is based on the occurrence of thermodynamic equilibrium between the phases present. In industry, the most common phases coexisting are liquid and vapor and, therefore, the study of vapor liquid equilibrium (ELV), as a function of temperature, pressure and composition of substances in multicomponent systems is very important. There are two approaches to solving the problem in ELV: *phi-phi* (ϕ - ϕ) and *gamma-phi* (γ - ϕ), where the term gamma refers to the activity coefficient of the liquid phase, calculated by energy models of excess Gibbs, such as NRTL and UNIQUAC, and the term phi refers to the fugacity coefficient of the vapor phase, being calculated by an equation of state. So, this work used the *phi-phi* approach to analyze the cubic equations of state of Peng Robinson, Soave Redlich Wong and Peng Robinson Stryjek Vera applied to the ELV of binary mixtures in the natural gas industry. The experimental data used in this work were taken from the literature and the simulations were carried out at a temperature of 230 K. In relation to the binary system methane (CH₄) and ethane (C₂H₆), the equations showed similar results, obtaining R² near one, giving greater reliability of the results obtained. Regarding the CH₄ and CO₂ system, the equations did not show satisfactory results in the region close to the critical point, which generated high mean relative error. Moreover, through the methodology adopted and computational tool, the equations were not able to simulate the C₂H₆ and CO₂ system. Therefore, it is possible to conclude that the three equations showed satisfactory results for compounds chemically similar, as in the case of methane and ethane. For the other systems (methane + carbon dioxide and ethane + carbon dioxide), more satisfactory results would be obtained if complex equations of state were used or a more robust tool than Excel's Solver was used.

Keywords: Vapor liquid equilibrium. Binary mixtures. Equations of state.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Diagrama P-T-x para sistemas binários de classificação tipo I; (b) Diagrama P-x para temperatura subcrítica e (c) Diagrama P-x para temperatura supercrítica	25
Figura 2. Cálculo do Bolha P utilizando a abordagem <i>phi-phi</i>	27
Figura 3. Sistema binário metano e etano utilizando a EDE SRK à 230 K	32
Figura 4. Sistema binário metano e etano utilizando a EDE PR à 230 K	32
Figura 5. Sistema binário metano e etano utilizando a EDE PRSV à 230 K	33
Figura 6. Valores de R^2 para fração molar de CH ₄ (a) e para a pressão do sistema (b) utilizando a EDE de SRK	34
Figura 7. Valores de R^2 para fração molar de CH ₄ (a) e para a pressão do sistema (b) utilizando a EDE de PR	34
Figura 8. Valores de R^2 para fração molar de CH ₄ (a) e para a pressão do sistema (b) utilizando a EDE de PRSV	34
Figura 9. Sistema binário metano e dióxido de carbono utilizando a EDE SRK à 230 K ...	35
Figura 10. Sistema binário metano e dióxido de carbono utilizando a EDE PR à 230K	36
Figura 11. Sistema binário metano e dióxido de carbono utilizando a EDE PRSV à 230 K	36
Figura 12. Valores de R^2 para fração molar de CH ₄ (a) e para a pressão do sistema (b) utilizando a EDE de SRK	37
Figura 13. Valores de R^2 para fração molar de CH ₄ (a) e para a pressão do sistema (b) utilizando a EDE de PR	37
Figura 14. Valores de R^2 para fração molar de CH ₄ (a) e para a pressão do sistema (b) utilizando a EDE de PRSV	38
Figura 15. Sistema binário etano e dióxido de carbono utilizando a EDE SRK à 230 K	39
Figura 16. Sistema binário etano e dióxido de carbono utilizando a EDE PR à 230 K	39
Figura 17. Sistema binário etano e dióxido de carbono utilizando a EDE PRSV à 230 K ..	40
Figura 18. Valores de R^2 para fração molar de CO ₂ (a) e para a pressão do sistema (b) utilizando a EDE de SRK	41
Figura 19. Valores de R^2 para fração molar de CO ₂ (a) e para a pressão do sistema (b) utilizando a EDE de PR	41
Figura 20. Valores de R^2 para fração molar de CO ₂ (a) e para a pressão do sistema (b) utilizando a EDE de PRSV	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Modelos para o coeficiente de atividade.....	19
Tabela 2. Relações de algumas equações de estado cúbicas	21
Tabela 3. Especificações dos parâmetros	22
Tabela 4. Dados experimentais utilizados no trabalho	30
Tabela 5. Erros médios relativos do sistema metano + etano.....	33
Tabela 6. Erros médios relativos do sistema metano + dióxido de carbono.....	37
Tabela 7. Erros médios relativos do sistema etano + dióxido de carbono.....	40
Tabela A1. Valores da pressão e composição da fase vapor do metano do sistema metano + etano	47
Tabela A2. Valores da pressão e composição da fase vapor do metano do sistema metano + dióxido de carbono	48
Tabela A3. Valores da pressão e composição da fase vapor do metano do sistema metano + etano	49
Tabela A4. Propriedades características da espécie pura	50

LISTA DE ABREVIACOES

EDE	Equação(es) de estado
ELV	Equilíbrio líquido vapor
FO	Função objetivo
NRTL	Non-Random Two-Liquid
PR	Peng Robinson
PRSV	Peng Robinson Stryjek Vera
SPCES	Separation and phase equilibrium calculations
SRK	Soave Redlich Wong
UNIQUAC	Universal Quase-Chemical Theory

LISTA DE SÍMBOLOS

A, B e C	Parâmetros utilizados na Equação de Antoine
G	Energia de Gibbs
F	Número de graus de liberdade
N	Nº de componentes do sistema
P	Pressão
R	Constante universal dos gases
S	Entropia
T	Temperatura do sistema
V	Volume molar
Z	Fator de compressibilidade
a^p e b^p	Parâmetros da regra de mistura
a_i, b_i, c_i e α_i	Parâmetros puros da espécie i nas equações de estado
\hat{f}_i^v	Fugacidade da espécie i em mistura na fase vapor
\hat{f}_i^l	Fugacidade da espécie i em mistura na fase líquida
K_i e K_j	Razão de equilíbrio líquido vapor da espécie i e da espécie j
P_c, T_c e ω	Temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico, respectivamente
P_i^{sat}	Pressão de saturação da espécie i
P_{cal}, P_{exp}	Pressão calculada e pressão experimental
R^2	Coefficiente de determinação
T_R	Temperatura reduzida
x_i e x_j	Composição molar da fase líquida da espécie i e da espécie j
y_i e y_j	Composição molar da fase vapor da espécie i e da espécie j
y_{ical}, y_{iexp}	Composições molares da espécie i na fase vapor calculado e experimental
π	Nº de fases do sistema
α_{ij}	Parâmetro empírico da espécie i em relação a j
$\varepsilon, \sigma, \Omega$ e Ψ	Parâmetros das equações de estado
β^p, q^p e I^p	Constantes da equação de estado
γ_i	Coefficiente de atividade da espécie i
$\hat{\phi}_i^v$	Coefficiente de fugacidade da espécie i em mistura na fase vapor

$\hat{\phi}_i^l$	Coeficiente de fugacidade da espécie i em mistura na fase líquida
τ_{ij}	Parâmetro ajustável de i em relação a j
Λ_{ij}	Parâmetro de interação binária de i em relação a j dos modelos de composição local
ΔP	Erro médio relativo da pressão
$\overline{\Delta y_i}$	Erro médio relativo da composição na fase vapor da espécie i

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo geral	15
2.2 Objetivos específicos	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Equilíbrio líquido vapor	16
3.2 Lei de Raoult	16
3.3 Lei de Raoult modificada	18
3.4 Formulação Gamma/Phi (γ - ϕ)	19
3.5 Formulação Phi/Phi (ϕ - ϕ)	20
3.6 Equações de estado	20
3.7 Diagrama de fases	24
3.8 Microsoft Excel	26
4. METODOLOGIA	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
6. CONCLUSÃO	43
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44
APÊNDICE	47
ANEXOS	50

1. INTRODUÇÃO

Um dos problemas enfrentados nas atividades da indústria petrolífera é a ocorrência, em reservatórios de hidrocarbonetos, de gases corrosivos, como o dióxido de carbono (CO_2) e o ácido sulfídrico (H_2S). A depender de suas concentrações, esses gases podem causar riscos à vida dos trabalhadores, gerar danos aos equipamentos ou mesmo inviabilizar projetos (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, 2020).

Testes previamente realizados em poços pré-sal indicaram alta concentração de CO_2 no gás natural. Logo, a predição de propriedades termodinâmicas de sistemas envolvendo CO_2 e hidrocarbonetos é de grande interesse da indústria de gás, uma vez que os dados de equilíbrio de fases são necessários, por exemplo, para o projeto dos processos de separação do óleo presente nos reservatórios (NOGUEIRA *et al.*, 2009).

O estudo experimental completo, abrangendo todas as condições possíveis de processo é inviável devido ao custo e ao elevado tempo, o que implica no uso de modelos termodinâmicos capazes de prever, através de parâmetros ajustados, o equilíbrio de fases do sistema (JHA & MADRAS, 2005).

Em pressões moderadas, os modelos baseados na energia livre de Gibbs em excesso da fase líquida combinados com as expressões de coeficiente de fugacidade para a fase vapor permitem o cálculo do equilíbrio líquido-vapor (ELV) de forma confiável. Mas esta estratégia falha quando aplicada à sistemas de alta pressão e próximos do ponto crítico. Desta forma, as equações de estado são frequentemente utilizadas para descrever o equilíbrio de fases à alta pressão com um de seus componentes na região próxima à crítica (SIEDER & MAURER, 2004).

Ao longo dos anos, foram propostas inúmeras equações de estado para representar o equilíbrio líquido vapor. A aplicação das equações de estado depende das propriedades dos fluidos a serem estudados, portanto, dependendo do sistema, uma equação pode se tornar mais adequada que outra.

Diante disso, este trabalho tem como objetivo o estudo de equilíbrio líquido vapor de misturas binárias de hidrocarbonetos e CO_2 em condições de pressões elevadas utilizando as equações de estado cúbicas de Soave-Redlich-Wong, Peng-Robinson e Peng-Robinson-Stryjek-Vera, através do Microsoft Excel.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudo e avaliação de diferentes equações de estado cúbicas aplicadas no equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários (metano + etano, metano + dióxido de carbono e etano + dióxido de carbono), tendo como finalidade a verificação de qual equação de estado tem maior representatividade na modelagem termodinâmica na indústria de gás natural.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar e avaliar as equações cúbicas de estado clássicas (Peng-Robinson e Soave-Redlich-Wong) para o equilíbrio líquido vapor;
- Estudar e avaliar a equação cúbica de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (modificação da equação de Peng-Robinson);
- Análise comparativa entre as equações estudadas para os sistemas binários.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Equilíbrio líquido vapor

Um sistema em equilíbrio não tende a mudar em nenhuma direção e permanecerá nesse estado até ser perturbado por mudanças de condições (ATKINS JONES, 2012, p. 314). Isso resulta em um estado onde há a igualdade de todos os potenciais que podem proporcionar mudanças no sistema (SMITH *et al* 2007, p. 252).

Um sistema isolado, constituído de fases líquida e vapor em contato direto, após um certo tempo, atinge um estado final no qual não há tendência para ocorrerem mudanças em seu interior (SMITH *et al* 2007, p. 252). Desse modo, a temperatura, a pressão e a composição das fases permanecem fixas. As medidas de composição necessárias para o entendimento do equilíbrio líquido-vapor são a fração molar da fase líquida (x_i) e a da fase vapor (y_i), onde o subscrito i representa a espécie em questão (BOCCIA, 2019).

Quando fases nas mesmas temperaturas e pressões estão em equilíbrio, a fugacidade de cada espécie é a mesma em todas as fases. Dessa forma, para o ELV, essa exigência é escrita através da Equação 3.1.

$$\widehat{f}_i^v = \widehat{f}_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3.1)$$

Considerando um sistema constituído por π fases e N componentes, o número de variáveis que podem ser especificadas em um sistema em equilíbrio é a diferença entre o número total de variáveis que caracterizam o estado intensivo do sistema e o número de equações independentes que podem ser escritas. Dessa forma, a equação da regra de fases está descrita na Equação 3.2 a seguir.

$$F = 2 - \pi + N \quad (3.2)$$

Para sistemas binários, isto é, compostos por duas espécies ($N = 2$), sabe-se que deve haver, pelo menos, uma fase ($\pi = 1$). Logo, pela Equação 3.2, o número de espécies que precisam ser especificadas é 3, sendo pressão, temperatura e fração molar.

3.2 Lei de Raoult

A Lei de Raoult é utilizada para avaliar o comportamento de sistemas em equilíbrio líquido/vapor. Esta, por sua vez, possui as seguintes hipóteses para a simplificação dos cálculos: a fase vapor é um gás ideal e a fase líquida é uma solução ideal. Essas hipóteses são descritas na Equação 3.3.

$$y_i * P = x_i * P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3.3)$$

onde y_i é a fração molar na fase vapor, P é a pressão de vapor que o componente i exerce em uma mistura, x_i é a fração molar na fase líquida e P_i^{sat} é a pressão de vapor de i puro. Comumente, utiliza-se a Equação de Antoine (Equação 3.4) para o cálculo da pressão de vapor do componente puro.

$$\ln P_i^{sat} (kPa) = A - \frac{B}{T(K) + C} \quad (3.4)$$

sendo A, B e C parâmetros obtidos através da regressão de dados experimentais de pressões de vapor e T a temperatura dada em Kelvin.

De modo geral, sabe-se que o somatório das espécies das frações molares das espécies é 1. Então, nos cálculos envolvendo pontos de bolha e orvalho com a Lei de Raoult, é possível utilizar o somatório em ambos os lados da Equação 3.3 e aplicar a relação descrita acima. Com isso, nos cálculos envolvendo ponto de bolha em uma mistura binária, tem-se que

$$\sum y_i * P = \sum x_i * P_i^{sat} \quad (3.5)$$

Como $\sum y_i = 1$, então

$$P = \sum x_i * P_i^{sat} = x_1 * P_1^{sat} + x_2 * P_2^{sat} \quad (3.6)$$

Entretanto, sabe-se que

$$\sum x_i = x_1 + x_2 = 1 \quad (3.7)$$

Logo,

$$x_2 = 1 - x_1 \quad (3.8)$$

Portanto, substituindo a Equação 3.8 na Equação 3.6, tem-se que

$$P = x_1 * P_1^{sat} + (1 - x_1) * P_2^{sat} \quad (3.9)$$

Com isso, os problemas envolvendo ponto de bolha podem ser resolvidos utilizando a Equação 3.10 a seguir.

$$P = x_1 * (P_1^{sat} - P_2^{sat}) + P_2^{sat} \quad (3.10)$$

De maneira análoga, considerando $\sum x_i = 1$, a Equação 3.11 é utilizada para os problemas envolvendo ponto de orvalho.

$$P = \frac{1}{\sum y_i / P_i^{sat}} \quad (3.11)$$

3.3 Lei de Raoult modificada

Para pressões baixas e moderadas, a Lei de Raoult modificada leva em conta os desvios da idealidade de soluções na fase líquida. Ela é obtida quando γ_i , um coeficiente de atividade, é inserido na Equação 3.3 (SMITH *et al*, 2007, p. 268). Dessa forma, a Lei de Raoult modificada é descrita pela Equação 3.12.

$$y_i * P = x_i * \gamma_i * P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3.12)$$

De maneira análoga à Lei de Raoult, a Equação 3.12 pode ser utilizada para resolver problemas envolvendo ponto de bolha e ponto de orvalho em sistemas binários, conforme as Equações 3.13 e 3.14 respectivamente.

$$P = x_1 * \gamma_1 * P_1^{sat} + x_2 * \gamma_2 * P_2^{sat} \quad (3.13)$$

$$P = \frac{1}{(y_1/\gamma_1 * P_1^{sat}) + (y_2/\gamma_2 * P_2^{sat})} \quad (3.14)$$

O coeficiente de atividade mede o grau de afastamento da mistura em relação ao comportamento ideal, considerando tanto a disposição das moléculas na solução, quanto a formação ou quebra de ligações entre moléculas, ocorridas durante o processo de mistura de componentes puros (MADURO, 2005). Como ele está associado à quantidade relativa de interações entre moléculas iguais, seu valor varia segundo a composição (KORETSKY, 2007, p. 293).

A energia de Gibbs em excesso constitui a base a partir da qual os coeficientes de atividade de todos os componentes de uma mistura podem ser obtidos a partir de uma única expressão quantitativa (KORETSKY, 2007, p. 301). A Equação 3.15 a seguir indica a relação entre a energia de Gibbs em excesso e o coeficiente de atividade.

$$\bar{G}_i^E = R * T * \ln \gamma_i \quad (3.15)$$

Para a obtenção das composições de equilíbrio de uma determinada mistura, utilizam-se modelos termodinâmicos de coeficientes de atividade que buscam descrever o comportamento do equilíbrio de fases a partir da energia de Gibbs. Neste sentido, os modelos mais utilizados para a estimativa do coeficiente de atividade são os de Margules, Van Laar, Wilson, NRTL e UNIQUAC. A Tabela 1 a seguir apresenta as equações de cada modelo utilizadas para aproximação do comportamento real da fase líquida.

Tabela 1. Modelos para o coeficiente de atividade

MODELO	EQUAÇÃO
Margules	$\ln \gamma_1 = [A_{12} + 2 * (A_{21} - A_{12}) * x_1] * x_2^2$ $\ln \gamma_2 = [A_{21} + 2 * (A_{12} + A_{21}) * x_2] * x_1^2$
Van Laar	$\ln \gamma_1 = A_{12} * \left(\frac{A_{21} * x_2}{A_{12} * x_1 + A_{21} * x_2} \right)^2$ $\ln \gamma_2 = A_{21} * \left(\frac{A_{12} * x_1}{A_{12} * x_1 + A_{21} * x_2} \right)^2$
Wilson	$\ln \gamma_1 = -\ln(S_1) + x_2 * S$ $\ln \gamma_2 = -\ln(S_2) - x_1 * S$ $S_1 = x_1 + \Lambda_{12} * x_2$ $S_2 = \Lambda_{21} * x_1 + x_2$ $S = \frac{\Lambda_{12}}{S_1} - \frac{\Lambda_{21}}{S_2}$ $\Lambda_{12} = \frac{V_2^L}{V_1^L} * \exp\left(-\frac{A_{12}}{R*T}\right) \text{ e } \Lambda_{21} = \frac{V_1^L}{V_2^L} * \exp\left(-\frac{A_{21}}{R*T}\right)$
NRTL	$\ln \gamma_1 = x_2^2 * \left[\tau_{21} * \left(\frac{G_{21}}{S_1} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{12} * G_{12}}{S_2^2} \right) \right]$ $\ln \gamma_2 = x_1^2 * \left[\tau_{12} * \left(\frac{G_{12}}{S_2} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{21} * G_{21}}{S_1^2} \right) \right]$ $\tau_{12} = \frac{A_{12}}{R * T} \text{ e } \tau_{21} = \frac{A_{21}}{R * T}$ $G_{12} = \exp(-\alpha * \tau_{12}) \text{ e } G_{21} = \exp(-\alpha * \tau_{21})$ $S_1 = x_1 + x_2 * G_{21} \text{ e } S_2 = x_2 + x_1 * G_{12}$
UNIQUAC	$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$ $\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} * q_i * \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + L_i - \frac{\phi_i}{x_i} * \sum_j x_j * L_j$ $\ln \gamma_i^R = -q_i * \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j * \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j * \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k * \tau_{kj}} \right]$ $\phi_i = \frac{r_i * x_i}{\sum_j r_j * x_j} \text{ e } \theta_i = \frac{q_i * x_i}{\sum_j q_j * x_j}$ $\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{A_{ji}}{T}\right), \tau_{ij} = \exp\left(-\frac{A_{ij}}{T}\right), L_j = \frac{Z}{2} * (r_j - q_j) \text{ e } Z=10$

Fonte: OLIVEIRA *et al*, 2015.

3.4 Formulação Gamma/Phi (γ - ϕ)

Como visto anteriormente, a Lei de Raoult modificada inclui o coeficiente de atividade para levar em conta as não idealidades na fase líquida, mas é limitada pela consideração de fase vapor ideal. Dessa forma, introduz-se o coeficiente de fugacidade da fase vapor (ϕ) (SMITH *et al*, 2007, p. 406). Então, para a espécie i em uma mistura vapor, tem-se que:

$$\widehat{f}_i^v = y_i * \phi_i * P \quad (3.16)$$

E para a espécie i na fase líquida:

$$\widehat{f}_i^l = x_i * \gamma_i * P_i^{sat} \quad (3.17)$$

Com isso, substituindo as Equações 3.7 e 3.8 na Equação 3.1, tem-se que

$$y_i * \phi_i * P = x_i * \gamma_i * P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3.18)$$

Portanto, a Equação 3.18 é chamada de formulação gamma/phi do ELV. Reduz-se à Lei de Raoult quando $\phi_i = \gamma_i = 1$ e à Lei de Raoult modificada quando $\phi_i = 1$.

3.5 Formulação Phi/Phi (ϕ - ϕ)

Este método pode ser usado em uma faixa larga de pressões e temperaturas, incluindo condições críticas e supercríticas. Na abordagem *phi/phi*, a representação do ELV se dá pelos coeficientes de fugacidade nas duas fases coexistentes em equilíbrio, em que as equações de estado são normalmente utilizadas para modelagem (ITO, 2002; FILHO, 2019). Essa abordagem pode ser descrita pelas Equações 3.19 e 3.20.

$$\widehat{f}_i^v = y_i * \phi_i^v * P \quad (3.19)$$

$$\widehat{f}_i^l = x_i * \phi_i^l * P \quad (3.20)$$

Substituindo as Equações na Equação 3.1, tem-se que:

$$y_i * \phi_i^v = x_i * \phi_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3.21)$$

3.6 Equações de estado

As equações de estado são relações matemáticas entre as variáveis de pressão, temperatura e volume, e concentração no caso de misturas. Tem uma ampla utilização no cálculo de propriedades volumétricas e termodinâmicas associadas à simulação e análises de processos. Esta ampla utilização se baseia, principalmente, nas propriedades de interesse dos cálculos de processos (como, por exemplo, entalpia, entropia e densidade), podendo ser obtidas mediante relações termodinâmicas e matemáticas a partir de uma equação de estado (NAPOLEÃO, 2003).

A primeira equação cúbica de estado foi proposta por J. D. Van Der Waals em 1873. Esta equação de estado se agrega nas chamadas equações cúbicas devido a sua expressão polinomial corresponder a uma equação algébrica cúbica em volume e com parâmetros que dependem da temperatura, pressão e das propriedades físicas dos fluidos (WARK JR, 1985). Ela dá uma descrição qualitativa do vapor e fases líquidas e transições de fase, mas raramente é suficientemente precisa para propriedades críticas e cálculos equilíbrio de fases (LEÃO, 2014). A equação de Van Der Waals está descrita na Equação 3.22.

$$P = \frac{R * T}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (3.22)$$

onde P representa a pressão, T a temperatura, V é o volume e R é a constante dos gases ideais. O parâmetro “ a ” é uma medida das forças de atração entre as moléculas e o parâmetro “ b ” é uma medida do tamanho das moléculas. Ambos os parâmetros podem ser obtidos a partir das propriedades críticas do fluido.

Ao longo dos anos, foram surgindo outras equações de estado cúbicas que propuseram modificações na equação de Van Der Waals. Entre as modificações propostas, estas equações associaram o fator correspondente força de atração intermolecular à temperatura. De forma geral, essas equações seguiram a forma genérica da Equação 3.23.

$$P = \frac{R * T}{V - b} - \frac{a}{(V + \varepsilon b)(V + \sigma b)} \quad (3.23)$$

A Tabela 2 a seguir descreve algumas equações de estado cúbicas que seguem a forma genérica da Equação 3.23.

Tabela 2. Relações de algumas equações de estado cúbicas

EQUAÇÃO	EXPRESSÃO
Redlich e Kwong (1949)	$P = \frac{R * T}{V - b} - \frac{a}{V * (V + b) * \sqrt{T}}$
Wilson (1964)	$P = \frac{R * T}{V - b} - \frac{a * \alpha(T)}{V * (V + b)}$
Soave (1976)	$P = \frac{R * T}{V - b} - \frac{a * \alpha(T)}{V * (V + b)}$
Fuller (1976)	$P = \frac{R * T}{V - b} - \frac{a(T)}{V * (V + c * b)}$
Peng e Robinson (1976)	$P = \frac{R * T}{V - b} - \frac{a * \alpha(T)}{V * (V + b) + b * (V - b)}$
Patel e Teja (1981)	$P = \frac{R * T}{V - b} - \frac{a(T)}{V * (V + b) + c * (V - b)}$
Peneloux, et al (1982)	$P = \frac{R * T}{V - b} - \frac{a}{(V + c) * (V + b + 2 * c)}$
Stryjek e Vera (1986)	$P = \frac{R * T}{V - b} - \frac{a * \alpha(T)}{V^2 + 2 * b * V - b^2}$

Fonte: Adaptado de POLING *et al*, 2001, p. 129.

Para o caso de soluções e misturas, determinar as equações cúbicas em termos do fator de compressibilidade (Z) é muito importante, pois seu valor ajudará no cálculo do coeficiente de fugacidade, propriedade termodinâmica importante no equilíbrio de fases (TSAI & CHEN, 1998).

Embora as três raízes da Equação 3.23 possam ser determinadas analiticamente, na prática, elas são calculadas através de procedimentos iterativos, o que causa, muitas vezes, problemas de convergência. Este problema pode ser evitado quando a equação é escrita em forma adequada para a determinação de uma raiz particular (SMITH *et al*, 2007, p. 71). Dessa forma, as equações equivalentes para as fases líquida e vapor estão descritas nas Equações 3.24 e 3.25, respectivamente.

$$Z^L = \beta^L + (Z^L + \varepsilon\beta^L) * (Z^L + \sigma\beta^L) * \left(\frac{1 + \beta^L - Z^L}{q^L * \beta^L} \right) \quad (3.24)$$

$$Z^V = 1 + \beta^V - q^V * \beta^V * \left(\frac{Z^V - \beta^V}{(Z^V + \varepsilon\beta^V) * (Z^V + \sigma\beta^V)} \right) \quad (3.25)$$

onde,

$$\beta^p = \frac{b^p * P}{R * T} \quad (p = l, v) \quad (3.26)$$

$$q^p = \frac{a^p}{b^p * R * T} \quad (p = l, v) \quad (3.27)$$

$$I^p = \frac{1}{\sigma - \varepsilon} * \ln \frac{Z^p + \sigma * \beta^p}{Z^p + \varepsilon * \beta^p} \quad (3.28)$$

os termos b^p e a^p são calculados de acordo com uma regra de mistura. Além disso, as especificações dos parâmetros das equações de estado utilizadas estão descritas na Tabela 3 a seguir.

Neste trabalho, foram utilizadas as equações de estado cúbicas de Soave Redlich Kwong (1972) - SRK, Peng Robinson (1976) - PR e Peng Robinson Stryjek Vera (1986) - PRSV. Estas, por sua vez, serão descritas a seguir.

Tabela 3. Especificações dos parâmetros

EDE	σ	ε	Ω	Ψ
SRK	1	0	0,08664	0,42748
PR	$1+\sqrt{2}$	$1-\sqrt{2}$	0,07780	0,45724
PRSV	$1+\sqrt{2}$	$1-\sqrt{2}$	0,07780	0,45724

Fonte: Adaptado de SMITH; NESS, 2009.

3.1.1 Soave Redlich Kwong

A equação de estado cúbica de Soave Redlich Kwong é uma modificação da equação de Redlich e Kwong. As pressões de vapor de compostos puros podem ser

reproduzidas assumindo que o parâmetro a depende da temperatura. Com a introdução do fator acêntrico (ω) como um terceiro parâmetro, uma correlação generalizada para o parâmetro modificado pode ser obtida e isso se aplica a todos os compostos apolares (SOAVE, 1972).

A alteração consiste na introdução da dependência do parâmetro a em relação ao fator acêntrico (ω). Desta forma, o modelo termodinâmico está descrito na Equação 3.29.

$$P = \frac{R * T}{V - b} - \frac{a * \alpha(T)}{V * (V + b)} \quad (3.29)$$

onde,

$$\alpha = [1 + (0,480 + 1,574 * \omega - 0,176 * \omega^2) * (1 - T_R^{0,5})]^2 \quad (3.30)$$

$$a = 0,42747 * \frac{R^2 * T_c^2}{P_c} \quad (3.31)$$

$$b = 0,08664 * \frac{R * T_c}{P_c} \quad (3.32)$$

$$T_R = \frac{T}{T_c} \quad (3.33)$$

Desde que foi proposta em 1972, esta equação se estabeleceu entre as EDEs mais utilizadas em simulação e modelagem termodinâmica de processos pela indústria em geral, juntamente com a equação de Peng Robinson.

3.1.2 Peng Robinson

A equação desenvolvida por Peng e Robinson em 1976 é uma extensão da equação de Van der Waals e caracteriza-se pela inclusão de parâmetros que devem ser expressos em termos da temperatura crítica (T_c), da pressão crítica e do fator acêntrico (ω). O modelo apresenta uma melhoria na performance na proximidade do ponto crítico (WALAS, 1985). A Equação 3.34 descreve a equação proposta.

$$P = \frac{R * T}{V - b} - \frac{a * \alpha(T)}{V * (V + b) + b * (V - b)} \quad (3.34)$$

onde,

$$\alpha(T) = [1 + (0,37464 + 1,54226 * \omega - 0,2699 * \omega^2) * (1 - T_R^{0,5})]^2 \quad (3.35)$$

$$a = 0,45724 * \frac{R^2 * T_c^2}{P_c} \quad (3.36)$$

$$b = 0,07780 * \frac{R * T_c}{P_c} \quad (3.37)$$

De acordo com Nunes (2016), esta EDE é mais precisa para substâncias apolares e hidrocarbonetos com cadeia carbônica pequena de até 7 carbonos. O fato desta equação apresentar forma polinomial e, principalmente, de ser cúbica com relação ao volume explica, em grande parte, a sua popularidade, considerando-se a sua relativa facilidade de resolução.

3.1.3 Peng Robinson Stryjek Vera

Em 1986, foi desenvolvida uma modificação da equação de estado de Peng Robinson. Esta nova equação foi denominada Peng Robinson Stryjek Vera (PRSV) e caracteriza-se pela introdução de um parâmetro de composto puro que permite a reprodução precisa dos dados de pressão de vapor para uma ampla variedade de substâncias (STRYJEK & VERA, 1986). A equação de estado PRSV está descrita na Equação 3.38.

$$P = \frac{R * T}{V - b} - \frac{a * \alpha(T)}{V^2 + 2 * b * V - b^2} \quad (3.38)$$

Os parâmetros a , b e α estão descritos nas Equações 3.39, 3.40 e 3.41.

$$a = \left(0,457235 * R^2 * \frac{T_c^2}{P_c} \right) * \alpha(T) \quad (3.39)$$

$$b = 0,077796 * R * \frac{T_c}{P_c} \quad (3.40)$$

$$\alpha = [1 + k * (1 - T_R^{0,5})]^2 \quad (3.41)$$

onde,

$$k = k_0 + k_1 * (1 + T_R^{0,5}) * (0,7 - T_R) \quad (3.42)$$

$$k_0 = 0,378893 + 1,4897153 * \omega - 0,17131848 * \omega^2 + 0,0196554 * \omega^3 \quad (3.43)$$

E k_1 , sendo um parâmetro ajustável de cada composto puro, é encontrado no trabalho realizado por Stryjek e Vera.

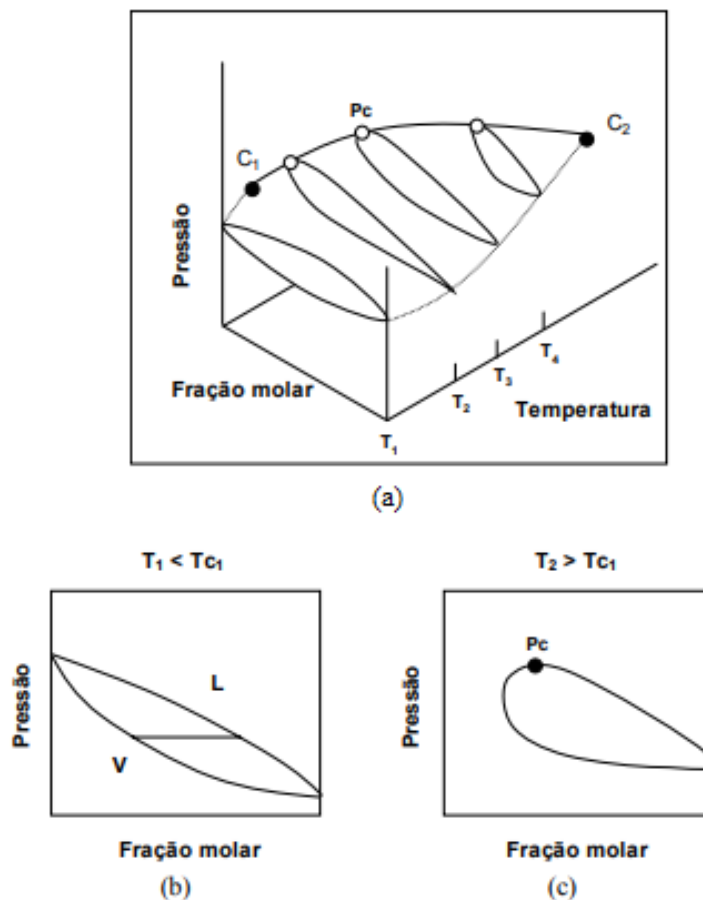
3.7 Diagrama de fases

O diagrama de fases de sistemas à altas pressões baseiam-se na ausência ou presença de três fases, bem como nas relações entre seus pontos críticos, observados de forma simples em gráficos $P \times T$. A região crítica é descrita por uma série de pontos críticos, definidos pelas coordenadas de pressão, volume, temperatura e concentração,

onde as propriedades das fases líquido-vapor e líquido-líquido tornam-se indistinguíveis, apresentando as mesmas propriedades físicas (KONYENBURG & SCOTT, 1980).

Para uma substância pura, isso acontece em uma determinada pressão e temperatura. Para uma mistura binária, um ponto crítico pode existir em um intervalo de pressão, temperatura e concentração, perfazendo a linha crítica. A Figura 1 – (a) a seguir descreve o diagrama $P-T-x$ para sistemas binários de classificação tipo I; (b) diagrama para temperatura subcrítica e (c) diagrama para temperatura supercrítica.

Figura 1. (a) Diagrama $P-T-x$ para sistemas binários de classificação tipo I; (b) Diagrama $P-x$ para temperatura subcrítica e (c) Diagrama $P-x$ para temperatura supercrítica



Fonte: Adaptado de Arce Castillo, 2005.

Na Figura 1.a se observa a linha crítica característica em função da pressão, temperatura e a composição apresentada pelos sistemas binários com comportamento de fases tipo I (sistemas quimicamente semelhantes e/ou não diferem muito em suas propriedades críticas). Os pontos críticos dos componentes puros estão representados por C_1 e C_2 . Este diagrama pode ser construído se as curvas isotérmicas P_x são conhecidas.

Na Figura 1.b, a temperatura do sistema encontra-se abaixo da temperatura crítica dos componentes puros envolvidos, além disso, os pontos de $x = 0$ e $x = 1$ correspondem às pressões de vapor do componente 2 e 1, respectivamente. Por fim, a Figura 1.c descreve um sistema que apresenta uma temperatura maior que a temperatura crítica do componente 1, sendo assim, as curvas de líquido e de vapor se encontram em um ponto conhecido como ponto crítico (NUNES, 2016).

3.8 Microsoft Excel

Devido à ampla disponibilidade, facilidade de uso e por apresentar diversas ferramentas de análise, o Excel é uma planilha eletrônica muito utilizada na engenharia, de forma geral.

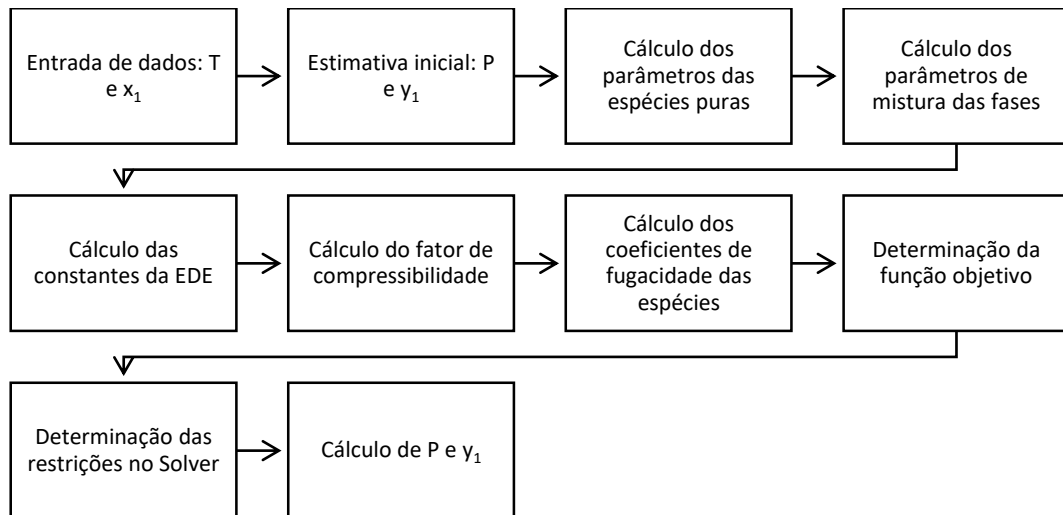
Segundo Koksoy e Yalcinoz (2006), o Gradiente Reduzido Generalizado (GRG) é o método mais empregado na resolução de problemas com múltiplas respostas, fato este devido a sua facilidade de implantação e de seu algoritmo estar disponibilizado no pacote Solver que acompanha o software Microsoft Excel. Entretanto, a maior limitação da utilização do GRG provém do fato de que é necessário que a estimativa inicial dos parâmetros seja próxima ao valor do ponto ótimo para que se tenha uma garantia de convergência para o ponto ótimo.

4. METODOLOGIA

Os sistemas binários utilizados neste trabalho foram: metano (CH_4) + etano (C_2H_6), metano (CH_4) + dióxido de carbono (CO_2) e etano (C_2H_6) + dióxido de carbono (CO_2) à 230K. Os dados experimentais foram obtidos de Wei *et al* (1995).

As modelagens matemáticas foram realizadas seguindo o que foi descrito por Smith *et al* (2007), envolvendo problema bolha P, isto é, com a temperatura e a composição da fase líquida especificadas, e utilizando o editor de planilhas Microsoft Excel. O algoritmo utilizado está representado, de forma simplificada, na Figura 2 abaixo.

Figura 2. Cálculo do Bolha P utilizando a abordagem *phi-phi*



Fonte: Autora, 2020.

A metodologia adota está descrita, de forma detalhada, a seguir.

1. Especificação da temperatura e composição da fase líquida;
2. Estimativa inicial para os valores da pressão e da composição da fase vapor;
3. Cálculo dos parâmetros das espécies puras (a_i , b_i e α_i);

Para o cálculo desses parâmetros, foram utilizadas as propriedades críticas descritas na Tabela A4. Para a EDE de SRK, utilizou-se as Equações 3.30, 3.31 e 3.32, no caso de PR, as Equações 3.35, 3.36 e 3.37 e, por fim, para PRSV, as Equações 3.39, 3.40 e 3.41.

4. Cálculo dos parâmetros de mistura para as fases líquida e vapor

Foram utilizadas as equações da regra de mistura de Van der Waals. Dessa forma, para a fase líquida,

$$b = \sum_i x_i * b_i \quad (3.42)$$

$$a = \sum_i x_i * x_j * a_{ij} \quad (3.43)$$

E para a fase vapor,

$$b = \sum_i y_i * b_i \quad (3.44)$$

$$a = \sum_i y_i * y_j * a_{ij} \quad (3.45)$$

5. Cálculo de β_i , q , I_i e q_i para as fases líquida e vapor;

Nesta etapa, para o cálculo de β_i , q e I_i foram utilizadas as Equações 3.26, 3.27 e 3.28, respectivamente. Dessa forma, para a fase líquida,

$$q_1 = q_L * \left(\frac{2 * x_1 * a_1 + 2 * x_2 * \sqrt{a_1 * a_2}}{a_L} - \frac{b_1}{b_L} \right) \quad (3.46)$$

$$q_2 = q_L * \left(\frac{2 * x_2 * a_2 + 2 * x_1 * \sqrt{a_1 * a_2}}{a_L} - \frac{b_2}{b_L} \right) \quad (3.47)$$

De maneira análoga, para a fase vapor, tem-se que

$$q_1 = q_V * \left(\frac{2 * y_1 * a_1 + 2 * y_2 * \sqrt{a_1 * a_2}}{a_V} - \frac{b_1}{b_V} \right) \quad (3.48)$$

$$q_2 = q_V * \left(\frac{2 * x_2 * a_2 + 2 * x_1 * \sqrt{a_1 * a_2}}{a_V} - \frac{b_2}{b_V} \right) \quad (3.49)$$

6. Cálculo do fator de compressibilidade das fases;

O cálculo do fator de compressibilidade das fases líquida e vapor foi realizado através de um processo iterativo utilizando as Equações 3.24 e 3.25, respectivamente.

7. Cálculo dos coeficientes de fugacidade das espécies;

Foram calculados os coeficientes de fugacidade das duas espécies da mistura, em ambas as fases, utilizando a Equação 3.50. Em seguida, calculou-se K_1 e K_2 através das Equações 3.51 e 3.52.

$$\ln \phi_i^p = Z^p - 1 - \ln(Z^p - \beta^p) - q_i * I^p \quad (3.50)$$

$$K_1 = \frac{\phi_1^L}{\phi_1^V} \quad (3.51)$$

$$K_2 = \frac{\phi_2^L}{\phi_2^V} \quad (3.52)$$

8. Determinação da função objetivo;

Como função objetivo, foi utilizada a Equação 3.53 a seguir.

$$FO = K_1 * x_1 + K_2 * x_2 - 1 \quad (3.53)$$

9. Determinação de restrições no solver;

Foi determinado que a pressão (P) deveria ser maior ou igual à zero e que a composição do componente um na fase vapor deveria estar entre zero e um.

10. Cálculo da pressão e da composição da fase vapor;

11. Cálculo do erro relativo.

Através dos valores calculados, os erros relativos foram calculados para cada ponto experimental utilizando as Equações 3.54 e 3.55.

$$\Delta P (\%) = \left| \frac{P_{cal} - P_{exp}}{P_{exp}} \right| * 100 \quad (3.54)$$

$$\Delta y_1 (\%) = \left| \frac{y_{1cal} - y_{1exp}}{y_{1exp}} \right| * 100 \quad (3.55)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dados experimentais dos sistemas binários obtidos de Wei *et al* (1995), estão descritos na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4. Dados experimentais utilizados no trabalho

CH₄ (1) + C₂H₆ (2)			
	P (bar)	x₁	y₁
230 K	7,01	0	0
	8,45	0,0186	0,1957
	9,38	0,0315	0,242
	10,27	0,0417	0,2968
	11,58	0,0585	0,3737
	13,2	0,0787	0,4445
	15,8	0,111	0,5276
	21,18	0,1785	0,6319
	27,566	0,2573	0,71
	33,39	0,3294	0,7538
	39,16	0,4002	0,7806
	43,03	0,448	0,7948
	50,93	0,5392	0,8133
	55,58	0,5962	0,8163
	60,33	0,6543	0,8146
	62,22	0,6813	0,8113
	63,61	0,7017	0,8056
64,87	0,7341	0,7915	
CH₄ (1) + CO₂ (2)			
	P (bar)	x₁	y₁
230 K	7,01	0	0
	8,45	0,0186	0,1957
	9,38	0,0315	0,242
	10,27	0,0417	0,2968
	11,58	0,0585	0,3737
	13,2	0,0787	0,4445
	15,8	0,111	0,5276
	21,18	0,1785	0,6319

Continua na próxima página.

Continuação da Tabela 4. Dados experimentais utilizados no trabalho

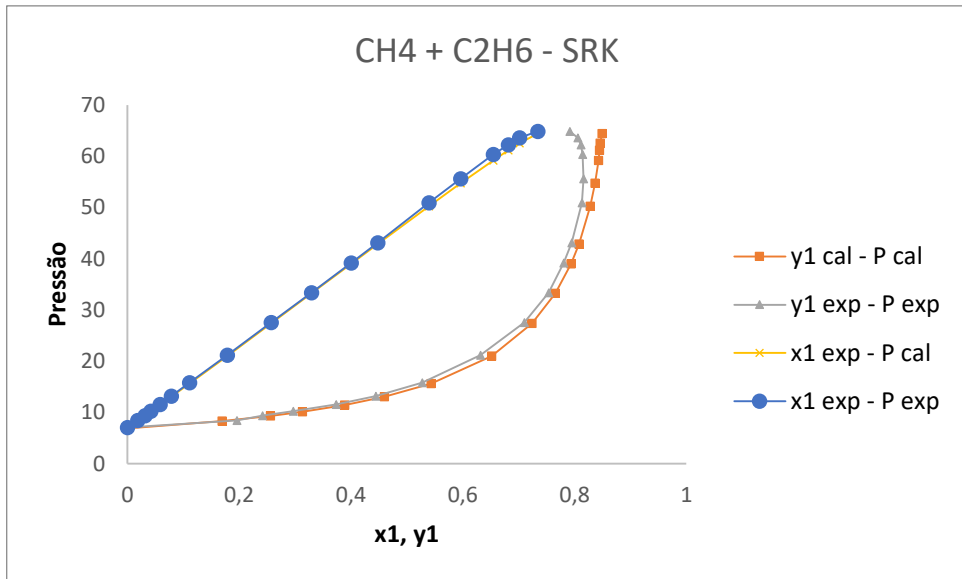
Fonte: Adaptado de Wei *et al*, 1995.

	27,566	0,2573	0,71
	33,39	0,3294	0,7538
	39,16	0,4002	0,7806
	43,03	0,448	0,7948
	50,93	0,5392	0,8133
	55,58	0,5962	0,8163
	60,33	0,6543	0,8146
	62,22	0,6813	0,8113
	63,61	0,7017	0,8056
	64,87	0,7341	0,7915
C₂H₆ (2) + CO₂ (1)			
	P (bar)	x₁	y₁
	7,01	0	0
	7,27	0,0096	0,0345
	7,99	0,04585	0,1513
	8,41	0,0745	0,1982
	8,83	0,1035	0,2452
	9,21	0,128	0,282
	9,48	0,1548	0,3225
230K	10,8	0,33	0,4782
	11,12	0,4092	0,5227
	11,22	0,4422	0,5402
	11,38	0,5195	0,575
	11,45	0,6844	0,6484
	11	0,8438	0,7403
	10,23	0,9326	0,8389
	9,36	0,9828	0,9451
	8,91	1	1

5.1 Sistema Metano + Etano

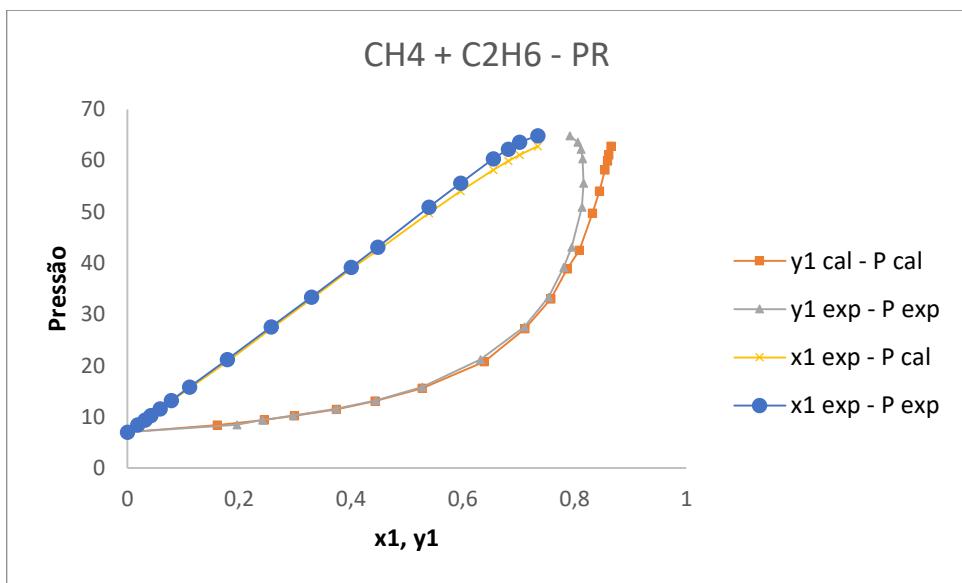
Os resultados da simulação do sistema binário metano e etano à 230 K, utilizando as equações de estado de SRK, PR e PRSV podem ser vistas na Figura 3, 4 e 5, respectivamente. Os valores obtidos estão descritos na Tabela A1.

Figura 3. Sistema binário metano e etano utilizando a EDE SRK à 230 K



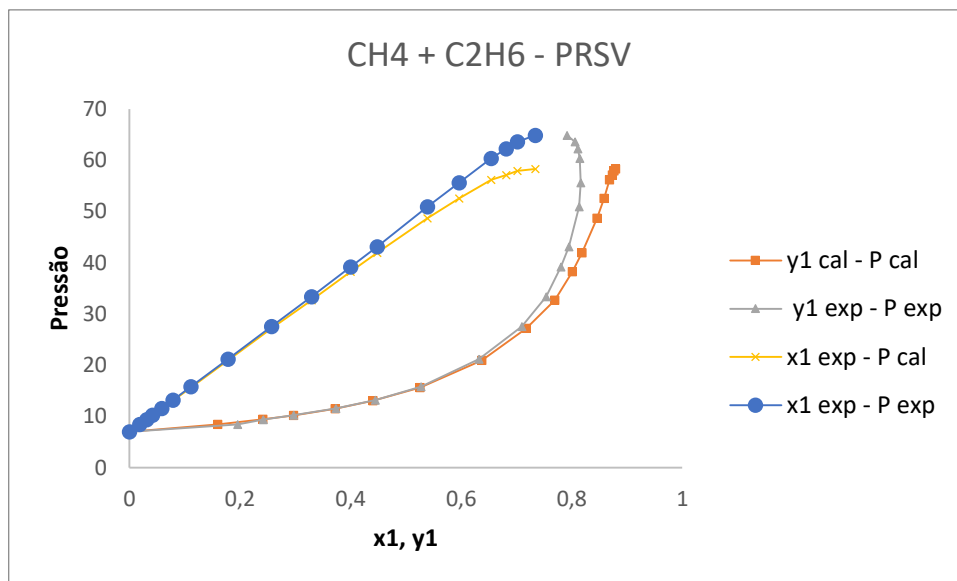
Fonte: Autora, 2020.

Figura 4. Sistema binário metano e etano utilizando a EDE PR à 230 K



Fonte: Autora, 2020.

Figura 5. Sistema binário metano e etano utilizando a EDE PRSV à 230 K



Fonte: Autora, 2020.

Visualmente, é possível notar que os resultados obtidos pela equação de Soave foram os mais satisfatórios, visto que as curvas obtidas foram as que mais se aproximaram dos valores experimentais de forma geral. Percebe-se também que ao utilizar equação de Peng Robinson Stryjek Vera, a curva de $y_{1cal} - P_{cal}$ se distanciou da curva de $y_{1exp} - P_{exp}$ e $x_{1exp} - P_{cal}$ se distanciou da curva de $x_{1exp} - P_{exp}$ a nos últimos pontos, isto é, próximo da região crítica.

Os resultados dos erros médios relativos para o cálculo da pressão e da composição da fase vapor estão descritos na Tabela 5.

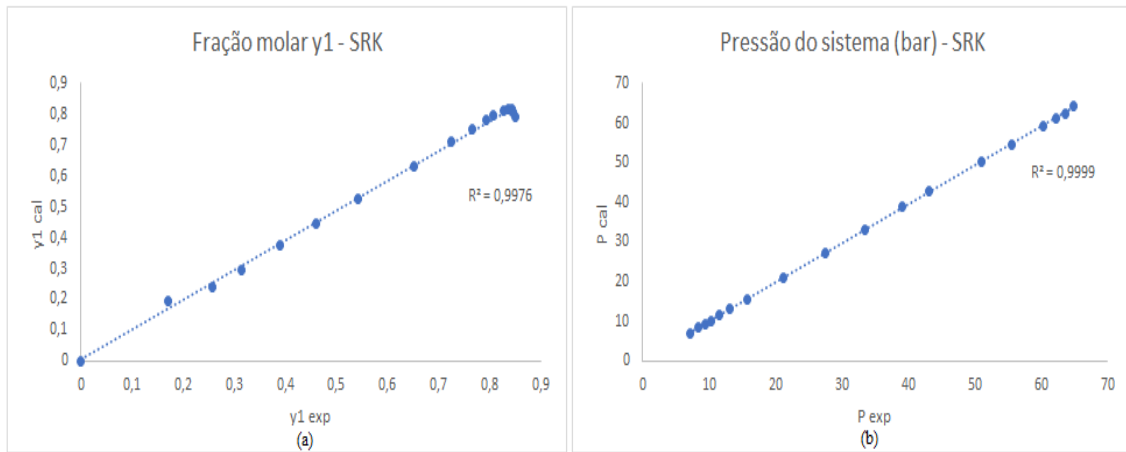
Tabela 5. Erros médios relativos do sistema metano + etano

EDE	T(K)	$\overline{\Delta P}$ (%)	$\overline{\Delta y_1}$ (%)
SRK		1,1552	3,8647
PR	230	1,7244	3,1816
PRSV		3,2127	4,0743

Fonte: Autora, 2020.

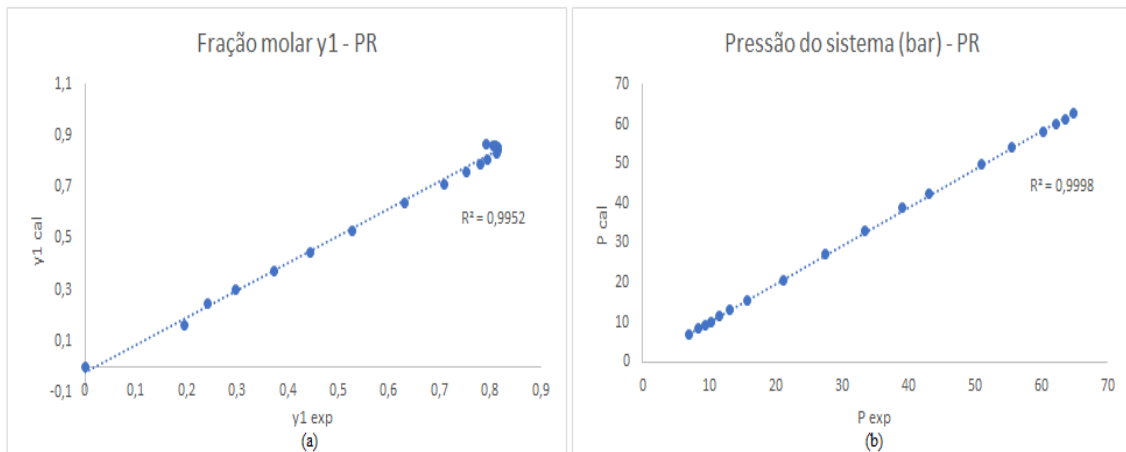
Por fim, os gráficos de valores da pressão do sistema e da composição da fase vapor foram plotados, a fim de avaliar a previsão do modelo com base no R^2 . Os gráficos estão representados nas Figuras 6, 7 e 8 abaixo.

Figura 6. Valores de R^2 para fração molar de CH_4 (a) e para a pressão do sistema (b) utilizando a EDE de SRK



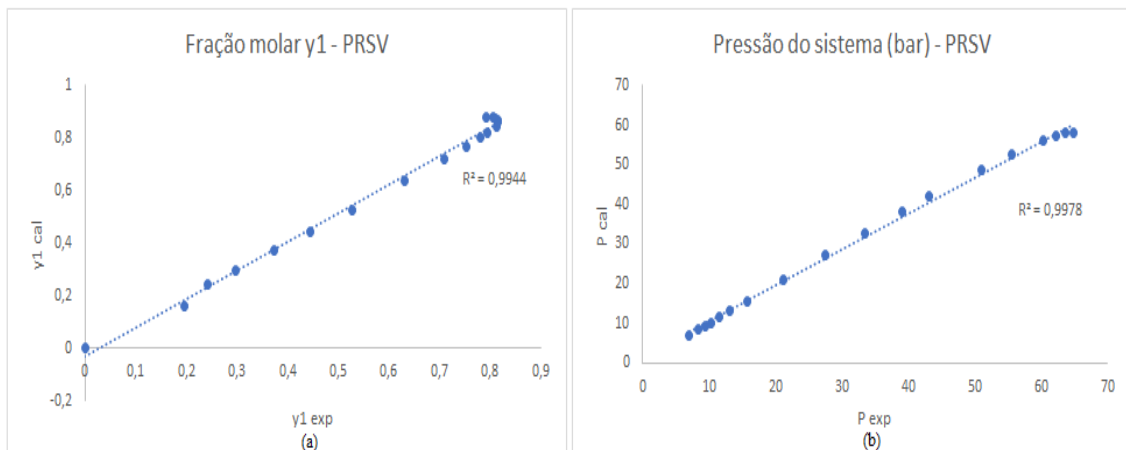
Fonte: Autora, 2020.

Figura 7. Valores de R^2 para fração molar de CH_4 (a) e para a pressão do sistema (b) utilizando a EDE de PR



Fonte: Autora, 2020.

Figura 8. Valores de R^2 para fração molar de CH_4 (a) e para a pressão do sistema (b) utilizando a EDE de PR



Fonte: Autora, 2020.

O R^2 ou coeficiente de determinação é uma medida de ajustamento de um modelo estatístico linear generalizado, o qual descreve o quanto o modelo consegue explicar os resultados. Quanto mais próximos os pontos estão da reta, melhor o acerto do modelo e mais próximo de um (NUNES, 2016).

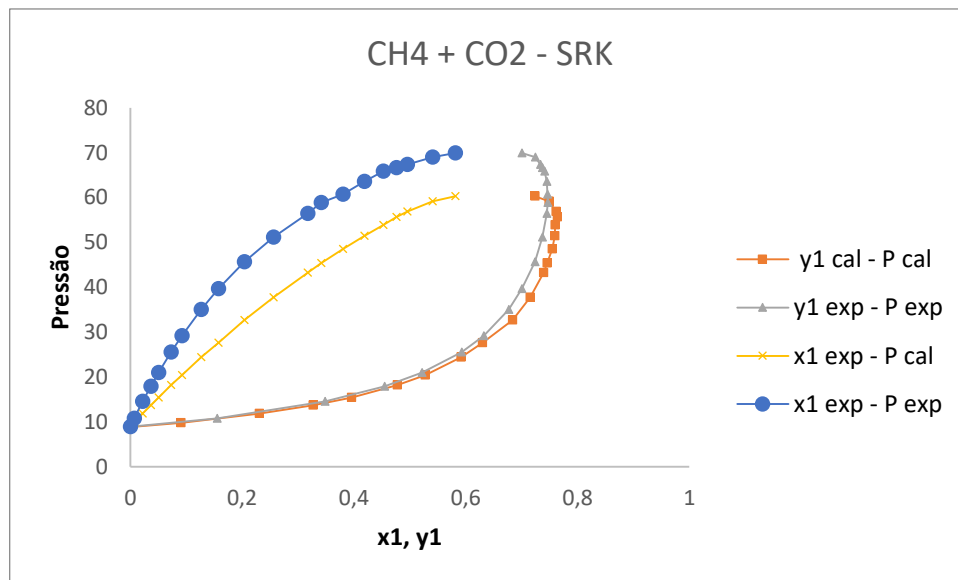
Dessa forma, percebe-se que, de forma geral, as três equações apresentaram resultados satisfatórios em relação à modelagem do sistema supercrítico. Entretanto, neste caso, o coeficiente de determinação não é suficiente para prever qual EDE obteve o melhor desempenho, pois ambas as equações apresentaram R^2 próximos de um.

O desempenho das equações de estado está relacionado ao fato do metano e do etano serem quimicamente similares, isto é, hidrocarbonetos de cadeia curtas e apolares. Logo, uma equação de estado relativamente simples é suficiente para modelar esse tipo de sistema.

5.2 Sistema Metano + CO₂

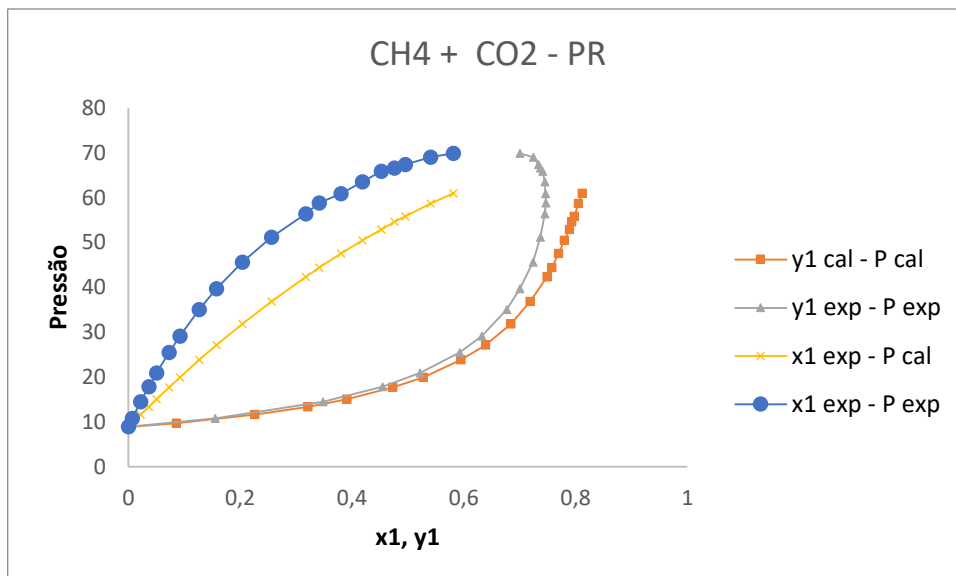
Os resultados da simulação do sistema binário metano e dióxido de carbono à 230 K, utilizando as equações de estado de SRK, PR e PRSV podem ser vistas na Figura 9, 10 e 11, respectivamente. Os valores obtidos estão descritos na Tabela A2.

Figura 9. Sistema binário metano e dióxido de carbono utilizando a EDE SRK à 230 K



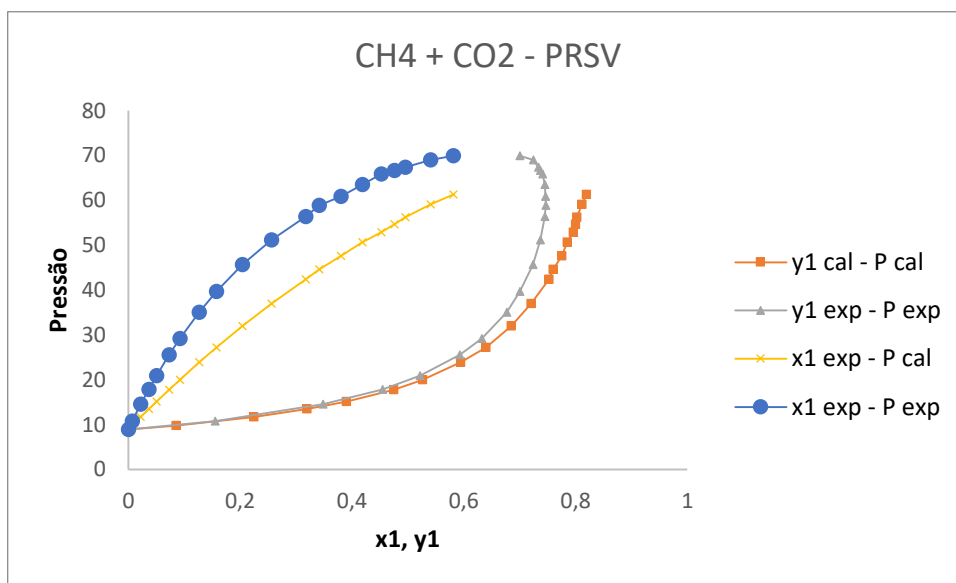
Fonte: Autora, 2020.

Figura 10. Sistema binário metano e dióxido de carbono utilizando a EDE PR à 230 K



Fonte: Autora, 2020.

Figura 11. Sistema binário metano e dióxido de carbono utilizando a EDE PRSV à 230 K



Fonte: Autora, 2020.

Diante dos resultados obtidos, é possível observar que as pressões calculadas dos últimos pontos não se aproximaram dos valores experimentais em nenhuma das equações utilizadas. Entretanto, é possível perceber que, apesar dos desvios dos últimos pontos, a curva de $y_{1\text{cal}}$ da EDE de Soave foi a que mais seguiu a tendência da curva de $y_{1\text{exp}}$.

Os resultados dos erros médios relativos para o cálculo da pressão e da composição da fase vapor estão descritos na Tabela 6.

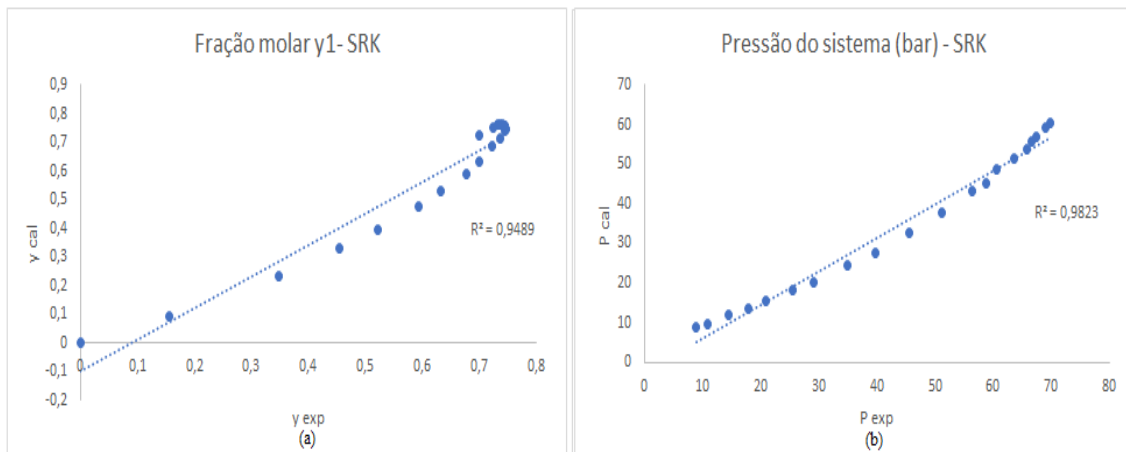
Tabela 6. Erros médios relativos do sistema metano + dióxido de carbono

EDE	T(K)	$\overline{\Delta P}$ (%)	$\overline{\Delta y_1}$ (%)
SRK		20,8556	10,777
PR	230	22,1188	12,9607
PRSV		21,7835	13,3517

Fonte: Autora, 2020.

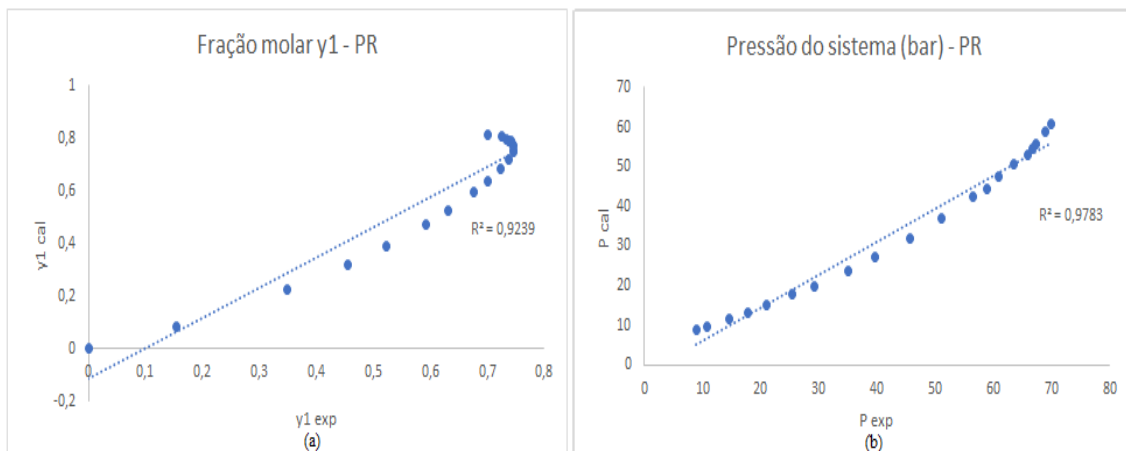
Por fim, os gráficos de valores da pressão do sistema e da composição da fase vapor foram plotados, a fim de avaliar a previsão do modelo com base no R^2 . Os gráficos estão representados nas Figuras 12, 13 e 14 abaixo.

Figura 12. Valores de R^2 para fração molar de CH_4 (a) e para a pressão do sistema (b) utilizando a EDE de SRK



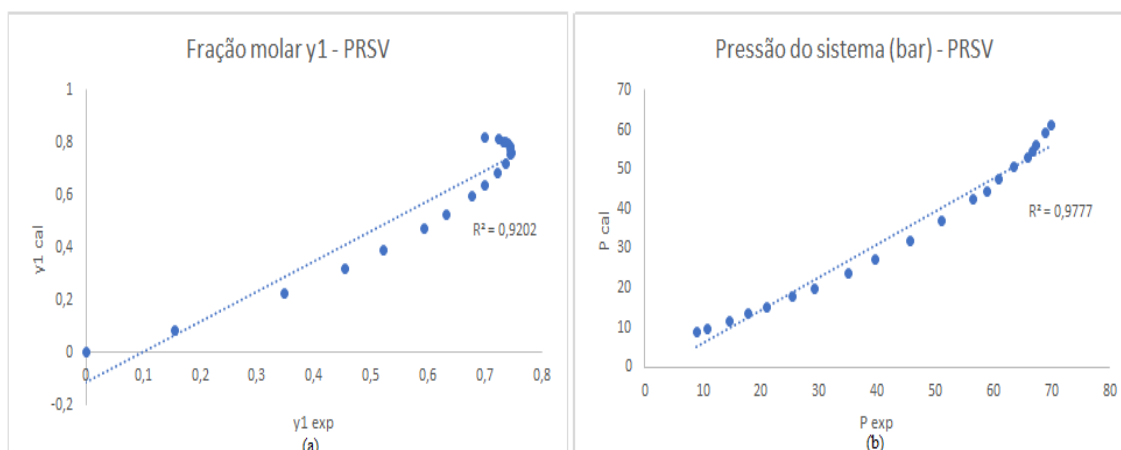
Fonte: Autora, 2020.

Figura 13. Valores de R^2 para fração molar de CH_4 (a) e para a pressão do sistema (b) utilizando a EDE de PR



Fonte: Autora, 2020.

Figura 14. Valores de R^2 para fração molar de CH_4 (a) e para a pressão do sistema (b) utilizando a EDE de PRSV



Fonte: Autora, 2020.

Dessa forma, nota-se que as equações de estado utilizadas não conseguiram modelar o sistema em estudo de maneira satisfatória na proximidade do ponto crítico, pois ambas apresentaram elevados erros médios relativos.

Entretanto, apesar dos desvios obtidos, a equação de Soave obteve os melhores resultados, pois, entre as EDEs estudadas, apresentou os menores erros em relação à pressão e à composição da fase vapor, sendo 20,8556% e 10,777%, respectivamente. Além disso, esta EDE apresentou os melhores R^2 , conferindo uma maior confiabilidade dos resultados.

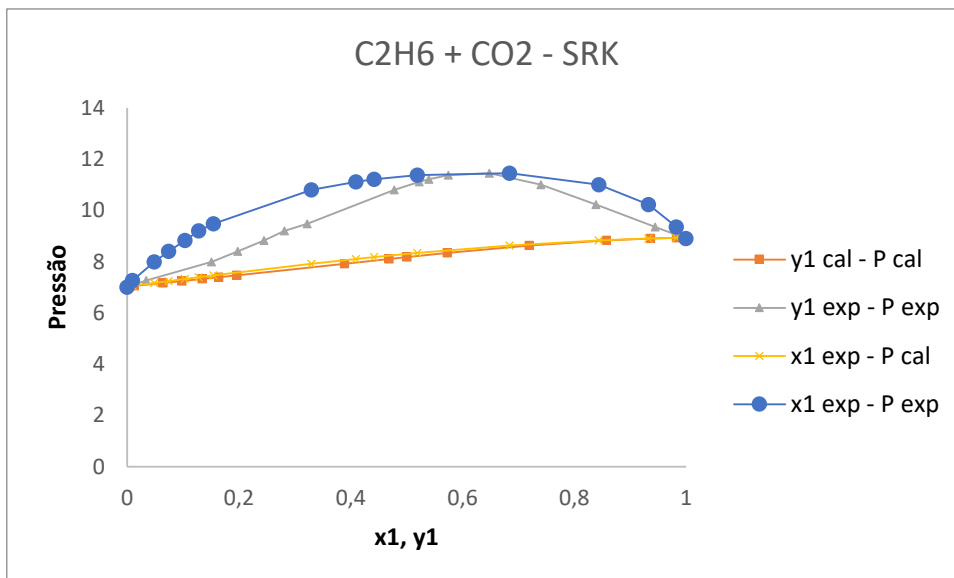
Conforme o trabalho desenvolvido por Al Sahhaf *et al* (1983), as regras de mistura não levam em conta as interações das moléculas. Logo, não se espera previsões precisas para esse tipo de sistema, o qual apresenta interações hidrocarboneto – não hidrocarboneto envolvendo um componente com momento quadrupolo alto.

De acordo com Wei *et al* (1995), os resultados correspondem muito bem em pressões mais baixas, mas se desviam substancialmente perto da região crítica. Esta é uma característica comum de equações cúbicas simples, fazendo com que essas EDEs representem incorretamente o comportamento crítico.

5.3 Sistema Etano + CO_2

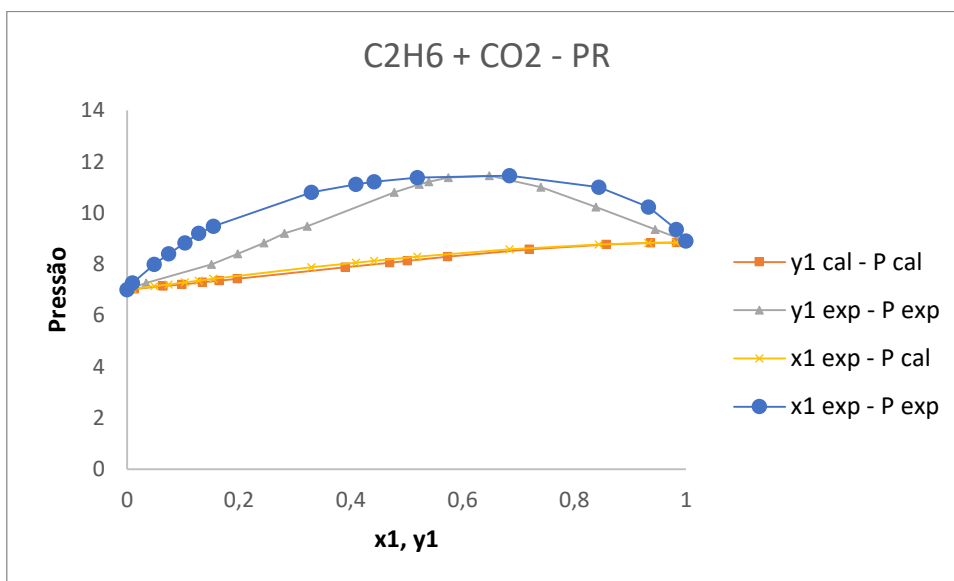
Os resultados da simulação do sistema binário etano e dióxido de carbono à 230 K, utilizando as equações de estado de SRK, PR e PRSV podem ser vistas na Figura 15, 16 e 17, respectivamente. Os valores obtidos estão descritos na Tabela A3.

Figura 15. Sistema binário etano e dióxido de carbono utilizando a EDE SRK à 230 K



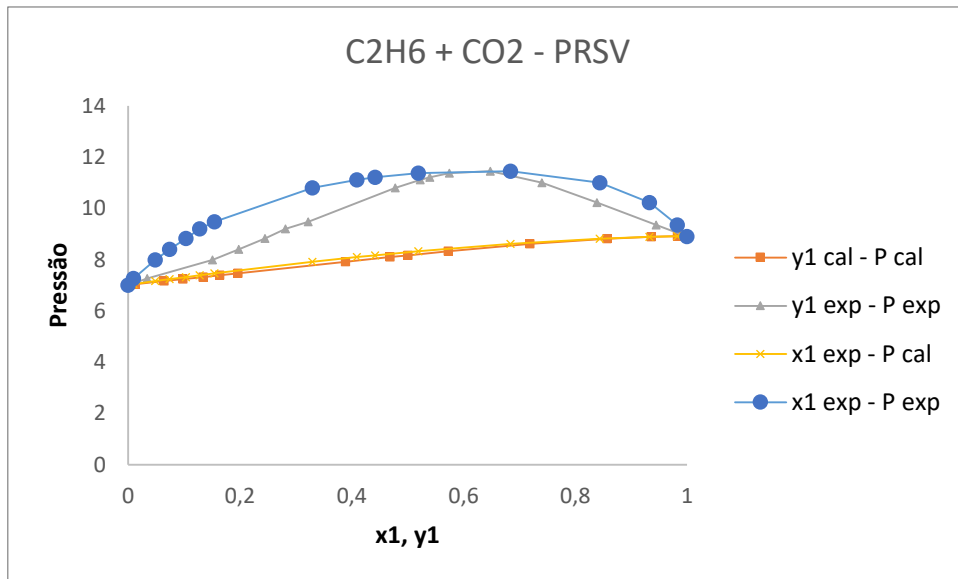
Fonte: Autora, 2020.

Figura 16. Sistema binário etano e dióxido de carbono utilizando a EDE PR à 230 K



Fonte: Autora, 2020.

Figura 17. Sistema binário etano e dióxido de carbono utilizando a EDE PRSV à 230 K



Fonte: Autora, 2020.

Conforme Ohgaki e Katayama (1977), dados do equilíbrio líquido vapor mensurados para esse sistema em uma região de temperatura onde o ponto de azeótropo (à determinada pressão, as composições das fases líquidas e gasosas são iguais) não é observado são escassos por conta da dificuldade na medição experimental.

De acordo com as Figuras acima, os diagramas apresentam características de sistema subcrítico, visto que as temperaturas dos sistemas foram todas inferiores à temperatura crítica dos componentes envolvidos. Entretanto, é possível perceber que as EDEs não conseguiram modelar o sistema em questão.

Os resultados dos erros médios relativos para o cálculo da pressão e da composição da fase vapor estão descritos na Tabela 7.

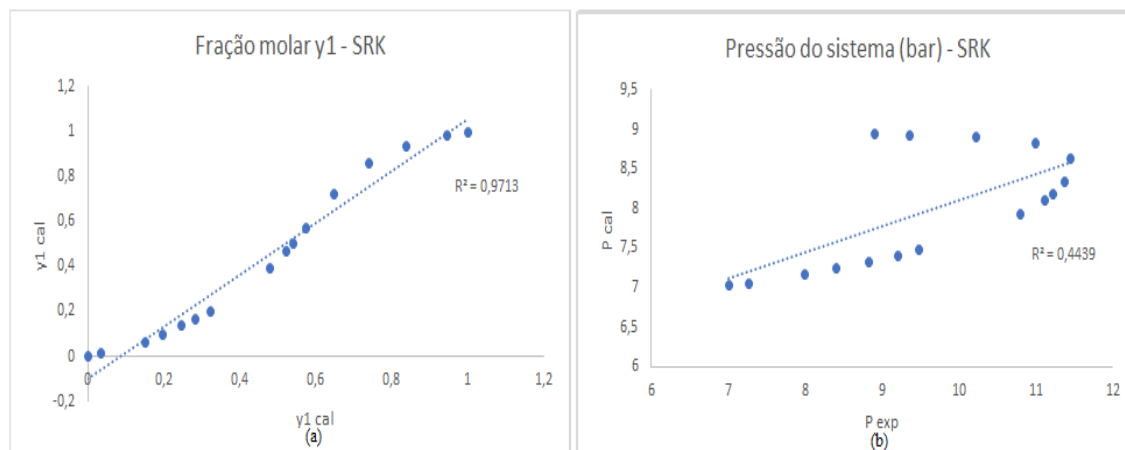
Tabela 7. Erros médios relativos do sistema metano + dióxido de carbono

EDE	T(K)	$\overline{\Delta P}$ (%)	$\overline{\Delta y_1}$ (%)
SRK	230	15,9268	23,402
PR		16,3663	23,296
PRSV		15,9708	23,3954

Fonte: Autora, 2020.

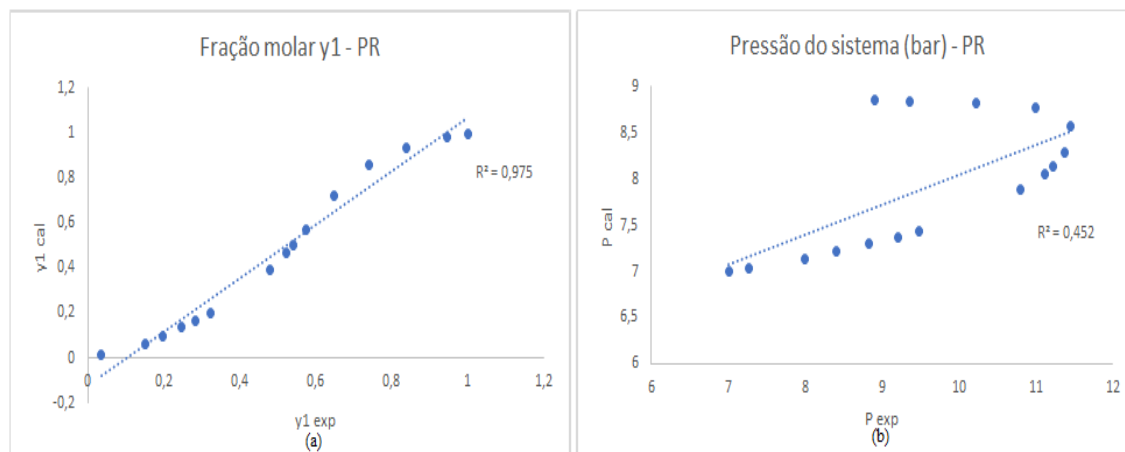
Por fim, os gráficos de valores da pressão do sistema e da composição da fase vapor foram plotados, a fim de avaliar a previsão do modelo com base no R^2 . Os gráficos estão representados nas Figuras 18, 19 e 20 abaixo.

Figura 18. Valores de R^2 para fração molar de CO_2 (a) e para a pressão do sistema (b) utilizando a EDE de SRK



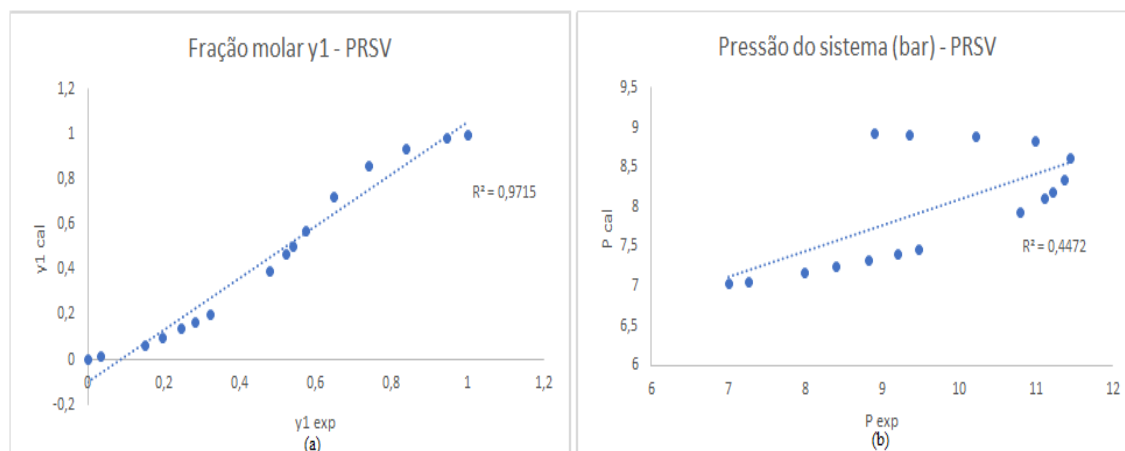
Fonte: Autora, 2020.

Figura 19. Valores de R^2 para fração molar de CO_2 (a) e para a pressão do sistema (b) utilizando a EDE de PR



Fonte: Autora, 2020.

Figura 20. Valores de R^2 para fração molar de CO_2 (a) e para a pressão do sistema (b) utilizando a EDE de PRSV



Fonte: Autora, 2020.

Dessa forma, observa-se que a metodologia adotada não foi capaz de modelar o sistema, pois embora os R^2 obtidos em relação à composição da fase vapor tenham sido relativamente satisfatórios, os resultados obtidos em relação à pressão do sistema foram muito distantes de um, o que confere a não confiabilidade dos resultados obtidos.

Os dados experimentais utilizados por Nunes (2016) são os mesmos deste trabalho e a EDE de PR foi utilizada para modelar o sistema em questão utilizando o simulador SPACES. Dessa forma, o autor obteve baixos erros médios relativos para o cálculo da pressão e da composição da fase vapor, conseguindo, conseqüentemente, modelar o sistema em estudo.

Neste trabalho, optou-se por utilizar a ferramenta do Solver do Excel devido à simplicidade e facilidade do uso. Entretanto, esta ferramenta não é adequada para resolver este tipo de problema. Logo, o uso de uma ferramenta mais robusta poderia ter sido suficiente, apesar das limitações das equações de estado escolhidas, para a modelagem do sistema em questão.

6. CONCLUSÃO

Para o sistema de metano e etano, as três equações estudadas obtiveram resultados semelhantes. Em relação à pressão do sistema, as equações de SRK, PR e PRSV apresentaram, respectivamente, R^2 iguais a 0,999, 0,9998 e 0,9978, além disso, erros médios relativos iguais à 1,1552%, 1,7244% e 3,2127%. No que se refere à fração molar do componente um, obteve-se R^2 iguais a 0,9976, 0,9952 e 0,9944, apresentando também erros médios relativos iguais à 3,8647%, 3,1816% e 4,0743.

Em relação ao sistema metano + dióxido de carbono, os R^2 obtidos em relação à pressão do sistema e a fração molar do componente um foram, respectivamente, 0,9823 e 0,9489 para a EDE de SRK, 0,9783 e 0,9239 para a EDE de PR e 0,9777 e 0,9202 para a EDE de PRSV. Os erros médios relativos obtidos em relação à pressão e a fração molar foram 20,8556% e 10,777% para SRK, 22,1188% e 12,9607% para PR e 21,7835% e 13,3517% para PRSV.

No que se refere ao sistema etano + dióxido de carbono, os R^2 obtidos em relação à pressão do sistema e a fração molar do componente um foram, respectivamente, 0,4439 e 0,9713 para a EDE de SRK, 0,452 e 0,975 para a EDE de PR e 0,4472 e 0,9715 para a EDE de PRSV. Os erros médios relativos obtidos em relação à pressão e a fração molar foram 15,9268% e 23,402% para SRK, 16,3663% e 23,296% para PR e 15,9708% e 23,3954% para PRSV.

Diante dos resultados obtidos, foi possível observar que embora as equações de estado de Soave e Peng Robinson sejam muito utilizadas nas indústrias em geral, elas apresentam limitações para o uso na indústria de gás natural por serem relativamente simples para a modelagem dos sistemas na proximidade do ponto crítico.

Além disso, embora a equação de estado de Peng Robinson Stryjek Vera seja uma modificação da equação de Peng Robinson, os resultados obtidos foram muito semelhantes com as demais equações, o que permite afirmar que uma equação com mais parâmetros ajustáveis não confere uma maior convergência da modelagem dos sistemas.

Dessa forma, pode-se concluir que a metodologia adotada e a ferramenta computacional escolhida apresentam melhores desempenhos para sistemas quimicamente iguais, como o metano + etano.

Para os demais sistemas (metano + dióxido de carbono e etano + dióxido de carbono), resultados mais satisfatórios seriam obtidos se equações de estado mais complexas fossem utilizadas ou uma ferramenta mais robusta que o Solver do Excel fosse utilizada.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO. Estudo sobre o aproveitamento do gás natural do pré sal. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/arquivos/estudos/aproveitamento-gn-pre-sal.pdf>>. Acesso em 20/10/2020.

AL-SAHHAF, T.; KIDNAY, A. J.; SLOAN, E. D. Liquid + vapor equilibriums in the nitrogen + carbono dioxide + methan system. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 22. p. 372-380, 1983.

ARCE-CASTILLO, P. F. Modelagem do equilíbrio multifásico e de fenômenos críticos em sistemas ternários contendo dióxido de carbono + polímero + co-solvente usando equações de estado. 241 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campinas. São Paulo, 2005.

ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

BOCCIA, R. Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido Vapor (ELV) da mistura metano-etanol. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

FILHO, J. Modelagem e Otimização termodinâmica de sistemas ternários em equilíbrio líquido vapor. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2019.

ITO, V. M. Otimização de Colunas de Destilação Complexas. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Federal de Campinas. Programa de Mestrado. Campinas. 2002.

JHA, S. K., MADRAS, G. Correlations for binary phase equilibria in high-pressure carbon dioxide. *Fluid Phase Equilib*, 238, p.174-179, 2005.

KOKSOY, O. YALCINOZ, T. Mean square error criteria to multiresponse process optimization by a new genetic algorithm. *Applied Mathematics and Computation*, v. 175, n. 2, p. 1657-1674, 2006.

KONYNENBURG, P. H. V.; SCOTT, R. L., Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures. *Phil Trans. R.Soc. Lond.*, v. 298, p. 495-540; 1980.

KORETSKY, M. Termodinâmica para Engenharia Química. Tradução Marcio José Estillac de Mello Cardoso, Oswaldo Esteves Barcia, Rosana Janot Martins. Rio de Janeiro. LTC, 2007.

LEÃO, H. Abordagem Ghamma-Phi para o Equilíbrio Líquido Vapor. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2014.

MADURO, R. M. Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Nicotina + Água + Extratante. Dissertação de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas, 2005.

NAPOLEÃO, D. Determinação da Entropia de Mistura Amônia e Água para aplicações em Processos de Refrigeração por Absorção. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2003.

NOGUEIRA, L. S. C.; MEHL, A.; PESSOA, F. L. P.; SILVA, S. M. C. da. Estimação dos parâmetros de interação binária do sistema CO₂ + n-hexadecano. *VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*. Uberlândia, Minas Gerais, 2009.

NUNES, H. Modelagem de dados de equilíbrio para misturas de CO₂ e hidrocarbonetos leves sob altas pressões. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2016.

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.

OLIVEIRA, L. G. et al. Planilhas Excel/VBA para problemas envolvendo o equilíbrio líquido vapor em sistemas binárias. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUIMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 11., Campinas. *Anais...* São Paulo: Blucher Proceedings, 2015.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. The Properties of Gases and Liquids. New York: Mcgraw-Hill, 2001.

SIEDER, G., MAURER, G. An extension of the Peng–Robinson equation of state for the correlation and prediction of high-pressure phase equilibrium in systems containing supercritical carbon dioxide and a salt. *Fluid Phase Equilib*, v. 225, p. 85-99, 2004.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 7ª Ed. Rio de Janeiro. Editora LTC, 2007.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, Vol. 27, pp. 1197-1203, 1972.

STRYJEK, R.; VERA, H. PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures. Departamento of Chemical Engineering, McGill University, Montreal, P. Q., Canada H3A 2A7. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 64, 1986.

TSAI, J.C.; CHEN, Y.P. Application of a volume-translated Peng Robinson equation of state on vapor liquid equilibrium calculations. *Fluid Phase Equilibri.*, v. 145, p. 193-215, 1998.

WALAS, S. M. Phase Equilibrium in Chemical Engineering. Stoneham, MA: Butterworth, 1985.

WARK JR, K. Advanced thermodynamics for engineers. New York. *McGraw-Hill series in mechanical engineering*, 1985. cap. 5, p. 159-185.

WEI, M. W; BROWN, T. S.; KIDNAY, A. J.; SLOAN, E. D. Vapor + Liquid Equilibria for the ternary system methane + ethane + carbon dioxide at 230 K and Its Constituent Binaries at Temperatures from 207 to 270 K. *J. Chem. Eng.* 1995, 40, p. 726-731.

APÊNDICE

Tabela A1. Valores da pressão e composição da fase vapor do metano do sistema metano + etano

SRK		PR		PRSV	
P cal	y _{1cal}	P cal	y _{1cal}	P cal	y _{1cal}
6,8815	0	6,9995	0	7,0225	0
8,3403	0,1695	8,4141	0,1609	8,4434	0,1597
9,9554	0,2561	9,3984	0,2450	9,4349	0,2415
10,1391	0,3132	10,1883	0,2993	10,2199	0,2971
11,4631	0,3890	11,4824	0,3738	11,5155	0,3724
13,0605	0,4599	13,0514	0,4433	13,0862	0,4406
15,6233	0,5433	15,5621	0,5276	15,6065	0,5255
21,0195	0,6518	20,7539	0,6385	20,9326	0,6376
27,3734	0,7241	27,2152	0,7112	27,1725	0,7176
33,2281	0,7656	33,0128	0,7578	32,6803	0,7692
38,9992	0,7936	38,8476	0,7870	38,2722	0,8011
42,8947	0,8079	42,4656	0,8088	41,9372	0,8188
50,2556	0,8280	49,8662	0,8323	48,6474	0,8455
54,7462	0,8369	54,0651	0,8446	52,5452	0,8584
59,1519	0,8432	58,1885	0,8546	56,1697	0,8686
61,1358	0,8446	59,9072	0,8588	57,1271	0,8738
62,5525	0,8457	61,1296	0,8614	57,8900	0,8763
64,3963	0,8793	62,8043	0,8653	58,2607	0,8792

Fonte: Autora, 2020.

Tabela A2. Valores da pressão e composição da fase vapor do metano do sistema metano + dióxido de carbono

SRK		PR		PRSV	
P cal	y _{1cal}	P cal	y _{1cal}	P cal	y _{1cal}
8,8312	0	8,8430	0	8,9146	0
9,7649	0,0904	9,7297	0,0860	9,8017	0,0853
11,8311	0,2309	11,6154	0,2261	11,6883	0,2246
13,6687	0,3272	13,3833	0,3216	13,4569	0,3198
15,3996	0,3957	15,0458	0,3914	15,1185	0,3898
18,1681	0,4777	17,7379	0,4732	17,7918	0,4749
20,4101	0,5274	19,9175	0,5276	19,9941	0,5264
24,3488	0,5916	23,8190	0,5951	23,9140	0,5943
27,6142	0,6297	27,1027	0,6392	27,1787	0,6394
32,6563	0,6839	31,8640	0,6843	31,9641	0,6852
37,7169	0,7152	36,8526	0,7188	36,9924	0,7206
43,249	0,7392	42,3008	0,7490	42,3744	0,7525
45,3372	0,7458	44,3840	0,7577	44,6023	0,7601
48,5305	0,7547	47,5472	0,7699	47,5925	0,7754
51,4563	0,7592	50,4853	0,7801	50,6980	0,7849
53,8267	0,7600	52,9095	0,7889	52,8681	0,7958
55,6355	0,7637	54,5890	0,7932	54,6595	0,8003
56,6355	0,7617	55,8473	0,7975	56,2101	0,8024
59,1119	0,7491	58,6991	0,8054	59,1023	0,8114
60,269	0,7241	60,9740	0,8120	61,3013	0,8193

Fonte: Autora, 2020.

Tabela A3. Valores da pressão e composição da fase vapor do CO₂ do sistema etano + dióxido de carbono

SRK		PR		PRSV	
P cal	y_{1cal}	P cal	y_{1cal}	P cal	y_{1cal}
7,0264	0	6,9996	0	7,0225	0
7,0553	0,0131	7,0270	0,0131	7,0514	0,0130
7,1709	0,0648	7,1396	0,0650	7,1670	0,0647
7,2468	0,0982	7,2097	0,0986	7,2421	0,0982
7,3301	0,1346	7,2939	0,1351	7,3257	0,1346
7,3995	0,1646	7,3639	0,1652	7,3951	0,1646
7,4738	0,1967	7,4320	0,1974	7,4685	0,1968
7,9253	0,3896	7,8884	0,3904	7,9207	0,3897
8,1083	0,4689	8,0580	0,4699	8,1031	0,4691
8,1804	0,5008	8,1307	0,5017	8,1754	0,5008
8,3393	0,5731	8,2907	0,5738	8,3342	0,5729
8,6272	0,7196	8,5793	0,7197	8,6192	0,7189
8,8296	0,8575	8,7652	0,8574	8,8197	0,8571
8,9031	0,9367	8,8290	0,9365	8,8899	0,9363
8,9293	0,9835	8,8458	0,9834	8,9134	0,9834
8,9353	1	8,8513	1	8,9183	1

Fonte: Autora, 2020.

ANEXOS

Tabela A4. Propriedades características das espécies puras

Espécie	ω	T_c (K)	P_c (bar)
Metano	0,012	190,6	45,99
Etano	0,100	305,3	48,72
Dióxido de carbono	0,224	304,2	73,83

Fonte: Adaptado de Smith *et al*, 2009.