

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS CENTRO DE TECNOLOGIA - CTEC CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA



MARLOS FERREIRA BARBOSA

ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MISTURAS BINÁRIAS A PARTIR DE EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

Maceió - AL 2024



MARLOS FERREIRA BARBOSA



ESTUDO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MISTURAS BINÁRIAS A PARTIR DE EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

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

Orientador/a: Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel

Maceió - AL 2024

Catalogação na Fonte Universidade Federal de Alagoas Biblioteca Central Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

B238e	Barbosa, Marlos Ferreira.
	Estudo de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias a partir de
	equações de estado cúbicas / Marlos Ferreira Barbosa. – 2024.
	53 f. il. : figs. ; tabs. color.
	Orientador: Wagner Roberto de Oliveira Pimentel.
	Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química).
	Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2024.
	Bibliografia: f. 49-50.
	Anexos: f. 51-53.
	1. Equilíbrio líquido-vapor. 2. Sistema binário. 3. Equações de estado cúbicas. L. Título
	CDU:544.3

AGRADECIMENTOS

Minha jornada na graduação e no desenvolvimento deste trabalho só foi possível com a ajuda de várias pessoas, que lutaram e sonharam comigo. Assim sendo, agradeço:

Aos meus pais, Marinalva e Mauricésar, e ao meu irmão, Júnior, por tornarem essa jornada possível e por me oferecem compreensão e apoio nos momentos em que mais precisei.

Ao professor Wagner Roberto de Oliveira Pimental Pimentel, por toda sua paciência e disponibilidade em me orientar no desenvolvimento deste trabalho e por, antes de tudo, despertar em mim, com suas aulas, interesse por termodinâmica.

Ao PET Ciência & Tecnologia, por ter sido minha casa durante grande parte da graduação me dando um local para aprender e para criar amigos, em especial Matheus Monteiro, que pretendo carregar por bastante tempo.

Ao LCCV, por ter despertado uma paixão por programação que até eu então eu desconhecia e por ter me dado amigos, em especial Wallison Araújo e Diego Bezerra, que sempre me apoiaram nos desafios enfrentados.

Aos amigos da graduação, por terem vivido cada prova, seminário e projeto junto comigo e por terem deixado o caminho mais leve me fazendo acreditar que graduação não é competição. Em especial, ao meu amigo Lucas Carvalho, que mesmo longe, esteve perto compartilhando cada obstáculo e cada vitória.

Às minhas amigas, Natália Carvalho e Yasmin Xavier, por escutarem cada relato que compartilhei com atenção e me aconselharem sempre.

RESUMO

Processos de separação, importantes para diversas indústrias, envolvem processos específicos de transferência de massa, como a destilação, e estão baseados no equilíbrio líquido-vapor das substâncias presentes em variados sistemas de interesse econômico. Dado isso, a descrição quantitativa de sistemas multi-componentes envolvendo as fases líquida e vapor são relevantes e objeto de estudos. A determinação experimental desses dados nem sempre é viável considerando restrições de tempo e de custo. Assim sendo, esse trabalho explora o uso de equações de estado como ferramenta analítica e preditiva para a obtenção de dados do equilíbrio líquido-vapor a partir da abordagem simétrica. O trabalho utilizou dados experimentais disponíveis na literatura como referência para a obtenção de dados de acurácia e precisão, aplicando as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson e Peng-Robinson-Stryjek-Vera para sistemas binários relevantes para a indústria do petróleo. A comparação com os resultados experimentais indicou que a utilização desse método preditivo para sistemas envolvendo dióxido de carbono é limitada, considerando seu comportamento particular na região próxima ao ponto crítico. Apesar disso, foram obtidos resultados promissores para o sistema metano-etano, que possui componentes quimicamente similares, e para o sistema $C_5H_{12} + C_6H_{14}$, que apresenta valores elevados de temperatura crítica. Além disso, foi analisado o impacto da aplicação de 3 metodologias de determinação analítica do componente de interação binária e, nesse contexto, a metodologia proposta por (GAO et al., 1992) obteve os melhores resultados. As simulações foram realizadas utilizando a ferramenta computacional Python, a qual foi considerada adequada para predições analíticas simples, desde que as limitações propostas pela equações de estado aplicadas sejam consideradas.

Palavras-chave: Equilíbrio Líquido-Vapor, Sistemas Binários, Equações de Estado.

ABSTRACT

Separation processes, important for various industries, involve specific mass transfer processes, such as distillation, and are based on the liquid-vapor equilibrium of substances present in various systems of economic interest. Given this, the quantitative description of multi-component systems involving liquid and vapor phases is relevant and the subject of studies. The experimental determination of these data is not always feasible considering time and cost constraints. Therefore, this work explores the use of equations of state as an analytical and predictive tool for obtaining liquid-vapor equilibrium data from a symmetric approach. The work used experimental data available in the literature as a reference for obtaining accuracy and precision data, applying the Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, and Peng-Robinson-Stryjek-Vera equations of state for binary systems relevant to the petroleum industry. Comparison with experimental results indicated that the use of this predictive method for systems involving carbon dioxide is limited, considering its particular behavior near the critical point. Nevertheless, promising results were obtained for the methane-ethane system, which is chemically similar, and for the C5H12 + C6H14 system, which exhibit high critical temperature values. Additionally, the impact of applying three analytical methodologies for determining the binary interaction component was analyzed, and in this context, the methodology proposed by (GAO et al., 1992) yielded the best results. Simulations were performed using the Python computational tool, which was considered suitable for simple analytical predictions, provided that the limitations proposed by the applied equations of state are considered.

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

LISTA DE FIGURAS

ciclohexane tetraclorome	com T = tano cor	$^{-1}$ -Xy para o E =325K; (b) 2-1 n P =	metilbutano + 0.1MPa; (ciclohexa d) aceto	no com P na +	$\begin{array}{rcl} \text{de binarios: (a) } 2 \\ = & 0.1 \text{MPa; (c)} \\ \text{triclorometano} \end{array}$	2-metilbutano + nitrometano + com P =
0.1MPa Figura 2. A	Algoritmo	para cálculo d	os pontos de	bolha de	uma mistur	a a partir de ur	16 na equação de 25
Figura 3. Gi e através da 210K	ráfico comp 1 EDE SRI	arativo entre va K sem aplicar	llores de pressã regra de mist	o e compos ura para u	sição da fase m sistema (vapor obtidos exp CH ₄ (1) + C ₂ H ₆	berimentalmente (2) com T = $$
Figura 4. Gr e através da C_2H_6 210K	ráfico comp EDE SRK ι	arativo entre va utilizando a regr (2)	llores de pressã ra de mistura pr	o e compos oposta por	sição da fase (GAO et al., com	vapor obtidos exp 1992) para um sis T	berimentalmente stema CH ₄ (1) + = 29
Figure 5 G	ráfico comp	arativo entre va	lores de pressã	o e compos	sição da fase	vanor obtidos exr	erimentalmente
e através da sistema	EDE SRK CH4	utilizando a ro	egra de mistur +	a proposta C ₂ H ₆	por (CHUE (2)	H; PRAUSNITZ, com	1967) para um T =
210K	·			- •			
Figura 6. Gi e através da	ráfico comp a EDE PR	arativo entre va sem aplicar r	llores de pressã egra de mistu	o e compos ra para un	sição da fase 1 sistema C	vapor obtidos exp CH_4 (1) + C_2H_6	berimentalmente (2) com T =
210K							
Figura 7. Ga e através da	ráfico comp EDE PR uti	arativo entre va ilizando a regra	lores de pressã de mistura pro	o e compos posta por (sição da fase GAO et al.,	vapor obtidos exp 1992). para um sis	berimentalmente stema $CH_4(1)$ +
C_2H_6		(2)			com	Т	=
210K				••••••			
Figura 8. G	ráfico comp	arativo entre va	lores de pressã	o e compos	sição da fase	vapor obtidos exp	perimentalmente
e atraves da	EDE PR uti	lizando a regra	de mistura proj	posta por (C	CHUEH; PR.	AUSNITZ, 1967	para um sistema
CH4 210V	(1)	+	C_2H_6	(2)		com	1 = 22
210K	ráfico comn	·····	lanaa da muaaa	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •			
riguia 7. Ol		arativo entre va		o e compos	vição da face	vanor obtidos evr	perimentalmente
e através da	FDF PRS	arativo entre va	regra de mis	o e compos	sição da fase	vapor obtidos exp $CH_4(1) + C_2H_6$	(2) com T =
e através da 210K	EDE PRS	SV sem aplicar	regra de mis	tura para u	sição da fase um sistema	vapor obtidos exp CH_4 (1) + C_2H_6	(2) com T = 34
e através da 210K Figura 10. C	EDE PRS	SV sem aplicar parativo entre va	regra de mis alores de press	tura para u tura compos ão e compos	sição da fase um sistema sição da fase	vapor obtidos exp CH_4 (1) + C_2H_6 vapor obtidos exp	berimentalmente (2) com T = $$
e através da 210K Figura 10. C e através da 1	EDE PRS	SV sem aplicar parativo entre v utilizando a reg	alores de pressa alores de press gra de mistura p	tura para u tura para u ão e compos proposta por	sição da fase im sistema sição da fase (GAO et al.	vapor obtidos exp CH_4 (1) + C_2H_6 vapor obtidos exp , 1992) para um sis	berimentalmente (2) com T = $$
e através da 210K Figura 10. C e através da C_2H_6	EDE PRS Gráfico com EDE PRSV	SV sem aplicar parativo entre v utilizando a reg (2)	alores de pressa alores de press gra de mistura p	tura para u ão e compos proposta por	sição da fase um sistema sição da fase (GAO et al. com	vapor obtidos exp CH_4 (1) + C_2H_6 vapor obtidos exp , 1992) para um sis T	berimentalmente (2) com T =
e através da 210K Figura 10. C e através da C_2H_6 210K	EDE PRS	parativo entre va SV sem aplicar parativo entre v utilizando a reg (2)	alores de pressa alores de press gra de mistura p	tura para u aõo e compos roposta por	sição da fase um sistema sição da fase (GAO et al. com	vapor obtidos exp CH_4 (1) + C_2H_6 vapor obtidos exp , 1992) para um sis T	berimentalmente (2) com T =
e através da 210K Figura 10. C e através da C ₂ H ₆ 210K Figura 11. C	i EDE PRS Gráfico com EDE PRSV Gráfico com	parativo entre va SV sem aplicar parativo entre v utilizando a reg (2) parativo entre v	alores de pressa gra de mis gra de mistura p alores de press	ao e compos tura para u ão e compos roposta por	sição da fase um sistema sição da fase (GAO et al. com sição da fase	vapor obtidos exp CH_4 (1) + C_2H_6 vapor obtidos exp , 1992) para um sis T vapor obtidos exp	berimentalmente (2) com T =
e através da 210K Figura 10. C e através da 2 C_2H_6 210K Figura 11. C e através da	i EDE PRS Gráfico com EDE PRSV Gráfico com EDE PRSV	parativo entre va SV sem aplicar parativo entre v utilizando a reg (2) parativo entre v V utilizando a n	alores de pressa gra de mistura p alores de press alores de press regra de mistur	ao e compos tura para u ão e compos roposta por ão e compos ra proposta	sição da fase im sistema sição da fase (GAO et al. com sição da fase por (CHUE	vapor obtidos exp CH4 (1) + C ₂ H ₆ vapor obtidos exp , 1992) para um sis T vapor obtidos exp EH; PRAUSNITZ,	berimentalmente (2) com T =
e através da 210K Figura 10. C e através da 2 C_2H_6 210K Figura 11. C e através da sistema	Gráfico comp EDE PRSV Gráfico com EDE PRSV EDE PRSV CH4	SV sem aplicar parativo entre v utilizando a reg (2) parativo entre v V utilizando a r (1)	alores de pressa gra de mistura p alores de press alores de press regra de mistur +	io e compos tura para u ão e compos roposta por ão e compos ra proposta C ₂ H ₆	sição da fase um sistema sição da fase (GAO et al. com sição da fase por (CHUE (2)	vapor obtidos exp CH4 (1) + C ₂ H ₆ vapor obtidos exp , 1992) para um sis T vapor obtidos exp CH; PRAUSNITZ, com	berimentalmente (2) com T =
e através da 210K Figura 10. C e através da 2 C_2H_6 210K Figura 11. C e através da sistema 210K	i EDE PRS Gráfico com EDE PRSV Gráfico com EDE PRSV CH4	SV sem aplicar parativo entre v utilizando a reg (2) parativo entre v V utilizando a r (1)	alores de pressa alores de pressa alores de mistura p alores de pressa regra de mistur +	ao e compos tura para u ao e compos troposta por ão e compos ra proposta C ₂ H ₆	sição da fase im sistema sição da fase (GAO et al. com sição da fase por (CHUE (2)	vapor obtidos exp CH4 (1) + C ₂ H ₆ vapor obtidos exp , 1992) para um sis T vapor obtidos exp CH; PRAUSNITZ, com	berimentalmente (2) com T =
e através da 210K Figura 10. C e através da 2 C_2H_6 210K Figura 11. C e através da sistema 210K Figura 12. C	Gráfico comp EDE PRSV Bráfico comp EDE PRSV CH4 Bráfico comp	parativo entre va SV sem aplicar parativo entre v utilizando a reg (2) parativo entre v V utilizando a r (1) parativo entre v	alores de pressa regra de mis alores de press ra de mistura p alores de press regra de mistur + alores de press	ao e compos tura para u ão e compos roposta por ão e compos ra proposta C ₂ H ₆	sição da fase sição da fase (GAO et al. com sição da fase por (CHUE (2) sição da fase	vapor obtidos exp CH4 (1) + C ₂ H ₆ vapor obtidos exp , 1992) para um sis T vapor obtidos exp CH; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp	berimentalmente (2) com T =
e através da 210K Figura 10. C e através da l C ₂ H ₆ 210K Figura 11. C e através da sistema 210K Figura 12. C e através da	i EDE PRS Gráfico com EDE PRSV Gráfico com EDE PRSV CH4 Gráfico com EDE SRK	parativo entre va SV sem aplicar parativo entre v utilizando a reg (2) parativo entre v V utilizando a r (1) parativo entre v utilizando a r	alores de pressa regra de mis ra de mistura p alores de press regra de mistur + alores de press egra de mistur	a proposta composita por controposta por controposta por controposta controposta controposta controposta controposta controposta controposta	sição da fase sição da fase (GAO et al. com sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE	vapor obtidos exp CH4 (1) + C ₂ H ₆ vapor obtidos exp , 1992) para um sis T vapor obtidos exp CH; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ,	berimentalmente (2) com T =
e através da 210K Figura 10. C e através da l C ₂ H ₆ 210K Figura 11. C e através da sistema 210K Figura 12. C e através da sistema	Gráfico comp EDE PRSV Gráfico com EDE PRSV CH4 Gráfico com EDE SRK CH4	arativo entre va SV sem aplicar parativo entre v utilizando a reg (2) parativo entre v V utilizando a r (1) parativo entre v utilizando a r (1)	alores de pressa alores de press gra de mistura p alores de press regra de mistur + alores de press egra de mistur +	ao e compos tura para u ão e compos roposta por ão e compos ra proposta C ₂ H ₆	sição da fase im sistema sição da fase (GAO et al. com sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2)	vapor obtidos exp CH4 (1) + C ₂ H ₆ vapor obtidos exp , 1992) para um sis T vapor obtidos exp CH; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com	berimentalmente (2) com T =
e através da 210K Figura 10. C e através da 2 C_2H_6 210K Figura 11. C e através da sistema 210K Figura 12. C e através da sistema 230K	Gráfico comp EDE PRSV Gráfico com EDE PRSV CH4 Gráfico com EDE SRK CH4	parativo entre va SV sem aplicar parativo entre v utilizando a reg (2) parativo entre v V utilizando a re (1) parativo entre v . utilizando a re (1)	alores de pressa alores de press gra de mistura p alores de press regra de mistur + alores de press egra de mistur +	tura para u tura para u ao e compo- roposta por ao e compo- ra proposta C_2H_6 a proposta C_2H_6	sição da fase im sistema sição da fase (GAO et al. com sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2)	vapor obtidos exp CH4 (1) + C ₂ H ₆ e vapor obtidos exp , 1992) para um sis T e vapor obtidos exp EH; PRAUSNITZ, com e vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com	berimentalmente (2) com T =
e através da 210K Figura 10. C e através da C 2H ₆ 210K Figura 11. C e através da sistema 210K Figura 12. C e através da sistema 230K Figura 13. C	Gráfico comp EDE PRSV Gráfico com EDE PRSV CH4 Gráfico com EDE SRK CH4 Gráfico com EDE SRK	parativo entre va SV sem aplicar parativo entre v (2) parativo entre v V utilizando a reg (1) parativo entre v utilizando a reg (1) parativo entre v utilizando a reg (1)	alores de pressa alores de pressa alores de pressa alores de pressa regra de mistur + alores de pressa egra de mistur + alores de pressa	tura para u tura para u ao e compos roposta por composta por a proposta C_2H_6 a proposta C_2H_6 a proposta C_2H_6	sição da fase um sistema sição da fase (GAO et al. com sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE	vapor obtidos exp CH4 (1) + C ₂ H ₆ vapor obtidos exp , 1992) para um sis T vapor obtidos exp CH; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com	berimentalmente (2) com T =
e através da 210K Figura 10. C e através da l C ₂ H ₆ 210K Figura 11. C e através da sistema 210K Figura 12. C e através da sistema 230K Figura 13. C e através da	Gráfico comp EDE PRSV Gráfico comp EDE PRSV CH4 Gráfico comp EDE SRK CH4 Gráfico comp EDE SRK CH4	arativo entre va SV sem aplicar parativo entre v utilizando a reg (2) parativo entre v V utilizando a re (1) parativo entre v utilizando a re (1) parativo entre v	alores de pressa alores de pressa alores de pressa alores de pressa regra de mistur + alores de pressa egra de mistur + alores de pressa egra de mistur	tura para u tura para u ao e compos troposta por troposta por composta C_2H_6 troposta C_2H_6 a proposta C_2H_6 a proposta C_2C_2	sição da fase im sistema sição da fase (GAO et al. com sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE	vapor obtidos exp CH4 (1) + C ₂ H ₆ vapor obtidos exp , 1992) para um sis T vapor obtidos exp CH; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com	berimentalmente (2) com T =
e através da 210K Figura 10. C e através da l C ₂ H ₆ 210K Figura 11. C e através da sistema 210K Figura 12. C e através da sistema 230K Figura 13. C e através da	Gráfico comp EDE PRSV Gráfico comp EDE PRSV CH4 Gráfico comp EDE SRK CH4 Gráfico comp EDE SRK CH4	parativo entre va SV sem aplicar parativo entre v utilizando a reg (2) parativo entre v V utilizando a re (1) parativo entre v utilizando a re (1) parativo entre v (1)	alores de pressa alores de pressa alores de pressa alores de pressa regra de mistur + alores de pressa egra de mistur + alores de pressa egra de mistur +	tura para u aŭo e compos proposta por aŭo e compos proposta por C_2H_6 a proposta C_2H_6 a proposta C_2H_6 a proposta C_2H_6	sição da fase sição da fase (GAO et al. com sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE	vapor obtidos exp CH4 (1) + C ₂ H ₆ vapor obtidos exp , 1992) para um sis T vapor obtidos exp CH; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com	berimentalmente (2) com T =
e através da 210K Figura 10. C e através da l C ₂ H ₆ 210K Figura 11. C e através da sistema 210K Figura 12. C e através da sistema 230K Figura 13. C e através da sistema 230K	Gráfico comp EDE PRSV Gráfico comp EDE PRSV CH4 Gráfico comp EDE SRK CH4 Gráfico comp EDE SRK CH4 Gráfico comp EDE SRK CH4	arativo entre va SV sem aplicar parativo entre v utilizando a reg (2) parativo entre v V utilizando a re (1) parativo entre v utilizando a re (1) parativo entre v utilizando a re (1)	alores de pressa alores de pressa regra de mistura p alores de pressa regra de mistur + alores de pressa egra de mistur + alores de pressa egra de mistur + alores de pressa	tura para u tura para u ao e compos troposta por troposta por a proposta C_2H_6 a proposta C_2H_6 a proposta C_2H_6 a proposta C_2H_6 a proposta C_2H_6	sição da fase um sistema sição da fase (GAO et al. com sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2)	vapor obtidos exp CH4 (1) + C ₂ H ₆ vapor obtidos exp , 1992) para um sis T vapor obtidos exp CH; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com	berimentalmente (2) com T =
e através da 210K Figura 10. C e através da l C ₂ H ₆ 210K Figura 11. C e através da sistema 210K Figura 12. C e através da sistema 230K Figura 13. C e através da sistema 230K Figura 14.G e através da	i EDE PRS fráfico com EDE PRSV Gráfico com EDE PRSV CH4 Gráfico com EDE SRK CH4 Gráfico com EDE SRK CH4 Gráfico com EDE SRK CH4	arativo entre va SV sem aplicar parativo entre v utilizando a reg (2) parativo entre v V utilizando a reg (1) parativo entre v utilizando a reg (1) parativo entre v utilizando a reg (1) parativo entre v utilizando a reg (1)	alores de pressa alores de press gra de mistura p alores de press regra de mistur + alores de press egra de mistur + alores de press egra de mistur + alores de press egra de mistur + alores de press egra de mistur	tura para u tura para u ão e compos roposta por a proposta C_2H_6 ão e composta C_2H_6 ão e composta C_2H_6 ão e composta C_2H_6 a proposta C_2	sição da fase im sistema sição da fase (GAO et al. com sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2)	vapor obtidos exp CH4 (1) + C ₂ H ₆ vapor obtidos exp , 1992) para um sis T vapor obtidos exp CH; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com	berimentalmente (2) com T =
e através da 210K Figura 10. C e através da l C ₂ H ₆ 210K Figura 11. C e através da sistema 210K Figura 12. C e através da sistema 230K Figura 13. C e através da sistema 230K Figura 14.G e através da l CH4	i EDE PRS Gráfico com EDE PRSV Gráfico com EDE PRSV CH4 Gráfico com EDE SRK CH4 Gráfico com EDE SRK CH4 Gráfico com EDE SRK CH4	arativo entre va SV sem aplicar parativo entre v utilizando a reg (2) parativo entre v V utilizando a re (1) parativo entre v utilizando a re (1) parativo entre v utilizando a re (1) parativo entre v utilizando a re (1)	alores de pressa alores de pressa alores de pressa alores de pressa regra de mistura p alores de pressa egra de mistur + alores de pressa egra de mistur + alores de pressa egra de mistur + alores de pressa egra de mistur p alores de pressa egra de mistur +	tura para u tura para u ao e composta por roposta por composta por a proposta C_2H_6 a proposta C_2H_6 a proposta C_2H_6 a proposta C_2 a proposta CO_2 to e composta CO_2 to e composta CO_2	sição da fase im sistema sição da fase (GAO et al. com sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2)	vapor obtidos exp CH4 (1) + C ₂ H ₆ vapor obtidos exp , 1992) para um sis T vapor obtidos exp CH; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com	berimentalmente (2) com T =
e através da 210K Figura 10. C e através da l C ₂ H ₆ 210K Figura 11. C e através da sistema 210K Figura 12. C e através da sistema 230K Figura 13. C e através da sistema 230K Figura 14.G e através da l CH ₄ 230K	 a EDE PRS bráfico competitive prestore bráf	arativo entre va SV sem aplicar parativo entre v utilizando a reg (2) parativo entre v V utilizando a re (1) parativo entre v utilizando a re (1) parativo entre v utilizando a re (1) parativo entre v utilizando a regra +	alores de pressa alores de pressa alores de pressa alores de pressa regra de mistura p alores de pressa egra de mistur + alores de pressa egra de mistur + alores de pressa egra de mistur + alores de pressa de mistur productor C ₂ H ₆	tura para u tura para u ao e compos roposta por composta por a proposta C_2H_6 a proposta C_2H_6 a proposta C_2H_6 a proposta C_2 to e compos posta por (C (2)	sição da fase im sistema sição da fase (GAO et al. com sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2)	vapor obtidos exp CH4 (1) + C ₂ H ₆ vapor obtidos exp , 1992) para um sis T vapor obtidos exp CH; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com	berimentalmente (2) com T =
e através da 210K Figura 10. C e através da l C ₂ H ₆ 210K Figura 11. C e através da sistema 210K Figura 12. C e através da sistema 230K Figura 13. C e através da sistema 230K Figura 14.G e através da CH ₄ 230K Figura 15. C	 a EDE PRS bráfico com EDE PRSV bráfico com EDE PRSV cH4 bráfico com EDE SRK cH4 bráfico com ch4 ch4 	arativo entre va SV sem aplicar parativo entre v utilizando a reg (2) parativo entre v V utilizando a re (1) parativo entre v utilizando a re (1) parativo entre v utilizando a re (1) parativo entre v autilizando a regra +	alores de pressa alores de pressa alores de pressa alores de pressa regra de mistura p alores de pressa egra de mistur + alores de pressa egra de mistur + alores de pressa de mistur proj C_2H_6 alores de pressa	tura para u tura para u ao e compos troposta por troposta por a proposta C_2H_6 a proposta C_2H_6 a proposta C_2H_6 a proposta CO_2 to e compos posta por (C (2)) ao e compos	sição da fase um sistema sição da fase (GAO et al. com sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2) sição da fase CHUEH; PR.	vapor obtidos exp CH_4 (1) + C_2H_6 vapor obtidos exp , 1992) para um sis T vapor obtidos exp EH; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com	berimentalmente (2) com T =
e através da 210K Figura 10. C e através da l C ₂ H ₆ 210K Figura 11. C e através da sistema 210K Figura 12. C e através da sistema 230K Figura 13. C e através da sistema 230K Figura 14.G e através da CH ₄ 230K Figura 15. C e através da	i EDE PRS Gráfico com EDE PRSV Gráfico com EDE PRSV CH4 Gráfico com EDE SRK CH4 Gráfico com EDE SRK CH4 Gráfico com EDE SRK CH4 Gráfico com EDE PR uti (1) Gráfico com	arativo entre va SV sem aplicar parativo entre v utilizando a reg (2) parativo entre v V utilizando a re (1) parativo entre v utilizando a re (1) parativo entre v utilizando a regra + parativo entre v lizando a regra	alores de pressa alores de pressa regra de mistura p alores de pressa regra de mistur + alores de pressa egra de mistur + alores de pressa egra de mistur + alores de pressa de mistura proj C_2H_6 alores de pressa	tura para u tura para u ao e compos troposta por troposta por a proposta C_2H_6 a proposta C_2H_6 a proposta C_2H_6 a proposta C_2 to e compos posta por (C (2)) ao e compos posta por (C	sição da fase im sistema sição da fase (GAO et al. com sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2) sição da fase CHUEH; PR.	vapor obtidos exp CH4 (1) + C ₂ H ₆ vapor obtidos exp , 1992) para um sis T vapor obtidos exp CH; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp AUSNITZ, 1967) p com	berimentalmente (2) com T =
e através da 210K Figura 10. C e através da l C ₂ H ₆ 210K Figura 11. C e através da sistema 210K Figura 12. C e através da sistema 230K Figura 13. C e através da sistema 230K Figura 14.G e através da CH ₄ 230K Figura 15. C e através da	a EDE PRS Gráfico com EDE PRSV Gráfico com EDE PRSV CH4 Gráfico com EDE SRK CH4 Gráfico com EDE SRK CH4 ráfico com EDE PR uti (1) Gráfico com	arativo entre va SV sem aplicar parativo entre v utilizando a reg (2) parativo entre v V utilizando a re (1) parativo entre v . utilizando a re (1) parativo entre v . utilizando a regra + parativo entre v lizando a regra +	alores de pressa alores de pressa regra de mistura p alores de pressa regra de mistura + alores de pressa egra de mistur + alores de pressa egra de mistur + alores de pressa de mistura proj C_2H_6 alores de pressa	tura para u tura para u ao e compos roposta por roposta por a proposta C_2H_6 a proposta C_2H_6 a proposta C_2H_6 a proposta C_2 to e compos a proposta CO_2 to e compos posta por (C (2)	sição da fase um sistema sição da fase (GAO et al. com sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2) sição da fase CHUEH; PR.	vapor obtidos exp CH4 (1) + C ₂ H ₆ vapor obtidos exp , 1992) para um sis T vapor obtidos exp EH; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp AUSNITZ, 1967) p com	berimentalmente (2) com T =
e através da 210K Figura 10. C e através da l C ₂ H ₆ 210K Figura 11. C e através da sistema 210K Figura 12. C e através da sistema 230K Figura 13. C e através da sistema 230K Figura 14.G e através da CH ₄ 230K Figura 15. C e através da CH ₄ 230K	a EDE PRS fráfico com EDE PRSV Gráfico com EDE PRSV CH4 Gráfico com EDE SRK CH4 Gráfico com EDE SRK CH4 Gráfico com EDE SRK CH4 Gráfico com EDE PR uti (1) Gráfico com	arativo entre va SV sem aplicar parativo entre v utilizando a reg (2) parativo entre v V utilizando a reg (1) parativo entre v utilizando a reg (1) parativo entre v utilizando a regra + parativo entre v parativo entre v utilizando a regra +	alores de pressa alores de pressa alores de pressa alores de pressa regra de mistura p alores de pressa egra de mistur + alores de pressa egra de mistur + alores de pressa egra de mistur + alores de pressa de mistura proj C_2H_6 alores de pressa de mistura proj CO_2	tura para u tura para u ao e compos roposta por roposta por ca proposta C_2H_6 a proposta C_2H_6 a proposta C_2H_6 a proposta C_2 a proposta CO_2 to e compos posta por (C (2)	sição da fase um sistema sição da fase (GAO et al. com sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2) sição da fase por (CHUE (2) sição da fase DOT (CHUE (2)	vapor obtidos exp CH4 (1) + C ₂ H ₆ vapor obtidos exp , 1992) para um sis T vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp H; PRAUSNITZ, com vapor obtidos exp AUSNITZ, 1967) p com	berimentalmente (2) com T =

e através da EDE PRSV utilizando a regra de mistura proposta por (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) para um

sistema 230K	CH4	(1)	+	C ₂ H ₆	(2)	com	Т	= 40
Figura 17. C	Bráfico compa	arativo entre valore	es de press	são e compos	sição da fas	e vapor obtidos exp	perimental	lmente
e através da	EDE PRSV	utilizando a regra	ı de mistu	ira proposta	por (CHUI	EH; PRAUSNITZ,	1967) pa	ıra um
sistema 230K	CH4(1)	+	CO ₂	(2)		com	Т	= 40
Figura 18. C	dráfico compa	arativo entre valore	es de press	são e compos	sição da fas	e vapor obtidos exp	perimental	lmente
e através da	EDE SRK ı	utilizando a regra	de mistur	ra proposta	por (CHUE	EH; PRAUSNITZ,	1967) pa	ra um
sistema C ₅ H ₁	$1_{12}(1) + C_6 H_{14}$	(2) $\operatorname{com} T = 298$,	70K					41
Figura 19. C	dráfico compa	rativo entre valore	es de press	são e compos	sição da fas	e vapor obtidos exp	perimental	lmente
e através da l	EDE PR utiliz	zando a regra de n	nistura pro	posta por (C	HUEH; PR	AUSNITZ, 1967)	para um s	istema
$C_5H_{12}(1) + C_5H_{12}(1)$	$C_{6}H_{14}(2)$ con	T = 298,70K						42
Figura 20. C	dráfico compa	rativo entre valore	es de press	são e compos	sição da fas	e vapor obtidos exp	perimental	lmente
e através da	EDE PRSV	utilizando a regra	ı de mistu	ira proposta	por (CHUI	EH; PRAUSNITZ,	1967) pa	ıra um
sistema C ₅ H ₁	$12(1) + C_6H_{14}$	(2) $\operatorname{com} T = 298$,	70K		•••••		•••••	42
Figura 21. C	Bráfico compa	trativo entre valore	es de press	são e compos	sição da fas	e vapor obtidos exp	perimental	lmente
e através da	EDE SRK ı	utilizando a regra	de mistur	ra proposta	por (CHUE	EH; PRAUSNITZ,	1967) pa	ra um
sistema CH ₄	$(1) + C_4 H_{10} (2)$	2) com T = $310,93$	3K				•••••	43
Figura 22. C	Bráfico compa	rativo entre valore	es de press	são e compos	sição da fas	e vapor obtidos exp	perimental	lmente
e através da l	EDE PR utiliz	zando a regra de n	nistura pro	posta por (C	HUEH; PR	AUSNITZ, 1967)	para um si	istema
$CH_4(1) + C_4$	$H_{10}(2) \text{ com}'$	T = 310,93K						44
Figura 23. C	dráfico compa	trativo entre valore	es de press	são e compos	sição da fas	e vapor obtidos exp	perimental	lmente
e através da sistema CH4	EDE PRSV (1) \pm C ₄ H ₁₀ (2)	utilizando a regra 2) com T = 310.9°	ı de mistu 3K	ira proposta	por (CHUI	EH; PRAUSNITZ,	1967) pa	ura um 44
Figura 24. C	Gráfico compa	rativo entre valore	es de press	são e compos	sicão da fas	e vapor obtidos exi	oerimental	lmente
e através da	EDE SRK 1	itilizando a regra	de mistur	ra proposta	, por (CHUE	EH: PRAUSNITZ.	1967) pa	ra um
sistema CO ₂	$(1) + C_5 H_{12}$	2) com T = 313.13	5K	1 1				45
Figura 25. C	Bráfico compa	rativo entre valore	es de press	são e compos	sicão da fas	e vapor obtidos exi	oerimental	lmente
e através da l	EDE PR utiliz	zando a regra de n	nistura pro	posta por (C	HUEH: PR	AUSNITZ. 1967)	para um s	istema
$CO_2(1) + C_5$	$H_{12}(2)$ com	T = 313.15K		1 1 、		· · · · · ·		46
Figura 26. C	dráfico compa	rativo entre valore	es de press	são e compos	sição da fas	e vapor obtidos ext	perimental	lmente
e através da	EDE PRSV	utilizando a regra	ı de mistu	ira proposta	por (CHUI	EH; PRAUSNITZ,	1967) pa	ıra um
sistema CO ₂	$(1) + C_5 H_{12}$	2) com T = 313.13	5K		· · · ·		· · ·	46
		, , ,						

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Equações utilizadas para obtenção do coeficiente de fugacidade através da EDE Tabela 2. Equações utilizadas para obtenção do coeficiente de fugacidade através da EDE **Tabela 4**. Erros médios relativos dos valores de pressão e composição da fase vapor obtidos a partir da DE SRK do sistema CH4 (1) + C2H6 (2) com T = 210K......30 Tabela 5. R2 dos valores de pressão e composição da fase vapor obtidos a partir da EDE SRK Tabela 6. Erros médios relativos dos valores de pressão e composição da fase vapor obtidos a Tabela 7. R2 dos valores de pressão e composição da fase vapor obtidos a partir da EDE PR Tabela 8. Erros médios relativos dos valores de pressão e composição da fase vapor obtidos a Tabela 9. R2 dos valores de pressão e composição da fase vapor obtidos a partir da EDE Tabela 10. Erros médios relativos dos valores de pressão e composição da fase vapor obtidos a partir da EDE PRSV utilizando a regra de mistura de (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) com T Tabela 11. R² dos valores de pressão e composição da fase vapor obtidos a partir da EDE SRK utilizando a regra de mistura de (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) com T = **Tabela 12.** R² para valores de pressão e composição da fase vapor obtidos a partir da EDE SRK, PR e PRSV utilizando a regra de mistura de (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) com T = Tabela 13. R² para valores de pressão e composição da fase vapor obtidos a partir da EDE SRK, PR e PRSV utilizando a regra de mistura de (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) com T **Tabela 14.** R² para valores de pressão e composição da fase vapor obtidos a partir da EDE SRK, PR e PRSV utilizando a regra de mistura de (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) com T

LISTA DE SÍMBOLOS

 Δy - Erro relativo da composição da fase vapor.

 $\Delta \mathbf{P}$ - Erro relativo da pressão.

A, a - Parâmetro de ajuste empírico relacionado à atração molecular.

A_i, a_i- Parâmetro de ajuste empírico relacionado à atração molecular do componente *i*.

B, b - Parâmetro de ajuste empírico relacionado ao volume ocupado pelas moléculas.

B_i, **b**_i - Parâmetro de ajuste empírico relacionado ao volume ocupado pelas moléculas do componente *i*.

f - Fugacidade.

 f_i - Fugacidade do componente *i*.

K - Constante de equilíbrio termodinâmico.

MM - Massa molar.

n - número de moles.

- P Pressão do sistema.
- **R** Constante universal dos gases.
- **R²** Coeficiente de determinação.

x*i* - Fração molar da fase líquida do componente *i*.

y_i - Fração molar da fase vapor do componente *i*.

Z - Fator de compressibilidade.

 K_i - Constante de equilíbrio termodinâmico do componente *i*.

 P_i^{sat} - Pressão de saturação do componente *i*.

 P_r - Pressão reduzida.

- T_c Temperatura crítica.
- T_{ci} Temperatura crítica do componente i.
- T_{ci} Temperatura crítica do componente j.
- T_e Temperatura de ebulição.
- T_f Temperatura de fusão.
- T_r Temperatura reduzida.

 V_m - Volume molar.

 Z_c - Fator de compressibilidade crítico.

Z_{ci} - Fator de compressibilidade crítico do componente *i*.

- Z_{cij} Função do fator de compressibilidade do componente *i* e do componente *j*.
- Z_{ci} Fator compressibilidade crítico do componente *j*.
- $f_{i_{LS}}$ Fugacidade do líquido saturado do componente *i*.
- $f_{i_{VS}}$ Fugacidade do vapor saturado do componente *i*.
- k_{ij} Parâmetro de interação binário da mistura dos componentes i e j.
- *n* Função do fator acêntrico.
- *ω* Fator acêntrico.
- α Parâmetro de ajuste de acentricidade.
- α_i Parâmetro de ajuste de acentricidade do componente *i*.
- ρ_c Densidade crítica.
- $\boldsymbol{\varphi}$ Coeficiente de fugacidade.
- $\boldsymbol{\varphi}_i$ Coeficiente de fugacidade do componente *i*.
- $\boldsymbol{\varphi}_{i}^{L}$ Coeficiente de fugacidade da fase líquida do componente *i*.
- $\boldsymbol{\varphi}_{\boldsymbol{i}}^{\boldsymbol{V}}$ Coeficiente de fugacidade da fase vapor do componente \boldsymbol{i} .

LISTA DE ABREVIAÇÕES

EDE	Equação(ões) de estado
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
PR	Peng-Robinson
PRSV	Peng-Robinson-Stryjek-Vera
SRK	Soave-Redlich-Kwong

VdW Van der Waals

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 2 OBIETIVOS	
21 GEPAI	15
2.1 OLKAL	15
2.2 ESPECIFICOS	13
3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	10
3.1 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR E A IMPORTANCIA DE ME PREDITIVOS	10005
3.2 LEI DE RAOULT	17
3.3 FUGACIDADE	17
3.4 MODELAGEM DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR A PARTIR DE EQU DE ESTADO	AÇÕES 18
3.5 EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS	
3.5.1 Soave-Redlich-Kwong	
3.5.2 Peng-Robinson	
3.5.3 Peng-Robinson-Strviek-Vera	22
3 6 REGRAS DE MISTURA	22
3 7 PYTHON	22
3.7.1 Bibliotecas Python	23
4 METODOLOGIA	23
4. METODOLOGIA DE CÁLCULO	24
4.1 DESCRIÇÃO DA METODOLOGIA DE CALCOLO \dots	24 ΓΕ DΕ
FUGACIDADE	
4.3DETERMINAÇÃO DO ERRO REI	LATIVO
MEDIO	
5. RESULTADOS DE DISCUSSÃO	····· 27
5.2 EDE PR	27
5.3 VARIAÇÃO DO COMPONENTE DE INTERAÇÃO BINÁRIA	27
5.3.1 APLICAÇÃO DA EDE SRK	
5.3.2 APLICAÇÃO DA EDE PR 5.3.3 APLICAÇÃO DA EDE PRSV	
5.4 VARIAÇÃO DO SISTEMA DE INTERESSE	
5.4.1 APLICAÇÃO DA EDE SRK	37
5.4.2 APLICAÇAO DAS EDE PR e PRSV	
5.5 VARIAÇÃO DO TAMANHO DOS COMPONENTES 5.5.1 Sistema $C_5H_{12} + C_6H_{14}$	
5.5.2 Sistema $CH_4 + C_4H_{10}$	43
5.5.2 Sistema $CO_2 + C_5H_{12}$	
KEFEKENCIAS	49 51

1. INTRODUÇÃO

O conceito de equação de estado é aplicado para se referir a funções empíricas que fornecem uma relação entre pressão, temperatura e composição. Para a maioria dos sistemas de fluidos puros e misturas, as equações de estado são amplamente utilizadas buscando a obtenção de informações consistentes sobre propriedades das fases líquidas e gasosas de sistemas específicos. O desenvolvimento desse campo de estudo está associado com os trabalhos que levaram ao desenvolvimento das equações de Redlich-Kwong, Soave e Peng-Robinson, que buscam obter resultados compatíveis com aqueles encontrados na literatura experimental (ASSAEL; TRUSLER; TSOLAKIS, 1996).

Os avanços de trabalhos na área de desenvolvimento de equações de estado continuam significativos considerando a busca por resultados mais precisos para misturas de interesse específicas, como aquelas encontradas na indústria de gás natural e de petróleo (ASSAEL; TRUSLER; TSOLAKIS, 1996).

De maneira geral, os métodos experimentais amplamente aplicados para a determinação das curvas de ELV utilizam arranjos experimentais complexos. Esse fator torna esse experimento difícil de reproduzir e de alto custo associado (PAPAI et al., 2019). Dessa forma, a aplicação de modelos termodinâmicos para a predição das características do ELV é bastante utilizada.

A grande aplicação de misturas nas diversas indústrias, como na indústria de alimentos, de produtos farmacêuticos e de petróleo, levou a um significativo interesse em estudos teóricos e experimentais relacionados ao ELV em variadas faixas de pressão (JHA; MADRAS, 2005). Um estudo indicou que a EDE de Peng-Robinson, por exemplo, era compatível com dados experimentais em baixas pressões para mistura binária metano + dióxido de carbono, porém, perto da região de temperatura crítica, os resultados divergiam significativamente (WEI et al., 1995). Dado isso, é importante analisar as características dos fluidos estudados e a adequabilidade dos mesmos em relação a equação de estado a ser utilizada.

Um exemplo de melhoria a uma equação previamente estabelecida é a modificação apresentada pela equação de Peng-Robinson-Stryjek-Vera, que alterou o método de cálculo aplicado para a função da temperatura reduzida e fator acêntrico, melhorando então o intervalo de temperatura em que a EDE apresenta resultados precisos (STRYJEK; VERA, 1986). Esse trabalho, então, possui como objetivo desenvolver a modelagem do problema de ELV utilizando Python como ferramenta, com o intuito de comparar a adequabilidade de equações de estado selecionadas, em relação aos dados experimentais, de misturas binárias relevantes para a indústria do petróleo e do gás natural.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Desenvolver modelagem, aplicando linguagem de programação Python, capaz de realizar cálculos do ELV em condições específicas utilizando as equações de estado de Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson-Styjek-Vera a partir da abordagem simétrica. Serão analisadas misturas binárias relevantes para os setores do petróleo e do gás natural e os resultados obtidos serão comparados com a literatura experimental com o intuito de identificar a adequabilidade de cada equação.

2.2 ESPECÍFICOS

• Desenvolver algoritmo capaz de realizar cálculos e apresentar o diagrama de ELV utilizando equações de estado;

• Comparar os resultados obtidos a partir da aplicação diferentes metodologias de determinação do parâmetro de interação binária.

• Avaliar variadas misturas para determinação dos principais parâmetros a serem considerados para determinação da adequabilidade do algoritmo proposto.

• Comparar os resultados obtidos com os dados experimentais existentes na literatura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR E A IMPORTÂNCIA DE MÉTODOS PREDITIVOS

A condição de coexistência das fases líquida e vapor é definida como o ELV, que pode ser constituído por uma ou múltiplas espécies químicas.

A Figura 1 ilustra o tipo mais simples de diagrama de fases, mostrando as temperaturas em que vapor e líquido coexistem quando a pressão é constante ou as pressões em que vapor e líquido coexistem quando a temperatura é constante. Além disso, a Figura 1 apresenta as curvas de equilíbrio termodinâmico e o ponto de azeótropo presente em sistemas específicos, em que as fases coexistem na mesma pressão, temperatura e composição, tendo a densidade como diferenciador (ASSAEL; TRUSLER; TSOLAKIS, 1996).

Figura 1 - Diagrama P-T-xy para o Equilíbrio Líquido-Vapor de sistemas de binários: (a) 2-metilbutano + ciclohexane com T =325K; (b) 2-metilbutano + ciclohexano com P = 0.1MPa; (c) nitrometano + tetraclorometano com P = 0.1MPa; (d) acetona + triclorometano com P = 0.1MPa.



Fonte: Adaptado de (ASSAEL; TRUSLER; TSOLAKIS, 1996).

A predição quantitativa do equilíbrio de fases é um aspecto fundamental a ser considerado no projeto de plantas industriais de processos químicos. As diversas condições de composição, pressão e temperatura tornam improvável a existência de um modelo termodinâmico aplicável em todos os casos. Dessa forma, é necessário conhecimento específico para a escolha de métodos de predição apropriados, considerando a adequação entre a EDE aplicada e o sistema de interesse observado, para estimar as condições de equilíbrio entre as fases (ASSAEL; TRUSLER; TSOLAKIS, 1996).

3.2 LEI DE RAOULT

A Lei de Raoult é um método simples para modelagem do ELV. A aplicação desse método requer o atendimento a duas hipóteses, com o intuito de garantir que a redução dos cálculos necessários para a determinação do ELV obtenha resultados adequados. A primeira hipótese é que a fase vapor se comporta como um gás ideal e a segunda é que a fase líquida se comporta como uma solução ideal (SMITH et al., 2018).

Essas duas hipóteses simplificadoras indicam que a Lei de Raoult é somente válida para pressões baixas (ou moderadas) quando as espécies que compõem o sistema são quimicamente similares, considerando o tamanho e a natureza química das espécies moleculares.

A expressão quantitativa da Lei de Raoult é apresentada pela Equação 1.

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \tag{1}$$

Utilizando essa relação, é possível apresentar o diagrama ELV para sistemas que atendem os critérios estabelecidos pelas hipóteses simplificadoras. Para o presente trabalho, será utilizada uma metodologia específica com o intuito de garantir mais abrangência ao conjunto de soluções que podem ser analisadas.

3.3 FUGACIDADE

A fugacidade pode ser definida como a pressão de vapor modificada, com a intenção de representar, de maneira correta, a tendência das moléculas de escapar de uma fase para a outra (AHMED, 2016).

A fugacidade de um componente puro pode ser apresentada, de forma matemática, pela Equação 2.

$$f = P \exp\left[\int_{0}^{P} \left(\frac{Z-1}{P}\right) dP\right]$$
(2)

A relação entre a fugacidade e a pressão (f/P) é chamada de coeficiente de fugacidade e pode ser calculada a partir da Equação 3.

$$\frac{f}{P} = \theta = \exp\left[\int_0^P \left(\frac{Z-1}{P}\right) dP\right]$$
(3)

Por definição o coeficiente de fugacidade pode ser descrito pela Equação 4 (SMITH et al., 2018).

$$\theta_i \equiv \frac{f_i}{y_i P} \tag{4}$$

3.4 MODELAGEM DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR A PARTIR DE EQUAÇÕES DE ESTADO

Os dados obtidos através do ELV são importantes para diversas atividades, mas nem sempre existem dados experimentais disponíveis para a mistura de interesse nas condições de pressão e temperatura desejadas. Considerando questões associadas a tempo e custo, a obtenção experimental dos dados desejados pode ser inviável. Dessa forma, a estimativa dos dados desejados através de modelos que representam o ELV é importante.

A constante de ELV, apresentada na Equação 5, relaciona as frações molares de um componente específico na fase líquida e na fase vapor.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \tag{5}$$

Como o valor de K nem sempre pode ser determinado experimentalmente, podem ser utilizados meios variados para estima-lo. O ELV pode ser descrito pela relação de igualdade entre a fugacidade do líquido saturado e do vapor saturado do componente na mistura. Essa relação é exibida pela Equação 6.

$$f_{LLS} = f_{LVS} \tag{6}$$

Considerando a definição de coeficiente de fugacidade apresentada pela Equação 4, é possível alterar a Equação 5 e obter a Equação 7.

$$K = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\left(\frac{f_{i_{VS}}}{P\theta_{i_{VS}}}\right)}{\left(\frac{f_{i_{LS}}}{P\theta_{i_{LS}}}\right)}$$
(7)

Considerando a condição para o Equilíbrio Líquido-Vapor apresentado pela equação 6, obtém-se a Equação 8.

$$K_i = \frac{\theta_{i_{LS}}}{\theta_{i_{VS}}} \tag{8}$$

A abordagem simétrica, chamada também de abordagem Phi-Phi, utiliza a Equação 8 e o cálculo dos coeficientes de fugacidade são realizados através da utilização de uma EDE. A escolha da EDE e da regra de mistura aplicada irá determinar as condições em que as estimativas obtidas serão válidas. É recomendado que a equação de estado seja válida tanto para baixas quanto para altas densidades (TERRON, L. R, 2009).

3.5 EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

Uma EDE pode ser utilizada para obter as propriedades termodinâmicas de um fluido. Para a obtenção do coeficiente de fugacidade anteriormente apresentado, são utilizadas funções explícitas obtidas a partir da Equação 9 e de funções específicas que relacionam pressão, temperatura e volume (ASSAEL; TRUSLER; TSOLAKIS, 1996).

$$\ln\theta_{i} = \frac{1}{RT} \int_{V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_{i}} \right)_{T,V,n} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z$$
⁽⁹⁾

A EDE mais simples é a de VdW. É importante notar que essa equação não apresenta resultados acurados para fluídos reais, mas que o seu desenvolvimento trouxe direcionamento significativo para o desenvolvimento de equações posteriores. Em geral, as tentativas de melhorias das equações propostas por VdW se concentram em obter uma representação mais adequada da forças de atração entre as moléculas.

3.5.1 Soave-Redlich-Kwong

Essa equação é notável pela incorporção do fator acêntrico no equacionamento proposto. O desenvolvimento da mesma buscou apresentar uma boa representação do ELV para hidrocarbonetos. A equação de Soave-Relich-Kwong e equação de Peng-Robinson são, atualmente, as EDE mais utilizadas (ASSAEL; TRUSLER; TSOLAKIS, 1996).

A incorporação do fator acêntrico dos componentes envolvidos permitiu a obtenção de resultado com acurácia aceitável. Entretanto, é importante lembrar que são esperados resultados adequados para sistemas envolvendo hidrocarbonetos leves e pequenas moléculas apolares (SOAVE, 1972). Modelos anteriormente propostos, como o de Lee-Kesler, apresentam resultados superiores, mas o modelo aqui descrito é notável por exigir um tempo de processamento computacional notavelmente menor.

Contudo, é importante notar que essa equação apresenta um desvio significativo na região vizinha ao ponto crítico do diagrama ELV. Equações propostas posteriormente, como a de Peng-Robinson, apresentam uma pequena melhoria de performance nessa região (WALAS, 2013).

A Tabela 1 apresenta os equacionamentos propostos para a obtenção do coeficiente de fugacidade a partir da forma cúbica da EDE SRK, utilizados posteriormente para a determinação da constante de equilíbrio.

Tabela 1 - Equações utilizadas para obtenção do coeficiente de fugacidade através da EDE cúbica de Soave-Redlich-Kwong.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m (V_m + b)}$$
(10)

$$Z^{3} - (1 - B)Z^{2} + (A - B^{2} - B)Z - AB = 0$$
(11)

$$A = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{A_i A_j} \quad (12) \qquad B = \sum_{i=1}^{n} x_i B_i \quad (13)$$

$$a\alpha = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{(a_i a_i)(a_j a_j)} (14) \qquad b = \sum_{i=1}^{n} x_i b_i \qquad (15)$$

$$A_{i} = 0.42747 \alpha_{i} \frac{P_{r,i}}{T_{r,i}^{2}}$$
(16)
$$B_{i} = 0.08664 \frac{P_{r,i}}{T_{r,i}}$$
(17)

$$a_i = 0.42747 \frac{(RT_i^c)^2}{P_i^c}$$
 (18) $b_i = 0.08664 \frac{RT_i^c}{P_i^c}$ (19)

$$\alpha_i = \left[1 + n_i (1 - \sqrt{T_{r,i}})\right]^2 \quad (20) \quad n_i = 0.48508 + 1.55171\omega_i - 0.15613\omega_i^2$$
(21)

$$ln\theta_{i} = \frac{B_{i}}{B}(Z-1) - ln(Z-B) + \frac{A}{B} \left[\frac{B_{i}}{B} - \frac{2}{a\alpha} \sum_{j=i}^{N} x_{j}(1-k_{ij}) \sqrt{(a_{i}a_{i})(a_{j}a_{j})} \right] ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right)$$
(22)

Fonte: Adaptado de (ASSAEL; TRUSLER; TSOLAKIS, 1996).

3.5.2 Peng-Robinson

A EDE de Peng-Robinson apresenta estrutura similar a de SRK. A principal mudança está associada com um avanço na predição do fator de compressibilidade crítico trazendo, por consequência, predições melhoradas em relação à densidade da fase líquida (ASSAEL; TRUSLER; TSOLAKIS, 1996).

A Tabela 2 apresenta os equacionamentos propostos para a obtenção do coeficiente de fugacidade a partir da forma cúbica da EDE Peng-Robinson, utilizados posteriormente para a determinação da constante de equilíbrio.

Tabela 2 - Equações utilizadas para obtenção do coeficiente de fugacidade através da EDE cúbica de Peng-Robinson.

$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{V_m}{V_m} - \frac{V_m}{$	$\frac{a\alpha}{(23)}$
$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2)$	$B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 $ (24)
$A = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{A_i A_j} $ (25)	$B = \sum_{i=1}^{n} x_i B_i $ (26)
$a\alpha = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{(a_i a_i)(a_j a_j)}$ (27)	$b = \sum_{i=1}^{n} x_i b_i $ (28)
$A_{i} = 0.45724\alpha_{i} \frac{P_{r,i}}{T_{r,i}^{2}} $ (29)	$B_i = 0.07780 \frac{P_{r,i}}{T_{r,i}} $ (30)
$a_i = 0.45724 \frac{(RT_i^c)^2}{P_i^c} \qquad (31)$	$b_i = 0.07780 \frac{RT_i^c}{P_i^c} $ (32)
$\alpha_i = \left[1 + n_i (1 - \sqrt{T_{r,i}})\right]^2 (33) \qquad n$	$u_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 $ (34)
$ln\theta_{i} = \frac{B_{i}}{B}(Z-1) - ln(Z-B) + \frac{A}{2.828B} \left[\frac{B_{i}}{B} - \frac{2}{aa}\right]$	$\left[\sum_{j=i}^{N} x_j (1-k_{ij}) \sqrt{(a_i a_i)(a_j a_j)}\right] ln\left(\frac{Z+2.414B}{Z-0.414B}\right)$
	(35)

Fonte: Adaptado de (ASSAEL; TRUSLER; TSOLAKIS, 1996).

3.5.3 Peng-Robinson-Stryjek-Vera

Essa modificação da Equação de Estado de Peng-Robinson apenas difere, matematicamente, pela relação utilizada para a função do fator acêntrico, que apresenta de forma numérica a interação molecular de um fluido indicando desvio do comportamento ideal para um gás ou líquido. A relação aplicada é apresentada pelas Equações 36 e 37.

$$n = n_0 + n_1 (1 + T_r^{0,5})(0,7 - T_r)$$
(36)

$$n_0 = 0,378893 + 1,4897153\omega - 0,17131848\omega^2 + 0,0196554\omega^3$$
(37)

Em que n_1 é um parâmetro ajustável característico de cada componente puro.

Tal alteração na Equação de Estado de Peng-Robinson foi fundamentada pela ideia de que a temperatura reduzida dos componentes afetará o parâmetro ajustável característico e precisa ser considerada (STRYJEK; VERA, 1986).

3.6 REGRAS DE MISTURA

Os parâmetros binários de interação são termos corretores para o termo que considera interações intermoleculares em modelos de equações cúbicas de estado. Esse parâmetro foi inicialmente proposto por (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) e mostrou ter impacto notável nos cálculos associados ao ELV.

O impacto dos parâmetros binários de interação é variável de acordo com o modelo utilizado para os cálculos e os componentes envolvidos no sistema. Por exemplo, para o modelo EDE SRK, é considerado que o impacto dos mesmos é insignificante para sistema de fluidos compostos por hidrocarbonetos (KAREN SCHOU PEDERSEN; THOMASSEN; AAGE FREDENSLUND, 1988).

3.7 PYTHON

A linguagem de programação Python é uma linguagem de alto nível capaz de integrar em seu funcionamento bibliotecas científicas para o desenvolvimento de algoritmos capazes de resolver problemas matemáticos de alta complexidade. A vantagem da utilização desse tipo de ferramenta é a automatização do processo e a redução da possibilidade de erro.

Python não foi uma linguagem de programação originalmente desenvolvida para uso científico, mas durante seu crescimento diversas ferramentas para cálculos e análise de dados foram implementadas. Atualmente, a linguagem é considerada plenamente capaz de realizar cálculos relacionados ao equilíbrio de fases (CHAPARRO; MEJÍA, 2020).

3.7.1 Bibliotecas Python

A linguagem de programação Python pode utilizar bibliotecas externas, que fornecem métodos específicos para a realização de tarefas específicas. Alguns exemplos de bibliotecas Python são a MATPLOTLIB, focada na apresentação gráfica de dados, e a SYMPY, focada na simplificação de códigos que envolvem a execução de métodos matemáticos complexos. Essas bibliotecas são de código aberto, indicando que qualquer individuo pode ter acesso ao código implementado nos métodos disponibilizados pela biblioteca e que elas são fornecidas ao público de maneira gratuita, dependendo de doações para garantir sua continuidade.

4. METODOLOGIA

4.1 DESCRIÇÃO DA METODOLOGIA DE CÁLCULO

Os sistemas binários analisados nesse trabalho foram (metano + etano), (metano + dióxido de carbono), (metano + n-butano), (n-pentano + n-hexano) e (n-pentano e dióxido de carbono). Os trabalhos experimentais de (WEI et al., 1995), (HEMMATI-SARAPARDEH et al., 2013), ("Alkanes: Pressure Greater Than 0.2 MPa", 1987) e (BARNES, [s.d.]) foram utilizados como referência para comparação com os resultados obtidos e determinação dos valores de erro médio percentual.

Para esse trabalho, os valores da fase vapor e da pressão do diagrama de ELV foram obtidos através das EDE SRK, PR e PRSV buscando avaliar a utilização das mesmas como ferramentas preditivas. Cada uma dessas equações possui particularidades matemáticas baseadas em ajustes propostos por seus autores com o intuito de tornar a EDE eficiente para análises de sistemas de interesse específicos. O algoritmo proposto por (ASSAEL; TRUSLER; TSOLAKIS, 1996) foi aplicado no desenvolvimento desse trabalho e é o mesmo para todas as EDE analisadas.

O algoritmo utilizado é explicado a seguir:

1. Fornecimento dos valores iniciais para a composição da fase líquida e a temperatura;

2. Estimativa inicial para os valores da pressão e da composição da fase vapor;

3. Cálculo inicial da soma dos componentes na fase vapor - a valor da soma deve ser igual a 1;

4. Cálculos dos coeficientes de fugacidade $\varphi_i^V \in \varphi_i^L$, utilizando uma das 3 EDE escolhidas;

5. Cálculo de novas estimativas para a composição da fase vapor utilizando a razão de equilíbrio obtida por: $K_i = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V}$;

6. Soma da composição dos componentes na fase vapor $y_s = \sum y_i$. O valor deve ser comparado com o valor obtido no passo 3. Se o valor for o mesmo, seguir para o passo 7 e, caso não, seguir para o passo 9;

7. Deve-se verificar se a soma anteriormente encontrada é igual a 1. Se a resposta for positiva, seguir para o passo 8 e, caso não, seguir para o passo 10;

8. Os valores da pressão e da composição da fase vapor foram encontrados.

9. Cálculo de novos valores de estimativa para a composição da fase vapor e retorna-se ao passo 4.

10. Se o valor obtido de y_s for maior que 1, é necessário aumentar a estimativa de pressão realizada no passo 2 e retomar o algoritmo a partir desse passo. O contrário é válido, caso a y_s seja menor que 1.

A Figura 2 mostra o algoritmo mencionado anteriormente.

Figura 2 - Algoritmo para cálculo dos pontos de bolha de uma mistura a partir de uma equação de estado.



Fonte: Traduzido de (ASSAEL; TRUSLER; TSOLAKIS, 1996).

O procedimento apresentado determina a composição da fase vapor, sendo denominado como cálculo de ponto de bolha. Os resultados obtidos pela aplicação dessa metodologia utilizando três EDE serão avaliados nesse trabalho.

4.2 DADOS UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DO COEFICIENTE DE FUGACIDADE

Os sistemas analisados nesse estudo envolvem 6 diferentes substâncias como componentes. No algoritmo proposto, o cálculo do coeficiente de fugacidade requer dados característicos dessas substâncias. A Tabela 3 presente em anexo apresenta esses dados para diversas substâncias.

A Tabela 3 apresenta os dados característicos das substâncias de interesse - metano, etano, n-butano, n-pentano, n-hexano e dióxido de carbono.

Fórmula	Nome	MM (g/mol)	$T_f(\mathbf{K})$	T_e (K)	T_c (K)	P_c (bar)	V_c	ρ_c	Z _c	Ω
	Mataura	16.042	00 (7		100.50		$\frac{(mol)}{00.2}$	(cm ³)	0.200	0.011
CH ₄	Metano	16,043	90,67	111,00	190,58	46,04	99,3	0,1010	0,288	0,011
CO ₂	Dióxido de Carbono	44,01	216,58	194,67	304,19	73,82	94	0,4682	0,274	0,228
	Caroono									
C_2H_6	Etano	30,070	90,35	184,55	305,42	48,80	147,9	0,2033	0,284	0,099
C_4H_{10}	n-Butano	58,123	134,86	272,65	425,18	37,97	254,9	0,2280	0,274	0,199
C ₅ H ₁₂	n-Pentano	72,15	143,42	309,22	469,65	33,69	312,3	0,2310	0,269	0,249
C ₆ H ₁₄	n-Hexano	86,177	177,84	341,88	507,43	30,12	369,9	0,233	0,264	0,305

Tabela 3 - Características críticas das substâncias de interesse.

Fonte: Adaptado de (YAWS, 1999).

4.3 DETERMINAÇÃO DO ERRO ABSOLUTO MÉDIO PERCENTUAL

Para cada valor calculado, é realizada uma comparação com a referência experimental. Assim, é calculado o erro absoluto percentual para cada um dos pontos em relação à pressão e à composição na fase vapor. As Equações 38 e 39 são utilizadas para esse cálculo.

$$\Delta P(\%) = \left| \frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right| * 100$$
⁽³⁸⁾

$$\Delta y (\%) = \left| \frac{y_{exp} - y_{cal}}{y_{cal}} \right| * 100$$
(39)

Após isso, é realizada a média dos erros absolutos da pressão e da composição, considerando o número de valores calculados. Esses valores são obtidos pelas Equações 40 e 41 e são utilizados para entender o quão acurados são os valores calculados para o sistema de interesse utilizada a EDE em questão.

$$\overline{\Delta P}(\%) = \frac{\sum_{i=1}^{n} \Delta P}{n} \tag{40}$$

$$\overline{\Delta y}(\%) = \frac{\sum_{i=1}^{n} \Delta y}{n}$$
(41)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 EDE SRK

A EDE SRK é uma modificação da equação de estado Redlich-Kwong, desenvolvida anteriormente, baseada na incorporação do fator acêntrico em uma das funções dependentes da temperatura. Essa alteração na função foi elaborada com a intenção de obter uma boa representação da curva de pressão de vapor para inúmeros hidrocarbonetos. Um impacto notável dessa mudança é obtenção de uma acurácia aceitável para cálculos do ELV.

Contudo, é importante notar que essa EDE realiza uma simplificação excessiva na interface P-V-T por não considerar a densidade de fases coexistentes, que é bastante relevante em regiões próximas aos pontos críticos de substâncias. Dessa forma, é esperado que essa EDE obtenha seu melhor desempenho quando aplicada a misturas envolvendo hidrocarbonetos leves e pequenas substâncias apolares em sistemas com condições de temperatura e pressão inferior à temperatura e à pressão crítica dos componentes envolvidos e não obtenha resultados satisfatórios em sistemas envolvendo pontes de hidrogênio e outras formas de associação moleculares (ASSAEL; TRUSLER; TSOLAKIS, 1996).

5.2 EDE PR E PRSV

A EDE PR é estruturalmente similar a equação de estado apresentada anteriormente. A principal mudança está na melhoria da predição do fator de compressibilidade crítico, levando a melhores resultados na proximidades do ponto crítico do diagrama ELV (ASSAEL; TRUSLER; TSOLAKIS, 1996). A EDE PRSV é uma modificação dessa equação de estado que busca considerar o efeito da temperatura reduzida nos cálculos e obter resultados mais exatos.

5.3 VARIAÇÃO DE COMPONENTE DE INTERAÇÃO BINÁRIA

O componente de interação binária é um parâmetro inserido nos cálculos envolvendo EDE com a intenção de representar de maneira correta as propriedades termodinâmicas de misturas. Em geral, o valor desse parâmetro é calculado considerando dados experimentais, mas isso afeta o aspecto preditivo da utilização de uma EDE. Algumas equações foram propostas para manter esse aspecto preditivo e obter valores adequados para esse componente.

As Equações 41 e 42 apresentam as funções para obtenção desse componente propostas por (GAO et al., 1992).

$$1 - k_{ij} = \left[\frac{2(T_{ci}T_{cj})^{1/2}}{(T_{ci}T_{cj})}\right]^{Z_{cij}}$$
(41)

$$Z_{cij} = \frac{\left(Z_{ci} + Z_{cj}\right)}{2}$$
(42)

Esse método de obtenção do componente de interação binário espera encontrar valores similares aos valores experimentais para misturas compostas de substâncias quimicamente similares. É importante notar que, mesmo com esse ajuste, espera-se que os resultados apresentem discrepâncias em regiões próximas ao ponto crítico e em sistemas que envolvam misturas assimétricas.

A Equação 43 apresenta a função para a obtenção desse componente proposta por (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967), que busca representar melhor o comportamento na vizinhança das regiões críticas. Entretanto, ainda existe desvio significativo e limitações na acurácia dos resultados obtidos pela relação.

$$k_{ij} = 1 - \left(\frac{\sqrt{v_{ci}^{1/3} v_{cj}^{1/3}}}{\left(v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3}\right)/2}\right)^{n}$$
(43)

5.3.1 Aplicação da EDE SRK

As Figuras 3, 4 e 5 foram elaboradas considerando um sistema CH_4 (1) + C_2H_6 (2) a uma temperatura de 210K aplicando no seu desenvolvimento matemático diferentes metodologias para determinação do componente binário de interação. A EDE utilizada foi a de SRK. O valor desse componente foi considerado desprezível, calculado aplicando a metodologia proposta por (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) e a metodologia proposta por (GAO et al., 1992).

Figura 3 - Gráfico comparativo entre valores de pressão e composição da fase vapor obtidos experimentalmente e através da EDE SRK sem aplicar regra de mistura para um sistema $CH_4(1) + C_2H_6(2)$ com T = 210K.



Figura 4 - Gráfico comparativo entre valores de pressão e composição da fase vapor obtidos experimentalmente e através da EDE SRK utilizando a regra de mistura proposta por (GAO et al., 1992) para um sistema $CH_4(1) + C_2H_6(2)$ com T = 210K.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 5 - Gráfico comparativo entre valores de pressão e composição da fase vapor obtidos experimentalmente e através da EDE SRK utilizando a regra de mistura proposta por (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) para um sistema $CH_4(1) + C_2H_6(2)$ com T = 210K.



Variação y₁ x Pressão com T = 210K utilizando a regra de mistura de CHUEH de um sistema CH4 + C₂H₆

Os valores dos erros médios absolutos para o cálculo da pressão e da composição da fase vapor estão apresentados na Tabela 4.

Regra de mistura	T(K)	$\overline{\Delta \boldsymbol{P}}(\%)$	$\overline{\Delta y}(\%)$
Sem regra de mistua		5,55	15,80
(CHUEH; PRAUSNI TZ, 1967)	210	4,68	15,38
(GAO et al., 1992)		4,54	15,35

Tabela 4 - Erros médios relativos dos valores de pressão e composição da fase vapor obtidos a partir da EDE SRK do sistema $CH_4(1) + C_2H_6(2)$ com T = 210K.

Fonte: Autor, 2024.

Considerando o valor obtido, é possível inferir que os valores obtidos para a pressão são, em geral, mais precisos que aqueles obtidos para a composição da fase vapor. A metodologia de determinação do componente binário de interação que obteve o melhor resultado foi a proposta por (GAO et al., 1992), tanto para a pressão quanto para a composição na fase vapor. Contudo, é importante notar que uma discrepância maior é notada apenas quando esse componente é desconsiderado.

Dado isso, é perceptível que os resultados de predições utilizando metodologias de determinação do componente binário são significativamente mais precisas que aquelas que desprezam esse valor.

Os ajustes de curva dos resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5. Esses ajustes avaliam a proximidade dos resultados obtidos de forma analítica com os resultados experimentais apresentados pela literatura.

Regra de mistura	T(K)	$R^2 - P$	$R^2 - y$
Sem regra		0,981	0,985
de mistua		,	,
(CHUEH;			
PRAUSNI	210	0,984	0,988
TZ, 1967)			
(GAO et		0.984	0.988
al., 1992)			

Tabela 5 - R^2 dos valores de pressão e composição da fase vapor obtidos a partir da EDE SRK do sistema CH₄(1) + C₂H₆(2) com T = 210K.

Fonte: Autor, 2024.

Considerando os valores apresentados pela Tabela 5, é possível perceber que a EDE SRK, como esperado, representa bem o comportamento da mistura envolvendo dois hidrocarbonetos leves e quimicamente similares. Os valores para R² próximos de 1 confirmam a informação visual passada pelas Figuras 3, 4 e 5 de que o comportamento do valores obtidos acompanha a mesma tendência dos resultados experimentais.

5.3.2 Aplicação da EDE PR

As Figuras 6, 7 e 8 foram elaboradas considerando um sistema CH_4 (1) + C_2H_6 (2) a uma temperatura de 210K aplicando no seu desenvolvimento matemático diferentes metodologias para determinação do componente binário de interação. A EDE utilizada foi a de PR. O valor desse componente foi considerado desprezível, calculado aplicando a metodologia proposta por (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) e a metodologia proposta por (GAO et al., 1992).

Figura 6 - Gráfico comparativo entre valores de pressão e composição da fase vapor obtidos experimentalmente e através da EDE PR sem aplicar regra de mistura para um sistema $CH_4(1) + C_2H_6(2)$ com



Fonte: Autor, 2024.

Figura 7 - Gráfico comparativo entre valores de pressão e composição da fase vapor obtidos experimentalmente e através da EDE PR utilizando a regra de mistura proposta por (GAO et al., 1992) para um sistema $CH_4(1) + C_2H_6(2)$ com T = 210K.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 8 - Gráfico comparativo entre valores de pressão e composição da fase vapor obtidos experimentalmente e através da EDE PR utilizando a regra de mistura proposta por (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) para um sistema $CH_4(1) + C_2H_6(2)$ com T = 210K.





Os valores dos erros médios absolutos para o cálculo da pressão e da composição da fase vapor estão apresentados na Tabela 6.

Regra de mistura	T(K)	$\overline{\Delta \boldsymbol{P}}(\%)$	$\overline{\Delta y}(\%)$
Sem regra de mistua		4,88	10,07
(CHUEH; PRAUSNI TZ, 1967)	210	4,08	9,79
(GAO et al., 1992)		3,96	10,23

Tabela 6 - Erros médios relativos dos valores de pressão e composição da fase vapor obtidos a partir da EDE PR do sistema $CH_4(1) + C_2H_6(2)$ com T = 210K.

Fonte: Autor, 2024.

Os resultados obtidos aplicando a EDE PR foram, para as 3 metodologias de determinação componente binário, superiores quando comparados com o valores obtidos utilizando a EDE SRK. Os resultados seguem a mesma tendência notada anteriormente, sendo mais precisos para a pressão do que para a composição da fase vapor.

O ajuste de curva dos resultados obtidos estão graficamente apresentados na Tabela 7.

Regra de mistura	T(K)	$R^2 - P$	$R^2 - y$
Sem regra de mistua		0,988	0,987
(CHUEH; PRAUSNI TZ, 1967)	210	0,990	0,988
(GAO et al., 1992)		0,991	0,985

Tabela 7 - R^2 dos valores de pressão e composição da fase vapor obtidos a partir da EDE PR do sistema CH₄(1) + C₂H₆(2) com T = 210K.

Fonte: Autor, 2024.

Também para a EDE PR, a metodologia de determinação do componente binário de proposta por (GAO et al., 1992) se mostrou a que apresenta resultados com comportamento mais similar ao observado nos dados experimentais.

5.3.3 Aplicação da EDE PRSV

As Figuras 9, 10 e 11 foram elaboradas considerando um sistema $CH_4(1) + C_2H_6(2)$ a uma temperatura de 210K aplicando no seu desenvolvimento matemático diferentes metodologias para determinação do componente binário de interação. A EDE utilizada foi a de PRSV. O valor desse componente foi considerado desprezível, calculado aplicando a metodologia proposta por (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) e a metodologia proposta por (GAO et al., 1992).

Figura 9 - Gráfico comparativo entre valores de pressão e composição da fase vapor obtidos experimentalmente e através da EDE PRSV sem aplicar regra de mistura para um sistema $CH_4(1) + C_2H_6(2)$ com T = 210K.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 10 - Gráfico comparativo entre valores de pressão e composição da fase vapor obtidos experimentalmente e através da EDE PRSV utilizando a regra de mistura proposta por (GAO et al., 1992) para um sistema $CH_4(1) + C_2H_6(2)$ com T = 210K.



Variação y₁ x Pressão com T = 210K utilizando a regra de mistura de GAO de um sistema $CH_4 + C_2H_6$



Figura 11 - Gráfico comparativo entre valores de pressão e composição da fase vapor obtidos experimentalmente e através da EDE PRSV utilizando a regra de mistura proposta por (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) para um sistema $CH_4(1) + C_2H_6(2)$ com T = 210K.





Os valores dos erros médios absolutos para o cálculo da pressão e da composição da fase vapor estão apresentados na Tabela 8.

Regra de mistura	T(K)	$\overline{\Delta P}(\%)$	$\overline{\Delta y}(\%)$
Sem regra de mistua		6,06	13,12
(CHUEH; PRAUSNI TZ, 1967)	210	4,96	12,96
(GAO et al., 1992)		4,80	13,20

Tabela 8 - Erros médios relativos dos valores de pressão e composição da fase vapor obtidos a partir da EDE PRSV do sistema $CH_4(1) + C_2H_6(2)$ com T = 210K.

Fonte: Autor, 2024.

A incorporação da temperatura reduzida nos cálculos apresentada pela EDE PRSV não apresentou impacto positivo significativo em relação aos resultados obtidos pela EDE PR. É importante notar que esse cenário pode ser alterado com a variação das substâncias de interesse, considerando que o descarte do impacto dessa variável pela EDE PR pode impactar negativamente seus resultados.

O ajuste de curva dos resultados obtidos estão graficamente apresentados na Tabela 9. Esse ajuste avalia a proximidade dos resultados obtidos de forma analítica com os resultados experimentais apresentados pela literatura.

Regra de mistura	T(K)	$R^2 - P$	R^2 –y
Sem regra de mistua		0,980	0,988
(CHUEH;			
PRAUSNI TZ, 1967)	210	0,985	0,988
(GAO et al., 1992)		0,985	0,987

Tabela 9 - R^2 dos valores de pressão e composição da fase vapor obtidos a partir da EDE SRK do sistema CH₄(1) + C₂H₆(2) com T = 210K.

Fonte: Autor, 2024.

A EDE PRSV apresentou uma adequação intermediária entre as 3 EDE analisadas, considerandos os valores obtidos para R².

5.4 SISTEMA DE INTERESSE COM DIÓXIDO DE CARBONO

A precisão dos resultados está intimamente relacionada com a adequabilidade da mistura analisada em relação a EDE aplicada na análise. Para as EDE analisadas no presente trabalho, espera-se bons resultados para predições envolvendo cadeias de hidrocarbonetos pequenas e substâncias apolares, mas desvios podem ser bastante significativos nas regiões próximas ao ponto crítico do ELV.

Na região próxima ao ponto crítico, a densidade do dióxido de carbono sofre alterações drásticas com pequenas variações de pressão e temperatura. Considerando isso e outras características, como a não-inflamabilidade e a alta resistência a oxidação, o uso do dióxido de carbono como meio de reação tem sido investigado nas últimas décadas (JIN; SUBRAMANIAM, 2003).

Dessa forma, é interessante comparar a adequabilidade de sistemas envolvendo o dióxido de carbono para entender que é necessário existir discernimento teórico em relação às misturas cujos parâmetros podem ser obtidos através dos métodos preditivos propostos.

5.4.1 Aplicação da EDE SRK

As Figuras 12 e 13 indicam visualmente que a EDE SRK é capaz de apresentar resultados adequados para a mistura de hidrocarbonetos leves, mas apresenta significativa discrepância quando o dióxido de carbono é parte do sistema.





Variação y1 x Pressão com T = 230K utilizando a regra de mistura de CHUEH de um sistema CH4 + CO2

Fonte: Autor, 2024.

Figura 13 - Gráfico comparativo entre valores de pressão e composição da fase vapor obtidos experimentalmente e através da EDE SRK utilizando a regra de mistura proposta por (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) para um sistema $CH_4(1) + CO_2(2)$ com T = 230K.



As Tabelas 10 e 11 corroboram a conclusão anterior de que a EDE SRK não é adequada para a análise de sistemas envolvendo dióxido de carbono, mas apresentam resultados adequados para sistemas envolvendo hidrocarbonetos leves. A temperatura assumida analisada foi de 230K, indicando que pequenas variações de temperatura não afetam de maneira significativa a utilização dessa EDE, considerando os resultados analisados anteriormente com a temperatura de 210K.

Tabela 10 - Erros médios relativos dos valores de pressão e composição da fase vapor obtidos a partir da EDE PRSV utilizando a regra de mistura de (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) com T =

210K.

Sistema de interesse	T(K)	$\overline{\Delta \boldsymbol{P}}(\%)$	$\overline{\Delta y}(\%)$
$CH_{4}(1) + C_{2}H_{6}(2)$		3,10	13,79
$CH_{4}(1) + CO_{2}(2)$	230	26,32	25,02

Fonte: Autor, 2024.

Tabela 11 - R^2 dos valores de pressão e composição da fase vapor obtidos a partir da EDE SRK utilizando a regra de mistura de (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) com T = 210K.

Sistema de interesse	T(K)	$R^2 - P$	R^2 –y
$CH_{4}(1) + C_{2}H_{6}(2)$	230	0,988	0,973
$CH_{4}(1) + CO_{2}(2)$		0,545	0,841

Fonte: Autor, 2024.

5.4.2 Aplicação da EDE PR e PRSV

As Figuras 14, 15, 16 e 17 evidenciam que a EDE PR e a EDE PRSV, mesmo com os ajustes propostos por seus autores, não são capazes de prever adequadamente o comportamento do dióxido de carbono, considerando suas especificidades químicas.

Figura 14 - Gráfico comparativo entre valores de pressão e composição da fase vapor obtidos experimentalmente e através da EDE PR utilizando a regra de mistura proposta por (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) para um sistema $CH_4(1) + C_2H_6(2)$ com T = 230K.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 15 - Gráfico comparativo entre valores de pressão e composição da fase vapor obtidos experimentalmente e através da EDE PR utilizando a regra de mistura proposta por(CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) para um sistema $CH_4(1) + CO_2(2)$ com T = 230K.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 16 - Gráfico comparativo entre valores de pressão e composição da fase vapor obtidos experimentalmente e através da EDE PRSV utilizando a regra de mistura proposta por (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) para um sistema $CH_4(1) + C_2H_6(2)$ com T = 230K.



Figura 17 - Gráfico comparativo entre valores de pressão e composição da fase vapor obtidos experimentalmente e através da EDE PRSV utilizando a regra de mistura proposta por (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) para um sistema CH₄(1) + CO₂(2) com T = 230K.



5.5 VARIAÇÃO DO TAMANHO DOS COMPONENTES

Outros sistemas foram analisados utilizando o algoritmo proposto com o intuito de buscar um melhor entendimento de suas limitações e, a partir disso, identificar misturas em que sua aplicação seja adequada.

5.5.1 Sistema C₅H₁₂ + C₆H₁₄

Para análise desse sistema, foram utilizados dados experimentais obtidos a uma temperatura constante de 298,70 K com a pressão variando entre 0,02069 MPa e 0,06996 MPa. Essa informação é relevante, pois é possível observar o comportamento da mistura em um sistema com temperatura e pressão significativamente inferiores às pressões e temperaturas críticas de seus componentes. Dessa forma, é esperado que os resultados obtidos pelo modelo sejam compatíveis com aqueles apresentados pela referência experimental.

As Figuras 18, 19 e 20 indicam que o algoritmo é capaz de prever com acurácia elevada, mostrando que a temperatura e a pressão crítica dos componentes e as condições do sistema influenciam de maneira notável os resultados obtidos. Além disso, é possível notar que as três EDE apresentam resultados adequados, com a EDE PRSV apresentando resultados mais acurados.





Fonte: Autor, 2024.

Figura 19 - Gráfico comparativo entre valores de pressão e composição da fase vapor obtidos experimentalmente e através da EDE PR utilizando a regra de mistura proposta por (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) para um sistema $C_5H_{12}(1) + C_6H_{14}(2)$ com T = 298,70K.



Variação y1 x Pressão com T = 298.70K utilizando a regra de mistura de CHUEH de um sistema C5H12 + C6H14 (EDE PR)



Figura 20 - Gráfico comparativo entre valores de pressão e composição da fase vapor obtidos experimentalmente e através da EDE PRSV utilizando a regra de mistura proposta por (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) para um sistema $C_5H_{12}(1) + C_6H_{14}(2)$ com T = 298,70K.



A Tabela 12 apresenta o valor do coeficiente de determinação, aplicando as três EDE estudadas, indicando que comportamento da curva do ELV obtida pelo algoritmo é muito próxima daquela obtida pelos resultados experimentais.

EDE	T(K)	$R^2 - P$	$R^2 - y$	
SRK		0,982	0,998	
PR	298,70	0,991	0,998	
PRSV		0,992	0,999	
	Fonte: Au	itor, 2024.		

Tabela 12 - Coeficiente de determinação para valores de pressão e composição da fase vapor obtidos a partir da EDE SRK, PR e PRSV utilizando a regra de mistura de (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) com T = 298,70K.

Considerando isso, a aplicação do algoritmo proposto seria capaz, nesse caso, de substituir um procedimento experimental custoso e trabalhoso.

5.5.2 Sistema CH₄+C₄H₁₀

As Figuras 21, 22 e 23 apresentam a variação de pressão da composição da fase vapor de uma mistura de $CH_4 + C_4H_{10}$ a uma pressão fixa de 313,93K. Os resultados indicam confiabilidade nos dados previstos para pressão distantes do ponto crítico do sistema.

Figura 21 - Gráfico comparativo entre valores de pressão e composição da fase vapor obtidos experimentalmente e através da EDE SRK utilizando a regra de mistura proposta por (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) para um sistema $CH_4(1) + C_4H_{10}(2)$ com T = 310,93K.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 22 - Gráfico comparativo entre valores de pressão e composição da fase vapor obtidos experimentalmente e através da EDE PR utilizando a regra de mistura proposta por (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) para um sistema $CH_4(1) + C_4H_{10}(2)$ com T = 310,93K.



Figura 23 - Gráfico comparativo entre valores de pressão e composição da fase vapor obtidos experimentalmente e através da EDE PRSV utilizando a regra de mistura proposta por (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) para um sistema $CH_4(1) + C_4H_{10}(2)$ com T = 310,93K.



Os resultados apresentados pela Tabela 13 indicam que o algoritmo é capaz de indicar o comportamento da curva de ELV, mas que não seria ideal para a obtenção de resultados específicos para o sistema. O valor elevado da temperatura do sistema em relação à temperatura crítica do metano pode ser atribuído como uma das causas para essa discrepância.

	1967) com T = $310,93$ K.		
EDE	T(K)	$R^2 - P$	$R^2 - y$
SRK		0,808	0,892
PR	310,93	0,793	0,897
PRSV		0,800	0,894
	Fonte: Au	ıtor, 2024.	

Tabela 13 - Coeficiente de determinação para valores de pressão e composição da fase vapor obtidos a partir da EDE SRK, PR e PRSV utilizando a regra de mistura de (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) com T =310,93K.

5.5.3 Sistema CO₂ + C₅H₁₂

As Figuras 24, 25 e 26 apresentam o comparativo entre os dados obtidos pelo algoritmo e os dados experimentais para um sistema binário composto por $CO_2 + C_5H_{12}$ a uma temperatura constante de 313,15K. É notável que os resultados obtidos não apresentam acurácia elevada, indicando que o comportamento específico do dióxido de carbono é relevante para os sistemas em que ele está presente.

Figura 24 - Gráfico comparativo entre valores de pressão e composição da fase vapor obtidos experimentalmente e através da EDE SRK utilizando a regra de mistura proposta por (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) para um sistema $CO_2(1) + C_5H_{12}(2)$ com T = 313,15K.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 25 - Gráfico comparativo entre valores de pressão e composição da fase vapor obtidos experimentalmente e através da EDE PR utilizando a regra de mistura proposta por (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) para um sistema $CO_2(1) + C_5H_{12}(2)$ com T = 313,15K.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 26 - Gráfico comparativo entre valores de pressão e composição da fase vapor obtidos experimentalmente e através da EDE PRSV utilizando a regra de mistura proposta por (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) para um sistema $CO_2(1) + C_5H_{12}(2)$ com T = 313,15K.



Fonte: Autor, 2024.

Os valores reduzidos para o coeficiente de determinação em relação à composição da fase vapor apresentados na Tabela 14 indicam a baixa confiabilidade citada anteriormente.

EDE	T(K)	$R^2 - P$	$R^2 - y$	
SRK		0,783	0,892	
PR	313,15	0,902	0,438	
PRSV		0,902	0,432	
	Easta, Ar	stan 2024		

Tabela 14 - Coeficiente de determinação para valores de pressão e composição da fase vapor obtidos a partir da EDE SRK, PR e PRSV utilizando a regra de mistura de (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967) com T =313,15K.

Fonte: Autor, 2024.

6. CONCLUSÃO

Considerando os resultados apresentados, é possível concluir que a aplicação de metodologias para a determinação do componente de interação binária apresenta pequenas, mas significativas melhorias no ajuste dos resultados obtidos em relação aos dados experimentais. Entre as metodologias analisadas, desprezar o valor desse componente apresentou consistentemente os piores resultados e a metodologia proposta por (GAO et al., 1992) apresentou os melhores resultados, considerando a mistura de metano e etano.

A utilização do método de (GAO et al., 1992) para a sistema composto por metano e etano apresentou erro médio percentual de 4,54%, 3,96% e 4,80% para a pressão e 15,35%, 10,23% e 13,20% para a composição da fase vapor, considerando, respectivamente, a EDE SRK, a EDE PR e a EDE PRSV. Apresentou também R² superior a 0,984 para pressão e composição da fase vapor para todas as EDE analisadas.

Comparando as EDE utilizadas no trabalho, é possível notar que a EDE SRK apresenta resultados inferiores. O ajuste incorporado na EDE PRSV trouxe um maior índice de convergência com os resultados experimentais na análise realizada do sistema envolvendo $C_5H_{12} + C_6H_{14}$, considerando a adequação dos valores de temperatura e pressão crítica dos componentes da mistura.

Ademais, foi notado, através da análise de misturas envolvendo componentes de tamanhos variados, que a adequação entre a temperatura e a pressão crítica dos componentes do sistema e as condições operacionais do sistema é um fator importante para a obtenção de resultados precisos. O ótimo resultado do sistema $C_5H_{12} + C_6H_{14}$ analisado é um exemplo do impacto positivo dessa adequação.

Dado isso, é possível concluir que a utilização da ferramenta computacional Python pode auxiliar na realização de cálculos para a formulação do diagrama ELV e que a metodologia de predição proposta por (ASSAEL; TRUSLER; TSOLAKIS, 1996) é capaz de obter resultados adequados desde que o sistema analisado seja compatível com a EDE de estado aplicada.

Considerando o exposto, a aplicação de métodos preditivos matematicamente simplificados ainda enfrenta desafios considerando a relevância do dióxido de carbono em diversos setores industriais, como o setor da exploração de petróleo e gás natural. Assim, o comportamento peculiar dessa substâncias nas regiões próximas ao ponto crítico ainda é relevante objeto de estudo.

REFERÊNCIAS

AHMED, T. Equations of State and PVT Analysis. [s.l.] Gulf Professional Publishing, 2016.
Alkanes: Pressure Greater Than 0.2 MPa. Elsevier eBooks, p. 248–377, 1 jan. 1987.
ASSAEL, M. J.; TRUSLER, J. P. M.; TSOLAKIS, T. F. Thermophysical properties of fluids : an introduction to their prediction. London: Imperial College Press ; River Edge, Nj, 1996.
BARNES, C. S. ThermoSolver : an integrated educational thermodynamics software program.
Disponível em: https://ir.library.oregonstate.edu/concern/honors_college_theses/tq57ns942.
Acesso em: 23 fev. 2024. Tese de Doutorado. Universidade do Oregon, Oregon, 2006.
BESSERER, G. J.; ROBINSON, D. B. Equilibrium-phase properties of n-pentane-carbon dioxide system. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 18, n. 4, p. 416–419, 1 out. 1973.
CHAPARRO, G.; MEJÍA, A. Phasepy: A Python based framework for fluid phase equilibria and interfacial properties computation. Journal of Computational Chemistry, v. 41, n. 29, p. 2504–2526, set. 2020.

CHUEH, P. L.; PRAUSNITZ, J. M. Vapor-liquid equilibria at high pressures: Calculation of partial molar volumes in nonpolar liquid mixtures. AIChE Journal, v. 13, n. 6, p. 1099–1107, nov. 1967.

GAO, G.; DARIDON, J.; SAINT-GUIRONS, H.; XANS, P. A simple correlation to evaluate binary interaction parameters of the Peng-Robinson equation of state: binary light hydrocarbon systems. Fluid Phase Equilibria, v. 74, p. 85–93, jul. 1992.

HEMMATI-SARAPARDEH, A.; AYATOLLAHI, S.; GHAZANFARI, M.; MASIHI, M. Experimental Determination of Interfacial Tension and Miscibility of the CO2–Crude Oil System; Temperature, Pressure, and Composition Effects. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 59, n. 1, p. 61–69, 17 dez. 2013.

JHA, S. K.; MADRAS, G. Correlations for binary phase equilibria in high-pressure carbon dioxide. Fluid Phase Equilibria, v. 238, n. 2, p. 174–179, dez. 2005.

JIN, H.; SUBRAMANIAM, B. Exothermic oxidations in supercritical CO2: effects of pressure-tunable heat capacity on adiabatic temperature rise and parametric sensitivity. Chemical Engineering Science, v. 58, n. 9, p. 1897–1901, maio 2003.

KAREN SCHOU PEDERSEN; THOMASSEN, P.; AAGE FREDENSLUND. On the dangers of "tuning" equation of state parameters. Chemical Engineering Science, v. 43, n. 2, p. 269–278, 1 jan. 1988.

PAPAI, R.; ROMANO, M.A.; ARROYO, A.R.; SILVA, B.R.; TRESOLDI, B.; WINTER, G.C.; COSTA, J.M.; GAUBER, I.; PRATA, M.D.; SANTOS, M.A.F. Creating and

Experimenting with a Low-Cost, Rugged System to Visually Demonstrate the Vapor Pressure of Liquids as a Function of Temperature. Journal of Chemical Education, v. 96, n. 2, p. 335–341, 4 jan. 2019.

SMITH, J. M.; NESS, V.; ABBOTT, M.M.; SWIHART, M.T. Introduction to chemical engineering thermodynamics. 8. ed. [s.l.] C, 2018.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. Chemical Engineering Science, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, jun. 1972.

STRYJEK, R.; VERA, J. H. PRSV: An improved peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 64, n. 2, p. 323–333, abr. 1986.

TERRON, L. R. Termodinâmica química aplicada. [s.l.] Manole, 2009.

WALAS, S. M. Phase Equilibria in Chemical Engineering. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 2013.

WEI, M. S.-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. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 40, n. 4, p. 726–731, jul. 1995.

YAWS, C. L. Chemical properties handbook : physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals. New York: Mcgraw-Hill, 1999.

ANEXOS

Tabela A1 - Dados experimentais utilizados como referência.

	$CH_4(1) + C_2H_6(2)$				
T (K)	P (MPa)	X1	y1		
	0,334	0,0000	0,0000		
	0,966	0,1100	0,6411		
	1,091	0,1304	0,6807		
	1,610	0,2263	0,7782		
	2,055	0,2947	0,8244		
	2,651	0,3938	0,8574		
210.00	3,826	0,5885	0,8990		
210,00	4,382	0,6700	0,9101		
	4,656	0,7137	0,9134		
	4,841	0,7477	0,9162		
	5,182	0,7944	0,9170		
	5,330	0,8149	0,9177		
	5,378	0,8218	0,9179		
	5,582	0,8552	0,9151		
	CH4 (1) +	C ₂ H ₆ (2)			
T (K)	P (MPa)	X 1	y 1		
	0,701	0,0000	0,0000		
	0,845	0,0186	0,1957		
	0,938	0,0315	0,2420		
	1,027	0,0417	0,2968		
	1,158	0,0585	0,3737		
	1,320	0,0787	0,4445		
230,00	1,580	0,1110	0,5276		
	2,118	0,1785	0,6319		
	2,756	0,2573	0,7100		
	3,339	0,3294	0,7538		
	3,916	0,4002	0,7806		
	4,309	0,4480	0,7948		
	5,093	0,5392	0,8133		

	5,558	0,5962	0,8163		
$CH_4(1) + CO_2(2)$					
T (K)	P (MPa)	X 1	y 1		
	0,892	0,0000	0,0000		
	1,078	0,0070	0,1553		
	1,453	0,0221	0,3480		
	1,786	0,0365	0,4550		
	2,092	0,0503	0,5218		
	2,551	0,0730	0,5929		
220.00	2,916	0,0920	0,6320		
230,00	3,503	0,1269	0,6770		
	3,968	0,1577	0,7005		
	4,565	0,2042	0,7237		
	5,116	0,2560	0,7368		
	5,640	0,3171	0,7449		
	5,885	0,3416	0,7466		
	6,086	0,3805	0,7461		
	$C_{5}H_{12}(1)$ +	$-C_{6}H_{14}(2)$			
T (K)	P (MPa)	X 1	y 1		
	0,02069	0,0000	0,0000		
	0,02580	0,0738	0,2469		
	0,03250	0,2105	0,4678		
208 70	0,04240	0,4011	0,7080		
298,70	0,05260	0,5932	0,8256		
	0,05930	0,7260	0,9006		
	0,06820	0,9458	0,9947		
	0,06996	1,0000	1,0000		
$CH_{4}(1) + C_{4}H_{10}(2)$					
T (K)	P (MPa)	X 1	y 1		
	0,4140	0,0029	0,1336		
210.02	0,5520	0,0104	0,3370		
310,93	0,6890	0,0175	0,4596		
	1,0340	0,0353	0,6226		

	1,3790	0,0530	0,7027
	2,0680	0,0873	0,7827
	2,7580	0,1216	0,8240
	$CO_{2}(1) +$	C ₅ H ₁₂ (2)	
T (K)	P (MPa)	x ₁	y 1
	0,18	0,018	0,640
	1,08	0,152	0,935
296,15	2,08	0,301	0,963
	3,08	0,455	0,973
	4,08	0,630	0,979