



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

VÂNIA MARIA BORGES CUNHA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO A
ALTAS PRESSÕES: APLICAÇÕES COM ASPEN HYSYS**

BELÉM/PA
2014

VÂNIA MARIA BORGES CUNHA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO A
ALTAS PRESSÕES: APLICAÇÕES COM ASPEN HYSYS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos Orgânicos.

ORIENTADORA: Prof^ª. Dra. Marilena Emmi Araújo.

BELÉM/PA

2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Cunha, Vânia Maria Borges, 1985-
Modelagem e simulação de processos de
separação a altas pressões: aplicações com
aspen hysys. / Vânia Maria Borges Cunha. -
2014.

Orientadora: Marilena Emmi Araújo.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém,
2014.

1. Separação (tecnologia). 2. Fluidos
supercríticos. 3. Equações de estado. 4. Métodos
de simulação. I. Título.

CDD 22. ed. 660.2842

VÂNIA MARIA BORGES CUNHA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO
A ALTAS PRESSÕES: APLICAÇÕES COM ASPEN HYSYS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Marilena Emmi Araújo

Prof^ª. Dra. Marilena Emmi Araújo (PPGEO/FEQ/ITEC/UFPA - Orientadora)

Luíza Helena Meller da Silva

Prof^ª. Dra. Luíza Helena Meller da Silva (PPGCTA/FEA/ITEC/UFPA - Membro)

Raul Nunes de Carvalho Júnior

Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Júnior (PPGEO/FEA/ITEC/UFPA - Membro)

Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado (PPGEO/FEQ/ITEC/UFPA - Suplente)

Àqueles que construíram minha vida, meu caráter e meu futuro:

Meus pais!

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu a vida através das pessoas que sempre estiveram ao meu lado me apoiando e sempre lutaram para garantir que eu chegasse até aqui, meus pais *Alfredo* e *Maria*.

Aos meus irmãos, que sempre me incentivaram e estenderam as mãos nos momentos mais difíceis.

Ao meu querido namorado, João Carlos Farias, por todo apoio e amor que tem me dedicado e pela compreensão durante o tempo que eu precisei dedicar a este trabalho.

A minha orientadora, Prof^a. Dra. Marilena Emmi Araújo, que me mostrou esse universo da modelagem termodinâmica e simulação de processos de separação, que se propôs a me orientar, colaborando significativamente para a realização deste trabalho. Aprendi bastante com a senhora, professora. Muito obrigada!!!

Aos meus colegas do TERM@, pelos bons momentos e troca de experiência durante a fase de ajustes de dados de equilíbrio no PE e EDEFLASH.

A todos, que foram importantes para mais essa conquista: meus amigos e familiares.

Muito obrigada!!!

RESUMO

Neste trabalho, foi elaborada uma base de dados de parâmetros de interação binária de diferentes regras de mistura, para as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR), a partir de dados experimentais de sistemas binários e multicomponentes de hidrocarbonetos, N_2 , CO_2 , água, β -caroteno, etanol, acetona e metanol, com objetivo de aplicar em simulações com o Aspen Hysys aos processos de fracionamento do gás natural em um processo de turbo-expansão simplificado; de fracionamento de óleo, gás e água, em separador trifásico, de extração com CO_2 supercrítico de acetona de uma solução aquosa e de β -caroteno de uma solução aquosa, em coluna de multiestágios em contracorrente. De modo geral, não ocorreram diferenças significativas na predição do equilíbrio de fases dos sistemas binários estudados, para ambas as equações, com as regras de mistura quadrática, Mathias-Klotz-Prausnitz (MKP) com dois e três parâmetros. Cabe destacar que a regra de mistura MKP com 3 parâmetros de interação binária apresentou os menores erros absolutos para os sistemas binários de hidrocarbonetos e CO_2 / hidrocarbonetos. Para os ajustes de dados de equilíbrio dos sistemas multicomponentes de hidrocarbonetos, a equação de SRK combinada com a regra de mistura quadrática com 2 parâmetros de interação binária, foi a que apresentou os menores erros médios para os sistemas ternários e para o sistema com 5 componentes em ambas as fases. No estudo de caso do separador trifásico a equação de SRK com a regra de mistura RK-Aspen foi a que apresentou a maior separação da fase aquosa de todas as simulações (285,68 kg/h) contra 256,88 kg/h para a equação SRK, 249,81 kg/h para a equação PR e 152,90 kg/h para a equação PRSV, confirmando a grande influência do uso da matriz de parâmetros de interação binária determinada neste trabalho, com destaque para os parâmetros que representam as interações entre os hidrocarbonetos com a água. Os resultados das simulações com a planta simplificada de turbo-expansão estão de acordo com a análise descrita na literatura, apresentando as seguintes taxas de recuperação de etano: 84,045% para PRSV, 84,042% para SRK, 84,039% para TST e PR e 83,98% para RK-Aspen. O produto final da simulação publicada na literatura para o fracionamento de uma solução aquosa de acetona utilizando o processo de extração com CO_2 supercrítico consistiu na corrente de saída do fundo da coluna de destilação a 65 atm (6586 kPa), com uma composição de 67,67 % de CO_2 (74,3 kg/h), 31,11% de acetona (34,15 kg/h) e 1,21% (1,33 kg/h) de água em base mássica. Na simulação com o Aspen Hysys a corrente de saída da coluna de destilação foi submetida a um conjunto de separadores flash para a separação do

CO₂ atingindo a recuperação de 27 kg/h de acetona em três correntes (11,14 e 15) com menos de 5 kg/h residuais de CO₂ e 0,8 kg/h de água. O fracionamento da solução aquosa de β-caroteno foi simulado com o Aspen Hysys, com uma coluna de múltiplos estágios em contracorrente e um separador flash vertical para a separação do CO₂. As simulações convergiram com, no mínimo, cinco estágios. Foi obtida uma corrente de fundo (produto) do separador flash com 97,83% de β-caroteno contra 89,95% em massa, para a simulação de um extrator de um único estágio publicada na literatura.

Palavras chaves: Equações de estado. Aspen Hysys. Processos de fracionamento.

ABSTRACT

The purpose of this work was to elaborate a database of binary interaction parameters of different mixing rules, for the Soave-Redlich-Kwong (SRK) and Peng-Robinson (PR) equations of state, using experimental data of binary and multicomponent systems of hydrocarbons, N₂, CO₂, water, β-carotene, ethanol, acetone and methanol, in order to apply in simulations with the Aspen Hysys fractionation processes, of natural gas into a simplified turbo-expansion process; fractionation of oil, gas and water, in three-phase separator, supercritical CO₂ extraction of acetone from an aqueous solution and β-carotene from an aqueous solution in multistage countercurrent column. In general, there were no significant differences, to both equations, in the phase equilibrium prediction of the binary systems studied, between the quadratic and Mathias-Klotz-Prausnitz (MKP) mixing rules with two and three parameters. It is worth mentioning that the MKP mixing rule with 3 binary interaction parameters presented the smallest absolute errors for hydrocarbon binary systems and CO₂/hydrocarbons systems. For the settings of hydrocarbons phase equilibrium multicomponent systems data, the SRK equation combined with quadratic mixture rule with 2 binary interaction parameters, was presented the lowest average errors for ternary systems and for system with 5 components in both phases. In the case study of three-phase separator the SRK equation with the mixing rule RK-Aspen was the one that presented the greater separation of the aqueous phase of all simulations (285.68 kg/h) against 256.88 kg/h to the SRK equation, 249.81 kg/h for the PR equation and 152.90 kg/h to PRSV equation, confirming the great influence of the use the binary interaction parameters matrix determined in this work, with emphasis on the parameters that represent the interactions between the hydrocarbons with water. The results of the simulations with the simplified plant turbo-expansion are according to the analysis described in the literature showing the following recovery rates of ethane: 84.045% to PRSV, 84.042% for SRK, 84.039% for TST and PR and 83.98% for RK-Aspen. The final product of the simulation published in the literature for the fractionation of an aqueous solution of acetone by using supercritical CO₂ extraction process consisted in the output current from the bottom of the distillation column at 65 atm (6586 kPa), with a composition of 67.67% CO₂ (74.3 kg/h), 31.11% of acetone (34.15 kg/h) and 1.21% (1.33 kg/h) of water in mass base. In the simulation with Aspen Hysys the output current of the distillation column was subjected to a set of flash separators for separation of CO₂ reaching the recovery of 27 kg/h of acetone in three currents (11.14 and 15) with less

than 5 kg/h CO₂ waste and 0.8 kg/h of water. The fractionation of aqueous solution of β -carotene was simulated with the Aspen Hysys, with a multistage countercurrent column and a vertical flash separator for separation of CO₂. The simulations have converged with a minimum of five stages. It was retrieved from an underflow (product) flash separator with 97.83% of β -carotene against 89.95% by mass for the simulation of an extractor of a single stage published in the literature.

Keywords: Equations of state. Mixing rules. Aspen Hysys. Fractionation processes.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros para as substâncias puras das EDE de SRK e PR.....	33
Tabela 2: Regras de mistura e regras combinadas usadas em equações de estado cúbicas	36
Tabela 3: Funções Objetivo.....	41
Tabela 4: Codificação dos parâmetros de interação binária das regras de mistura correspondente a cada programa computacional.....	47
Tabela 5: Panorama das aplicações	48
Tabela 6: Referência dos dados experimentais dos sistemas binários de hidrocarbonetos	51
Tabela 7: Referência dos dados experimentais dos sistemas multicomponentes de hidrocarbonetos	53
Tabela 8: Referência dos dados experimentais dos sistemas binários de biocompostos e sistemas aquosos.....	53
Tabela 9: Referência dos dados experimentais dos sistemas multicomponentes de misturas aquosas	53
Tabela 10: Propriedades termofísicas das substâncias puras.....	54
Tabela 11: Composição da alimentação (GASNET, 2006).....	60
Tabela 12: Composição da alimentação	61
Tabela 13: Condições operacionais	62
Tabela 14: Matriz de parâmetros de interação para os sistemas de hidrocarbonetos, CO ₂ , N ₂ e água.....	63
Tabela 15: Condições operacionais das simulações (solução aquosa de acetona)	66
Tabela 16: Matriz de parâmetros de interação para os sistemas de soluções aquosas	67
Tabela 17: Condições operacionais das simulações (solução aquosa de β-caroteno).....	67
Tabela 18: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa EDEFLASH empregando a EDE de SRK combinada com Regra de Mistura Quadrática	69
Tabela 19: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa EDEFLASH empregando a EDE de PR combinada com Regra de Mistura Quadrática	70
Tabela 20: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de SRK combinada com Regra de Mistura Quadrática.....	71
Tabela 21: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de SRK combinada com a Regra de Mistura MKP2.....	72

Tabela 22: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de SRK combinada com a Regra de Mistura MKP3.....	73
Tabela 23: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de PR combinada com a Regra de Mistura Quadrática.....	75
Tabela 24: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de PR combinada com a Regra de Mistura MKP2.....	76
Tabela 25: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de PR combinada com a Regra de Mistura MKP3.....	77
Tabela 26: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa EDEFLASH empregando a EDE de SRK combinada com Regra de Mistura Quadrática com 1 parâmetro de interação binária	91
Tabela 27: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa EDEFLASH empregando a EDE de SRK combinada com Regra de Mistura Quadrática	91
Tabela 28: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa EDEFLASH empregando a EDE de PR combinada com Regra de Mistura Quadrática	92
Tabela 29: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de SRK combinada com Regra de Mistura Quadrática.....	92
Tabela 30: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de SRK combinada com Regra de Mistura MKP2	92
Tabela 31: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de SRK combinada com Regra de Mistura MKP3	93
Tabela 32: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de PR combinada com Regra de Mistura Quadrática	94
Tabela 33: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de PR combinada com Regra de Mistura MKP2	94
Tabela 34: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de PR combinada com Regra de Mistura MKP3	95
Tabela 35: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa EDEFLASH, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.....	105
Tabela 36: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa EDEFLASH, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.....	105

Tabela 37: Erros médios absolutos para o sistema multicomponente de hidrocarbonetos determinados pelo programa EDEFLASH, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática.....	105
Tabela 38: Erros médios absolutos para o sistema multicomponente de hidrocarbonetos determinados pelo programa EDEFLASH, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura Quadrática.....	105
Tabela 39: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 1 parâmetro de interação binária.....	108
Tabela 40: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 1 parâmetro de interação binária.....	108
Tabela 41: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.....	109
Tabela 42: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.....	109
Tabela 43: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.....	109
Tabela 44: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.....	110
Tabela 45: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP2.....	110
Tabela 46: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP2.....	110
Tabela 47: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura MKP2.....	111

Tabela 48: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura MKP2	111
Tabela 49: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP3	111
Tabela 50: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP3	112
Tabela 51: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura MKP3	112
Tabela 52: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura MKP3	112
Tabela 53: Matriz de parâmetros de interação binária para o sistema multicomponente de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária	113
Tabela 54: Erros médios absolutos para o sistema multicomponente de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária	113
Tabela 55: Matriz de parâmetros de interação binária para o sistema multicomponente de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária	114
Tabela 56: Erros médios absolutos para o sistema multicomponente de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária	114
Tabela 57: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa EDEFLASH, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.....	118
Tabela 58: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa EDEFLASH, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.....	118

Tabela 59: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 1 parâmetro de interação binária	120
Tabela 60: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 1 parâmetro de interação binária.....	120
Tabela 61: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.....	121
Tabela 62: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária	121
Tabela 63: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária	121
Tabela 64: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária	122
Tabela 65: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP2.....	122
Tabela 66: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP2	122
Tabela 67: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura MKP2	123
Tabela 68: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura MKP2	123
Tabela 69: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP3.....	123

Tabela 70: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP3	124
Tabela 71: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura MKP3	124
Tabela 72: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura MKP3	124
Tabela 73: Equipamentos e dispositivos auxiliares	130
Tabela 74: Matriz de parâmetros de interação binária (k_{ij}) entre os hidrocarbonetos, CO ₂ , N ₂ e água.....	131
Tabela 75: Matriz de parâmetros de interação binária (l_{ij}) entre os hidrocarbonetos, CO ₂ , N ₂ e água.....	132
Tabela 76: Parâmetros de processo, fluxos e frações mássicas de metano e etano nas correntes envolvidas nas simulações.....	134
Tabela 77: Resultados da simulação no separador trifásico	136
Tabela 78: Resultados da simulação no separador trifásico	137
Tabela 79: Resultados da simulação separador trifásico	138
Tabela 80: Resultados da simulação separador trifásico	139
Tabela 81: Fluxos globais e de água das correntes de produtos simulados com as diferentes equações de estado.....	140
Tabela 82: Matriz de parâmetros de interação para os sistemas de soluções aquosas - K_{ij} ...	142
Tabela 83: Matriz de parâmetros de interação para os sistemas de soluções aquosas - l_{ij}	143
Tabela 84: Condições operacionais da coluna de fracionamento com CO ₂ supercrítico	144
Tabela 85: Resultados da simulação para a coluna de fracionamento com CO ₂ supercrítico (CYGNAROWICZ e SEIDER, 1989).....	145
Tabela 86: Resultados da simulação para a coluna de fracionamento com CO ₂ supercrítico (este trabalho)	145
Tabela 87: Fluxos mássicos das principais correntes do fluxograma 1, referentes à separação da acetona do CO ₂ e as correntes finais (produtos)	148
Tabela 88: Fluxos mássicos das principais correntes do fluxograma 2, referentes à separação da acetona do CO ₂ e as correntes finais (produtos)	148

Tabela 89: Condições operacionais das simulações (solução aquosa de β -caroteno).....	151
Tabela 90: Condições operacionais das simulações (solução aquosa de β -caroteno).....	151
Tabela 91: Matriz de parâmetros de interação para os sistemas de soluções aquosas - \mathbf{K}_{ij} ...	151
Tabela 92: Matriz de parâmetros de interação para os sistemas de soluções aquosas - \mathbf{I}_{ij}	152
Tabela 93: Coluna de extração com CO_2 supercrítico (único estágio) (CASO 2) CYGNAROWICZ e SEIDER (1990).....	153
Tabela 94: Separador Flash (CYGNAROWICZ e SEIDER, 1990) (CASO 2).....	153
Tabela 95: Coluna de fracionamento com CO_2 supercrítico (CASO 1 - este trabalho).....	154
Tabela 96: Separador Flash (CASO 1 - este trabalho).....	154
Tabela 97: Coluna de fracionamento com CO_2 supercrítico (CASO 2 - este trabalho).....	154
Tabela 98: Separador Flash (CASO 2 - este trabalho).....	155
Tabela 99: Coluna de fracionamento com CO_2 supercrítico (CASO 3 - este trabalho).....	155
Tabela 100: Separador Flash (CASO 3 - este trabalho).....	155
Tabela 101: Coluna de fracionamento com CO_2 supercrítico (CASO 4 - este trabalho).....	156
Tabela 102: Separador Flash (CASO 4 - este trabalho).....	156

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor com as Equações de Estado (EDEFFLASH)..	43
Figura 2: Ajuste de parâmetros pelo Método Simplex (EDEFFLASH).....	44
Figura 3: Equações, regras de mistura e <i>Software</i> utilizados no ajuste de parâmetros de interação binária	55
Figura 4: Representação esquemática do processo padrão de turbo-expansão (ISS).....	59
Figura 5: Representação esquemática da planta simplificada de turbo-expansão.....	60
Figura 6: Representação esquemática do processo de fracionamento de correntes líquidas em coluna em contracorrente.....	66
Figura 7: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema Metano/CO ₂ a 230K (EDEFFLASH).....	80
Figura 8: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema Metano/CO ₂ a 230K (PE)	80
Figura 9: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema Metano/CO ₂ a 230K (PE)	81
Figura 10: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema CO ₂ /Propano a 263,15K (EDEFFLASH).....	81
Figura 11: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema CO ₂ /Propano a 263,15K (PE)	82
Figura 12: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema CO ₂ /Propano a 263,15K (PE)	82
Figura 13: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema CO ₂ /n-Butano a 357,77K (EDEFFLASH)	83
Figura 14: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema CO ₂ /n-Butano a 357,77K (PE).....	83
Figura 15: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema CO ₂ /n-Butano a 357,77K (PE).....	84
Figura 16: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema Metano/Etano a 270K (EDEFFLASH)	84
Figura 17: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema Metano/Etano a 270K (PE).....	85

Figura 18: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema Metano/Etano a 270K (PE).....	85
Figura 19: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema Etano/n-Butano a 280K (EDEFFLASH).....	86
Figura 20: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema Etano/n-Butano a 280K (PE)	86
Figura 21: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema Etano/n-Butano a 280K (PE)	87
Figura 22: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema N ₂ /n-Butano a 270K (EDEFFLASH).....	87
Figura 23: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema N ₂ /n-Butano a 270K (PE)	88
Figura 24: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema N ₂ /n-Butano a 270K (PE)	88
Figura 25: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema N ₂ /n-Hexano a 488,4K (EDEFFLASH).....	89
Figura 26: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema N ₂ /n-Hexano a 488,4K (PE)	89
Figura 27: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema N ₂ /n-Hexano a 488,4K (PE)	90
Figura 28: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 1 e 2 parâmetros, para o sistema CO ₂ /Etanol a 333,15K (EDEFFLASH)	97
Figura 29: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema CO ₂ /Etanol a 333,15K (PE)	97
Figura 30: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema CO ₂ /Etanol a 333,15K (PE)	98
Figura 31: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 1 e 2 parâmetros, para o sistema CO ₂ /1-Propanol a 333,15K (EDEFFLASH)	98
Figura 32: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema CO ₂ /1-Propanol a 333,15K (PE).....	99

Figura 33: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema CO ₂ /1-Propanol a 333,15K (PE).....	99
Figura 34: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 1 e 2 parâmetros, para o sistema CO ₂ /1-Butanol a 314,8K (EDEFFLASH)	100
Figura 35: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema CO ₂ /1-Butanol a 314,8K (PE).....	100
Figura 36: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema CO ₂ /1-Butanol a 314,8K (PE).....	101
Figura 37: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 1 e 2 parâmetros, para o sistema CO ₂ /Acetona a 308,15K (EDEFFLASH)	101
Figura 38: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema CO ₂ /Acetona a 308,15K (PE)	102
Figura 39: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema CO ₂ /Acetona a 308,15K (PE)	102
Figura 40: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 2 parâmetros, para o sistema CO ₂ /Água a 323,15K (EDEFFLASH)	103
Figura 41: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema CO ₂ /Água a 323,15K (PE).....	103
Figura 42: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema CO ₂ /Água a 323,15K (PE).....	104
Figura 43: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 2 parâmetros, para o sistema Metano/Etano/CO ₂ a 230K e 55,7bar (EDEFFLASH)	106
Figura 44: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 2 parâmetros, para o sistema Metano/Propano/n-Pentano a 344,3K e 68,95bar (EDEFFLASH)	107
Figura 45: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 1 e 2 parâmetros, para o sistema Metano/Etano/CO ₂ a 230K e 55,7bar (PE).....	115

Figura 46: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP, com 2 e 3 parâmetros, para o sistema Metano/Etano/CO ₂ a 230K e 55,7bar (PE).....	116
Figura 47: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 1 e 2 parâmetros, para o sistema Metano/Propano/n-Pentano a 344,3K e 68,95bar (PE)	116
Figura 48: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP, com 2 e 3 parâmetros, para o sistema Metano/Propano/n-Pentano a 344,3K e 68,95bar (PE)	117
Figura 49: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 2 parâmetros, para o sistema CO ₂ /Metanol/Água a 313,15K e 70bar (EDEF LASH)	119
Figura 50: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 2 parâmetros, para o sistema CO ₂ /Etanol/Água a 333,2K e 101bar (EDEF LASH).....	119
Figura 51: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 1 e 2 parâmetros, para o sistema CO ₂ /Metanol/Água a 313,15K e 70bar (PE).....	125
Figura 52: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP, com 2 e 3 parâmetros, para o sistema CO ₂ /Metanol/Água a 313,15K e 70bar (PE).....	126
Figura 53: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 1 e 2 parâmetros, para o sistema CO ₂ /Etanol/Água a 333,2K e 101bar (PE).....	126
Figura 54: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP, com 2 e 3 parâmetros, para o sistema CO ₂ /Etanol/Água a 333,2K e 101bar (PE).....	127
Figura 55: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 1 e 2 parâmetros, para o sistema CO ₂ /Água/Acetona a 313,2K e 100bar (PE).....	127
Figura 56: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP, com 2 e 3 parâmetros, para o sistema CO ₂ /Água/Acetona a 313,2K e 100bar (PE).....	128

Figura 57: Fluxograma simplificado do processo de turbo-expansão.....	130
Figura 58: Separador trifásico	135
Figura 59: Representação esquemática do processo de separação da acetona da água.....	143
Figura 60: Fluxograma 1 (fracionamento de uma solução aquosa de acetona com CO ₂ supercrítico).....	146
Figura 61: Fluxograma 2 (fracionamento de uma solução aquosa de acetona com CO ₂ supercrítico).....	147
Figura 62: Representação esquemática do processo de separação do β-caroteno.....	149
Figura 63: Fluxograma do processo de fracionamento de solução aquosa de β-caroteno com CO ₂ supercrítico	150

LISTA DE SÍMBOLOS

A^E	Excesso da energia livre de Helmholtz
$A = a(T)P/R^2T^2$	Equação 26, adimensional
$a, a_m, a_{ij}, a_{ii}, a_{jj}$	Parâmetro do termo atrativo da equação de estado ($\text{bar}\cdot\text{cm}^6/\text{g}\cdot\text{mol}^2$)
$B = bP/RT$	Equação 27, adimensional
$b, b_m, b_{ij}, b_{ii}, b_{jj}$	Parâmetro do termo repulsivo da equação de estado ($\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{mol}$)
F	Massa ou vazão mássica da alimentação
f_i^l, f_i^v	Fugacidade da espécie pura i na fase líquida e na fase vapor
\hat{f}_i	Fugacidade da espécie i em solução
G_{RES}^E	Excesso da energia livre de Gibbs residual
K_i	Coefficiente de distribuição da espécie i
Km	Função polinomial do fator acêntrico para cada equação de estado
$k_{ij}, k_a, k_b, k_{aij}, k_{bij}$	Parâmetros de interação binária
L	Moles de líquido
l_{ij}, l_i	Parâmetros de interação binária
n	Número de pontos experimentais
P	Pressão, em bar ou kPa
P_c	Pressão crítica
P_r	Pressão reduzida
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura, em K ou °C
T_c	Temperatura crítica
T_r	Temperatura reduzida
V	Volume
V	Moles de vapor
Xm	Média do erro relativo da estimativa de todas as frações molares
$x_i, x_i^{calc}, x_i^{exp}$	Fração molar do componente i na fase líquido, calculada e experimental
$y_i, y_i^{calc}, y_i^{exp}$	Fração molar do componente i na fase vapor, calculada e experimental
Z	Fator de compressibilidade
z_i	Fração molar do componente i

Letras gregas

α	Função das equações de estado cúbicas
β_i	Parâmetro de interação binária
δ_i, δ_j	Parâmetros de interação binária
$\epsilon_i^{exp}, \epsilon_i^{calc}$	Fração molar da fase líquida ou vapor do componente i , experimental e calculada
η_1, η_2, η_3	Parâmetros de interação binária
φ_i	Coefficiente de fugacidade da espécie pura i
λ_{ij}	Parâmetro de interação binária
$\hat{\varphi}_i^l, \hat{\varphi}_i^v$	Coefficiente de fugacidade da espécie i em solução na fase líquida e na fase vapor
ε	Tolerância pré-estabelecida para a igualdade entre as fugacidades nas fases líquida e vapor
ω	Fator acêntrico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	27
2. OBJETIVOS	29
2. 1. OBJETIVO GERAL.....	29
2. 2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
3. EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES	30
3.1. CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO	30
3.2. EQUAÇÕES DE ESTADO	31
3.3. REGRAS DE MISTURA	35
3.4. CORRELAÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO	38
3.4.1. Programa EDEFLASH	41
3.4.2. Programa PE 2000	45
4. SIMULADORES DE PROCESSOS E EQUAÇÕES DE ESTADO	45
5. MÉTODOS E PROCEDIMENTOS	51
5.1. EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS BINÁRIOS E MULTICOMPONENTES	51
5.2. PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DAS SUBSTÂNCIAS PURAS	54
5.3. CORRELAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO	55
5.4. SIMULAÇÕES COM O ASPEN HYSYS.....	57
5.4.1. Pacote termodinâmico	58
5.4.2. Estudo de caso com o Gás Natural (Processo turbo- expansão)	59
5.4.3. Estudo de caso: Fracionamento de correntes de óleo, gás natural e água (Separador trifásico)	61
5.4.4. Estudo de caso: Fracionamento de soluções aquosas com CO₂ supercrítico	64
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
6.1. CORRELAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES	68
6.1.1. Sistemas binários de hidrocarbonetos	68
6.1.2. Sistemas binários de biocompostos e misturas aquosas	90
6.1.3. Sistemas multicomponentes de hidrocarbonetos	104
6.1.4. Sistemas multicomponentes de misturas aquosas	117
6.2. SIMULAÇÕES COM O ASPEN HYSYS.....	129
6.2.1. Estudo de Caso com o Gás Natural (Processo turbo- expansão)	129

6.2.2. Estudo de caso: Fracionamento de correntes de óleo, gás natural e água (Separador trifásico)	135
6.2.3. Estudo de caso: Fracionamento com CO₂ supercrítico de solução aquosa de acetona	142
6.2.4. Estudo de caso: Fracionamento com CO₂ supercrítico de solução aquosa de β-caroteno	149
7. CONCLUSÕES.....	157
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	160

1. INTRODUÇÃO

Os estudos sobre modelagem e simulação de processos de separação a altas pressões são fundamentais para o projeto e otimização de diversas aplicações industriais, tais como o processamento de petróleo e gás natural e os processos de extração e/ou fracionamento com fluidos supercríticos.

A indústria de processamento de gás natural (GN) tem como objetivos a remoção de água e de outras impurezas presentes no GN bruto, liquefação e fracionamento. O processo de liquefação pode ser total ou parcial, dependendo dos interesses de comercialização dos produtos. A liquefação total consiste no abaixamento da temperatura do GN a condições criogênicas, produzindo o gás natural liquefeito (LNG). O processo de fracionamento de GN do tipo turbo-expansão é um dos mais aplicados industrialmente e consiste basicamente na remoção de hidrocarbonetos na fase líquida através do resfriamento da corrente de GN utilizando uma unidade acoplada de refrigeração.

A separação com fluidos supercríticos é um grupo de processos de separação, o qual aplica um fluido no estado supercrítico como agente de separação, da mesma forma que outros processos de separação, como a extração líquido-líquido ou absorção. No processo de separação em contracorrente, o composto ou componente se distribui entre o solvente (fase extrato) e o líquido (fase refinado), onde flui em contracorrente através do equipamento de separação. Dentre as vantagens da operação em contracorrente para uma separação, em comparação com o processo em um único estágio, estão a redução da quantidade de solvente necessária e a possibilidade da obtenção de altas concentrações de extrato no solvente e baixa concentração residual no refinado (BRUNNER, 2009; BRUNNER E MACHADO, 2012).

O sucesso da simulação de processos de separação depende da precisão da modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases. As equações de estado cúbicas são os modelos termodinâmicos mais aplicados para a correlação e predição do equilíbrio de fases a altas pressões e estão disponíveis nos principais simuladores de processos. São utilizadas para calcular grande parte das propriedades necessárias para realizar os balanços de massa e energia, tanto para substâncias puras quanto para misturas, dentre elas destacam-se as composições e as densidades das fases líquida e vapor, além das entalpias e entropias das correntes. A precisão do cálculo do equilíbrio de fases com as equações de estado é representada pelos parâmetros de interação binária das regras de mistura aplicadas, que são as

relações que expressam a dependência com a composição dos parâmetros das diferentes equações de estado.

Os simuladores de processos, dentre os quais o Aspen Plus e Aspen Hysys, comumente disponibilizam em seus bancos de dados um parâmetro de interação das regras de mistura, para cada subsistema binário da corrente de alimentação, o que acarreta imprecisões no cálculo do equilíbrio de fases com as equações de estado cúbicas. Estas imprecisões são em menor grau para sistemas multicomponentes formados somente de hidrocarbonetos, mais acentuados para sistemas multicomponentes incluindo a água e altamente imprecisos para sistemas de constituintes de produtos naturais de alto peso molecular com CO₂ supercrítico (ARAÚJO, 1997; ARAÚJO e MEIRELES, 2000; DARWISH *et al.*, 2004; ARAÚJO *et al.*, 2006; MEHL, 2009).

A tecnologia supercrítica, empregando CO₂ como solvente, em colunas de multiestágios em contracorrente, apresenta-se como um processo de separação importante para o fracionamento de correntes líquidas evitando a degradação dos compostos termosensíveis, onde a temperatura do processo é definida pela temperatura crítica do solvente, que para o CO₂ é de 31°C, assim, a altas pressões, o fracionamento ocorre a temperaturas em torno de 60°C. Diversas aplicações com resultados experimentais têm sido publicadas, onde destacamos a desacidificação e desodorização de óleos vegetais, fracionamento de destilado da desodorização de óleos vegetais para a obtenção de concentrados de tocoferóis e esqualeno; desterpenação de óleos cítricos, obtenção de frações enriquecidas com substâncias bioativas associada a outros processos como a hidrólise, a transesterificação e a fermentação (MACHADO E BRUNNER, 2012; WANG *et al.*, 2004; GAST *et al.*, 2005; FANG *et al.*, 2007; CHUANG E BRUNNER, 2006).

Os simuladores de processos comerciais, como o Aspen Hysys, apresentam-se como a opção para estudos de viabilidade econômica destes processos, pois podem reproduzir os processos industriais baseados nos modelos rigorosos de transferência de massa e energia e de equilíbrio de fases, os quais descrevem os diversos equipamentos relacionados aos processos de separação, contribuindo para diminuir o número de medidas experimentais em plantas piloto, que utilizam colunas em torno de 3 a 6 metros de altura, e que são, portanto, trabalhosas e de custo elevado.

2. OBJETIVOS

2. 1. OBJETIVO GERAL

Construção de uma base de dados de parâmetros de interação binária de diferentes regras de mistura, para as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson, a partir de dados experimentais de sistemas binários e multicomponentes, para aplicações com o simulador Aspen Hysys aos processos de separação e fracionamento do gás natural e fracionamento de sistemas aquosos com CO₂ supercrítico, em colunas de multiestágios em contracorrente.

2. 2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudo da capacidade de correlação das equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson, com as regras de mistura de van der Waals (quadrática) com dois parâmetros de interação e de Mathias-Klotz-Prausnitz, com dois e três parâmetros de interação, de dados experimentais de equilíbrio de fases publicados na literatura, de sistemas binários e multicomponentes de constituintes relacionados à composição do gás natural.
- Correlação de dados experimentais de equilíbrio de fases, publicados na literatura, de sistemas binários e multicomponentes entre o CO₂ com a água, β-caroteno, acetona, etanol e metanol, com as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson, com as regras de mistura de van der Waals (quadrática) com dois parâmetros de interação binária.
- Estudo de caso 1: Simulação com o Aspen Hysys do fracionamento do gás natural em um processo de turbo-expansão simplificado.
- Estudo de caso 2: Simulação com o Aspen Hysys do fracionamento de óleo, gás e água, em separador trifásico, na etapa do processamento primário de petróleo e gás natural.
- Estudo de caso 3: Simulação com o Aspen Hysys, do fracionamento com CO₂ supercrítico de solução aquosa de acetona, em coluna de multiestágios em contracorrente.
- Estudo de caso 4: Simulação com o Aspen Hysys, do fracionamento com CO₂ supercrítico de solução aquosa de β-caroteno, em coluna de multiestágios em contracorrente.

3. EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES.

Os estudos sobre equilíbrio de fases a altas pressões têm sido muito importante devido, principalmente, apresentar uma grande variedade de aplicações industriais em que este tema está inserido, como a exploração e processamento de petróleo e gás natural e os processos de separação com fluidos supercríticos.

O equilíbrio de fases termodinâmico determina os limites para a transferência de massa entre as diferentes fases de um sistema, o qual revela o conhecimento das composições das fases no equilíbrio, a distribuição dos componentes individuais entre as fases e as quantidades delas em equilíbrio, assim como as suas variações com a temperatura e pressão e a concentração dos vários componentes (BRUNNER, 1994).

3.1. CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO.

Termodinamicamente, em um sistema isotérmico, isobárico e fechado, duas ou mais fases coexistem em equilíbrio quando elas apresentam a mesma temperatura (T), pressão (P) e possuem a mesma energia livre de Gibbs molar (SANDLER, 1999). A partir de algumas deduções para a energia livre de Gibbs, em relação à energia interna e à entropia, é definido o critério fundamental para o equilíbrio de fases fornecido pela igualdade dos potenciais químicos de cada espécie em todas as fases a uma dada T e P, que através da aplicação de alguns critérios da termodinâmica chega-se à introdução da fugacidade, f . Como todas as fases em equilíbrio estão na mesma temperatura, um critério alternativo e igualmente geral é dado com a igualdade das fugacidades de cada componente. Assim, múltiplas fases nas mesmas T e P estão em equilíbrio quando a fugacidade de cada espécie pura i é a mesma em todas as fases (VAN NESS *et al.*, 2007). Isto é,

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad (1)$$

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (2)$$

$$i = 1, 2, \dots, n$$

onde α , β e π são fases quaisquer.

O caso específico do equilíbrio líquido-vapor (ELV) a altas pressões está normalmente baseado na aplicação de equações de estado, em que uma única equação é usada para

representar todas as fases fluidas. Para descrever este tipo de equilíbrio, geralmente é usada a formulação PHI/PHI, que utiliza uma equação de estado para representar o comportamento e as não idealidades de ambas as fases em equilíbrio através dos respectivos coeficientes de fugacidade (φ). Esta abordagem é mais comumente usada para misturas a altas pressões, pois ela permite o uso de equações de estado e dispensa modelos específicos para a predição do comportamento da fase líquida. Do ponto de vista termodinâmico, este método apresenta grande vantagem ao proporcionar uma representação uniforme das propriedades termodinâmicas (ARAÚJO, 1997; CARVALHO JR. e ARAÚJO, 2002).

$$f_i^v = f_i^l \quad (3)$$

$$y_i \hat{\varphi}_i^v P = y_i \hat{\varphi}_i^l P \quad (4)$$

$$y_i \hat{\varphi}_i^v = y_i \hat{\varphi}_i^l \quad (5)$$

onde l e v são as fases líquido e vapor, respectivamente.

3.2. EQUAÇÕES DE ESTADO.

As equações de estado (EDE) são aplicáveis a uma ampla faixa de temperatura e pressão, podendo ser usadas para misturas de diversos componentes, de gases leves a líquidos pesados, e também possibilitam o cálculo de propriedades volumétricas e térmicas, além do equilíbrio de fases (ARAÚJO, 1997; WEI e SADUS, 2000).

As equações de estado do tipo cúbicas são as mais simples capazes de representar o comportamento tanto de líquidos quanto de vapores (VAN NESS *et al.*, 2007). Genericamente, elas derivam da equação de van der Waals:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (6)$$

que apresenta apenas dois parâmetros. O parâmetro a , no segundo termo da equação, corresponde às interações atrativas entre as moléculas do fluido e o parâmetro b , no primeiro termo, corresponde às interações repulsivas. A partir dessa equação, diversos outros modelos de EDE cúbicas foram desenvolvidos através de modificações na forma funcional, termo atrativo ou repulsivo, na dependência com a temperatura do parâmetro a do termo atrativo e regras de mistura.

As equações de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR) e suas modificações são, atualmente, as duas EDE cúbicas mais largamente difundidas e usadas na indústria, cujas vantagens estão no fato de elas poderem representar com facilidade e precisão as relações entre temperatura, pressão e as composições do equilíbrio de fases de sistemas binários e multicomponentes (ARAÚJO, 1997; WEI e SADUS, 2000, ASHOUR *et al.*, 2002; DARWISH *et al.*, 2004). Para isso, são necessários os dados das propriedades críticas e fatores acêntricos dos compostos puros e de regras de mistura, que são relações que expressam a dependência com a composição dos parâmetros da equação de estado. Vários pesquisadores publicaram na literatura revisões sobre as mais diferentes modificações dessas equações.

A equação de SRK foi proposta por SOAVE (1972) como um melhoramento da equação de Redlich-Kwong (REDLICH e KWONG, 1949), em que foi feita uma nova redefinição do termo atrativo, dependente da temperatura e do fator acêntrico, resultando em maior precisão na predição do comportamento da fase líquida e pressão de vapor na região crítica.

Soave-Redlich-Kwong (SRK)

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} \quad (7)$$

A equação de Peng-Robinson foi sugerida como um aperfeiçoamento da equação de SRK, sendo, portanto, mais recente. PENG e ROBINSON (1976) realizaram mudanças no termo atrativo e modificaram a dependência do volume em relação ao termo atrativo, o que melhorou os resultados na predição do volume do líquido saturado e nas representações do vapor para muitas misturas.

Peng-Robinson (PR)

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (8)$$

Os parâmetros a e b , para as substâncias puras, são determinados aplicando as condições do critério de estabilidade no ponto crítico. A tabela 1 apresenta as expressões que definem tais parâmetros para as EDE de SRK e PR.

Tabela 1: Parâmetros para as substâncias puras das EDE de SRK e PR

	Soave-Redlich-Kwong (SRK)	Peng-Robinson (PR)
a	$0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$ (9)	$0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$ (10)
b	$0,08664 \frac{RT_c}{P_c}$ (11)	$0,07780 \frac{RT_c}{P_c}$ (12)
$a(T)$	$a(T_c)\alpha(T_r, \omega)$ (13)	
$\alpha(T_r, \omega)$	$\{1 + Km[1 - (T_r)^{1/2}]\}^2$ (14)	
Km	$0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$ (15)	$0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$ (16)

As equações de 9 a 12 representam os parâmetros para as substâncias puras em função da temperatura crítica (T_c) e da pressão crítica (P_c).

A dependência do parâmetro a do termo atrativo com a temperatura é fundamental para a reprodução da pressão de vapor. Essa forma de dependência é aplicável à EDE de PR e é a mesma proposta por SOAVE (1972) para a EDE de SRK dada pelas equações 13 e 14.

As equações 15 e 16 são as funções polinomiais (Km) do fator acêntrico (ω), cujas constantes são obtidas através de dados de pressão de vapor usando a condição de equilíbrio de fases (critério de isofugacidade) para uma substância pura, ou seja, a igualdade das fugacidades em ambas as fases (equação 3) aplicadas à equação de estado.

As constantes da equação 15 foram determinadas por SOAVE (1972) através de dados de pressão de vapor de hidrocarbonetos gerados pela equação de Antoine à pressão reduzida (P_r) correspondente e à temperatura reduzida (T_r) igual a 0,7. PENG e ROBINSON (1976) definiram as constantes da equação 16 através de dados de pressão de vapor de hidrocarbonetos de baixa massa molar e gases – N_2 , CO_2 , H_2S – do ponto normal de ebulição até o ponto crítico cobrindo uma faixa de fator acêntrico (ω) entre 0 e 0,5.

A forma $\alpha(T_r, \omega)$, proposta por TREBBLE e BISHNOI (1987) (equação 14), foi utilizada por DARIDON *et al.* (1993) para melhorar a predição da pressão de vapor da equação de Peng-Robinson para alcanos de baixa e alta massa molar, água e CO_2 , resultando em:

$$\alpha(T_r, \omega) = \exp[Km(1 - T_r)] \quad (17)$$

$$Km = 0,418 + 1,58\omega - 0,580\omega^2 \quad (\text{quando } \omega \leq 0,4) \quad (18)$$

$$Km = 0,212 + 2,20\omega - 0,831\omega^2 \quad (\text{quando } \omega \geq 0,4) \quad (19)$$

Os coeficientes de fugacidade são calculados através da seguinte relação termodinâmica (SANDLER, 1999):

$$y_i \varphi_i^V = x_i \varphi_i^L \quad (20)$$

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_{V=\infty}^V \left[\frac{RT}{V} - P \right] dV - \ln Z + (Z - 1) \quad (21)$$

Substituindo as equações de SRK e PR na equação (21), obtém-se as equações para os coeficientes de fugacidades das equações de estado SRK (equação 22) e de Peng- Robinson (equação 24) em função do fator de compressibilidade, $Z=PV/RT$, descritas a seguir.

Soave-Redlich-Kwong

$$\ln \left(\frac{f_i}{P} \right) = \ln \varphi_i = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{Z + B}{Z} \right) \quad (22)$$

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (23)$$

Peng-Robinson

$$\ln \left(\frac{f_i}{P} \right) = \ln \varphi_i = Z - 1 - \ln(Z - B) + \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right) \quad (24)$$

$$Z^3 + Z^2(B - 1) + Z(A - 3B^2 - 2B) + (B^3 + B^2 - AB) = 0 \quad (25)$$

$$A = \frac{a(T)P}{R^2T^2} \quad (26)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (27)$$

As equações 23 e 25 são as soluções das equações de estado cúbicas SRK e PR em função do fator de compressibilidade ($Z=PV/RT$).

3.3. REGRAS DE MISTURA.

O cálculo do equilíbrio de fases de misturas com as equações de estado cúbicas é realizado através de regras de mistura, que são relações que expressam a dependência com a composição dos parâmetros a e b da equação de estado.

As regras de mistura mais amplamente aplicadas são as de van der Waals com as regras combinadas com dois parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij}), denominadas regras de mistura quadráticas, dadas pelas seguintes equações:

$$a_m = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (28)$$

$$b_m = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (29)$$

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (30)$$

$$b_{ij} = \frac{(b_{ii} b_{jj})}{2} (1 - l_{ij}) \quad (31)$$

onde x_i é a fração molar do componente puro i na mistura, a_{ij} e b_{ij} são os parâmetros cruzados das interações entre os componentes i e j .

A dependência quadrática com a composição das regras de mistura de van der Waals (equações 28 e 29) é obtida a partir da teoria de soluções envolvendo as proporcionalidades entre os parâmetros de mistura das equações de estado e os parâmetros moleculares cruzados de energia e co-volume (REID e LELAND, 1965; LELAND *et al.*, 1969; PRAUSNITZ *et al.*, 1986).

Existem, na literatura, diversas regras de mistura e regras combinadas com os respectivos parâmetros de interação binária (k_{ij} , l_{ij} , λ_{ij}) a serem determinados a partir da correlação de dados experimentais de equilíbrio de fases, como mostra a tabela 2.

Tabela 2: Regras de mistura e regras combinadas usadas em equações de estado cúbicas.

(continua)

Regras de mistura/combinadas	Equações	
van der Waals (quadrática) 1 parâmetro: k_{ij} 2 parâmetros: k_{ij}, l_{ij}	$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij}$	$b = \sum \sum x_i x_j b_{ij}$
	$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij})$	$b_{ij} = \frac{(b_{ii} b_{jj})}{2} (1 - l_{ij})$
Panagiotopoulos-Reid, (1987) (PR) 2 parâmetros: k_{ij}, k_{ji} 3 parâmetros: k_{ij}, k_{ji}, l_{ij}	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji}) x_i]$	
	$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - l_{ij})$	
Kwak-Mansoori, (1986) (KM) 3 parâmetros: $k_{ij}, l_{ij}, \lambda_{ij}$	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$	$b_{ij} = 0,5 (b_i^{1/3} + b_j^{1/3})^3 (1 - l_{ij})$
	$d_{ij} = 0,5 (d_i^{1/3} + d_j^{1/3})^3 (1 - \lambda_{ij})$	
Modificação de Kwak-Mansoori 1, (1986) (KM1) 3 parâmetros: $k_{ij}, \lambda_{ij}, l_i$ (um soluto)	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$	$b_{ij} = 0,5 [b_i (1 - l_i) + b_j (1 - l_j)]$
	$d_{ij} = 0,5 (d_i^{1/3} + d_j^{1/3})^3 (1 - \lambda_{ij})$	
	$l_i \neq 0$ para todos os solutos e $l_j = 0$ para todos os solventes	
Modificação de Kwak-Mansoori 2, (1986) (KM2) 3 parâmetros: $\delta_i, \delta_j, \beta_i$ (um soluto)	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$	$d_{ij} = 0,5 (d_i^{1/3} + d_j^{1/3})^3$
	$k_{ij} = \delta_i x_i + \delta_j x_j$	$b_{ij} = 0,5 [b_i (1 - \beta_i) + b_j (1 - \beta_j)]$
	$\beta_i \neq 0$ para todos os solutos e $\beta_j = 0$ para todos os solventes	
	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0,5} - (\tau - \Phi) G_{RES}^E / \ln[(b - \Phi)/(b - \tau)]$	
Kurihara <i>et al.</i> , (1987) (KTK) 3 parâmetros: η_1, η_2, η_3	$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}$	$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j)$
	$g_{RES}^E = RT x_1 x_2 [\eta_1 + \eta_2 (x_1 - x_2) + \eta_3 (x_1 - x_2)^2]$	
Wong-Sandler, (1992) 1 parâmetro: k_{ij} 2 parâmetros: k_{ij}, l_i (um soluto)	$b = \sum \sum x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} / \left[1 - \sum \frac{x_i a_i}{b_i RT} - \frac{A_\infty^E(x)}{\Omega RT} \right]$	
	$a = b \left[\sum \frac{x_i a_i}{b_i} - \frac{A_\infty^E(x)}{\Omega} \right]$	

(continuação)

Tabela 2: Regras de mistura e regras combinadas usadas em equações de estado cúbicas.

Regras de mistura/combinadas	Equações
Wong-Sandler, (1992) 1 parâmetro: k_{ij} 2 parâmetros: k_{ij}, l_i (um soluto)	$\left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} = 0,5[b_i(1 - l_i) + b_j] - \frac{(a_i a_j)^{0,5}(1 - k_{ij})}{RT}$ <p>$l_i \neq 0$ para todos os solutos e $l_j = 0$ para todos os solventes</p>
Park <i>et al.</i> , (1987) – Park 3 parâmetros: $k_{ij}, l_{ij}, \lambda_{ij}$	$a_{ij} = \left(\frac{a_i a_j}{b_i b_j}\right)^{\frac{1}{2}} b_{ij}(1 - k_{ij})$ $b_{ij} = \frac{1}{2}(b_i^{1/3} + b_j^{1/3})^3(1 - l_{ij})$ $d_{ij} = \frac{1}{2}(d_i^{\frac{1}{3}} + d_j^{\frac{1}{3}})^3(1 - \lambda_{ij})$
Mathias-Klotz-Prausnitz, (1991) (MKP) 3 parâmetros: $k_{ij}, l_{ij}, \lambda_{ij}$ 2 parâmetros: k_{ij}, λ_{ij}	$a = \sum_i \sum_j z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) + \sum_i x_i \left(\sum_j x_j (\sqrt{a_i a_j} \lambda_{ij})^{\frac{1}{3}} \right)^3$ $k_{ij} = k_{ji} \text{ e } \lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ $b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij})$
Adachi-Sugie, (1986) 2 parâmetros: k_{ij}, λ_{ij}	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} - \lambda_{ij}(x_i - x_j)]$ $k_{ij} = k_{ji} \text{ e } \lambda_{ij} = \lambda_{ji}$
Stryjek-Vera, (1986) 2 parâmetros: k_{ij}, λ_{ij}	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \left(1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{x_i k_{ij} + x_j k_{ji}} \right) \quad \lambda_{ij} = k_{ij} - k_{ji} = -\lambda_{ji}$
Aspen Hysys 2 parâmetros: k_a, k_b	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_a + k_b T) \quad b_{ij} = \frac{1}{2} (b_{ii} + b_{jj})$
Redlich-Kwong-Aspen 2 parâmetros: k_{aij}, k_{bij} (funções da temperatura)	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{aij})$ $b = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} (1 - k_{bij})$ <p>Onde $a_i = f(T, T_{ci}, P_{ci}, \omega_i, \eta_i)$ e $b_i = f(T_{ci}, P_{ci})$</p> $k_{aij} = k_{aij}^0 + k_{aij}^1 \frac{T}{1000} \quad k_{bij} = k_{bij}^0 + k_{bij}^1 \frac{T}{1000}$

Os simuladores de processo, como o Aspen Plus e Aspen Hysys, possuem pacotes termodinâmicos que utilizam como padrão as regras de mistura de van der Waals com a regra combinada de a_{ij} com um parâmetro de interação binária.

A regra de mistura Aspen-Hysys, descrita na tabela 2, disponível no simulador Aspen Hysys, é uma equação dependente da temperatura com dois parâmetros de interação binária para as EDE de PR e SRK. Nos simuladores Aspen Properties e Aspen Plus, está disponibilizada, além das regras de mistura padrão para todas as equações de estado do pacote termodinâmico, a regra de mistura denominada de Redlich-Kwong-Aspen (tabela 2).

3.4. CORRELAÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO.

A correlação de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor, empregando uma equação de estado cúbica, pode ser otimizada através do ajuste dos parâmetros de interação binária k_{ij} , l_{ij} , λ_{ij} .

A precisão da equação de estado, para descrever o equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes, é avaliada de acordo com a reprodução precisa dos dados experimentais, quando disponíveis. Para isso, primeiramente, é possível correlacionar dados experimentais de sistemas binários, que passam a serem representados pelos parâmetros de interação binária de uma equação de estado específica, e, a seguir, simular o equilíbrio de fases do sistema multicomponente baseado na matriz de parâmetros de interação binária, estes serão considerados ótimos ao minimizarem o erro na predição das propriedades termodinâmicas (ARAÚJO *et al.*, 2001).

Na prática, é necessário definir quais as propriedades termodinâmicas se deseja minimizar o erro de acordo com a escolha do procedimento de cálculo. Esse erro mínimo é definido através de uma função das variáveis termodinâmicas escolhidas chamada de função objetivo (FO). Portanto, os parâmetros devem ser o resultado do melhor ajuste aos dados experimentais de equilíbrio de fases através da equação de estado.

Para a obtenção desse ajuste, é necessário o formalismo da termodinâmica para o cálculo do equilíbrio de fases e um método matemático para minimizar a função objetivo pré-determinada (ARAÚJO, 1997).

O ajuste dos parâmetros de interação binária pode ser realizado utilizando ferramentas computacionais, como os programas EDEFLASH (ARAÚJO, 1997; ARAÚJO e MEIRELES, 2001; ARAÚJO *et al.*, 2006) e *Phase Equilibria* (PE 2000) (PFHOL *et al.*, 2000) que utilizam

o procedimento *P-T-Flash* (HEIDEMANN, 1983; SMITH e VAN NESS, 1987) e o método matemático Simplex modificado de NELDER e MEAD (1965) para realizar o cálculo de equilíbrio líquido-vapor aplicando, como restrição, a minimização da função objetivo.

O procedimento *P-T-Flash* refere-se a qualquer cálculo das grandezas e composições das fases líquida e vapor de modo a formar um sistema de duas fases em equilíbrio a uma dada T e P no interior do vaso de separação *Flash* com composição global conhecida. Neste cálculo, é necessário que a pressão do vaso esteja entre os valores dos pontos de bolha e de orvalho, isto é, que haja condições de formar um sistema bifásico no seu interior (VAN NESS *et al.*, 2007).

Para um sistema constituído por 1 mol de espécies químicas, com composição global representada pelo conjunto de frações molares (z_i), deseja-se determinar como o sistema se comporta quando entra em contato com o solvente a altas pressões, isto é, qual a fração de líquido e de vapor estarão em equilíbrio. Portanto, o objetivo é determinar quantos moles de líquido (L), com fração molar x_i , e quantos moles de vapor (V), com fração molar y_i , são formados. As equações do balanço de massa são:

$$L + V = 1 \quad (32)$$

$$z_i = x_i L + y_i V \quad (33)$$

$$(i=1, 2, \dots, N)$$

Combinando as equações 32 e 33, obtém-se:

$$z_i = x_i(1 - V) + y_i V \quad (34)$$

Explicitando x_i e y_i , combinados com $K_i = y_i/x_i$:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (35)$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (36)$$

Como $\sum x_i = 1$, $\sum y_i = 1$ e $\sum (y_i - x_i) = 0$, as equações 35 e 36 são somadas para todas as espécies:

$$\sum_i \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} - 1 = 0 \quad (37)$$

$$\sum_i \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} - 1 = 0 \quad (38)$$

Onde K_i é o coeficiente de distribuição da espécie i .

O cálculo de x_i e y_i , para os componentes da mistura, é feito a partir de uma estimativa inicial para K_l e x_l do componente 1 a uma dada temperatura e pressão. São feitos vários cálculos iterativos a fim de alcançar uma tolerância pré-estabelecida (ε) para a igualdade entre as fugacidades nas fases líquida e vapor dada por:

$$\sum_i \left[\ln \left(\frac{f_i^V}{f_i^L} \right) \right]^2 < \varepsilon \quad (39)$$

Se a tolerância não for alcançada, um novo K_i deve ser estimado até atingi-la, o que pode ser feito baseado em:

$$K_i^{novo} = K_i^{anterior} \left(\frac{f_i^L}{f_i^V} \right)^{anterior} \quad (40)$$

A partir de K_i^{novo} , reavalia-se o valor de x_l fazendo um novo cálculo com base na equação 37 e reinicia-se o processo iterativo, em que o novo x_l é dado por:

$$x_1 = \frac{\sum_i z_i (K_i - 1)}{(K_i - 1) + \sum_i z_i (K_i - 1)} \quad (41)$$

Para a determinação dos parâmetros de interação binária, é utilizado o método matemático Simplex modificado de NELDER e MEAD (1965), generalizado para n parâmetros à minimização de uma função objetivo. Tal método utiliza uma figura geométrica regular constituída de $N+1$ vértices ou pontos, chamados de simplex (duas dimensões triângulo, três dimensões tetraedro etc.), empregando reflexões, expansões e contrações dos pontos da figura para localizar o mínimo da Função Objetivo. Na tabela 3, estão definidas as expressões para função objetivo para a predição das frações molares nas fases líquida e vapor.

Tabela 3: Funções Objetivo

Funções Objetivo

$$Absoluta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\epsilon_i^{exp} - \epsilon_i^{calc}| \quad (42)$$

$$Absoluta^2 = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\epsilon_i^{exp} - \epsilon_i^{calc})^2} \quad (43)$$

$$Relativa = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{\epsilon_i^{exp} - \epsilon_i^{calc}}{\epsilon_i^{exp}} \right| \quad (44)$$

$$Relativa^2 = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\epsilon_i^{exp} - \epsilon_i^{calc}}{\epsilon_i^{exp}} \right)^2} \quad (45)$$

Fonte: Adaptado de VARGENS (2011)

Onde ϵ_i corresponde à fração molar da fase líquida ou vapor do componente i .

A média do erro relativo (X_m) para a predição das n variáveis (todas as frações molares) é calculada por:

$$X_m = \frac{\sqrt{FO}}{n} \quad (46)$$

3.4.1. Programa EDEFLASH

O programa EDEFLASH foi desenvolvido em Delphi (ARAÚJO e MEIRELES, 2000; ARAÚJO e MEIRELES, 2001; ARAUJO *et al.*, 2006).

O programa aplica o método *P-T-Flash* para o cálculo do equilíbrio de fases a fim de minimizar a função objetivo relativa ao quadrado (tabela 3), empregando equações de estado cúbicas, e o método matemático Simplex modificado para a determinação dos parâmetros de interação binária das regras de mistura para localizar o mínimo da função objetivo, conforme o desenvolvimento teórico descrito anteriormente. Faz parte do EDEFLASH os seguintes módulos (ARAÚJO, 1997):

- Ajuste de parâmetros para determinação de parâmetros de interação binária a partir de dados experimentais de equilíbrio de fases de sistemas binários;
- Cálculo do equilíbrio de fases de sistemas binários ou de sistemas multicomponentes;
- Apresentação gráfica de valores experimentais e de valores preditos pelas equações de estado.

A primeira versão do programa, desenvolvida em 1997, era capaz de realizar cálculo do equilíbrio de fases com as EDE de van der Waals, Redlich-Kowng, Soave-Redlich-Kowng e Peng-Robinson, com as regras de mistura de van der Waals e regras combinadas com dois parâmetros de interação binária (quadrática), e com a EDE de Peng-Robinson modificada com as regras combinadas com três parâmetros de interação binária de KWAK e MANSOORI (1986) e PARK *et al.* (1987). Com a sua última atualização, em 2006 (ARAÚJO *et al.*, 2006), foi implantada a EDE de Soave-Redlich-Kowng modificada e a regra de mistura Aspen-Hysys (ASPEN ONE, 2004).

Arquivos de propriedades físicas das substâncias puras (T_c , P_c e ω), de dados de equilíbrio de fases e de matrizes de parâmetros de interação binária, são exibidos nesse programa.

Os fluxogramas mostrados nas figuras 1 e 2, a seguir, explicam o procedimento de cálculo dos métodos *P-T-Flash* e Simplex, respectivamente.

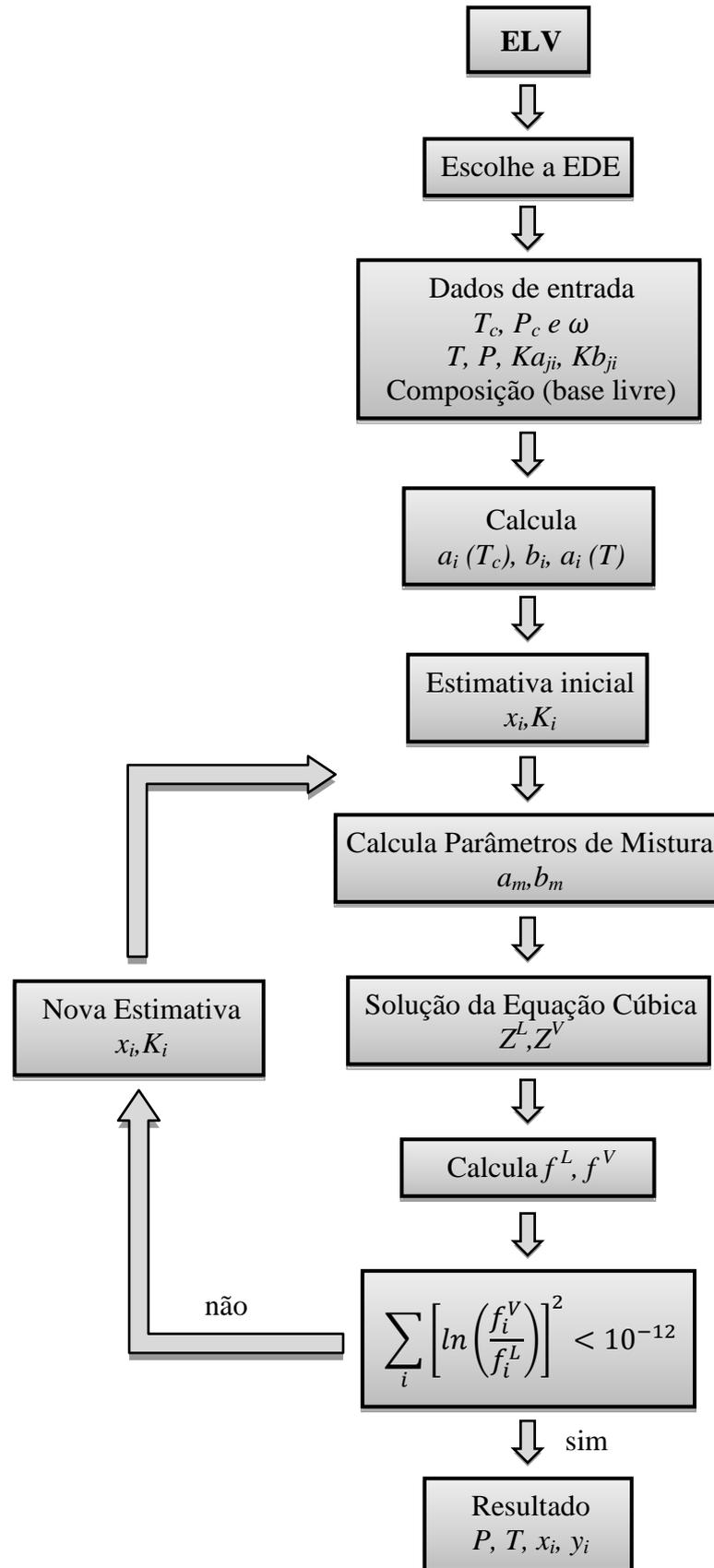


Figura 1: Cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor com as Equações de Estado (EDEFFLASH).
 Fonte: Adaptado de ARAÚJO (1997).

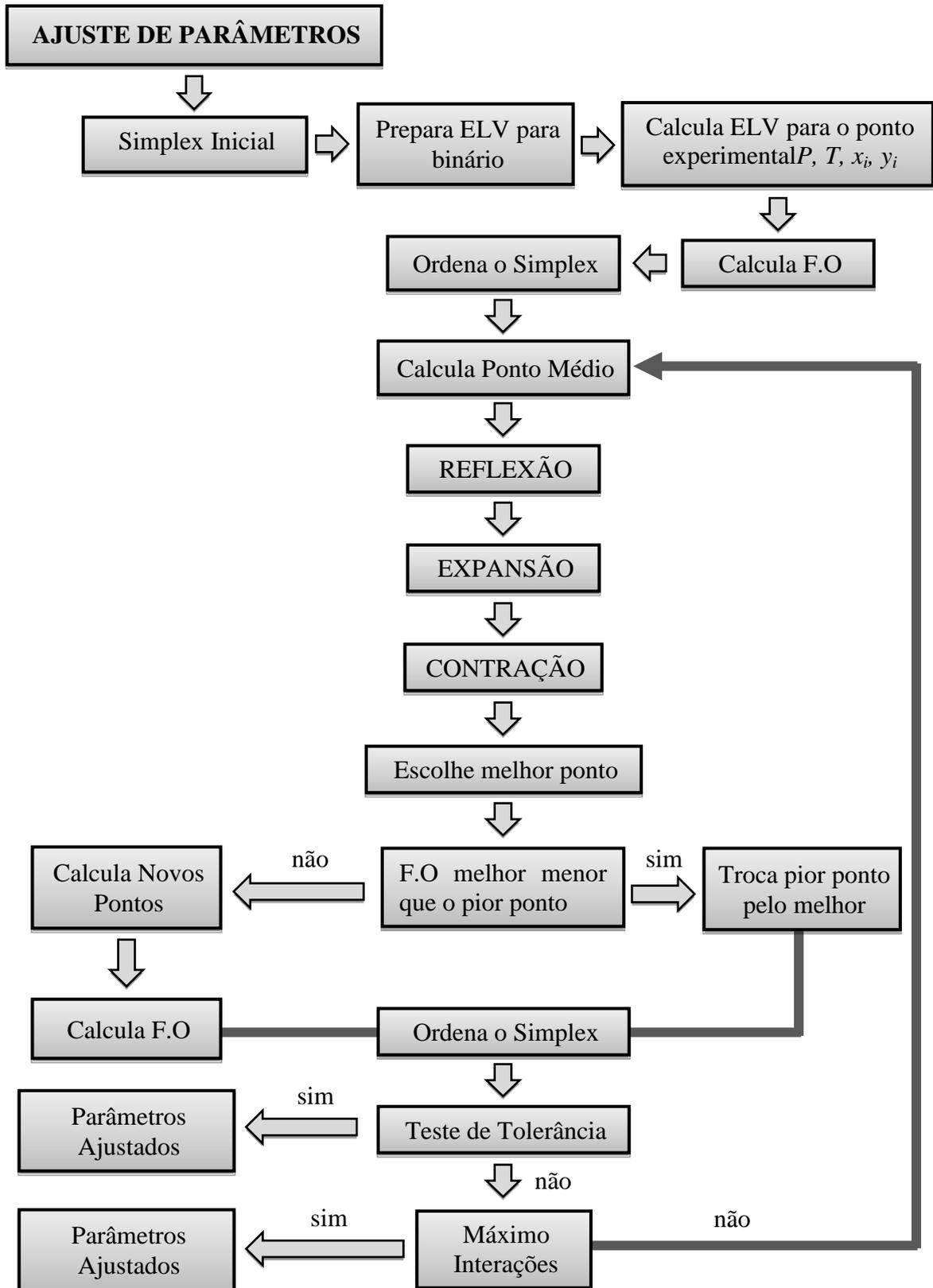


Figura 2: Ajuste de parâmetros pelo Método Simplex (EDEFLASH).
 Fonte: Adaptado de ARAÚJO (1997).

3.4.2. Programa PE 2000

O PE (*PhaseEquilibria*) (PFOHL *et al.*, 2000) foi desenvolvido no Departamento de Processos de Separação Térmica da Universidade Técnica de Hamburgo (TUHH), na Alemanha, para a modelagem do equilíbrio de fases com equações de estado não preditivas de sistemas binários e multicomponentes.

O programa permite o emprego de aproximadamente 40 combinações diferentes, contendo equações de estado, funções alfa (para melhorar a descrição de dados de pressão de vapor), regras de mistura e regras combinadas, permitindo ao usuário escolher aquela que apresente o melhor ajuste dos parâmetros de interação. Além do ajuste de parâmetros de interação binária de sistemas binários, ele permite o ajuste de parâmetros de interação binária de sistemas multicomponentes e também pode ser usado para determinar os parâmetros dos componentes puros e a correlação de equilíbrio líquido-líquido, líquido-vapor e líquido-líquido-vapor (PFOHL *et al.*, 2000), porém não permite a predição do equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes.

Assim como o EDEFLASH, o PE 2000 também utiliza o método Simplex-Nelder-Mead para obter o menor valor das funções objetivo (Tabela 3).

4. SIMULADORES DE PROCESSOS E EQUAÇÕES DE ESTADO

O uso dos simuladores nos processos químicos apresenta, como resultado mais importante, em um modelo manipulável, a representação das respostas do processo real na realização de simulações de condições de operação, otimização, desenvolvimento, pesquisa e, inclusive, modificações na unidade, o que permite observar mais claramente as relações de causa e efeito entre as variáveis do processo, ou seja, diversas oportunidades de melhorias poderão ser identificadas. Assim, os simuladores de processos podem ser úteis em todas as fases da vida útil de uma unidade processamento, tais como a síntese do processo, operação e estudos para a sua otimização (FRUEHAUF e MAHONEY, 1994).

Para o projeto de uma planta de processos, como as de gás natural, é de grande auxílio a realização de simulações de processos em condições específicas de temperatura, pressão e composição de alimentação do gás, o que, por sua vez, exige a modelagem de equilíbrio de fases do sistema, envolvendo seus componentes. Para isso, são necessários modelos termodinâmicos que ajustem bem as medidas experimentais de equilíbrio de fases e os represente com fidelidade.

O cálculo do equilíbrio de fases a altas pressões, utilizado nos simuladores de processos, é comumente realizado com as equações de estado cúbicas, tais como a Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR), implementadas na maioria dos simuladores comerciais. Isso requer informações sobre as propriedades físicas dos constituintes da mistura (propriedades críticas e fatores acêntricos) e das regras de mistura, que são as relações de expressam a dependência com os parâmetros da equação de estado específica. Estas equações foram aplicadas na literatura descrevendo o equilíbrio de fases dos mais diversos sistemas, desde misturas de hidrocarbonetos, com e sem água, até sistemas binários e multicomponentes de constituintes de produtos naturais de alta massa molar em dióxido de carbono supercrítico.

Os simuladores de processos mais aplicados são o Aspen Plus, por disponibilizar a mais completa lista de modelos e equações termodinâmicas para as simulações, através da interface direta com o aplicativo Aspen Properties, e o Aspen Hysys, com uma base de modelos termodinâmicos mais restrita, porém apresentando uma maior facilidade de interface com o usuário para realizar as simulações.

De acordo com as definições apresentadas nos simuladores Aspen Hysys, Aspen Plus e no aplicativo Aspen Properties, o pacote termodinâmico “*fluid package*” consiste em um conjunto composto de modelos termodinâmicos. Para as equações de estado, o pacote termodinâmico inclui a função alfa selecionada, regra de mistura e uma base de dados de parâmetros de interação binária padrão.

Na tabela 4, consta a denominação das equações de estado, regras de mistura e a codificação dos parâmetros de interação binária de qual aplicativo computacional ou simulador a que pertencem.

A tabela 5 apresenta um panorama das aplicações dos simuladores de processos com equações de estado e de correlações de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor a altas pressões de sistemas binários e multicomponentes de constituintes do gás natural, água e biocompostos, correlacionando esses dados experimentais com diferentes equações de estado, regras de mistura e pacotes computacionais.

Tabela 4: Codificação dos parâmetros de interação binária das regras de mistura correspondente a cada programa computacional.

Símbolo	Código	Regra de mistura	Equação de Estado	Aplicativo/Simulador
k_{aij}	K_a	Quadrática	PR / SRK	EDEFFLASH
k_{bij}	K_b			
k_{ij}	K_a	Aspen-Hysys	PR / SRK	EDEFFLASH
l_{ij}	K_b			
A_{ij}	A_{ij}	Aspen-Hysys	GCEOS	Aspen Hysys
B_{ij}	B_{ij}		(PR / SRK)	
k_{ij}	k_{ij}	Quadrática / MKP2 / MKP2	PR / SRK	PE
l_{ij}	l_{ij}	Quadrática / MKP2 / MKP2	PR / SRK	
λ_{ij}	λ_{ij}	MKP3	PR / SRK	
$k_{ij}(1)$	PRKBV/1	MKP2	PR	Aspen Properties Aspen Plus
$k_{ij}(2)$	PRKBV/2			
$k_{ij}(3)$	PRKBV/3			
$l_{ij}(1)$	PRLIJ/1			
$l_{ij}(2)$	PRLIJ/2			
$l_{ij}(3)$	PRLIJ/3			
$k_{ij}(1)$	SRKKIJ/1	MKP2	SRK	Aspen Properties Aspen Plus
$k_{ij}(2)$	SRKKIJ /2			
$k_{ij}(3)$	SRKKIJ /3			
$l_{ij}(1)$	SRKLIJ /1			
$l_{ij}(2)$	SRKLIJ /2			
$l_{ij}(3)$	SRKLIJ /3			
k_{aij}^0	RKAKA0	Redlich-Kwong-Aspen	SRK	Aspen Properties Aspen Plus
k_{aij}^1	RKAKA1			
k_{bij}^0	RKAKB0			
k_{bij}^1	RKAKB1			

Tabela 5: Panorama das aplicações.

(continua)

Referência	Aplicação	Aplicativo/ Simulador
ASHOUR e SAYED-AHMED (2002)	Simulação do processo simplificado de turbo-expansão do GN empregando a equação de estado de Stryjek-Vera (PRSV - modificação da EDE de Peng-Robinson) com matriz de parâmetros de interação padrão.	HYSYS 3.2
DARWISH <i>et al.</i> (2004)	Simulações do o processo de desidratação do GN, com trietileno glicol (TEG) com as equações de estado de SRK e PR com as regras de mistura PRKS, WS e MHV2 da base de dados do simulador.	ASPEN PLUS
TERIBELE <i>et al.</i> , (2006)	Utilização das EDE de SRK, PR e sua modificação de Stryjek-Vera (PRSV) com diferentes regras de mistura, com a matriz de parâmetros de interação padrão para simulação de uma planta de turbo-expansão de GN.	ASPEN HYSYS 2004
CHVIDCHENKO (2008)	Estudo comparativo do desempenho das EDE de <i>Cubic-Plus-Association</i> (CPA), SRK e PR na modelagem de sistemas constituídos por metano, água, CO ₂ , ácido sulfídrico e trietilenoglicol (TEG).	SRK/PR/CPA
MEHL (2009)	Estudo do comportamento do equilíbrio de fases a altas pressões em sistemas formados por hidrocarbonetos em CO ₂ supercrítico, empregando a EDE de PR com a regra de mistura quadrática.	UNISIM e PE
CORDEIRO (2011)	Simulação e controle de uma unidade de processamento de GN baseada na tecnologia de turbo-expansão, empregando a EDE de PR, com a matriz de parâmetros de interação padrão.	ASPEN HYSYS 2006
CUNHA <i>et al.</i> , (2013)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários entre constituintes do GN, empregando as EDE de SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP com 2 e 3 parâmetros.	EDEFFLASH e PE
CUNHA <i>et al.</i> , (2013)	Simulação do fracionamento do GN em uma coluna de desmetanização, empregando parâmetros otimizados para a EDE de SRK e a regra de mistura RK-Aspen do aplicativo Aspen Properties.	EDEFFLASH, ASPEN HYSYS e ASPEN PROPERTIES
WEBER e BRUNNER (1999)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários de triglicerídeos/CO ₂ com a EDE de SRK e a regra de mistura RK-Aspen.	ASPEN PROPERTIES

(continuação)

Tabela 5: Panorama das aplicações.

Referência	Aplicação	Aplicativo/ Simulador
RIHA e BRUNNER (1999)	Correlação do equilíbrio de fases do sistema pseudo-binário óleo de peixe/CO ₂ com a equação de PR e a regra de mistura de Melhem.	PE
ARAUJO e MEIRELES (2000)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários e ternários de ác. graxos e ésteres de ác. graxos com CO ₂ com a equação de PR e regra de mistura quadrática e KMI.	EDEFFLASH
CHANG <i>et al.</i> (2005)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários de ésteres etílicos de ácidos graxos do óleo de peixe/CO ₂ com as equações PR e SRK e diferentes regras de mistura.	PE
RODRIGUES <i>et al.</i> (2005)	Correlação do equilíbrio de fases do sistema pseudo-binário óleo de castanha do Brasil/CO ₂ com as equações de PR e SRK e diferentes regras de mistura.	PE
PENA <i>et al.</i> (2006)	Correlação do equilíbrio de fases do sistema pseudo-binário ésteres etílicos do óleo de soja e do óleo de mamona/CO ₂ com a equação de PR e a regra de mistura quadrática.	EDEFFLASH PE
AZEVEDO (2009)	Correlação do equilíbrio de fases do sistema pseudo-binário ésteres etílicos do óleo do óleo de palma e do óleo de murumuru/CO ₂ com as equações de PR e SRK e a regra de mistura quadrática.	EDEFFLASH PE
MACHADO <i>et al.</i> (2010)	Correlação do equilíbrio de fases dos sistemas pseudo-binários óleo de andiroba/CO ₂ e óleo de ucuuba/CO ₂ com as equações de PR e SRK e diferentes regras de mistura.	PE
VARGENS <i>et al.</i> , (2010)	Correlação de dados de equilíbrio de fases entre constituintes de óleos vegetais em CO ₂ supercrítico com as EDE de SRK e PR com as regras de mistura quadrática e MKP com 2 e 3 parâmetros de interação binária.	EDEFFLASH, PE

(continuação)

Tabela 5: Panorama das aplicações.

Referência	Aplicação	Aplicativo/ Simulador
VARGENS (2011)	Simulação da desacidificação do óleo de oliva bruto (OOB) em colunas em contracorrente em múltiplos estágios com CO ₂ supercrítico (matriz de parâmetros determinada com o PE).	ASPEN HYSYS/ ASPEN PROPERTIES
VARGENS (2011)	Simulação do fracionamento do destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS) em colunas em contracorrente em múltiplos estágios com CO ₂ supercrítico (matriz de parâmetros determinada com o PE).	ASPEN HYSYS/ ASPEN PROPERTIES
SILVA <i>et al.</i> (2013)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários entre α -tocoferol/CO ₂ , esqualeno/CO ₂ , água/CO ₂ , β -caroteno/CO ₂ empregando as EDE de SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP com 2 e 3 parâmetros.	PE EDEFASH

5. MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

5.1. EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS BINÁRIOS E MULTICOMPONENTES.

A modelagem termodinâmica dos sistemas binários e multicomponentes de constituintes de petróleo e gás natural, biocompostos e sistemas aquosos foi realizada utilizando dados experimentais de equilíbrio de fases obtidos da literatura (tabelas 6 a 9), que foram ajustados com o emprego dos programas EDEFLASH e PE.

A escolha dos sistemas estudados foi feita com base na composição de alimentação do gás natural e biocompostos dos processos a serem simulados com o Aspen Hysys.

Os dados experimentais de equilíbrio entre a fase líquida e a fase vapor dos sistemas binários e multicomponentes foram correlacionados com as equações de estado cúbicas de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e de Peng-Robinson (PR) com diferentes regras de mistura, gerando uma matriz de parâmetros de interação binária. Com esses parâmetros foram realizadas as simulações dos processos com o Aspen Hysys.

Tabela 6: Referência dos dados experimentais dos sistemas binários de hidrocarbonetos. (continua)

Sistemas	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Nº de Pontos Experim.	Referências
Metano/CO ₂	230 e 270	10,78 a 83,81	31	WEI <i>et al.</i> (1995)
CO ₂ /Propano	263,15 e 303,15	4,231 a 64,117	28	KIM e KIM (2005)
CO ₂ /i-Butano	280,0	11,23 a 33,4	12	WEBER (1985)
CO ₂ /n-Butano	357,77 e 377,55	14,824 a 79,289	26	FERNANDÉZ <i>et al.</i> (1989)
CO ₂ /n-Hexano	298,15	5,538 a 52,057	10	OHGAKI e KATAYAMA (1976)
N ₂ /CO ₂	270,0	48,57 a 91,02	4	BROWN <i>et al.</i> (1989)

(continuação)

Tabela 6: Referência dos dados experimentais dos sistemas binários de hidrocarbonetos

Sistemas	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Nº de Pontos Experim.	Referências
Metano/Propano	230 e 270	12,34 a 84,13	16	WEBSTER e KIDNAY (2001)
Metano/Etano	250 e 270	15,63 a 64,74	20	WEI <i>et al.</i> (1995)
Metano/n-Butano	210,93	11,65 a 61,36	8	ROBERTS <i>et al.</i> (1962)
Metano/n-Hexano	323,0	10,33 a 101,325	10	SHIM e KOHN (1962)
Etano/Propano	270 e 280	4,927 a 26,15	15	CLARK e STEAD (1988)
Etano/n-Butano	270 e 280	1,969 a 25,01	16	CLARK e STEAD (1988)
Etano/n-Hexano	298,15	5,078 a 35,494	7	OHGAKI <i>et al.</i> (1976)
N ₂ /Etano	270,0	32,22 a 94,9	9	BROWN <i>et al.</i> (1989)
N ₂ /Propano	270,0	20,06 a 149,8	10	YUCELEN e KIDNAY (1999)
N ₂ /n-Butano	270,0	4,83 a 150,22	12	BROWN <i>et al.</i> (1989)
N ₂ /n-Pentano	422,7 e 447,9	19,9 a 152,3	27	OLIVER <i>et al.</i> (2006)
N ₂ /n-Hexano	444,9 e 488,4	23,5 a 200,9	22	JIMÉNEZ <i>et al.</i> (2007)
N ₂ /n-Heptano	313,6 e 472,6	19,9 a 501,1	23	SÁNCHEZ <i>et al.</i> (2007)
Água/Metano	337,98	25 a 125	5	YARYM-AGAEV <i>et al.</i> (1985)
Água/Etano	310,99	30,4 a 50,66	5	MURZIN e AFANALVA (1968)
Água/Propano	338,67	10,07 a 193,26	6	KOBAYASHI e KATZ (1953)
Água/n-Butano	410,88	33,87 a 35	5	WEHE e McKETTA (1961)
Água/n-Pentano	468,96	41,37 a 137,89	5	GILLESPIE e WILSON (1982)

MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

Tabela 7: Referência dos dados experimentais dos sistemas multicomponentes de hidrocarbonetos.

Sistemas	Temperatura (K)	Pressão (bar)	Nº de Pontos Experim.	Referências
Metano/Etano/CO ₂	230	55,7	7	WEI <i>et al.</i> (1995)
Metano/Propano/n-Pentano	344,3	68,95	2	PRAUSNITZ e CHUEH (1968)
Propano/i-Butano/ n-Butano/i-Pentano/n-Pentano	347	8,27	1	ROCHA (1969)

Tabela 8: Referência dos dados experimentais dos sistemas binários de biocompostos e sistemas aquosos.

Sistemas	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Nº de Pontos Experim.	Referências
CO ₂ /Etanol	333,15	9,5 a 100,7	9	SECUIANU <i>et al.</i> (2008)
CO ₂ /1-Propanol	333,15	9,4 a 99,7	10	SECUIANU <i>et al.</i> (2008)
CO ₂ /1-Butanol	314,8 e 325,3	46,33 a 98,73	17	JENNINGS <i>et al.</i> (1991)
CO ₂ /Acetona	308,15 e 313,13	8,2 a 73,9	35	DAY <i>et al.</i> (1996)
CO ₂ /Água	323,15 e 348,15	10,89 a 175,33	12	HOU <i>et al.</i> (2013)
CO ₂ /β-caroteno	313 a 353	200 a 450	16	CYGNAROWICZ <i>et al.</i> (1990)

Tabela 9: Referência dos dados experimentais dos sistemas multicomponentes de misturas aquosas.

Sistemas	Temperatura (K)	Pressão (bar)	Nº de Pontos Experim.	Referências
CO ₂ /Metanol/Água	313,15	70	6	YOON <i>et al.</i> (1993)
CO ₂ /Etanol/Água	333,2	101	8	LIM <i>et al.</i> (1994)
CO ₂ /Água/Acetona	313	100	9	TRAUB e STEPHAN (1990)

5.2. PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DAS SUBSTÂNCIAS PURAS

A realização do cálculo de equilíbrio de fases, empregando equações de estado cúbicas, requer informações das propriedades termofísicas das substâncias que compõem a mistura, tais como temperatura de ebulição (T_b), temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e fator acêntrico (ω). As propriedades críticas dos constituintes dos sistemas utilizados neste trabalho são medidas experimentalmente e encontram-se tabeladas na literatura.

Para este estudo, os dados da massa molar (M), T_b , T_c , P_c e ω foram obtidos de REID *et al.* (1987) e o número CAS (*Chemical Abstracts Service*) ou registro CAS (*CAS number* ou *CAS registry number*) foi obtido de YAWS (2008). Este número tem um registro único no banco de dados do *Chemical Abstracts Service*, que é uma divisão da *Chemical American Society*, atribuído a cada substância química descrita na literatura, como é o caso dos compostos apresentados neste trabalho, cujo objetivo é facilitar as pesquisas no banco de dados, visto que, muitas vezes, os produtos químicos têm mais de um nome. Os dados dessas propriedades são apresentados na tabela 10.

Tabela 10: Propriedades termofísicas das substâncias puras.

Substância	M (g/mol)	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	ω	CAS Nº
CO ₂	44,01	194,6	304,1	73,8	0,239	124-38-9
Metano	16,043	111,6	190,4	46,0	0,011	74-82-8
Etano	30,07	184,6	305,4	48,8	0,099	74-84-0
Propano	44,094	231,1	369,8	42,5	0,153	74-98-6
i-Butano	58,124	261,4	408,2	36,5	0,183	75-28-5
n-Butano	58,124	272,7	425,2	38,0	0,199	106-97-8
i-Pentano	72,151	301,0	460,4	33,9	0,227	78-78-4
n-Pentano	72,151	309,2	469,7	33,7	0,251	109-66-0
n-Hexano	86,178	341,9	507,5	30,1	0,299	110-54-3
n-Heptano	100,205	371,6	540,3	27,4	0,349	142-82-5
Nitrogênio	28,013	77,4	126,2	33,9	0,039	7727-37-9
Metanol	32,042	337,7	512,6	80,9	0,556	65-56-1
Etanol	46,069	351,4	513,9	61,4	0,644	64-17-5
1-Propanol	60,096	370,3	536,8	51,7	0,623	71-23-8
1-Butanol	74,123	390,9	563,1	44,2	0,593	71-36-3
Acetona	58,080	329,2	508,1	47,0	0,304	67-64-1
Água	18,015	373,2	647,3	221,2	0,344	7732-18-5
β -caroteno	536,9	724,99	896,36	5,16	1,346	7235-40-7

5.3. CORRELAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO

Foram utilizados os programas EDEFLASH e PE 2000 para a regressão dos dados experimentais de equilíbrio de fases. O esquema abaixo (figura 3) ilustra de que forma foram realizados os ajustes, os programas, equações de estado e regras de mistura empregados em cada programa.

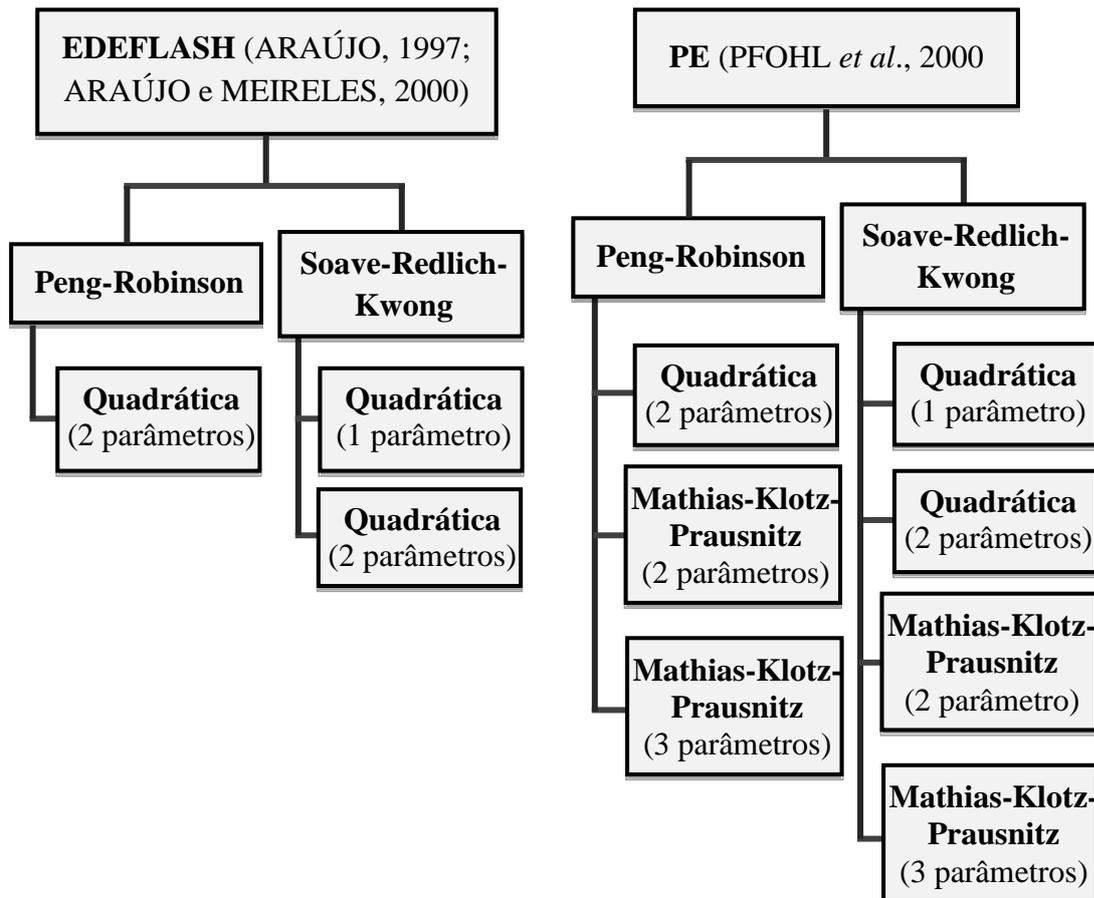


Figura 3: Equações, regras de mistura e *Software* utilizados no ajuste de parâmetros de interação binária.

Neste estudo, foram aplicadas as equações de estado (EDE) de Peng-Robson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK) combinadas com a regra de mistura de van der Waals (quadrática), com 1 e 2 parâmetros de interação binária, e a regra de mistura de Mathias-Klotz-Prausnitz (MKP), com 2 e com 3 parâmetros de interação binária. As duas regras de mistura são dadas pelas equações descritas na tabela 2. Para o emprego da regra de mistura quadrática com 1 parâmetro, fez-se K_b igual a zero, no programa EDEFLASH, e l_{ij} igual a zero para as regras de mistura quadrática com 1 parâmetro e MKP com 2 parâmetros no programa PE.

Tanto o EDEFFLASH quanto o PE utilizam o algoritmo *P-T-Flash* e o método simplex modificado de NELDER e MEAD (1965) para o ajuste dos parâmetros de interação binária k_{ij} , l_{ij} e λ_{ij} através da minimização da função objetiva (FO) relativa ao quadrado (tabela 3), a qual é mostrada na equação 47 para dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de ambas as fases.

$$FO = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i^{exp} - x_i^{calc}}{x_i^{exp}} \right)^2 + \left(\frac{y_i^{exp} - y_i^{calc}}{y_i^{exp}} \right)^2} \quad (47)$$

Em seguida, foram feitas comparações entre os ajustes realizados nos dois programas a fim de avaliar qual apresentaria os melhores parâmetros de interação binária levando aos menores desvios médios para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor (ELV). Os valores dos parâmetros foram calculados para cada isoterma dos dados dos sistemas analisados minimizando a FO (equação 47) de erro médio relativo entre os valores calculados e experimentais das fases líquida e vapor.

O programa EDEFFLASH permite fazer o ajuste dos dados por isoterma e também considerando todas elas disponíveis com os dados experimentais, permitindo que o parâmetro ajustado seja válido para uma maior faixa de temperatura e pressão, o que torna sua aplicação mais abrangente.

Como tal programa só permite ajuste de parâmetros a partir de dados de equilíbrio de sistemas binários, os valores calculados das frações de líquido e vapor de sistemas multicomponentes foram obtidos com o emprego de parâmetros de interação binária medidos a partir do ajuste de dados desses sistemas no programa PE, que permite cálculo de parâmetros com sistemas de até cinco componentes.

No EDEFFLASH, primeiramente é feito o ajuste dos dados de ELV de sistemas binários para a obtenção dos parâmetros de interação, em seguida estes são aplicados para a obtenção dos valores calculados das frações de líquido e vapor, que é feita ponto a ponto. Diferentemente desse programa, o PE fornece, ao mesmo tempo, os parâmetros de interação e os valores calculados das frações de líquido e vapor de qualquer dos sistemas.

Após a obtenção dos valores calculados de x_i e y_i , é feito o cálculo dos erros médios absolutos para cada fase, líquida e vapor, através das equações 48 e 49, dadas abaixo:

$$\Delta x = \frac{1}{n} \sum_i |x_i^{calc} - x_i^{exp}| \quad (48)$$

$$\Delta y = \frac{1}{n} \sum_i |y_i^{calc} - y_i^{exp}| \quad (49)$$

5.4. SIMULAÇÕES COM O ASPEN HYSYS

O projeto de um fluxograma de processo utilizando o Aspen Hysys consiste, de maneira geral, nas seguintes etapas:

- seleção das substâncias que compõem a corrente de alimentação na base de dados do simulador;
- cadastro das substâncias que não constam na base de dados do simulador na opção substância hipotética através da fórmula molecular, massa molar, densidade e de suas propriedades termofísicas;
- seleção do pacote termodinâmico e cadastro, caso necessário, dos parâmetros de interação binária. A seguir selecionar o ambiente de simulação;
- selecionar a(s) corrente(s) de alimentação, cadastrar o título e suas especificações: condições operacionais (P, T), composição do sistema multicomponente e vazão,
- seleção dos equipamentos para representar as operações de separação e reatores caso necessário;
- selecionar a(s) corrente(s) de produto(s) e cadastrar seu(s) título(s)
- associar todas as correntes aos equipamentos;
- finalmente selecionar os dispositivos auxiliares (compressores, trocadores de calor, etc.).

O procedimento de cálculo utilizado para a realização dos balanços de massa e energia dos simuladores Aspen Plus e Aspen Hysys, para todos os processos de separação, é o método rigoroso conhecido como **MESH** :

- **M** equações – balanço **M**aterial para cada componente (C equações para cada estágio)
- **E** equações – relação de **E**quilíbrio para cada componente baseado nos $k_i =$ coeficiente de distribuição (C equações para cada estágio)
- **S** equações – **S**oma das frações molares (uma para cada estágio)
- **H** equações – balanço de energia (**H** = entalpia) (uma para cada estágio)

5.4.1. Pacote termodinâmico

Para misturas, os parâmetros a e b da equação de estado são obtidos através das propriedades dos componentes puros, da composição e da utilização de uma regra de mistura, com as interações entre os componentes, representadas pelos parâmetros de interação binária.

A descrição do equilíbrio de fases a altas pressões empregando equações de estado cúbicas é, de forma geral, fortemente dependente da representação das interações entre os componentes (ARAÚJO, 1997). Assim, na primeira parte deste trabalho, buscou-se elaborar uma base de parâmetros de interação binária desses sistemas para diferentes combinações de equações de estado e regras de mistura.

Neste trabalho, os fluxogramas dos processos de separação aplicados nos diferentes estudos de caso, foram simulados empregando a equação de Soave-Redlich-Kwong, com as regras de mistura denominada Redlich-Kwong-Aspen, com 2 parâmetros de interação binária, K_{ij} e l_{ij} , através da opção de interface do Aspen Hysys com o aplicativo Aspen Properties, descrita pelas seguintes equações:

$$a_m = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (50)$$

$$b_m = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (51)$$

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{\frac{1}{2}} (1 - K_{ij}) \quad (52)$$

$$b_{ij} = \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} (1 - l_{ij}) \quad (53)$$

$$K_{ij} = K_{ij}^0 + K_{ij}^1 \frac{T}{1000} \quad (54)$$

$$l_{ij} = l_{ij}^0 + l_{ij}^1 \frac{T}{1000} \quad (55)$$

Eliminando a dependência com a temperatura dos parâmetros K_{ij} e l_{ij} , ou seja, considerando nulos os parâmetros K_{ij}^1 e l_{ij}^1 nas equações 52 e 53, obtém-se $K_{ij} = K_{ij}^0$ e $l_{ij} = l_{ij}^0$, tornando, portanto, a regra de mistura Redlich-Kwong-Aspen, com dois

parâmetros, equivalente à regra de mistura de van der Waals com as regras combinadas com dois parâmetros de interação binária.

5.4.2. Estudo de caso com o Gás Natural (Processo turbo- expansão)

Em geral, a maioria das simulações do processo de turbo expansão com o gás natural busca a otimização focada na ampliação do número de correntes cruzadas no trocador de calor LNG, utilizando as equações de estado de PR ou SRK como pacote termodinâmico com a matriz de parâmetros de interação binária padrão da base de dados dos simuladores (JIBRIL *et al.*, 2006; KHORSAND e MALEKI, 2012; GETU *et al.*, 2013). A figura 4 apresenta uma representação esquemática de um processo padrão de turbo-expansão.

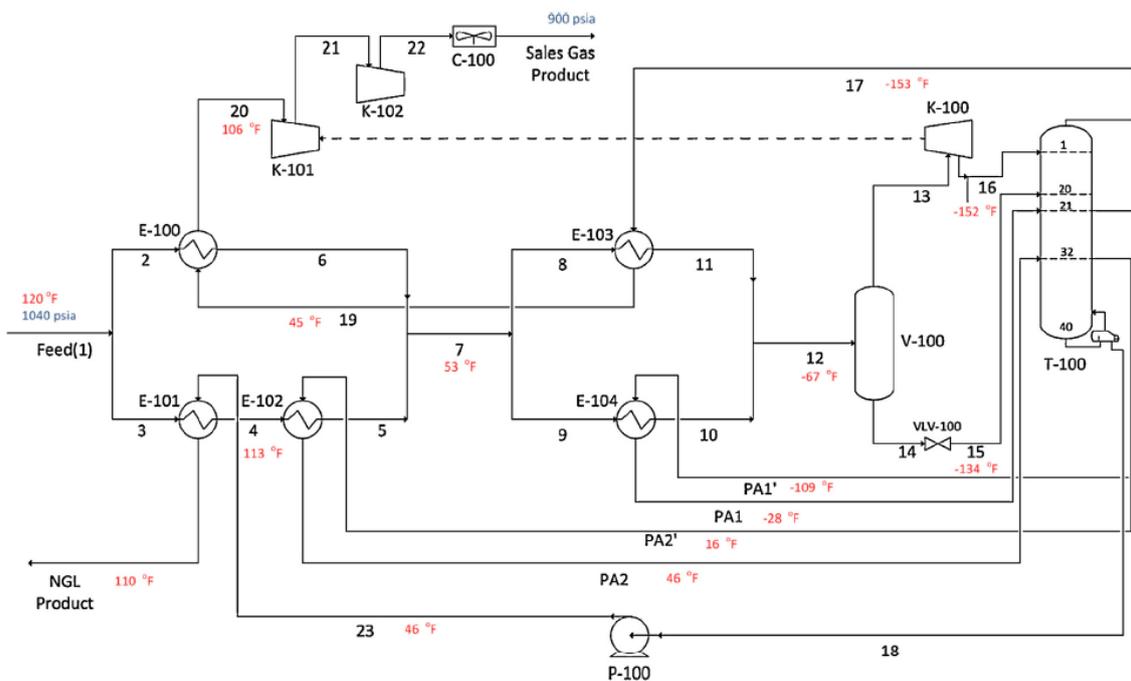


Figura 4: Representação esquemática do processo padrão de turbo-expansão (ISS).
Fonte: Adaptado de GETU *et al.* (2013)

A motivação deste trabalho é a aplicação da matriz com dois parâmetros de interação binária da regra de mistura RK-Aspen, para a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK), através do aplicativo Aspen Properties, na simulação com o Aspen Hysys de uma planta simplificada de turbo-expansão, desenvolvida previamente dentro do mesmo grupo de pesquisa (TERIBELE *et al.*, 2006). A representação esquemática da planta simplificada está apresentada na figura 5 e a composição do gás natural utilizada

na alimentação está apresentada na tabela 11.

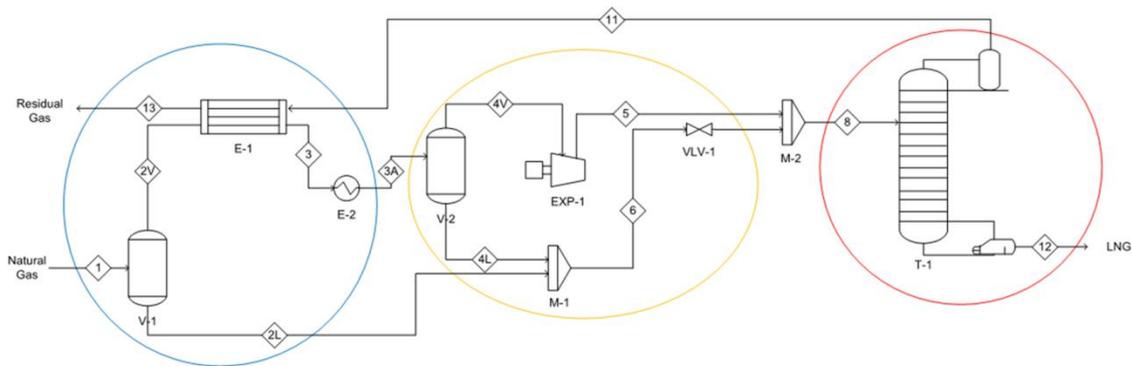


Figura 5: Representação esquemática da planta simplificada de turbo-expansão.
Fonte: TERIBELE *et al* (2006).

Tabela 11: Composição da alimentação (GASNET, 2006)

Componentes	Fração molar
Metano	0,6807
Etano	0,1629
Propano	0,0936
i-Butano	0,0157
n-Butano	0,0211
i-Pentano	0,0049
n-Pentano	0,0040
n-Hexano	0,0022
n-Heptano	0,0008
Nitrogênio	0,0069
CO ₂	0,0072

Para descrever o equilíbrio de fases do sistema multicomponente e calcular todas as propriedades termodinâmicas necessárias para os balanços de massa e energia, foram aplicadas as equações de estado de Peng-Robinson (PR), Soave-Redlich-Kwong (SRK), modificação da EDE de Peng-Robinson (PRSV) e de Twu-Sim-Tassone (TST), com as regras de mistura de van der Waals, com um parâmetro de interação entre os constituintes do gás natural, utilizando a matriz de parâmetros de interação binária padrão, da base de parâmetros do simulador Aspen Hysys 2006 (TERIBELE *et al.*, 2006).

Neste trabalho, a planta simplificada de turbo-expansão foi simulada empregando a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK), com as regras de mistura RK-Aspen com

dois parâmetros, com a matriz de parâmetros de interação binária, determinada a partir de dados experimentais dos sistemas binários publicados na literatura. Na Tabela 14, está ilustrada a matriz de parâmetros de interação binária, sem considerar os parâmetros de interação com a água que não faz parte da composição da alimentação.

5.4.3. Estudo de caso: Fracionamento de correntes de óleo, gás natural e água (Separador trifásico).

A motivação desta aplicação consiste na avaliação da separação de correntes de óleo, gás natural e água na etapa de processamento primário de petróleo e gás natural. Foi utilizado um separador trifásico horizontal com uma composição de alimentação de um exemplo simulado com o Aspen Hysys 2006 disponível na internet (SALAZAR, 2006). A simulação original aplicou como pacote termodinâmico a equação de estado de Peng-Robinson (PR), com as regras de mistura de van der Waals com um parâmetro de interação binária entre os hidrocarbonetos, a água e o N₂, utilizando a matriz de parâmetros de interação padrão da base de dados do simulador Aspen Hysys. Na tabela 12, consta a composição da alimentação e, na tabela 13, estão apresentadas as condições operacionais da simulação.

Tabela 12: Composição da alimentação

Componentes	Fração em massa	Fluxo mássico (kg/h)
Metano	0,00811	702,80
Etano	0,01915	1657,70
Propano	0,07020	6077,50
i-Butano	0,07270	6294,10
n-Butano	0,15864	13733,00
i-Pentano	0,26615	21308,00
n-Pentano	0,41846	36224,00
Água	0,0065	567,51

Tabela 13: Condições operacionais

SALAZAR (2006)

Alimentação

$F=86500 \text{ kg/h}$

$P= 202,6 \text{ kPa}$

$T=32,20^\circ\text{C}$

Fração de vapor=0,5547

Bomba

$P=1825 \text{ kPa}$

Neste trabalho, a simulação do processo de fracionamento empregando o separador trifásico, foi realizada empregando a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK), com as regras de mistura RK-Aspen com dois parâmetros do aplicativo Aspen Properties, com a matriz de parâmetros de interação determinada previamente a partir de dados experimentais publicados na literatura de sistemas binários e multicomponentes de hidrocarbonetos, incluindo a água. Na tabela 14, está ilustrada a matriz de parâmetros de interação utilizada, sem considerar os parâmetros de interação com o CO_2 , N_2 , n-hexano e n-heptano, que não fazem parte da composição da alimentação.

Tabela 14: Matriz de parâmetros de interação para os sistemas de hidrocarbonetos, CO₂, N₂ e água

SUBST.	CO ₂	Metano	Etano	Propano	i-Butano	n-Butano	i-Pentano	n-Pentano	n-Hexano	n-Heptano	Água	N ₂
CO ₂		X	X	X	X	X			X		X	X
Metano	X		X			X		X	X		X	
Etano	X	X		X		X			X		X	X
Propano	X		X		X	X	X	X			X	X
i-Butano	X			X		X	X	X				
n-Butano	X	X	X	X	X		X	X			X	X
i-Pentano				X	X	X		X				
n-Pentano		X		X	X	X	X				X	X
n-Hexano	X	X	X									X
n-Heptano												X
Água	X	X	X	X		X		X				
N ₂	X		X	X		X		X	X	X		

5.4.4. Estudo de caso: Fracionamento de soluções aquosas com CO₂ supercrítico

A motivação principal desta etapa do trabalho é a simulação, com o Aspen Hysys, do processo de separação com CO₂ supercrítico, em colunas de multiestágios em contracorrente, de soluções aquosas modelos de correntes efluentes de processos fermentativos para a produção de biobutanol e concentrado de carotenoides, considerando que os processos convencionais a baixas pressões podem utilizar cinco colunas de destilação.

As correntes efluentes de processos fermentativos são soluções aquosas com diferentes composições dependendo da matéria prima utilizada, do procedimento biotecnológico aplicado e do produto principal a ser obtido, por exemplo, no processo de produção de bioetanol de caldo de cana de açúcar, a corrente efluente é uma solução aquosa de etanol com menores teores de metanol, etil acetato e acetaldeído, que são chamadas de impurezas. Neste caso, experimentos em unidades piloto foram realizados utilizando CO₂ supercrítico em colunas de multiestágios em contracorrente. Foram descritos resultados sobre a separação das impurezas, com pouca perda de etanol na corrente produto, porém não foram completados os experimentos para a obtenção de álcool anidro (FUKUZATO *et al.*, 1996).

A conversão de biomassa utilizando, principalmente, amido de milho como matéria prima, conhecida na literatura como processo ABE, é um dos primeiros processos industriais de fermentação em larga escala, onde a corrente efluente é uma solução aquosa de acetona, butanol e etanol. Estudos têm sido realizados a fim de diminuir os custos de produção, principalmente na etapa de fracionamento da corrente efluente (LIU *et al.*, 2004, 2006, 2009).

Algumas matérias primas vegetais e marinhas possuem altos teores de constituintes bioativos como os ácidos graxos poli-insaturados ômega 3 e carotenos. As matérias primas marinhas, como óleo de peixe e microalgas, possuem teores consideráveis de ácidos graxos ômega 3. O óleo de palma e seu resíduo, as fibras resultantes do processo de prensagem, como também o resíduo da obtenção de óleo de microalga, apresentam teores consideráveis de carotenos.

O dióxido de carbono foi aplicado em estudos de extração direta de carotenoides da polpa da palma e de microalgas. O processo convencional descrito na literatura, para a obtenção de concentrados de carotenos de microalga, consiste em um processo fermentativo aplicado ao resíduo (biomassa) da obtenção do óleo, produzindo uma

corrente efluente como uma solução aquosa (SPOLARE *et al.*, 2006; DEL CAMPO *et al.*, 2007; DARANI e MOZAFARI *et al.*, 2009; GUEDES *et al.*, 2011).

Os esforços de otimizar e propor novas rotas tecnológicas para as etapas de separação de biocompostos de soluções aquosas requer a aplicação da simulação de processos, considerando os custos dos experimentos em unidades piloto.

Neste trabalho, estudou-se, com o Aspen Hysys, o processo de fracionamento de soluções aquosas modelos (acetona+água e β -caroteno+água) em coluna em contracorrente, empregando o dióxido de carbono supercrítico como solvente. As simulações foram realizadas empregando a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK), com as regras de mistura RK-Aspen com dois parâmetros, do aplicativo Aspen Properties, com a matriz de parâmetros de interação binária determinada previamente neste trabalho, a partir de dados experimentais publicados na literatura dos respectivos subsistemas binários.

Foram utilizadas as composições das soluções aquosas modelos e as condições operacionais utilizadas por CYGNAROWICZ e SEIDER (1989, 1990), que simularam os processos de separação utilizando um programa computacional acadêmico em FORTRAN (SEPSIM System) desenvolvido por FREDENSLUND e MICHELSEN (1987) da Universidade da Dinamarca. O programa utilizou, como pacote termodinâmico, para descrever o equilíbrio de fases, o modelo (equação de estado) preditivo de contribuição de grupos CG-EOS (SKJOLD-JORGENSEN, 1984).

O projeto dos fluxogramas para o fracionamento de correntes líquidas foram implantados no Aspen Hysys 8.4 utilizando o equipamento denominado “Absorvedor” do simulador, ou seja, o processo de absorção de gases em líquidos foi selecionado como a operação unitária equivalente ao fracionamento com CO₂ supercrítico de correntes líquidas em coluna de multiestágios em contracorrente.

O projeto do processo completo no simulador consiste de uma coluna de absorção de múltiplos estágios em contracorrente, que representa o extrator supercrítico e vasos flash para a separação do CO₂ dos produtos de topo (extrato) e fundo (refinado) e para a separação de correntes de subprodutos do CO₂. Foram utilizados os dispositivos auxiliares válvulas de expansão e trocadores de calor, porém não foram consideradas as etapas do processo relacionadas ao reciclo do CO₂. A figura 6 mostra uma representação esquemática do fluxograma do processo. Nas tabelas 15 e 17, estão apresentadas as condições operacionais e, na tabela 16, consta uma representação da matriz de parâmetros de interação binária.

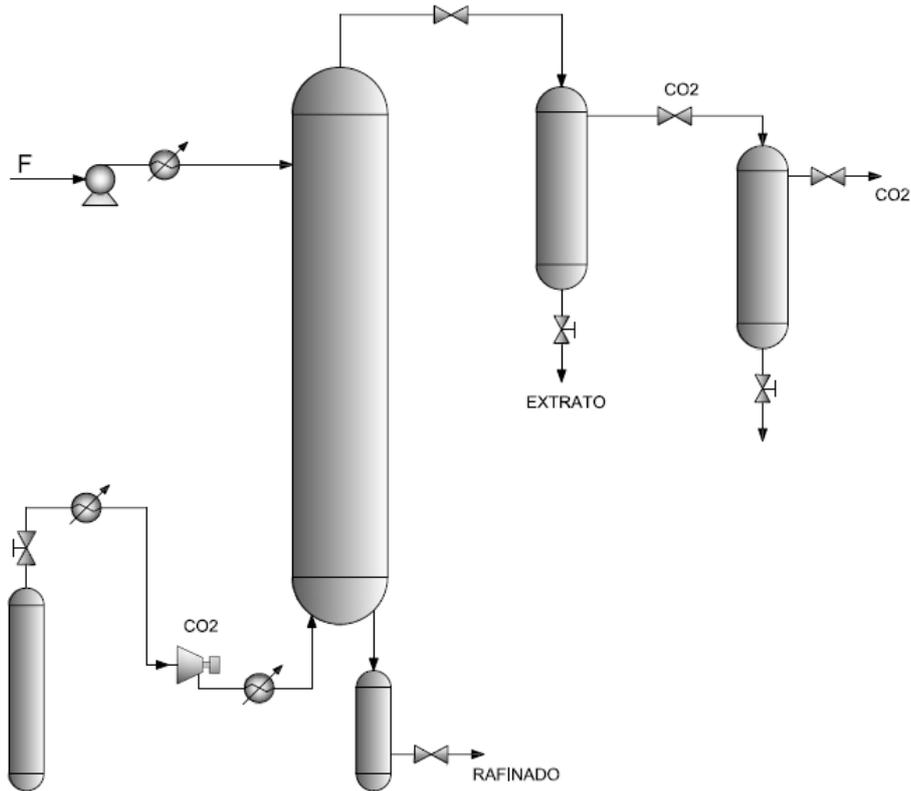


Figura 6: Representação esquemática do processo de fracionamento de correntes líquidas em coluna em contracorrente.

Tabela 15: Condições operacionais das simulações (solução aquosa de acetona)

CYGNAROWICZ e SEIDER (1989)	
Extração supercrítica	Destilação
Alimentação (F) = 100 mol/min = 6 kmol/h = 132,10 kg/h	P = 65 atm
P = 103 atm = 104,4 bar	T = 60°C
T = 310 K = 36,85°C	Número de estágios = 8
Composição (molar)	Estágio de entrada da alimentação = 4
Água = 90%	Razão de refluxo = 1,8
Acetona = 10%	
Solvente (CO ₂) = 230 mol/min = 13,8 kmol/h = 607,30 kg/h	
S/F = 4,6	
Número de estágios = 4	

Tabela 16: Matriz de parâmetros de interação para os sistemas de soluções aquosas

Substância	CO ₂	Acetona	Água	β-caroteno
CO ₂		X	X	X
Acetona	X		X	
Água	X	X		
β-caroteno	X			

Tabela 17: Condições operacionais das simulações (solução aquosa de β-caroteno)

CYGNAROWICZ e SEIDER (1990)	
Extração supercrítica	Separador Flash
<p>Extrator (único estágio)</p> <p>P=1013 bar</p> <p>T= 343 K=69,85°C (caso 1)</p> <p>T= 353 K =79,85°C(caso 2)</p> <p>Alimentação (F) =0,2020 kmol/h=4,675 kg/h</p> <p>água=0,20 kmol/h=3,60 kg/h</p> <p>β-caroteno=0,002 kmol/h=1,07 kg/h</p> <p>Composição alimentação (molar)</p> <p>água=99,01%</p> <p>β-caroteno=0,99%</p> <p>Composição alimentação (mássica)</p> <p>água=77,07%</p> <p>β-caroteno=22,93%</p> <p>Solvente (CO₂) = S (CALCULADO)</p> <p>Caso 1: T=343 K</p> <p>S=11,487 kmol/h S/F=56,87</p> <p>S=505,5 kg/h S/F=108,13</p> <p>Caso 2: T=353 K</p> <p>S=0,781 kmol/h S/F=3,87</p> <p>S=34,37 kg/h S/F=7,35</p>	<p>Caso 1:</p> <p>P= 459 bar=45900 kPa</p> <p>Caso 2</p> <p>P= 235 bar=23500 kPa</p> <p>T= 335 K=61,85°C</p>

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação dos resultados será descrita, a seguir, fazendo uma avaliação da correlação e predição de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários e multicomponentes de constituintes do gás natural, biocompostos e misturas aquosas, obtidos da literatura, com as equações de estado de Soave-Redlich-Kowng (SRK) e Peng-Robinson (PR) através dos programas EDEFLASH e PE, além de apresentar estudos de casos acerca das simulações do processo de separação de correntes de petróleo, gás natural e água, em um separador trifásico; de gás natural, em uma planta simplificada do processo de turbo-expansão, e separação de soluções aquosas com CO₂ supercrítico no simulador comercial Aspen Hysys.

6.1. CORRELAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES

Os valores dos parâmetros de interação binária, ajustados para as equações de estado de SRK e PR, combinadas com as regras de mistura de van der Waals quadrática, com 1 e 2 parâmetros de interação binária, e Mathias-Klotz-Prausnitz (MKP), com 2 e 3 parâmetros, as funções objetivo (FO) e os erros médios absolutos para as fases líquida (Δx) e vapor (Δy), estão apresentados nas tabelas 18 a 72 de acordo com cada programa empregado no ajuste. A representação dos símbolos dos parâmetros de interação binária corresponde à descrição mostrada na tabela 4 e a denominação MKP2 representa a regra de mistura de Mathias-Klotz-Prausnitz com 2 parâmetros de interação binária e MKP3 com 3 parâmetros.

6.1.1. Sistemas binários de hidrocarbonetos

As tabelas 18 a 25 apresentam os parâmetros de interação binária, as funções objetivo e os valores do erro médio absoluto para cada fase de cada sistema, de acordo com as equações de estado cúbicas, regras de mistura e programa empregado para os sistemas binários de hidrocarbonetos.

Tabela 18: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa EDEFLASH empregando a EDE de SRK combinada com Regra de Mistura Quadrática.

Sistemas	T(K)	K_a	K_b	FO	Δx	Δy
Metano/CO ₂	230,0	0,08768262	-0,01715916	0,0238	0,0038	0,0031
	270,0	0,10024736	0,00829392	0,1144	0,0044	0,0122
CO ₂ /Propano	263,15	0,08832638	-0,06733190	0,0305	0,0053	0,0061
	303,15	0,15214061	0,03055675	0,0250	0,0036	0,0065
CO ₂ /i-Butano	280,0	0,14528153	0,03496115	0,2949	0,0184	0,0082
CO ₂ /n-Butano	357,77	0,15019327	0,01270557	0,0175	0,0023	0,0057
	377,55	0,16061054	0,01029975	0,0684	0,0049	0,0108
CO ₂ /n-Hexano	298,15	0,04327342	-0,10007566	0,4701	0,0222	0,0044
N ₂ /CO ₂	270,0	-0,05663964	-0,03538207	0,0005	0,0005	0,0018
Metano/Propano	230,0	-0,01660642	-0,02330860	0,0417	0,0036	0,0039
	270,0	-0,00383070	-0,00670850	0,0647	0,0034	0,0133
Metano/Etano	250,0	0,02220535	0,01596579	0,0037	0,0012	0,0037
	270,0	0,02735334	0,03554135	0,2180	0,0040	0,0110
Metano/n-Butano	210,93	-0,00330129	-0,02824202	2,1093	0,0252	0,0051
Metano/n-Hexano	323,0	0,02549816	-0,00420820	0,3983	0,0006	0,0082
Etano/Propano	270,0	-0,18050618	-0,17637356	0,1737	0,0263	0,0048
	280,0	-0,22021520	-0,21408385	0,6100	0,0323	0,0120
Etano/n-Butano	270,0	-0,07921415	-0,06714960	0,3486	0,0133	0,0072
	280,0	-0,09503381	-0,06587271	0,1280	0,0097	0,0050
Etano/n-Hexano	298,15	0,00764183	-0,01511286	0,6179	0,0258	0,0038
N ₂ /Etano	270,0	-0,05549704	-0,11776339	0,0286	0,0030	0,0132
N ₂ /Propano	270,0	0,03893534	-0,01854602	0,0636	0,0048	0,0094
N ₂ /n-Butano	270,0	0,01308023	-0,03852522	0,0190	0,0007	0,0004
N ₂ /n-Pentano	422,7	-0,10180167	-0,12909552	0,2175	0,0052	0,0305
	447,9	0,45659892	0,03581288	0,2319	0,0066	0,0237
N ₂ /n-Hexano	444,9	-0,12274059	-0,12700500	0,1414	0,0066	0,0280
	488,4	-0,09374142	-0,23944829	0,1529	0,0031	0,0260
N ₂ /n-Heptano	313,6	0,03353231	-0,04275573	0,2044	0,0019	0,0008
	472,6	-0,13444051	-0,14494314	0,1497	0,0096	0,0211

Tabela 19: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa EDEFLASH empregando a EDE de PR combinada com Regra de Mistura Quadrática.

Sistemas	T(K)	K_a	K_b	FO	Δx	Δy
Metano/CO ₂	230,0	0,07970865	-0,02783415	0,0211	0,0043	0,0041
	270,0	0,08580592	-0,11106886	0,0556	0,0033	0,0061
CO ₂ /Propano	263,15	0,09020632	-0,05735479	0,0246	0,0066	0,0075
	303,15	0,13334455	0,01486530	0,0105	0,0030	0,0042
CO ₂ /i-Butano	280,0	0,13766349	0,03131454	0,2521	0,0162	0,0069
CO ₂ /n-Butano	357,77	0,14386621	0,02228128	0,0098	0,0027	0,0050
	377,55	0,15506236	0,02250715	0,0327	0,0036	0,0080
CO ₂ /n-Hexano	298,15	0,03758360	-0,09410634	0,3308	0,0216	0,0047
N ₂ /CO ₂	270,0	-0,04304154	-0,03362084	0,0000	0,0021	0,0021
Metano/Propano	230,0	-0,00877779	-0,01860233	0,0356	0,0024	0,0043
	270,0	0,00456569	-0,00720651	0,0544	0,0025	0,0142
Metano/Etano	250,0	0,02081162	0,00674137	0,0041	0,0019	0,0055
	270,0	0,02411422	0,01738285	0,0336	0,0029	0,0043
Metano/n-Butano	210,93	0,00491128	-0,02440589	1,8450	0,0226	0,0048
Metano/n-Hexano	323,0	0,03916404	-0,00194337	0,4171	0,0045	0,0082
Etano/Propano	270,0	-0,15569357	-0,15356480	0,1245	0,0235	0,0034
	280,0	-0,18366862	-0,17724873	0,4813	0,0294	0,0097
Etano/n-Butano	270,0	-0,04290453	-0,02787361	0,2812	0,0147	0,0072
	280,0	-0,03941308	-0,00245180	0,1056	0,0121	0,0038
Etano/n-Hexano	298,15	-0,04034867	-0,05025765	0,6130	0,0054	0,0032
N ₂ /Etano	270,0	-0,03839103	-0,10428914	0,0197	0,0040	0,0112
N ₂ /Propano	270,0	0,08057073	0,00257488	0,0897	0,0076	0,0102
N ₂ /n-Butano	270,0	0,10115506	-0,00101328	0,0485	0,0024	0,0013
N ₂ /n-Pentano	422,7	-0,00467007	-0,08026955	0,2089	0,0063	0,0307
	447,9	0,23871489	-0,03486075	0,1461	0,0047	0,0182
N ₂ /n-Hexano	444,9	0,05443406	-0,00167825	0,4219	0,0175	0,0343
	488,4	0,04097011	-0,16091696	0,1487	0,0029	0,0261
N ₂ /n-Heptano	313,6	0,08939503	-0,02791856	0,1547	0,0020	0,0009
	472,6	-0,02351768	-0,10207957	0,1678	0,0100	0,0229

Tabela 20: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de SRK combinada com Regra de Mistura Quadrática.

Sistemas	T(K)	k_{ij}	l_{ij}	FO	Δx	Δy
Metano/CO ₂	230,0	0,08043998	-0,02737381	0,2905	0,0047	0,0028
	270,0	0,08654058	-0,01377396	0,5399	0,0037	0,0086
CO ₂ /Propano	263,15	0,07680655	-0,07849783	0,4426	0,0075	0,0060
	303,15	0,14868172	0,02475849	0,3939	0,0036	0,0065
CO ₂ /i-Butano	280,0	0,09363054	-0,04657309	0,7140	0,0062	0,0052
CO ₂ /n-Butano	357,77	0,15050845	0,01305451	0,3551	0,0023	0,0056
	377,55	0,16309541	0,01073242	0,5482	0,0051	0,0100
CO ₂ /n-Hexano	298,15	0,04234896	-0,10023274	1,0410	0,0221	0,0044
N ₂ /CO ₂	270,0	-0,02877217	-0,01330150	0,4815	0,0007	0,0037
Metano/Propano	230,0	-0,01681792	-0,02332495	0,6718	0,0035	0,0039
	270,0	0,00072095	-0,00639284	0,4626	0,0026	0,0059
Metano/Etano	250,0	0,01781362	0,01376862	0,4563	0,0013	0,0038
	270,0	0,02079635	0,03132966	0,6728	0,0040	0,0108
Metano/n-Butano	210,93	0,07163677	0,08938227	2,0395	0,0557	0,0063
Metano/n-Hexano	323,0	0,02650165	-0,00377552	0,9993	0,0007	0,0082
Etano/Propano	270,0	-0,18063994	-0,17614381	0,9355	0,0265	0,0049
	280,0	-0,21403217	-0,20576800	1,3136	0,0322	0,0120
Etano/n-Butano	270,0	-0,0801349	-0,0675843	1,1421	0,0129	0,0072
	280,0	-0,0946955	-0,0654278	0,8891	0,0097	0,0050
Etano/n-Hexano	298,15	-0,01574709	-0,05100045	1,4331	0,0288	0,0030
N ₂ /Etano	270,0	-0,06855841	-0,13202439	0,5158	0,0040	0,0100
N ₂ /Propano	270,0	0,03866930	-0,01866782	0,6316	0,0047	0,0094
N ₂ /n-Butano	270,0	0,01348685	-0,03825882	0,4070	0,0007	0,0004
N ₂ /n-Pentano	422,7	-0,10285713	-0,13022830	0,6334	0,0051	0,0305
	447,9	0,14659936	-0,10696422	0,6849	0,0043	0,0185
N ₂ /n-Hexano	444,9	-0,15408630	-0,14422425	0,6957	0,0061	0,0274
	488,4	-0,13179772	-0,25215835	0,7299	0,0023	0,0260
N ₂ /n-Heptano	313,6	0,02596387	-0,04536902	0,7112	0,0028	0,0007
	472,6	-0,17325890	-0,16029419	0,6851	0,0058	0,0208

Tabela 21: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de SRK combinada com a Regra de Mistura MKP2.

Sistemas	T(K)	k_{ij}	λ_{ij}	FO	Δx	Δy
Metano/CO ₂	230,0	0,09770866	0,02690821	0,3201	0,0051	0,0044
	270,0	0,09706719	-0,00039388	0,5475	0,0032	0,0109
CO ₂ /Propano	263,15	0,13772367	0,03340144	0,4013	0,0042	0,0065
	303,15	0,13016233	-0,01413189	0,3901	0,0037	0,0061
CO ₂ /i-Butano	280,0	0,13291053	0,03452140	0,7120	0,0053	0,0050
CO ₂ /n-Butano	357,77	0,14275462	-0,02090051	0,3514	0,0025	0,0059
	377,55	0,16042405	-0,03680185	0,5371	0,0042	0,0106
CO ₂ /n-Hexano	298,15	0,14685887	0,11862258	1,0907	0,0210	0,0049
N ₂ /CO ₂	270,0	-0,04644668	0,08363914	0,4636	0,0005	0,0032
Metano/Propano	230,0	0,00436929	0,02859009	0,2742	0,0036	0,0041
	270,0	0,00605300	0,00786892	0,4653	0,0025	0,0058
Metano/Etano	250,0	0,00836416	-0,01119211	0,4704	0,0011	0,0048
	270,0	0,01777222	-0,08869163	0,6553	0,0059	0,0084
Metano/n-Butano	210,93	0,02677807	0,03925208	1,7903	0,0222	0,0051
Metano/n-Hexano	323,0	0,03141993	0,00691453	0,9994	0,0006	0,0082
Etano/Propano	270,0	-0,04014255	0,05522662	0,9503	0,0249	0,0061
	280,0	-0,05348328	0,05877143	1,4322	0,0300	0,0133
Etano/n-Butano	270,0	-0,0218136	0,0323719	1,1598	0,0149	0,0066
	280,0	-0,0384576	0,0320956	0,9164	0,0107	0,0046
Etano/n-Hexano	298,15	0,03246681	0,03885842	1,4567	0,0313	0,0033
N ₂ /Etano	270,0	-0,05719016	0,43092519	0,6227	0,0077	0,0114
N ₂ /Propano	270,0	0,05765724	0,04437662	0,6254	0,0046	0,0091
N ₂ /n-Butano	270,0	0,07055161	0,09587414	0,4056	0,0008	0,0004
N ₂ /n-Pentano	422,7	0,01611477	0,57894324	0,5673	0,0029	0,0234
	447,9	-0,37180244	1,79773800	0,5691	0,0015	0,0119
N ₂ /n-Hexano	444,9	0,07257684	0,60180798	0,6099	0,0048	0,0210
	488,4	-0,46758925	2,46122040	0,4873	0,0025	0,0066
N ₂ /n-Heptano	313,6	0,14648231	0,19026037	0,7273	0,0064	0,0007
	472,6	0,14800324	0,72765330	0,6099	0,0048	0,0150

Tabela 22: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de SRK combinada com a Regra de Mistura MKP3.

(continua)

Sistemas	T(K)	k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	FO	Δx	Δy
Metano/CO ₂	230,0	0,05608994	-0,06606790	-0,04076905	0,2694	0,0037	0,0037
	270,0	0,07398987	-0,09012563	-0,15513684	0,4917	0,0029	0,0059
CO ₂ /Propano	263,15	0,15473730	0,02207337	0,04134129	0,3992	0,0040	0,0068
	303,15	0,13539542	0,00721694	-0,01103202	0,3895	0,0037	0,0063
CO ₂ /i-Butano	280,0	0,12581054	-0,00845932	0,02846042	0,7120	0,0054	0,0050
CO ₂ /n-Butano	357,77	0,14164047	-0,00202351	-0,02382373	0,3513	0,0025	0,0060
	377,55	0,13410107	-0,06698586	-0,16285339	0,5136	0,0039	0,0098
CO ₂ /n-Hexano	298,15	-0,24549622	-0,37509535	-0,36227259	0,9676	0,0222	0,0037
N ₂ /CO ₂	270,0	-0,04665760	0,00153205	0,08875568	0,4634	0,0005	0,0032
Metano/Propano	230,0	-0,15393154	-0,17207502	-0,21211236	0,5134	0,0027	0,0025
	270,0	-0,02125893	-0,03520403	-0,04273006	0,4564	0,0020	0,0061
Metano/Etano	250,0	0,02963625	0,03364886	0,02420423	0,4460	0,0011	0,0033
	270,0	-0,00770036	-0,06036402	-0,18081220	0,6461	0,0057	0,0052
Metano/n-Butano	210,93	0,02077502	-0,00879652	0,02658112	1,7872	0,0211	0,0051
Metano/n-Hexano	323,0	0,02448977	-0,00534647	-0,00395371	0,9477	0,0007	0,0082
Etano/Propano	270,0	-0,18570423	-0,18262556	-0,00313087	0,9355	0,0265	0,0048
	280,0	-0,32446414	-0,34632690	-0,05245136	1,3075	0,0345	0,0113

(continuação)

Tabela 22: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de SRK combinada com a Regra de Mistura MKP3.

Sistemas	T(K)	k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	FO	Δx	Δy
Etano/n-Butano	270,0	-0,5393210	-0,6001720	-0,3311135	1,0700	0,0109	0,0084
	280,0	-0,3616937	-0,3731486	-0,1954229	0,8170	0,0109	0,0055
Etano/n-Hexano	298,15	-1,10094710	-1,18059140	-1,33086940	0,6769	0,0068	0,0008
N ₂ /Etano	270,0	-0,06811619	-0,14744098	-0,05553149	0,5143	0,0036	0,0105
N ₂ /Propano	270,0	0,68485852	0,58145386	1,33194210	0,4662	0,0011	0,0038
N ₂ /n-Butano	270,0	0,10840812	0,02531533	0,15909702	0,4049	0,0008	0,0004
N ₂ /n-Pentano	422,7	0,36153865	0,35267241	2,07540030	0,4481	0,0034	0,0087
	447,9	-0,50755018	0,14763802	2,92655120	0,5063	0,0011	0,0082
N ₂ /n-Hexano	444,9	0,62167711	0,36078058	2,15902150	0,4831	0,0061	0,0087
	488,4	-0,47711144	0,03493679	2,71107650	0,4810	0,0029	0,0074
N ₂ /n-Heptano	313,6	-0,07683567	-0,08323305	-0,16237239	0,7055	0,0016	0,0008
	472,6	0,69899762	0,28780823	2,08532710	0,5644	0,0052	0,0108

Tabela 23: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de PR combinada com a Regra de Mistura Quadrática.

Sistemas	T(K)	k_{ij}	l_{ij}	FO	Δx	Δy
Metano/CO ₂	230,0	0,07494171	-0,03316271	0,3123	0,0047	0,0046
	270,0	0,07210553	-0,03201723	0,4647	0,0026	0,0050
CO ₂ /Propano	263,15	0,07863747	-0,06860167	0,4143	0,0058	0,0067
	303,15	0,13011040	0,00981010	0,3264	0,0031	0,0048
CO ₂ /i-Butano	280,0	0,09607221	-0,03141486	0,7178	0,0064	0,0054
CO ₂ /n-Butano	357,77	0,14382547	0,02221229	0,3069	0,0027	0,0049
	377,55	0,15608236	0,02197877	0,4392	0,0038	0,0070
CO ₂ /n-Hexano	298,15	0,03728503	-0,09412849	0,9539	0,0204	0,0037
N ₂ /CO ₂	270,0	-0,01687498	-0,01217531	0,4170	0,0008	0,0024
Metano/Propano	230,0	-0,00896725	-0,01867248	0,6452	0,0024	0,0043
	270,0	0,01088118	-0,00079278	0,4418	0,0015	0,0056
Metano/Etano	250,0	0,01628568	0,00400869	0,4680	0,0018	0,0055
	270,0	0,01859628	0,01424231	0,4218	0,0029	0,0043
Metano/n-Butano	210,93	0,09876362	0,09682787	2,0222	0,0596	0,0060
Metano/n-Hexano	323,0	0,06543462	0,01886366	0,9897	0,0048	0,0080
Etano/Propano	270,0	-0,15321257	-0,15037425	0,8595	0,0234	0,0035
	280,0	-0,18266353	-0,17597997	1,2372	0,0293	0,0097
Etano/n-Butano	270,0	-0,0525460	-0,0387033	1,0803	0,0130	0,0075
	280,0	-0,0714362	-0,0429908	0,8111	0,0094	0,0050
Etano/n-Hexano	298,15	-0,00457847	-0,03872319	1,3717	0,0278	0,0024
N ₂ /Etano	270,0	-0,04763944	-0,10831187	0,4696	0,0024	0,0100
N ₂ /Propano	270,0	0,07926803	0,00187153	0,6878	0,0075	0,0102
N ₂ /n-Butano	270,0	0,07240666	-0,01689489	0,4431	0,0019	0,0010
N ₂ /n-Pentano	422,7	-0,00530358	-0,08046411	0,6266	0,0063	0,0307
	447,9	0,23211097	-0,03942468	0,6773	0,0047	0,0184
N ₂ /n-Hexano	444,9	-0,03671693	-0,09242678	0,7198	0,0064	0,0289
	488,4	0,02832280	-0,16655889	0,7260	0,0026	0,0261
N ₂ /n-Heptano	313,6	0,08264740	-0,03035291	0,6755	0,0012	0,0009
	472,6	-0,03386724	-0,10627001	0,7458	0,0088	0,0231

Tabela 24: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de PR combinada com a Regra de Mistura MKP2.

Sistemas	T(K)	k_{ij}	λ_{ij}	FO	Δx	Δy
Metano/CO ₂	230,0	0,09643506	0,03155096	0,3306	0,0055	0,0043
	270,0	0,08567854	0,03894024	0,4959	0,0025	0,0083
CO ₂ /Propano	263,15	0,13270784	0,02711963	0,3846	0,0036	0,0070
	303,15	0,12315354	-0,00083974	0,3319	0,0032	0,0043
CO ₂ /i-Butano	280,0	0,12362730	0,02471853	0,7136	0,0051	0,0053
CO ₂ /n-Butano	357,77	0,13000327	-0,028889197	0,3422	0,0030	0,0066
	377,55	0,14713983	-0,04601895	0,4280	0,0036	0,0072
CO ₂ /n-Hexano	298,15	0,13561450	0,10791183	1,0034	0,0196	0,0041
N ₂ /CO ₂	270,0	-0,04169521	0,09601258	0,3276	0,0005	0,0013
Metano/Propano	230,0	0,00816737	0,02292162	0,6629	0,0026	0,0044
	270,0	0,01128435	0,00273111	0,4406	0,0012	0,0057
Metano/Etano	250,0	0,01102962	0,00721889	0,4637	0,0009	0,0062
	270,0	0,01397896	-0,02774192	0,4171	0,0033	0,0039
Metano/n-Butano	210,93	0,03090748	0,03168233	1,7372	0,0196	0,0048
Metano/n-Hexano	323,0	0,04174742	-0,04088150	0,9893	0,0051	0,0080
Etano/Propano	270,0	-0,03256973	0,04459806	0,8658	0,0223	0,0049
	280,0	-0,04297643	0,04875338	1,2579	0,0271	0,0108
Etano/n-Butano	270,0	-0,0190575	0,0161557	1,0892	0,0147	0,0070
	280,0	-0,0344067	0,0189380	0,8298	0,0100	0,0046
Etano/n-Hexano	298,15	0,03163446	0,02536874	1,3946	0,0300	0,0027
N ₂ /Etano	270,0	-0,03555870	0,33783868	0,5268	0,0054	0,0080
N ₂ /Propano	270,0	0,07620954	0,00183833	0,6879	0,0072	0,0102
N ₂ /n-Butano	270,0	0,09557110	0,03955174	0,4406	0,0019	0,0010
N ₂ /n-Pentano	422,7	0,05619011	0,33770200	0,5792	0,0044	0,0262
	447,9	-0,14289846	1,07644090	0,6030	0,0022	0,0172
N ₂ /n-Hexano	444,9	0,08892805	0,34742791	0,6602	0,0048	0,0246
	488,4	-0,23166962	1,57658080	0,4946	0,0018	0,0093
N ₂ /n-Heptano	313,6	0,15468430	0,11396112	0,6734	0,0016	0,0008
	472,6	0,14474923	0,41751117	0,6931	0,0072	0,0185

Tabela 25: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de PR combinada com a Regra de Mistura MKP3.

(continua)

Sistemas	T(K)	k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	FO	Δx	Δy
Metano/CO ₂	230,0	0,06858299	-0,04287550	-0,00967417	0,3111	0,0044	0,0050
	270,0	0,06396242	-0,06893208	-0,06982568	0,4461	0,0021	0,0044
CO ₂ /Propano	263,15	0,13505185	0,00299353	0,02814792	0,3845	0,0036	0,0071
	303,15	0,14217418	0,02525886	0,00908496	0,3193	0,0032	0,0048
CO ₂ /i-Butano	280,0	0,14413226	0,02415912	0,04009740	0,7127	0,0050	0,0052
CO ₂ /n-Butano	357,77	0,15784145	0,04464437	0,03454172	0,2891	0,0021	0,0044
	377,55	0,14358882	-0,00822926	-0,06108374	0,4272	0,0036	0,0074
CO ₂ /n-Hexano	298,15	-0,11863539	-0,24127663	-0,18562731	0,9178	0,0199	0,0032
N ₂ /CO ₂	270,0	-0,04257176	0,01160112	0,13277668	0,3040	0,0004	0,0008
Metano/Propano	230,0	-0,06457656	-0,07849796	-0,08178186	0,6160	0,0026	0,0037
	270,0	0,03988630	0,03647072	0,05285061	0,4243	0,0016	0,0050
Metano/Etano	250,0	0,05337528	0,06412080	0,06946260	0,2812	0,0008	0,0019
	270,0	0,01225180	-0,00360691	-0,03271721	0,4170	0,0033	0,0039
Metano/n-Butano	210,93	0,11168791	0,05947480	0,15155635	1,7470	0,0339	0,0047
Metano/n-Hexano	323,0	0,04085881	-0,00078734	-0,04222367	0,9892	0,0051	0,0080
Etano/Propano	270,0	-0,11828021	-0,10649366	0,01341410	0,8586	0,0231	0,0039
	280,0	-0,25812967	-0,27074782	-0,03215544	1,2339	0,0309	0,0092

(continuação)

Tabela 25: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de PR combinada com a Regra de Mistura MKP3.

Sistemas	T(K)	k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	FO	Δx	Δy
Etano/n-Butano	270,0	-0,4399531	-0,4830866	-0,2643049	1,0370	0,0096	0,0087
	280,0	-0,2802849	-0,2809706	-0,1440193	0,7511	0,0096	0,0055
Etano/n-Hexano	298,15	-0,89161546	-0,94754809	-1,03245890	0,7620	0,0087	0,0008
N ₂ /Etano	270,0	-0,04669705	-0,08440866	0,07989385	0,4636	0,0028	0,0090
N ₂ /Propano	270,0	0,69277039	0,60526770	1,25137170	0,4686	0,0011	0,0039
N ₂ /n-Butano	270,0	0,64620359	0,39729071	0,96692932	0,4028	0,0008	0,0004
N ₂ /n-Pentano	422,7	0,40148567	0,39124309	1,79323400	0,3917	0,0024	0,0079
	447,9	-0,31267042	0,19685202	2,42219920	0,4781	0,0012	0,0075
N ₂ /n-Hexano	444,9	0,64292384	0,41664368	1,90023080	0,4814	0,0059	0,0083
	488,4	-0,25978501	0,10155826	2,20441960	0,4591	0,0028	0,0065
N ₂ /n-Heptano	313,6	0,16476427	0,00434448	0,12993159	0,6734	0,0019	0,0008
	472,6	0,96658818	0,50631040	2,48928470	0,6018	0,0062	0,0144

Para os ajustes realizados no programa EDEFLASH, com o emprego das equações de estado SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, a equação de estado PR foi a que apresentou melhor desempenho no ajuste dos dados de equilíbrio, obtendo os menores valores para as FO e os menores erros médios absolutos para a fase líquida (Δx) e para a fase vapor (Δy) para a maioria dos sistemas em relação à equação de estado SRK. Porém, os valores dos erros obtidos com as duas equações de estado não apresentaram grandes diferenças entre elas, as maiores diferenças ocorreram nos ajustes do sistema N_2/n -Butano para a isoterma 270K, que obteve menores erros para SRK em ambas as fases, e do sistema Metano/Etano a 270K, com menores erros para PR (tabelas 18 e 19).

Para os ajustes realizados no programa PE, utilizando as EDE de SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP, com 2 e 3 parâmetros de interação binária (tabelas 20 a 25), a regra de mistura MKP, com 3 parâmetros de interação, apresentou os menores valores para as FO e os menores erros médios na correlação dos dados de ELV para ambas as equações de estado para as fases líquida e vapor da grande maioria dos sistemas estudados (tabelas 22 e 25). Os ajustes realizados com equações SRK e PR utilizando as regras de mistura quadrática e MKP, com 2 parâmetros de interação binária, não apresentaram diferenças significativas nos erros médios para ambas as fases (tabelas 20, 21, 23 e 24).

As equações de estado PR e SRK combinadas com as regras de mistura quadrática apresentaram os menores erros no programa PE para as duas fases no ajuste da maioria dos sistemas, mas com pouca diferença em relação ao programa EDEFLASH.

De modo geral, não ocorreram diferenças significativas entre os resultados dos ajustes realizados nos programas EDEFLASH e PE utilizando as regras de mistura quadrática e MKP (com 2 e 3 parâmetros) para os sistemas binários de hidrocarbonetos. Mas é importante destacar que o emprego da regra de mistura MKP com 3 parâmetros de interação binária apresenta erros menores quando comparados com as regras de mistura quadrática e MKP com 2 parâmetros, o que aumenta a precisão das simulações com o uso de equações de estado combinadas com regras de mistura com um maior número de parâmetros de interação no ajuste de dados de equilíbrio.

Nas figuras 7 a 27, é possível visualizar de forma mais clara a diferença entre os ajustes realizados com as equações de estado e regras de mistura mencionados neste trabalho.

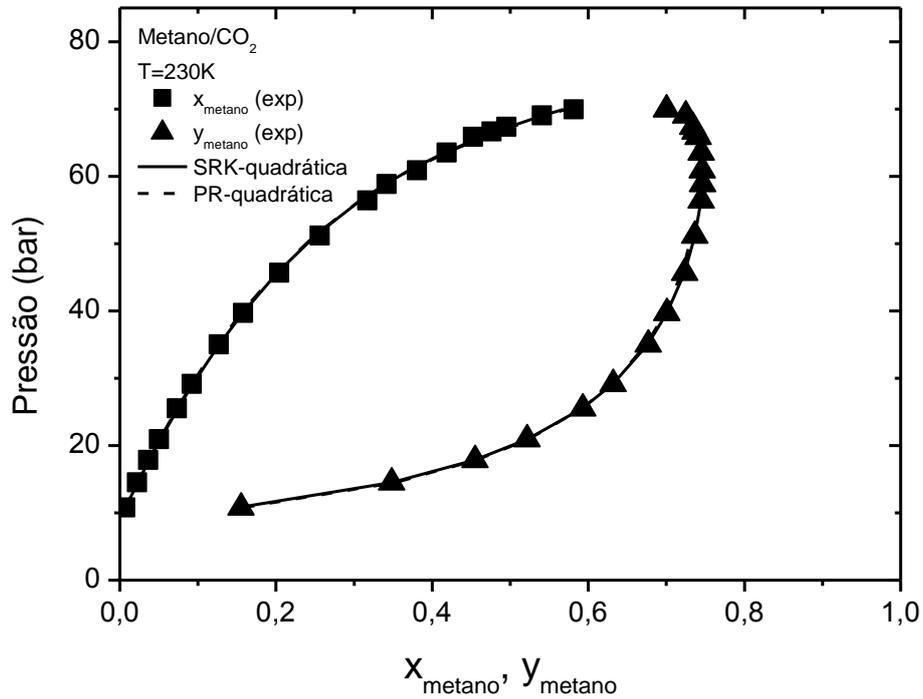


Figura 7: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema Metano/CO₂ a 230K (EDEFFLASH)

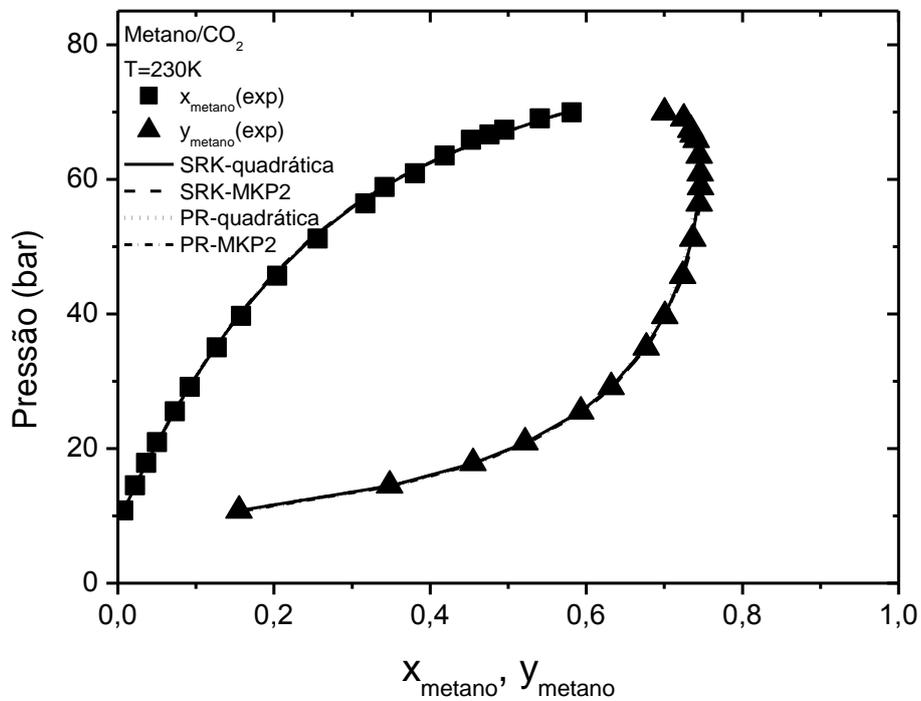


Figura 8: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema Metano/CO₂ a 230K (PE)

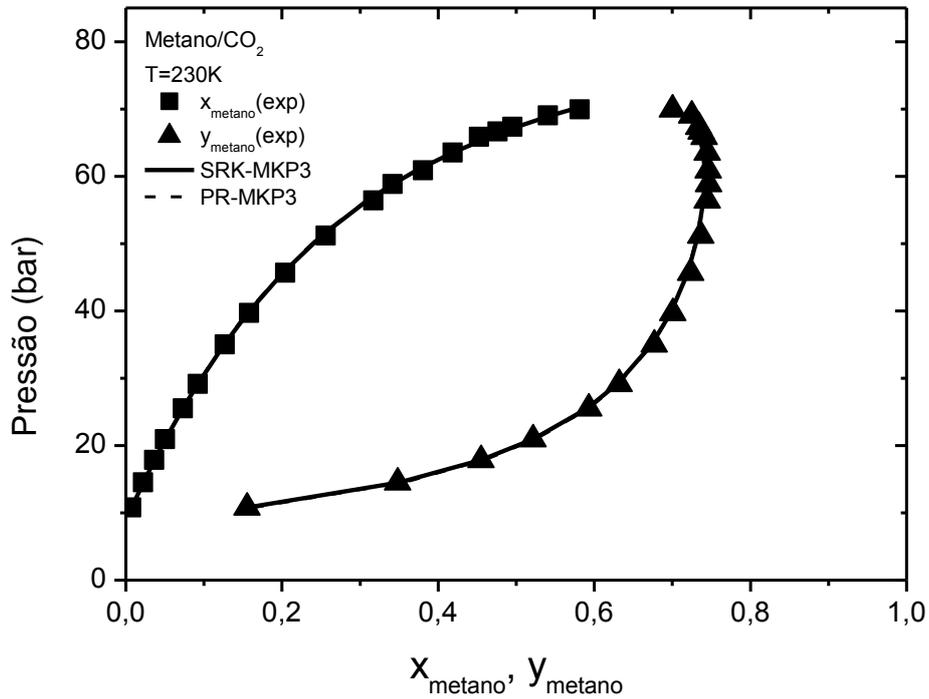


Figura 9: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema Metano/CO₂ a 230K (PE)

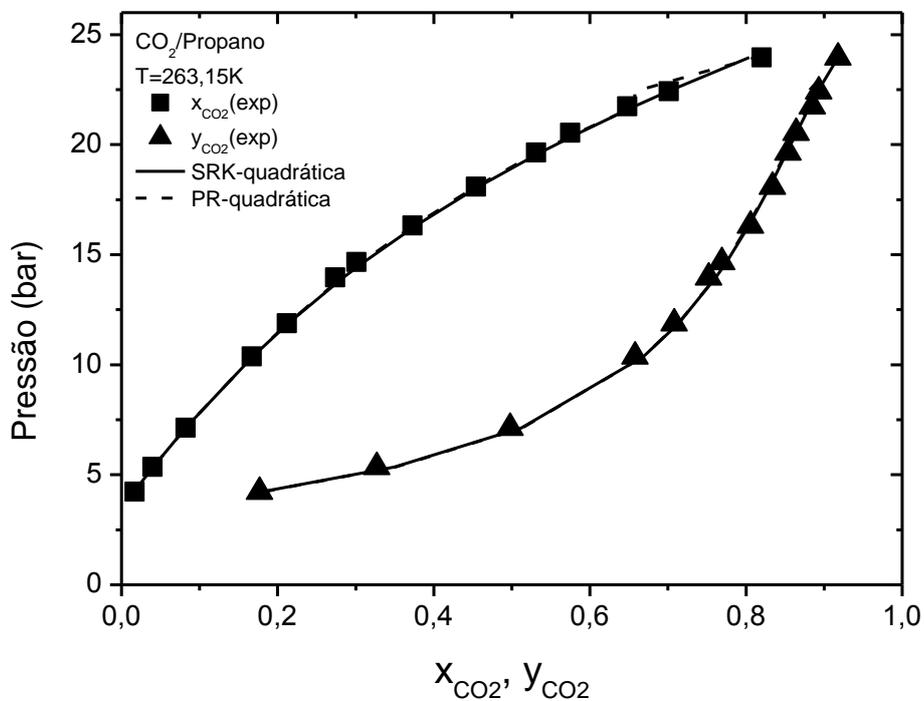


Figura 10: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema CO₂/Propano a 263,15K (EDEFASH)

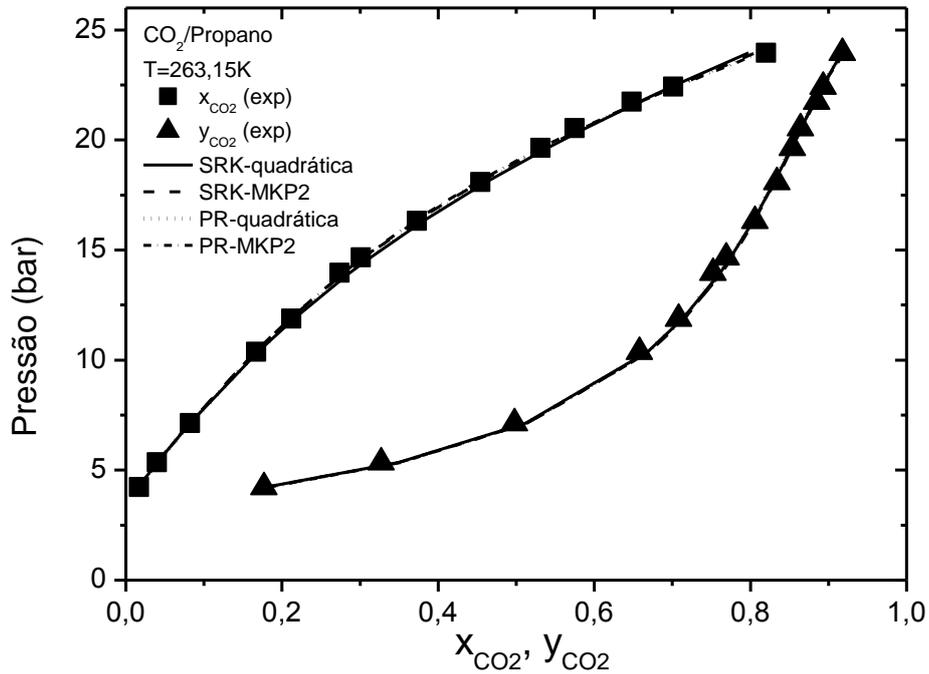


Figura 11: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema CO₂/Propano a 263,15K (PE)

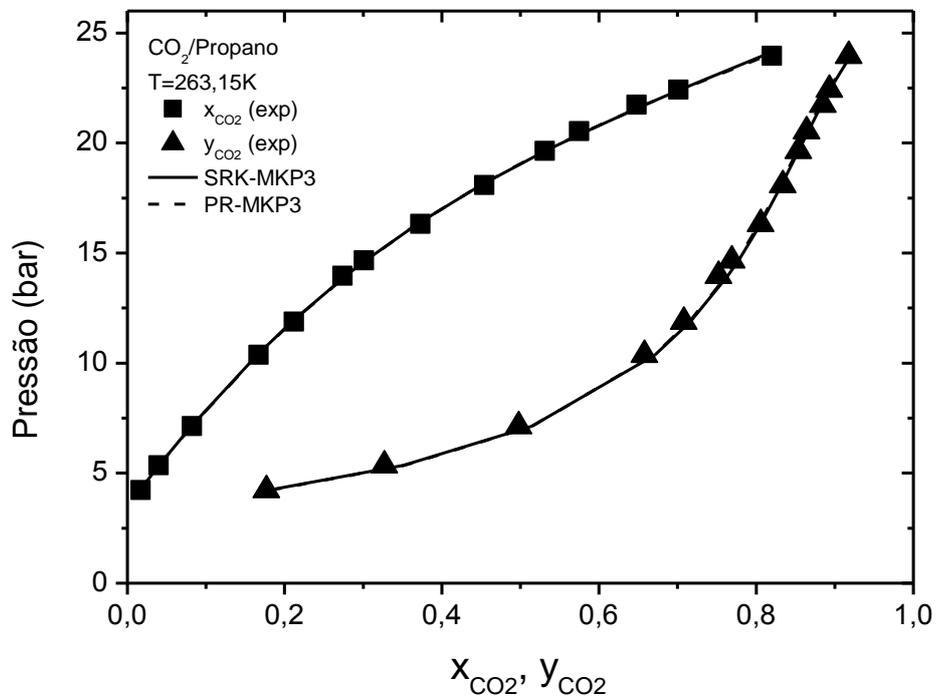


Figura 12: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema CO₂/Propano a 263,15K (PE)

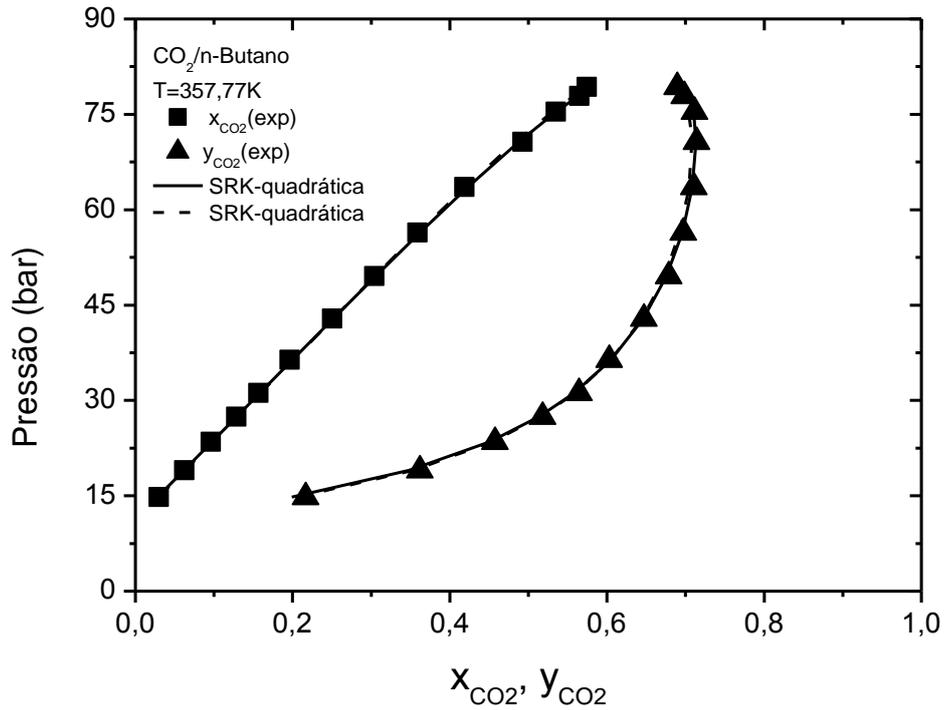


Figura 13: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema CO₂/n-Butano a 357,77K (EDEFFLASH)

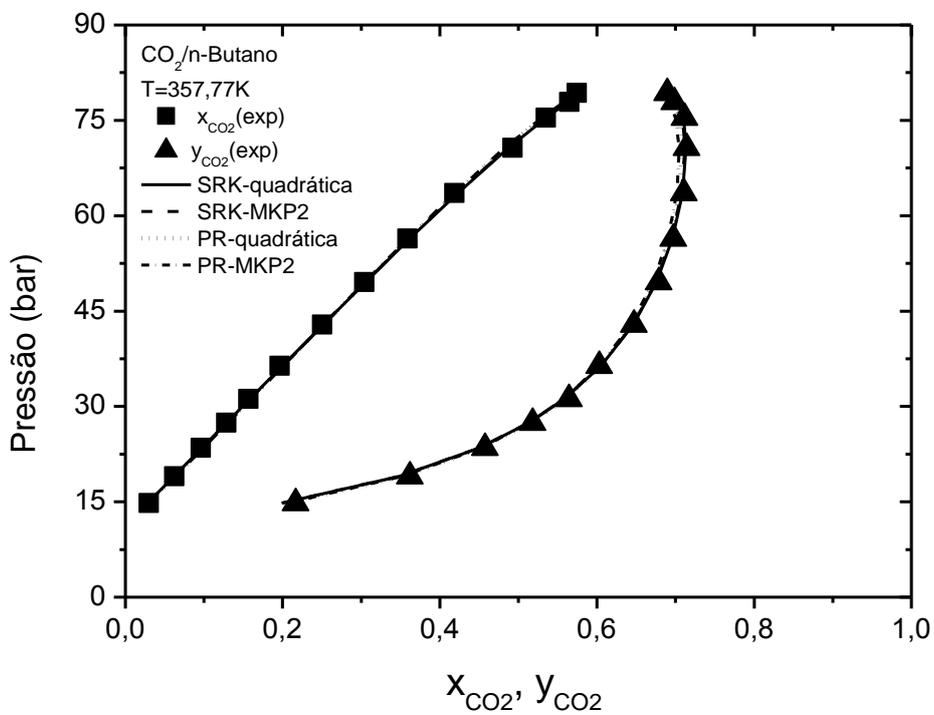


Figura 14: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema CO₂/n-Butano a 357,77K (PE)

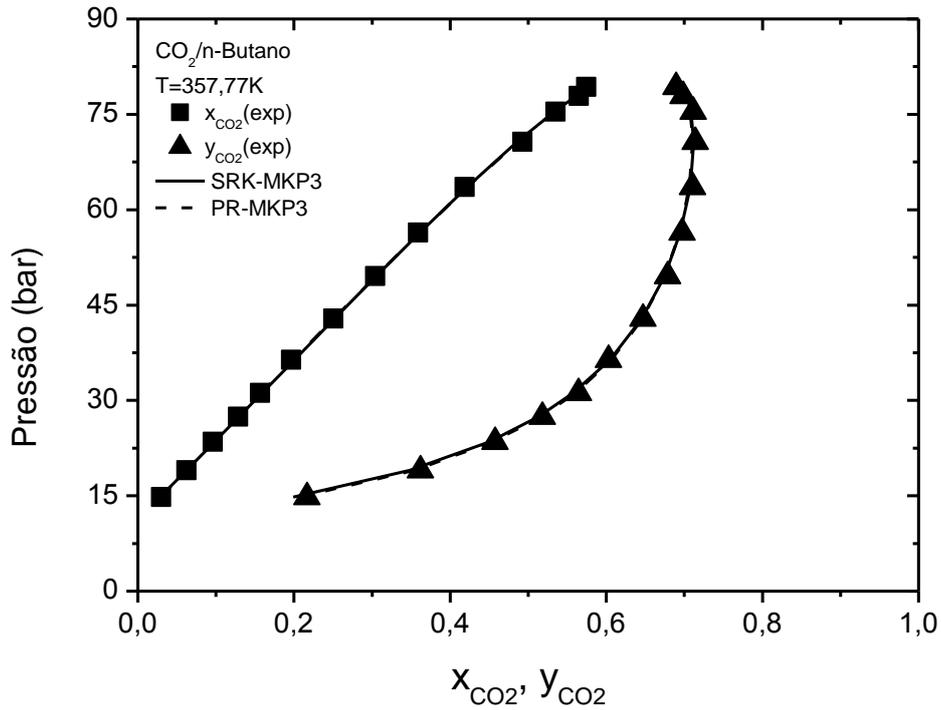


Figura 15: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema CO₂/n-Butano a 357,77K (PE)

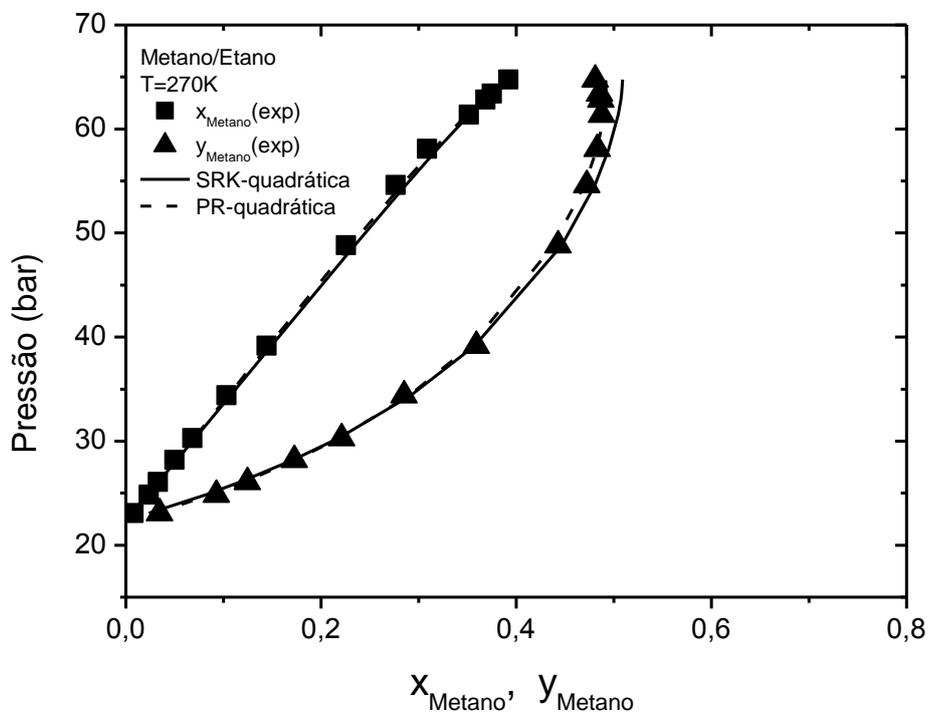


Figura 16: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema Metano/Etano a 270K (EDEFASH)

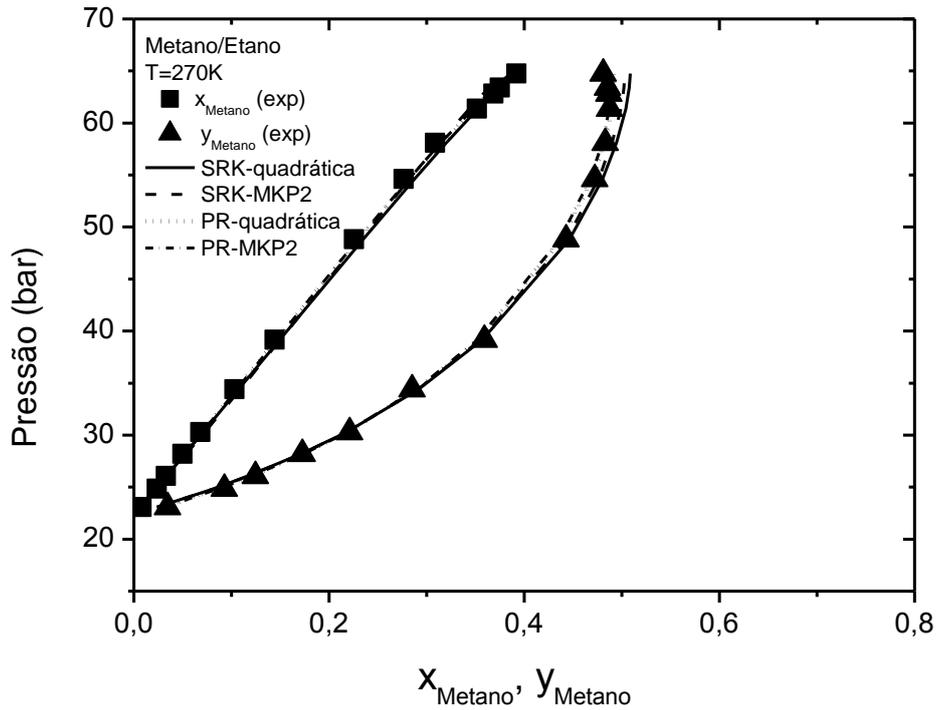


Figura 17: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema Metano/Etano a 270K (PE)

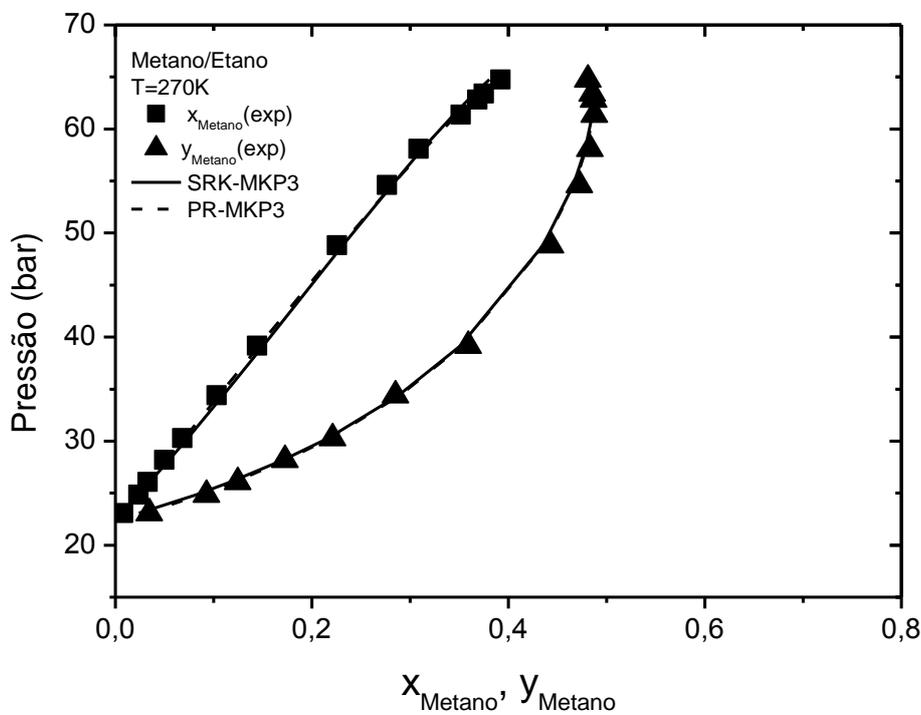


Figura 18: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema Metano/Etano a 270K (PE)

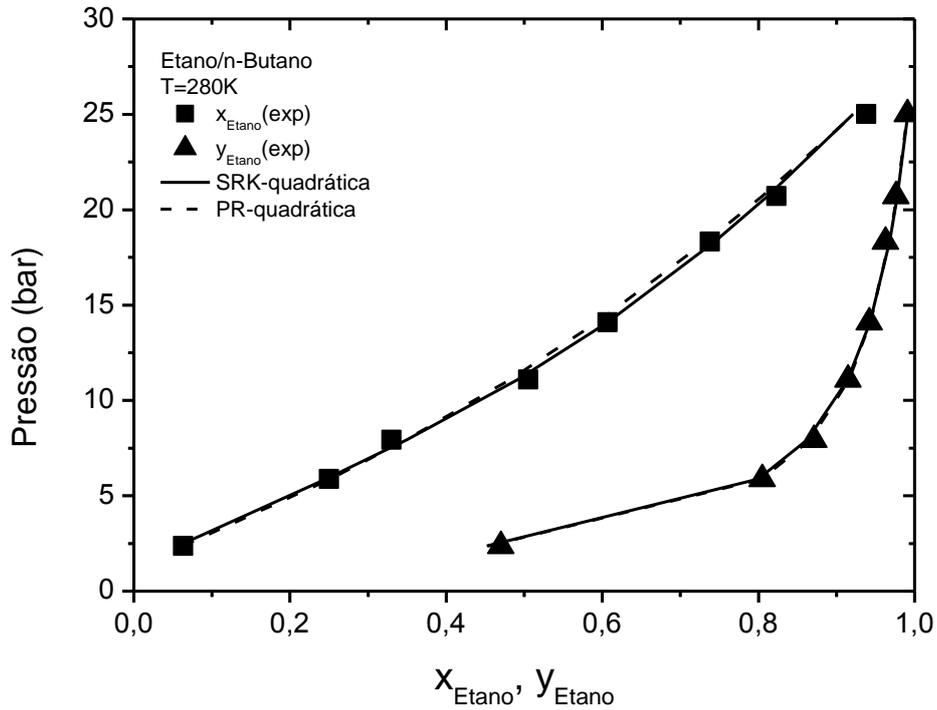


Figura 19: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema Etano/n-Butano a 280K (EDEFFLASH)

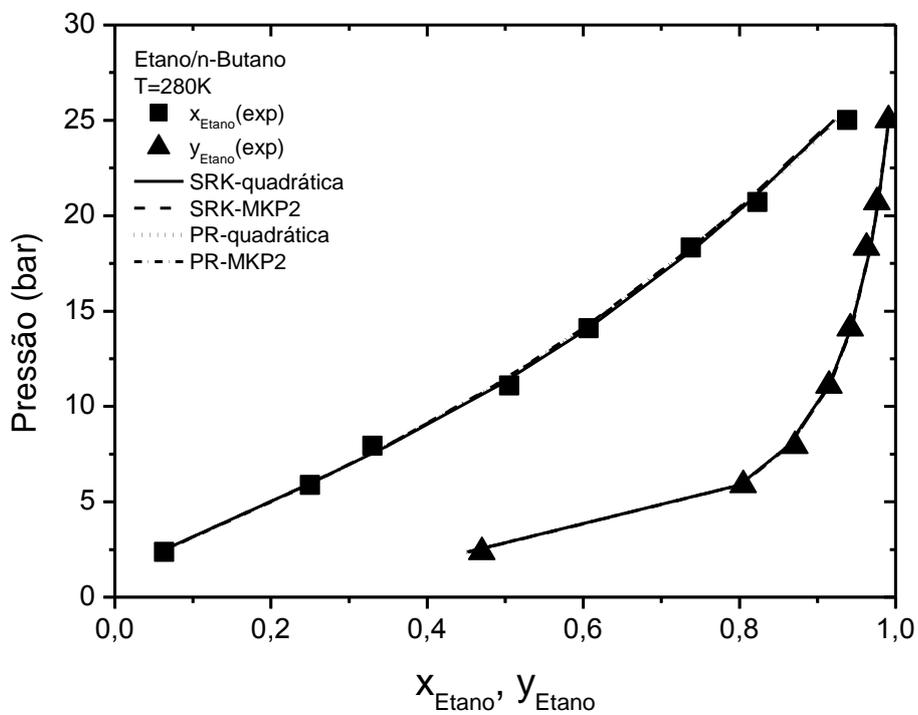


Figura 20: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema Etano/n-Butano a 280K (PE)

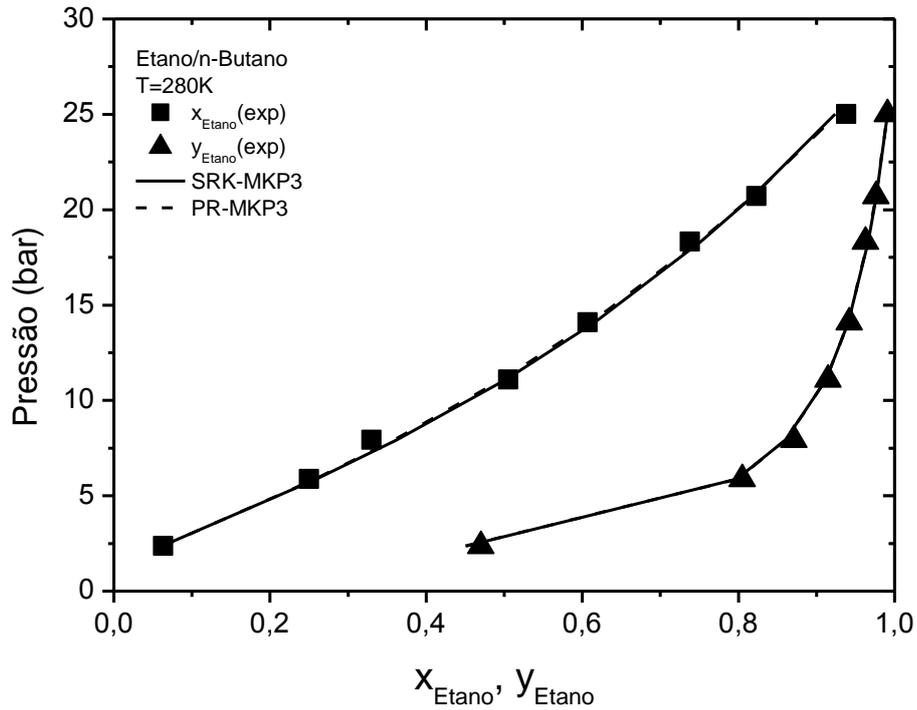


Figura 21: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema Etano/n-Butano a 280K (PE)

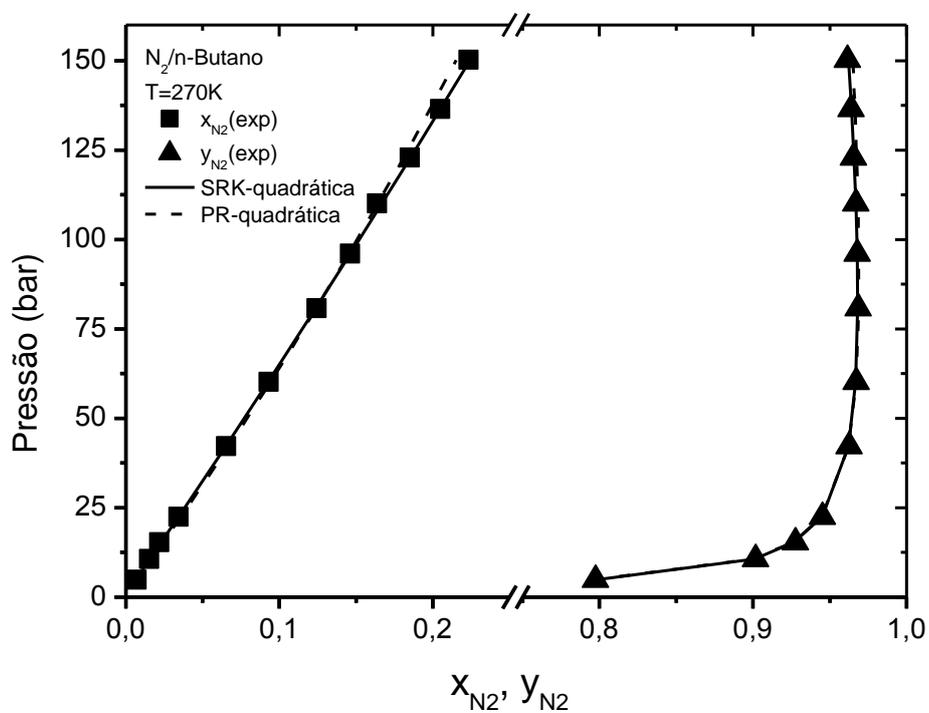


Figura 22: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema N₂/n-Butano a 270K (EDEFASH)

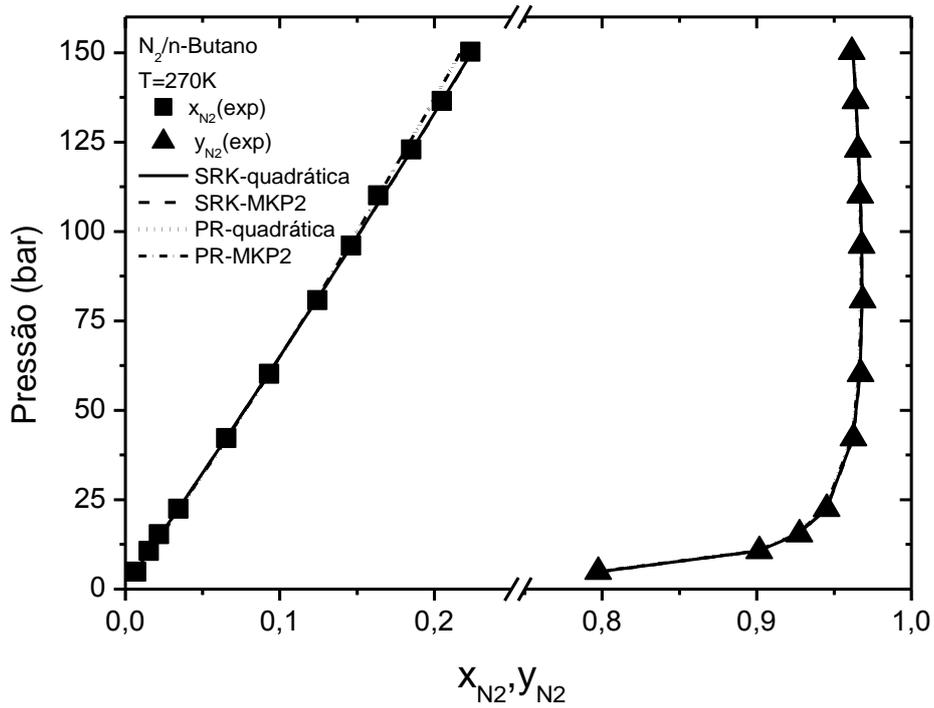


Figura 23: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema N₂/n-Butano a 270K (PE)

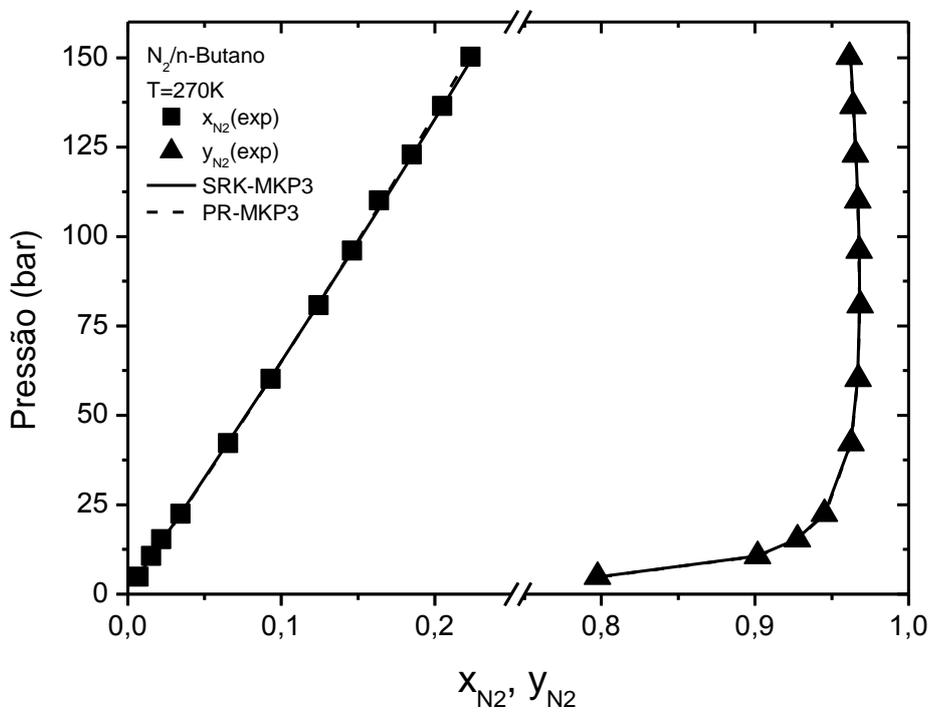


Figura 24: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema N₂/n-Butano a 270K (PE)

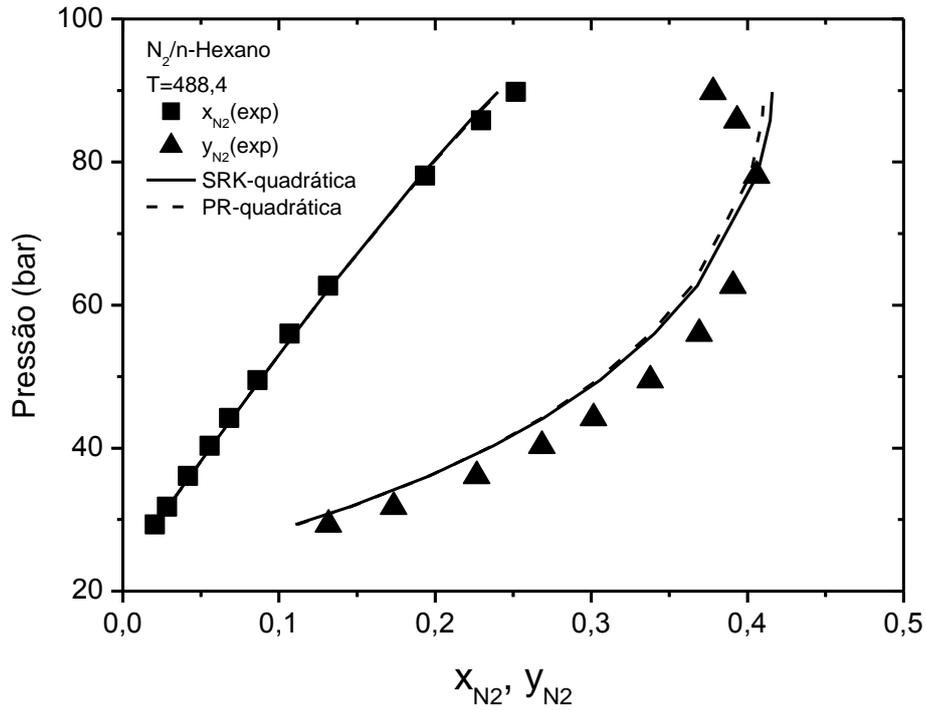


Figura 25: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema N₂/n-Hexano a 488,4K (EDEFFLASH)

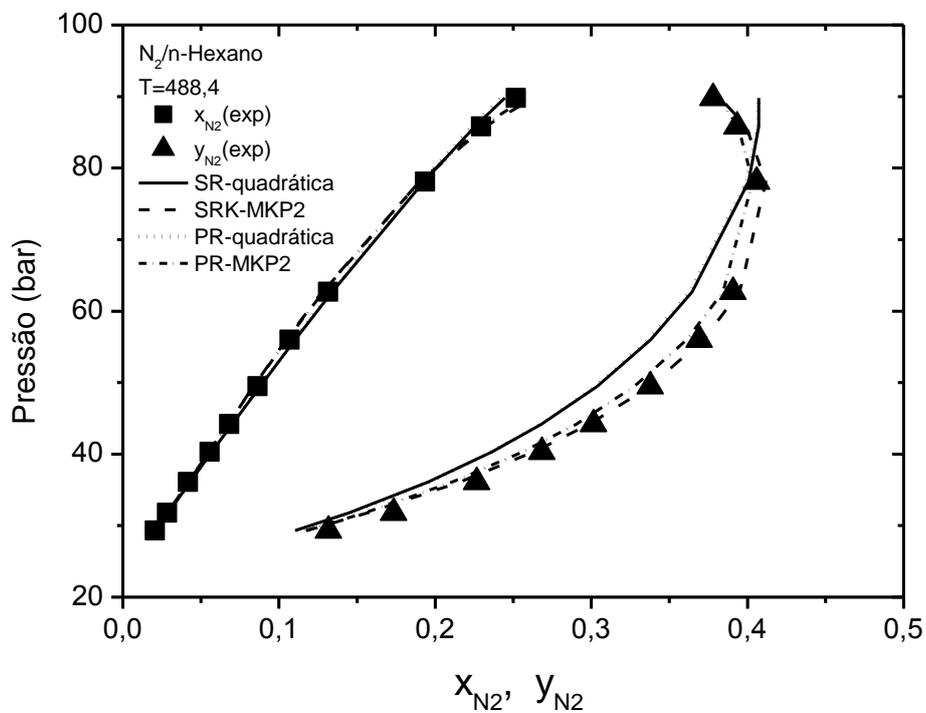


Figura 26: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema N₂/n-Hexano a 488,4K (PE)

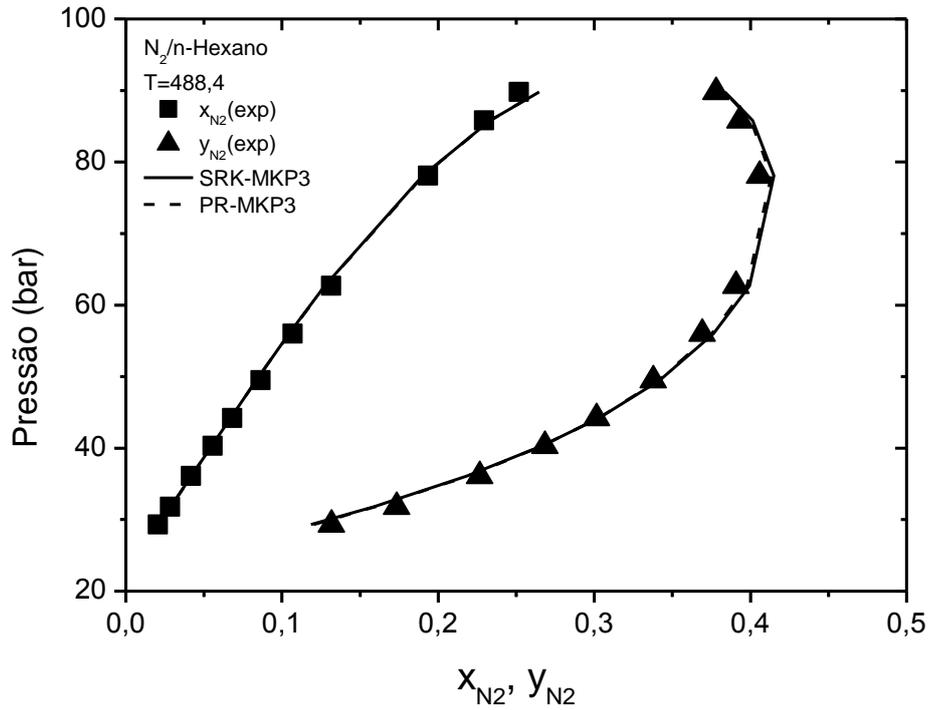


Figura 27: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema $N_2/n\text{-Hexano}$ a 488,4K (PE)

6.1.2. Sistemas binários de biocompostos e misturas aquosas

As tabelas 26 a 34 apresentam os parâmetros de interação binária, as funções objetivo e os valores do erro médio absoluto para cada fase de cada sistema, de acordo com as equações de estado cúbicas, regras de mistura e programa empregado para os sistemas binários de biocompostos e misturas aquosas.

Tabela 26: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa EDEFLASH empregando a EDE de SRK combinada com Regra de Mistura Quadrática com 1 parâmetro de interação binária.

Sistemas	T(K)	K_a	FO	Δx	Δy
CO ₂ /Etanol	333,15	0,07665580	0,4267	0,0096	0,0035
CO ₂ /1-Propanol	333,15	0,10689520	0,2670	0,0242	0,0011
CO ₂ /1-Butanol	314,8	0,09755810	0,2184	0,0350	0,0003
	325,3	0,08113506	0,6908	0,0601	0,0018
CO ₂ /Acetona	308,15	0,00670764	1,5531	0,0107	0,0048
	313,13	-0,03150159	1,4016	0,0167	0,0059
CO ₂ /Água	323,15	0,13402023	6,0880	0,0153	0,0036
	348,15	-0,02589661	4,0233	0,0064	0,0047

Tabela 27: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa EDEFLASH empregando a EDE de SRK combinada com Regra de Mistura Quadrática.

Sistemas	T(K)	K_a	K_b	FO	Δx	Δy
CO ₂ /Etanol	333,15	0,08270629	0,01199319	0,4072	0,0135	0,0037
CO ₂ /1-Propanol	333,15	0,08148683	-0,03373588	0,0571	0,0051	0,0008
CO ₂ /1-Butanol	314,8	0,08969304	-0,01842234	0,1656	0,0250	0,0003
	325,3	0,08081750	-0,02559282	0,2617	0,0331	0,0008
CO ₂ /Acetona	308,15	-0,00139910	-0,00230313	0,4901	0,0088	0,0049
	313,13	-0,02906521	0,00408910	1,3949	0,0538	0,0092
CO ₂ /Água	323,15	0,21894459	0,19230780	0,4969	0,0005	0,0034
	348,15	0,22271676	0,17715209	0,0146	0,0002	0,0005

Tabela 28: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa EDEFLASH empregando a EDE de PR combinada com Regra de Mistura Quadrática.

Sistemas	T(K)	K_a	K_b	FO	Δx	Δy
CO ₂ /Etanol	333,15	0,09009060	0,01999120	0,5846	0,0198	0,0041
CO ₂ /1-Propanol	333,15	0,09007669	-0,02265440	0,2197	0,0130	0,0017
CO ₂ /1-Butanol	314,8	0,10500903	0,01475933	0,3621	0,0435	0,0004
	325,3	0,07945589	-0,01289537	0,5033	0,0508	0,0010
CO ₂ /Acetona	308,15	0,01564999	0,02116592	0,4473	0,0075	0,0048
	313,13	-0,01653387	0,01931809	1,4415	0,0654	0,0097
CO ₂ /Água	323,15	0,23994645	0,19915105	0,4163	0,0004	0,0031
	348,15	0,25031200	0,18798642	0,0237	0,0003	0,0007

Tabela 29: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de SRK combinada com Regra de Mistura Quadrática.

Sistemas	T(K)	k_{ij}	l_{ij}	FO	Δx	Δy
CO ₂ /Etanol	333,15	0,08401444	0,01148187	1,0821	0,0126	0,0036
CO ₂ /1-Propanol	333,15	0,08317091	-0,03299556	0,6174	0,0052	0,0008
CO ₂ /1-Butanol	314,8	0,09074809	-0,01727978	0,9469	0,0254	0,0003
	325,3	0,07933643	-0,03236516	0,8461	0,0249	0,0006
CO ₂ /Acetona	308,15	0,02687494	0,02462680	0,9383	0,0141	0,0050
	313,13	-0,00813202	0,02636971	0,8794	0,0147	0,0060
CO ₂ /Água	323,15	0,21950836	0,19257364	1,5485	0,0005	0,0034
	348,15	0,22456947	0,17755843	0,6459	0,0002	0,0005

Tabela 30: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de SRK combinada com Regra de Mistura MKP2.

Sistemas	T(K)	k_{ij}	λ_{ij}	FO	Δx	Δy
CO ₂ /Etanol	333,15	0,07335139	-0,01396540	1,0838	0,0122	0,0036
CO ₂ /1-Propanol	333,15	0,11714634	0,04999227	0,5949	0,0045	0,0007
CO ₂ /1-Butanol	314,8	0,11389450	0,03517437	0,9246	0,0216	0,0003
	325,3	0,12183040	0,05966523	0,7627	0,0143	0,0004
CO ₂ /Acetona	308,15	-0,00085268	-0,03243033	0,9372	0,0124	0,0051
	313,13	-0,03367124	-0,01222558	0,8804	0,0161	0,0059
CO ₂ /Água	323,15	0,01608593	-0,27518414	1,5273	0,0003	0,0034
	348,15	0,04586577	-0,27203450	0,6153	0,0002	0,0004

Tabela 31: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de SRK combinada com Regra de Mistura MKP3.

Sistemas	T(K)	k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	FO	Δx	Δy
CO ₂ /Etanol	333,15	0,19623486	0,12775146	0,15547858	1,0736	0,0093	0,0039
CO ₂ /1-Propanol	333,15	0,16925661	0,05087460	0,12487978	0,5722	0,0041	0,0007
CO ₂ /1-Butanol	314,8	0,32834140	0,17780739	0,34040327	0,7594	0,0028	0,0003
	325,3	0,18651265	0,05299900	0,15023555	0,6992	0,0046	0,0005
CO ₂ /Acetona	308,15	-0,03748203	-0,03499152	-0,07970342	0,9354	0,0124	0,0051
	313,13	0,11033474	0,13214420	0,15464393	0,8673	0,0131	0,0058
CO ₂ /Água	323,15	0,11419829	0,08055322	-0,18564768	1,5525	0,0005	0,0034
	348,15	-0,07368553	-0,11886714	-0,45388102	0,6089	0,0002	0,0004

Tabela 32: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de PR combinada com Regra de Mistura Quadrática.

Sistemas	T(K)	k_{ij}	l_{ij}	FO	Δx	Δy
CO ₂ /Etanol	333,15	0,09249846	0,02102978	1,1857	0,0197	0,0040
CO ₂ /1-Propanol	333,15	0,09194055	-0,02189209	0,8620	0,0132	0,0017
CO ₂ /1-Butanol	314,8	0,10757442	0,01934890	1,1552	0,0445	0,0003
	325,3	0,08013575	-0,02230306	1,1065	0,0389	0,0008
CO ₂ /Acetona	308,15	0,03434137	0,03652995	0,9286	0,0113	0,0049
	313,13	-0,00925135	0,02821201	0,8860	0,0184	0,0059
CO ₂ /Água	323,15	0,24183862	0,19993506	1,4819	0,0004	0,0031
	348,15	0,25198779	0,18841615	0,7258	0,0003	0,0007

Tabela 33: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de PR combinada com Regra de Mistura MKP2.

Sistemas	T(K)	k_{ij}	λ_{ij}	FO	Δx	Δy
CO ₂ /Etanol	333,15	0,07328177	-0,02417213	1,1930	0,0191	0,0040
CO ₂ /1-Propanol	333,15	0,11456696	0,03451423	0,8422	0,0107	0,0017
CO ₂ /1-Butanol	314,8	0,08989181	-0,02018107	1,1618	0,0418	0,0003
	325,3	0,11129856	0,04276995	1,0684	0,0296	0,0009
CO ₂ /Acetona	308,15	-0,00557786	-0,04802645	0,9282	0,0112	0,0049
	313,13	-0,03804419	-0,02242468	0,8910	0,0198	0,0058
CO ₂ /Água	323,15	0,12673022	-0,11306220	2,7298	0,0143	0,0030
	348,15	0,06733599	-0,27574270	0,7494	0,0003	0,0008

Tabela 34: Matriz de parâmetros de interação binária determinados pelo programa PE empregando a EDE de PR combinada com Regra de Mistura MKP3.

Sistemas	T(K)	k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	FO	Δx	Δy
CO ₂ /Etanol	333,15	0,35759318	0,29441677	0,34903669	1,1314	0,0102	0,0047
CO ₂ /1-Propanol	333,15	0,35855178	0,23789030	0,36964782	0,6933	0,0049	0,0011
CO ₂ /1-Butanol	314,8	0,48054246	0,31666452	0,52482896	0,8664	0,0022	0,0004
	325,3	0,30163145	0,15878110	0,30001358	0,9169	0,0032	0,0012
CO ₂ /Acetona	308,15	0,03034628	0,03314955	-0,00516476	0,9282	0,0112	0,0049
	313,13	0,09229196	0,11876525	0,12401320	0,8703	0,0165	0,0057
CO ₂ /Água	323,15	0,11791249	0,07718495	-0,17395617	1,4657	0,0004	0,0031
	348,15	0,11105905	0,04457257	-0,21061628	0,7421	0,0003	0,0008

No programa EDEFLASH, os ajustes realizados com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática com 2 parâmetros de interação apresentaram os menores valores para FO e menores erros médios para a fase líquida e para a fase vapor para os sistemas CO₂/1-Propanol, CO₂/1-Butanol, CO₂/Acetona a 313,15K e CO₂/Água a 348,15K. A equação PR teve melhor desempenho no ajuste dos sistemas CO₂/Acetona a 308,15 e CO₂/Água a 323,15, obtendo menores valores para FO e erros médios (tabelas 27 e 28).

A equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática com 1 parâmetro de interação apresentou erro maior, nos ajustes, quando comparado com a mesma regra de mistura com 2 parâmetros. A única exceção foi no ajuste dos dados de ELV do sistema CO₂/Etanol, que obteve melhor FO para a equação SRK com 2 parâmetros e menores erros para SRK com 1 parâmetro para ambas as fases, porém não houve diferenças significativas (tabelas 26 e 27).

Para os ajustes realizados no programa PE, as equações SRK e PR, combinadas com a regra de mistura MKP com 3 parâmetros de interação (tabelas 31 e 34), apresentaram os menores valores para as FO e os menores erros médios para as fases líquida e vapor em comparação às regras de mistura quadrática e MKP com 2 parâmetros (tabelas 29, 30, 32 e 33).

Os ajustes realizados, tanto no programa EDEFLASH quanto no PE, apresentaram maior desempenho com o emprego da equação SRK em relação à equação PR. No geral, não houve diferenças significativas entre os ajustes realizados em ambos os programas com o uso da regra de mistura quadrática, com 2 parâmetros, para as duas equações de estado.

Também é importante destacar que o emprego da regra de mistura quadrática com 2 parâmetros, no programa EDEFLASH, e da regra de mistura MKP com 3 parâmetros, no programa PE, apresentou menores erros nos ajustes quando comparados com o emprego das regras de mistura quadrática com 1 parâmetro e MKP com 2 parâmetros, o que resulta em uma maior precisão na correlação de parâmetros de interação binária das misturas.

Os gráficos mostrados nas figuras 28 a 42 apresentam de forma mais clara a diferença entre os ajustes realizados com as equações de estado e regras de mistura empregadas.

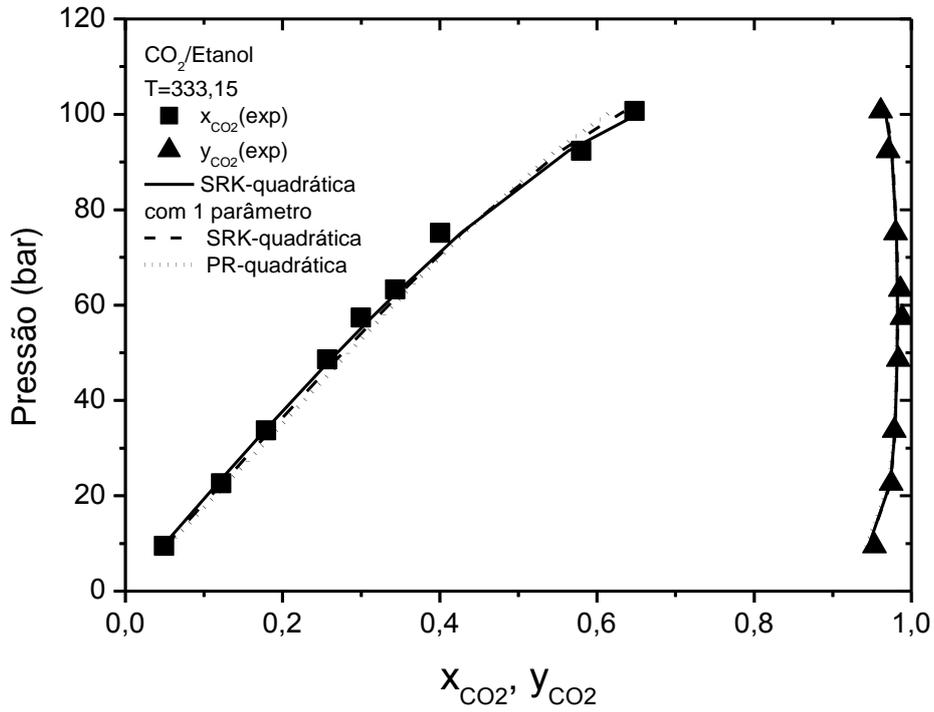


Figura 28: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 1 e 2 parâmetros, para o sistema CO₂/Etanol a 333,15K (EDEFFLASH)

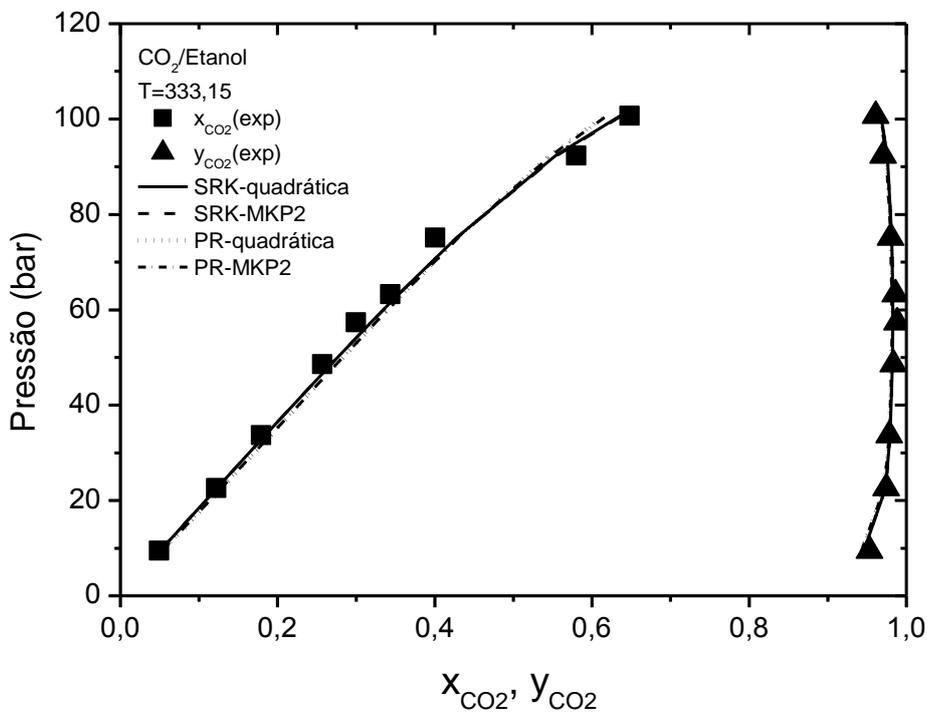


Figura 29: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema CO₂/Etanol a 333,15K (PE)

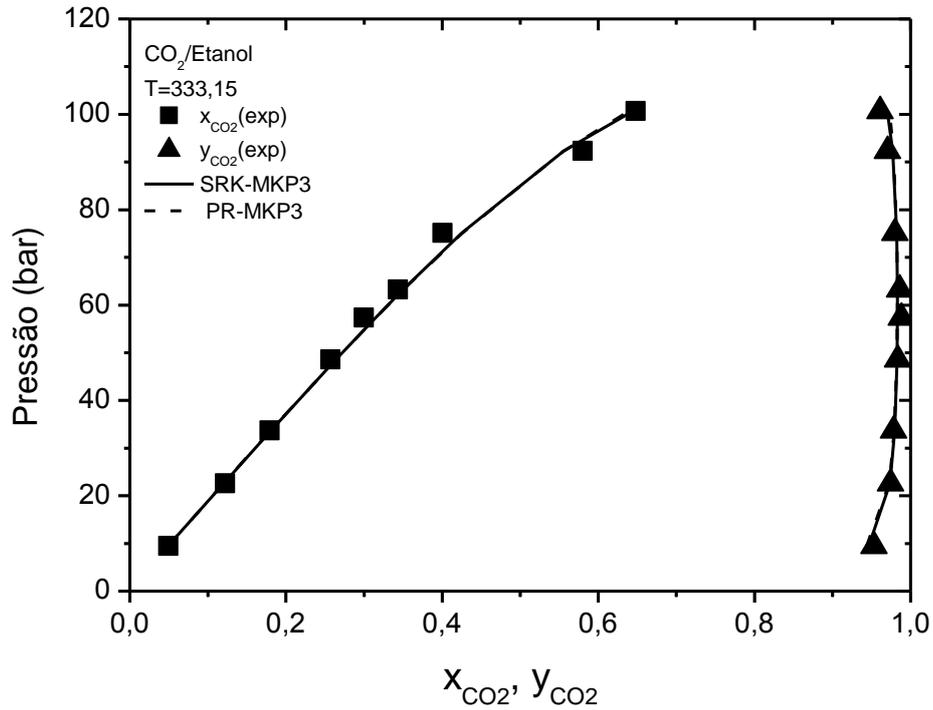


Figura 30: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema CO₂/Etanol a 333,15K (PE)

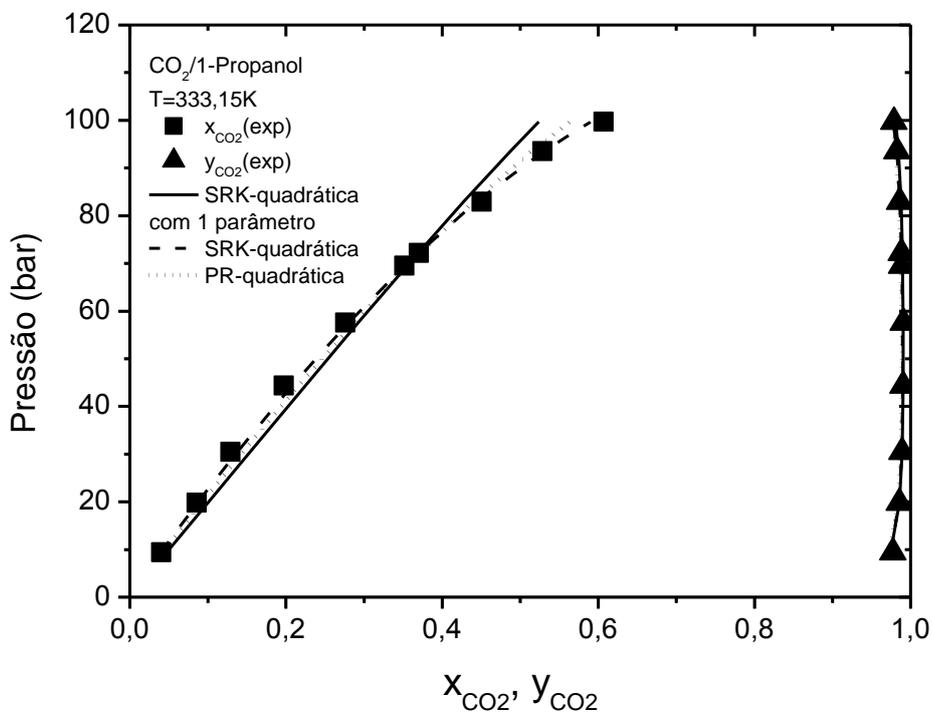


Figura 31: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 1 e 2 parâmetros, para o sistema CO₂/1-Propanol a 333,15K (EDEFASH)

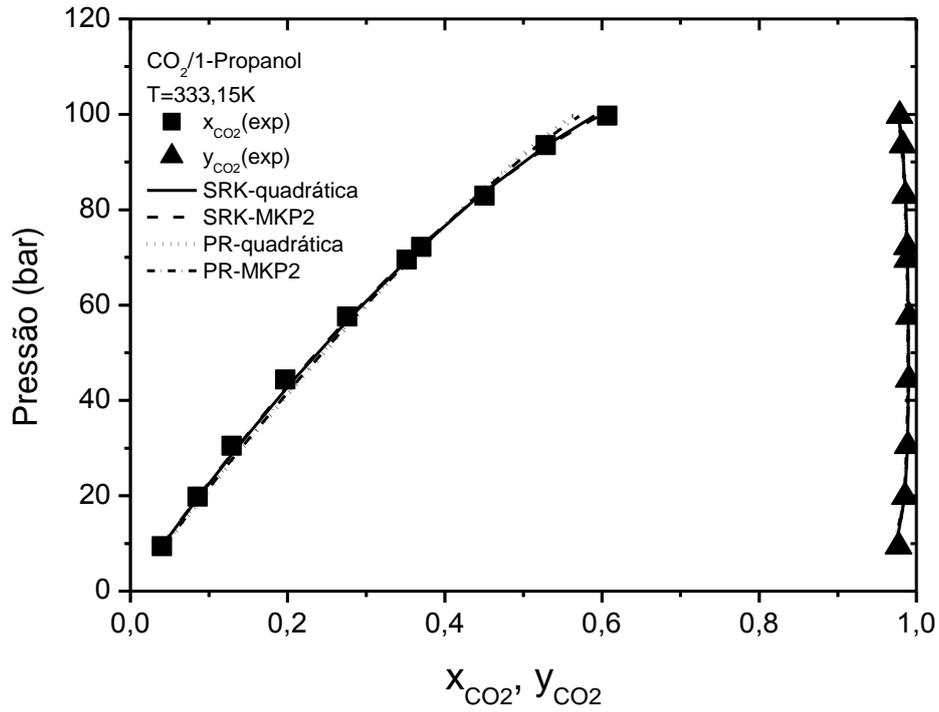


Figura 32: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema CO₂/1-Propanol a 333,15K (PE)

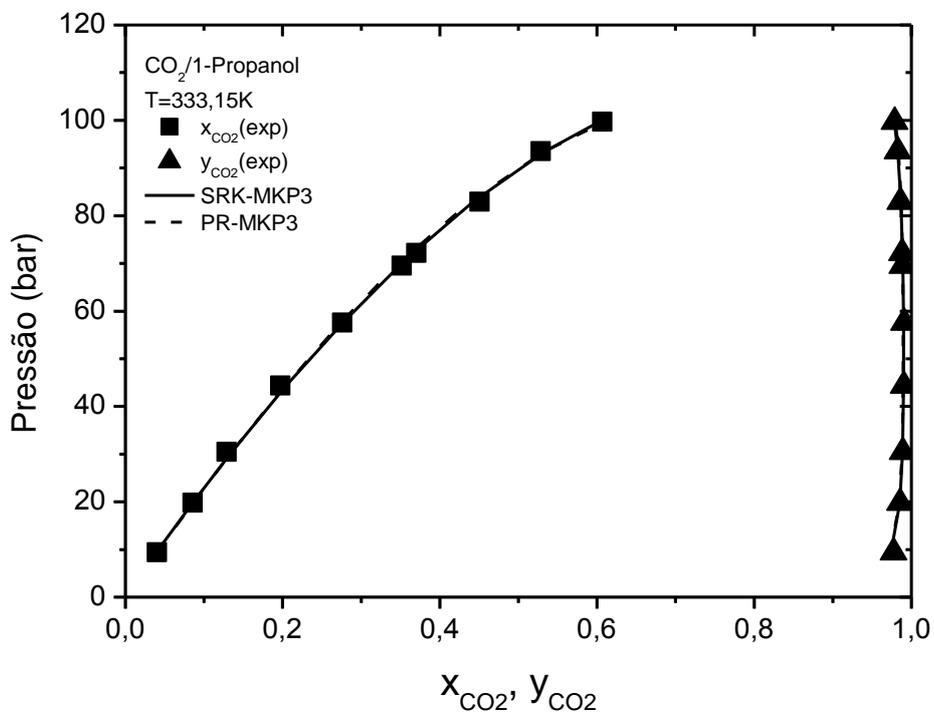


Figura 33: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema CO₂/1-Propanol a 333,15K (PE)

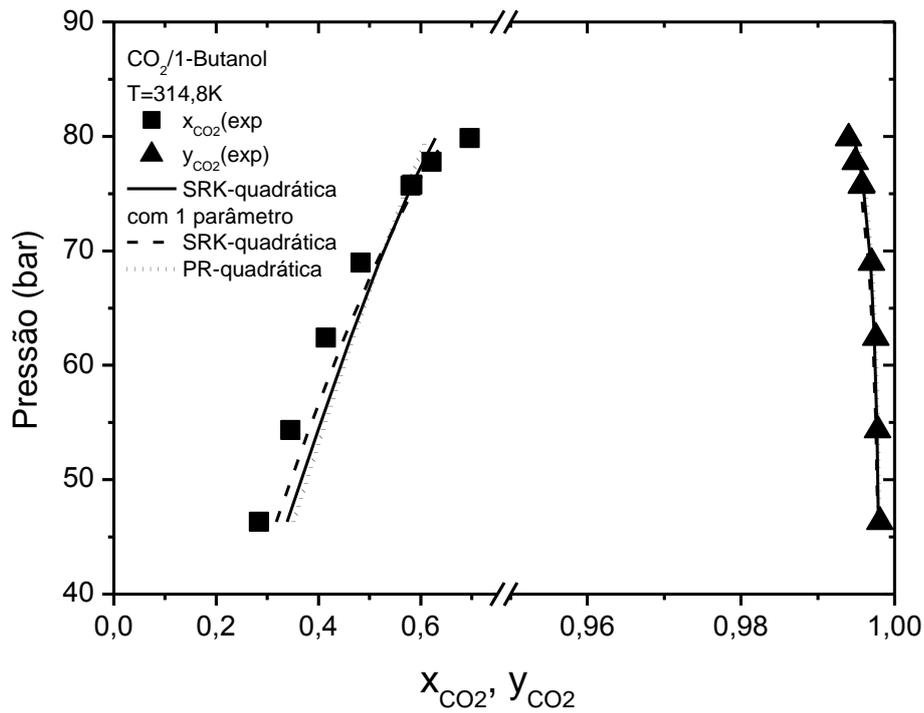


Figura 34: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 1 e 2 parâmetros, para o sistema CO₂/1-Butanol a 314,8K (EDEFASH)

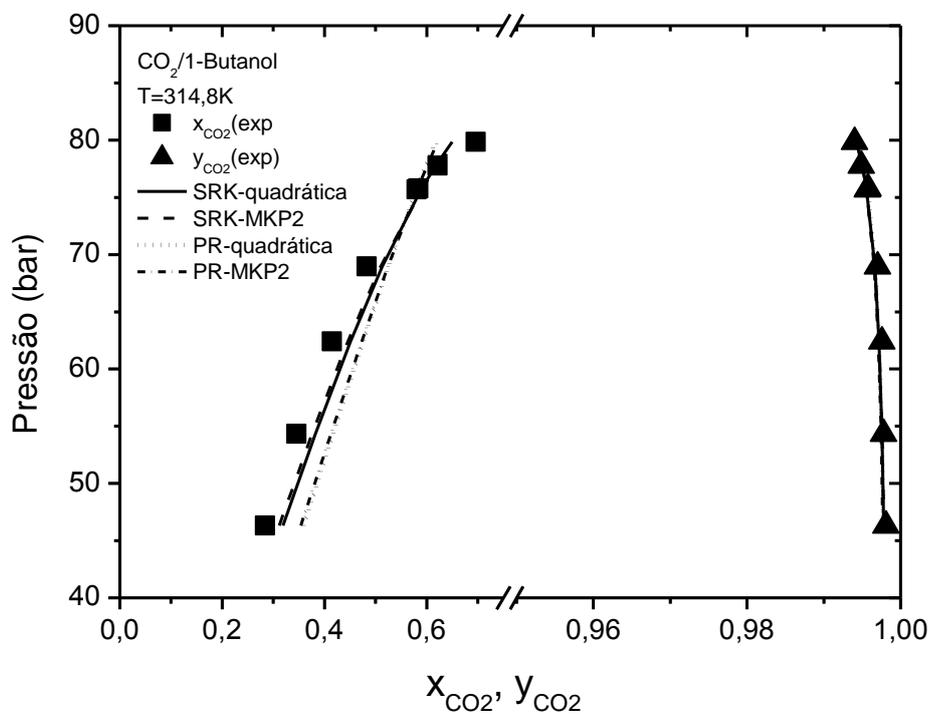


Figura 35: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema CO₂/1-Butanol a 314,8K (PE)

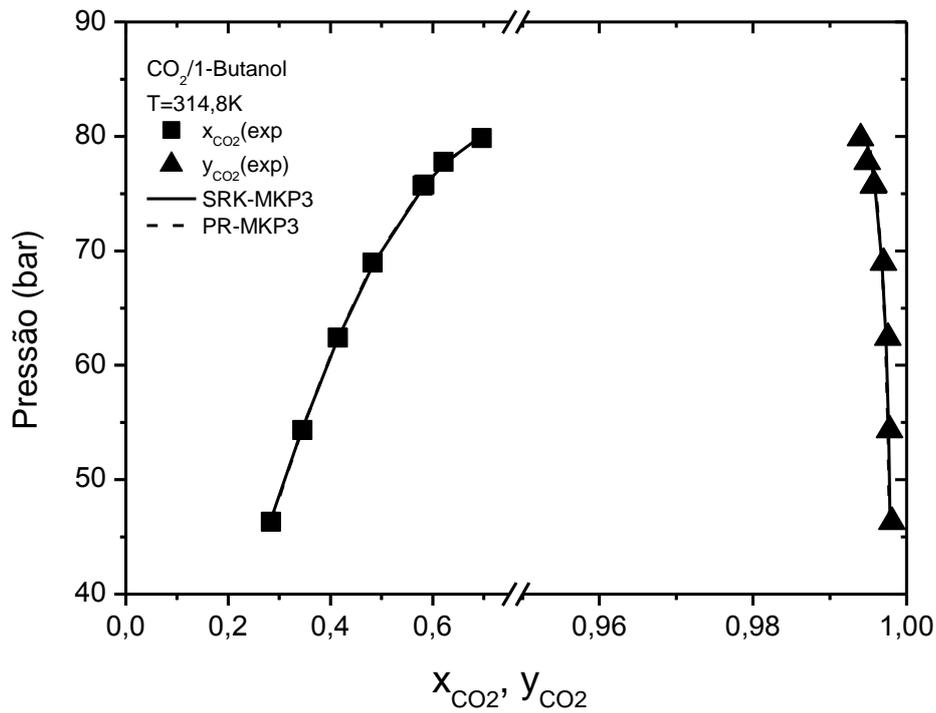


Figura 36: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema CO₂/1-Butanol a 314,8K (PE)

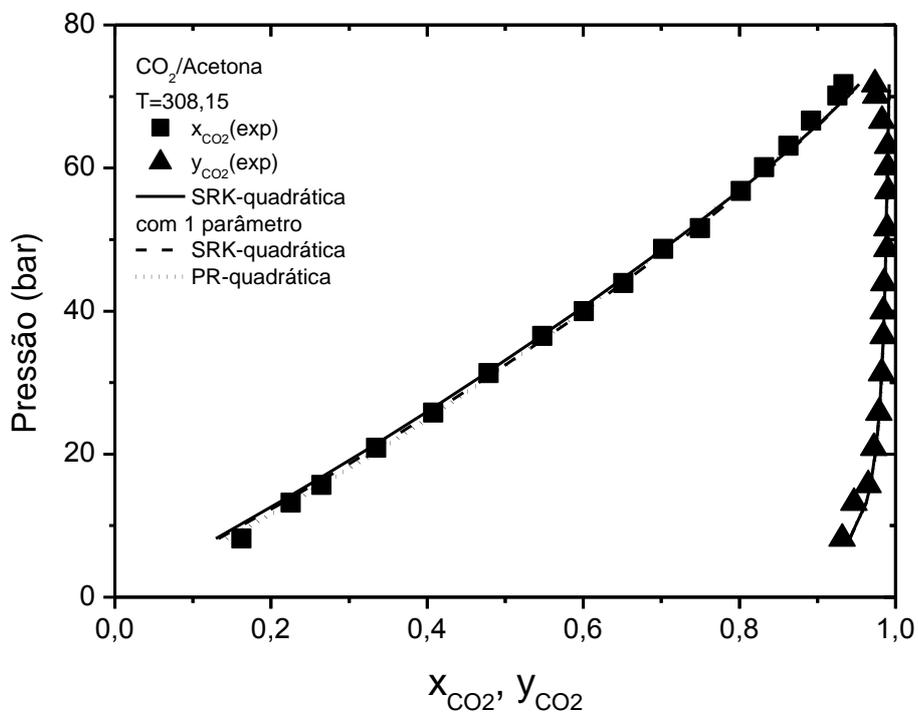


Figura 37: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 1 e 2 parâmetros, para o sistema CO₂/Acetona a 308,15K (EDEFASH)

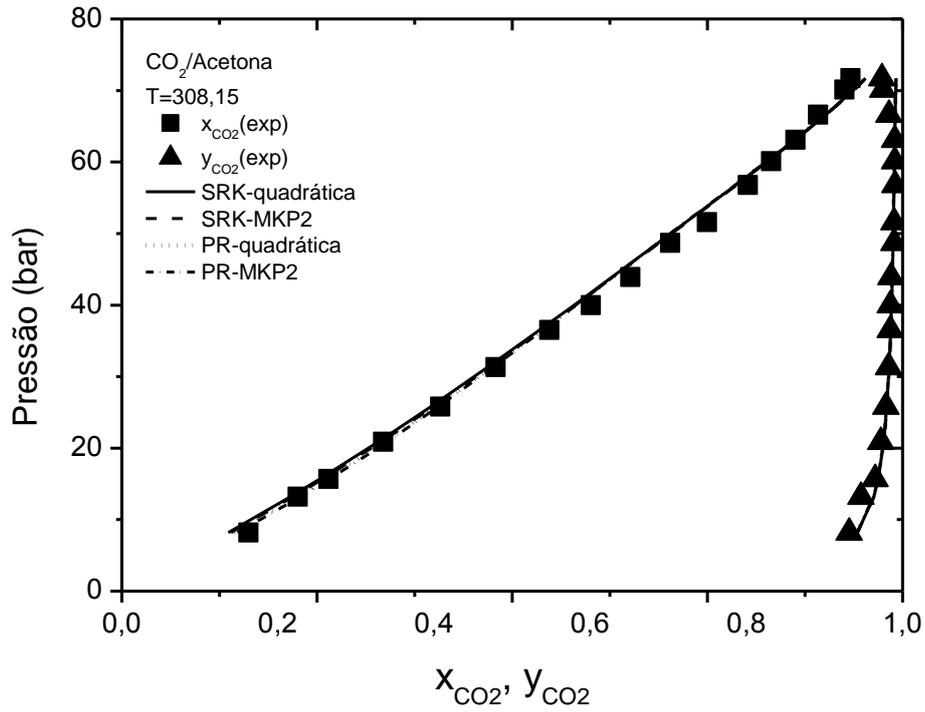


Figura 38: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema CO₂/Acetona a 308,15K (PE)

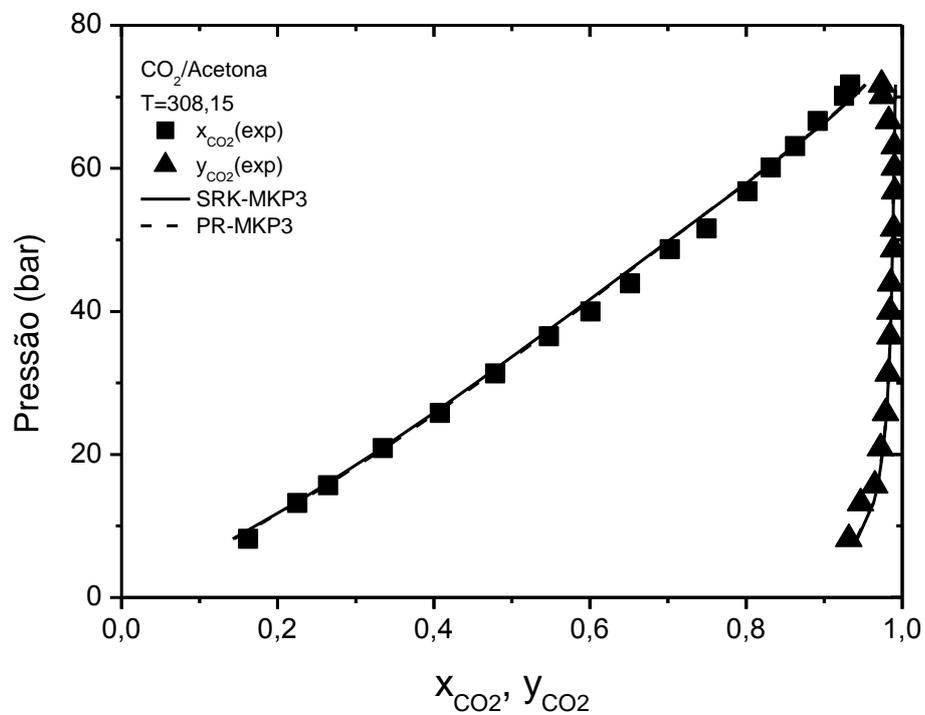


Figura 39: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema CO₂/Acetona a 308,15K (PE)

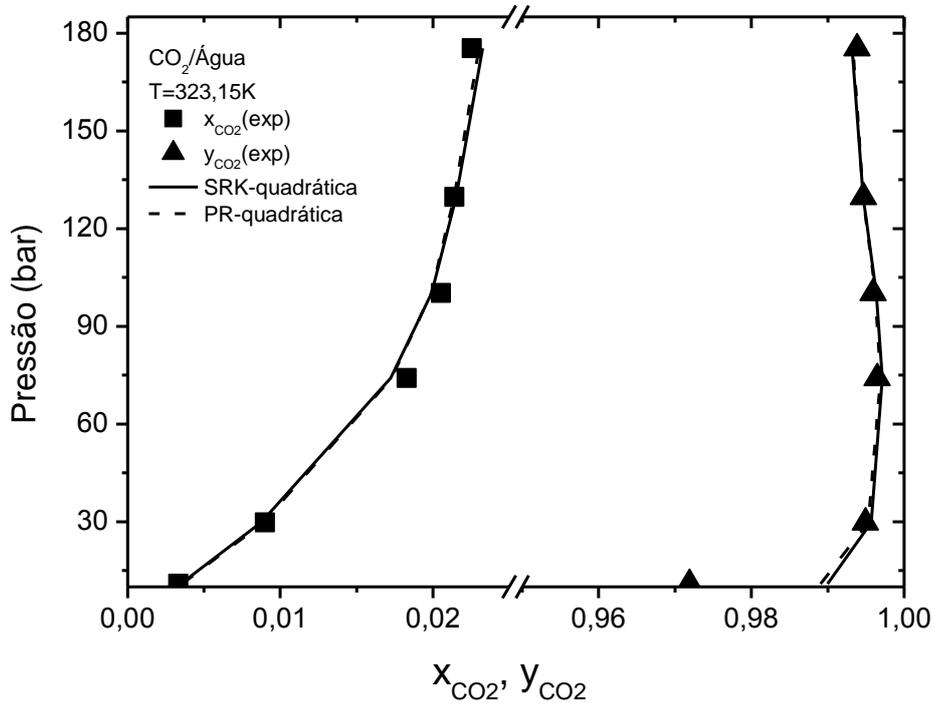


Figura 40: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 2 parâmetros, para o sistema CO₂/Água a 323,15K (EDEFFLASH)

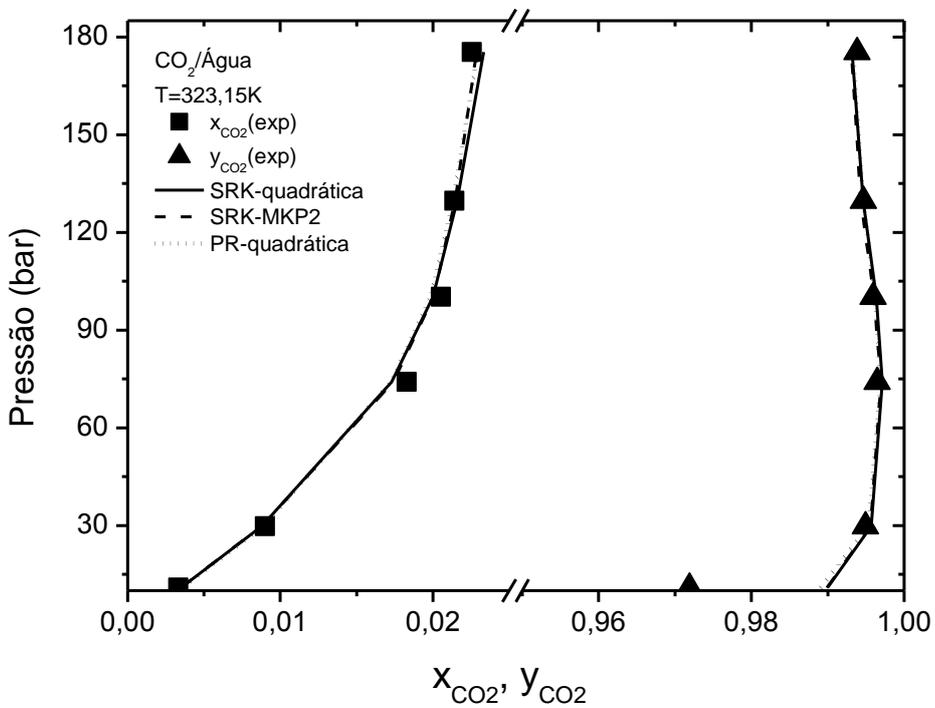


Figura 41: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP2 para o sistema CO₂/Água a 323,15K (PE)

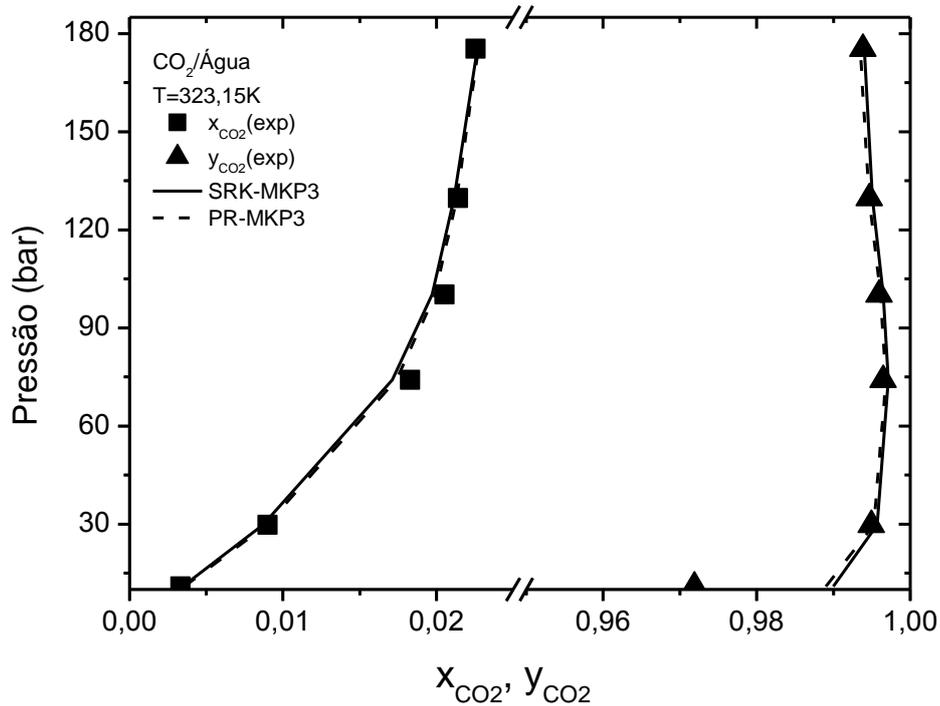


Figura 42: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP3 para o sistema CO₂/Água a 323,15K (PE)

6.1.3. Sistemas multicomponentes de hidrocarbonetos.

Os parâmetros de interação binária, as funções objetivo e os valores do erro médio absoluto para cada fase de cada sistema, de acordo com as equações de estado cúbicas, regras de mistura e programa empregado para os sistemas multicomponentes de hidrocarbonetos são apresentados nas tabelas 35 a 72.

Nas tabelas 35 a 38, são apresentados os valores dos erros médios absolutos (Δx e Δy) determinados pelo programa EDEFFLASH para cada sistema multicomponente de hidrocarbonetos a partir da matriz de parâmetros de interação binária determinada pelo programa PE, empregando as equações de SRK e PR, combinadas com a regra de mistura de van der Waals quadrática com 2 parâmetros de interação binária.

Tabela 35: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa EDEFLASH, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.

Sistemas	T(K)	P(bar)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
Metano(1) / Etano(2) / CO ₂ (3)	230	55,7	0,0014	0,0005	0,0009	0,0020	0,0006	0,0014
Metano(1) / Propano(2) / n-Pentano(3)	344,3	68,95	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tabela 36: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa EDEFLASH, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.

Sistemas	T(K)	P(bar)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
Metano(1) / Etano(2) / CO ₂ (3)	230	55,7	0,0020	0,0005	0,0015	0,0032	0,0008	0,0025
Metano(1) / Propano(2) / n-Pentano(3)	344,3	68,95	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tabela 37: Erros médios absolutos para o sistema multicomponente de hidrocarbonetos determinados pelo programa EDEFLASH, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática.

Sistema: Propano(1) / i-Butano(2) / n-Butano(3) / i-Pentano(4) / n-Pentano(5)

T=347K e P=8,27bar

Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δx_4	Δx_5	Δy_1	Δy_2	Δy_3	Δy_4	Δy_5
0,0066	0,0016	0,0032	0,0009	0,0009	0,0187	0,0291	0,0079	0,0011	0,0014

Tabela 38: Erros médios absolutos para o sistema multicomponente de hidrocarbonetos determinados pelo programa EDEFLASH, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura Quadrática.

Sistema: Propano(1) / i-Butano(2) / n-Butano(3) / i-Pentano(4) / n-Pentano(5)

T=347K e P=8,27bar

Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δx_4	Δx_5	Δy_1	Δy_2	Δy_3	Δy_4	Δy_5
0,0112	0,0027	0,0054	0,0015	0,0015	0,0323	0,0412	0,0114	0,0045	0,0020

Para os ajustes de dados de equilíbrio dos sistemas multicomponentes de hidrocarbonetos, no programa EDEFLASH, com as equações de SRK e PR, combinadas com a regra de mistura quadrática, com 2 parâmetros de interação binária, a equação de SRK foi a que apresentou os menores erros médios para os sistemas ternários e para o sistema com 5 componentes em ambas as fases (tabelas 35 e 37). Para o sistema Metano/Propano/n-Pentano, os resultados dos ajustes foram os mesmos no emprego de ambas as equações de estado (tabelas 35 e 36).

No geral, não ocorreram grandes diferenças entre os resultados obtidos com a utilização dessas equações de estado e regra de mistura, como pode ser visto nos gráficos das figuras 43 e 44.

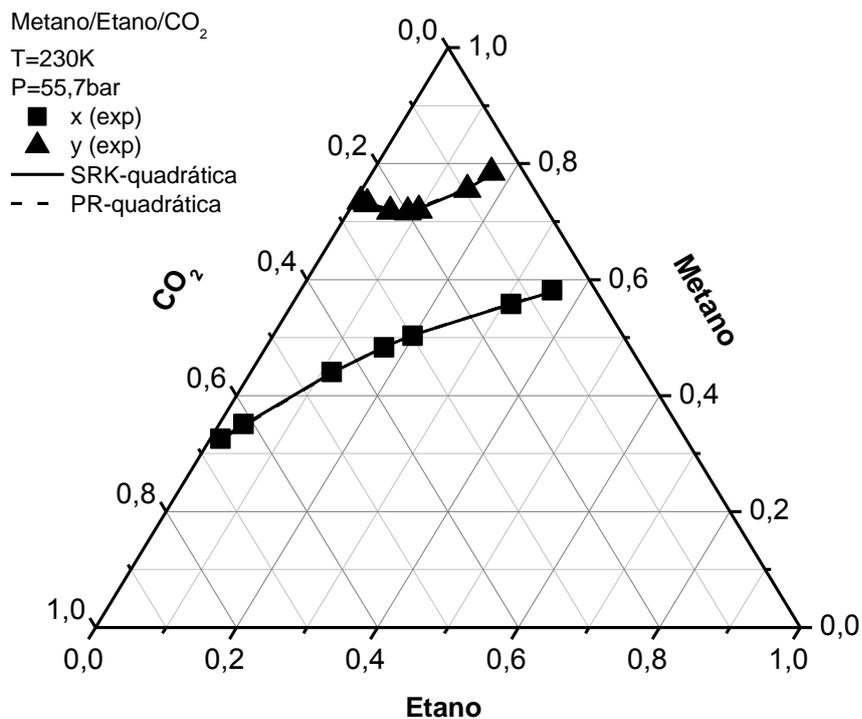


Figura 43: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 2 parâmetros, para o sistema Metano/Etano/CO₂ a 230K e 55,7bar (EDEFLASH).

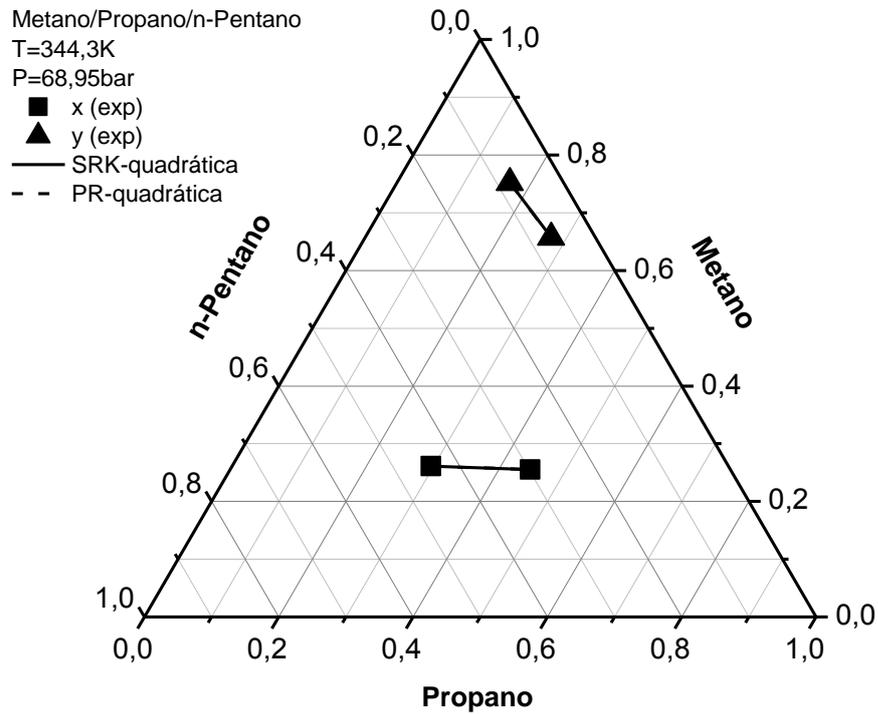


Figura 44: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 2 parâmetros, para o sistema Metano/Propano/n-Pentano a 344,3K e 68,95bar (EDEFFLASH).

Nas tabelas 39 a 56, são apresentados os valores dos parâmetros de interação binária, FO e erros médios absolutos (Δx e Δy) determinados pelo programa PE para cada sistema multicomponente de hidrocarbonetos, empregando as equações de SRK e PR, combinadas com a regra de mistura de van der Waals quadrática, com 1 e 2 parâmetros de interação, e MKP, com 2 e 3 parâmetros.

Tabela 39: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 1 parâmetro de interação binária.

Sistemas	T(K)	P(bar)	k_{12}	k_{13}	k_{23}	FO
Metano(1)/Etano(2)/ CO ₂ (3)	230	55,7	0,02013477	0,09518955	0,13300516	0,5223
Metano(1)/Propano(2)/ n-Pentano(3)	344,3	68,95	0,03927646	0,00395238	-0,00198577	1,0505

Tabela 40: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 1 parâmetro de interação binária.

Sistemas	T(K)	P(bar)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
Metano(1)/Etano(2)/ CO ₂ (3)	230	55,7	0,0051	0,0025	0,0028	0,0065	0,0014	0,0054
Metano(1)/Propano(2)/ n-Pentano(3)	344,3	68,95	0,0015	0,0058	0,0045	0,0046	0,0070	0,0024

Tabela 41: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.

Sistemas	T(K)	P(bar)	k_{12}	k_{13}	k_{23}	l_{12}	l_{13}	l_{23}	FO
Metano(1)/Etano(2)/ CO ₂ (3)	230	55,7	0,00234749	0,06653585	0,02359707	-0,01945630	-0,04625564	0,19084098	0,2836
Metano(1)/Propano(2)/ n-Pentano(3)	344,3	68,95	-0,06516942	0,11479210	-0,20421488	-0,21431275	0,01318719	-0,22795848	0,0201

Tabela 42: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.

Sistemas	T(K)	P(bar)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
Metano(1)/Etano(2)/ CO ₂ (3)	230	55,7	0,0013	0,0006	0,0009	0,0019	0,0007	0,0013
Metano(1)/Propano(2)/ n-Pentano(3)	344,3	68,95	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tabela 43: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.

Sistemas	T(K)	P(bar)	k_{12}	k_{13}	k_{23}	l_{12}	l_{13}	l_{23}	FO
Metano(1)/Etano(2)/ CO ₂ (3)	230	55,7	-0,00007059	0,06344727	0,22563322	-0,01415605	-0,04415199	0,17958864	0,2860
Metano(1)/Propano(2)/ n-Pentano(3)	344,3	68,95	-0,03621675	0,14593796	-0,20438848	-0,16084118	0,04673610	-0,22916690	0,0007

Tabela 44: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.

Sistemas	T(K)	P(bar)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
Metano(1)/Etano(2)/ CO ₂ (3)	230	55,7	0,0012	0,0006	0,0008	0,0020	0,0007	0,0013
Metano(1)/Propano(2)/ n-Pentano(3)	344,3	68,95	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tabela 45: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP2.

Sistemas	T(K)	P(bar)	k_{12}	k_{13}	k_{23}	λ_{12}	λ_{13}	λ_{23}	FO
Metano(1)/Etano(2)/ CO ₂ (3)	230	55,7	0,02090279	0,09706359	0,15417300	-0,00001314	0,05156117	-0,12955354	0,3410
Metano(1)/Propano(2)/ n-Pentano(3)	344,3	68,95	0,04047621	0,05230932	-0,00348229	-0,00006485	0,10036082	0,04222068	0,6388

Tabela 46: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP2.

Sistemas	T(K)	P(bar)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
Metano(1)/Etano(2)/ CO ₂ (3)	230	55,7	0,0039	0,0020	0,0019	0,0016	0,0006	0,0011
Metano(1)/Propano(2)/ n-Pentano(3)	344,3	68,95	0,0001	0,0007	0,0007	0,0025	0,0012	0,0013

Tabela 47: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura MKP2.

Sistemas	T(K)	P(bar)	k_{12}	k_{13}	k_{23}	λ_{12}	λ_{13}	λ_{23}	FO
Metano(1)/Etano(2)/ CO ₂ (3)	230	55,7	0,01510385	0,09366667	0,14381522	-0,00006445	0,05092447	-0,12195220	0,3308
Metano(1)/Propano(2)/ n-Pentano(3)	344,3	68,95	0,02970326	0,00354442	-0,01112560	-0,53040242	0,02355160	0,00057652	0,4155

Tabela 48: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura MKP2.

Sistemas	T(K)	P(bar)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
Metano(1)/Etano(2)/ CO ₂ (3)	230	55,7	0,0035	0,0018	0,0018	0,0015	0,0007	0,0009
Metano(1)/Propano(2)/ n-Pentano(3)	344,3	68,95	0,0001	0,0001	0,0000	0,0009	0,0003	0,0006

Tabela 49: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP3.

Sistemas	k_{12}	k_{13}	k_{23}	l_{12}	l_{13}	l_{23}	λ_{12}	λ_{13}	λ_{23}
Metano(1)/Etano(2)/ CO ₂ (3)	0,08517420	0,08421553	0,21162274	0,07284594	-0,01894662	0,15242254	0,13977148	0,05665330	0,00618340
Metano(1)/Propano(2)/ n-Pentano(3)	-0,05805754	0,34808808	-0,24983130	-0,25026585	0,20832364	-0,31595089	-0,00000015	0,40933700	0,00002123

Tabela 50: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP3.

Sistemas	T(K)	P(bar)	FO	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
Metano(1)/Etano(2)/ CO ₂ (3)	230	55,7	0,3000	0,0005	0,0005	0,0005	0,0023	0,0006	0,0018
Metano(1)/Propano(2)/ n-Pentano(3)	344,3	68,95	0,2215	0,0000	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003	0,0001

Tabela 51: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura MKP3.

Sistemas	k_{12}	k_{13}	k_{23}	l_{12}	l_{13}	l_{23}	λ_{12}	λ_{13}	λ_{23}
Metano(1)/Etano(2)/ CO ₂ (3)	0,09413323	0,10010311	0,16810046	0,07995724	0,00705689	0,09124565	0,13587554	0,06893345	0,00398018
Metano(1)/Propano(2)/ n-Pentano(3)	-0,06693651	0,46730677	-0,14621567	-0,21123507	0,33231206	-0,17973672	0,00215454	0,57678104	0,05528023

Tabela 52: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura MKP3.

Sistemas	T(K)	P(bar)	FO	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
Metano(1)/Etano(2)/ CO ₂ (3)	230	55,7	0,3355	0,0020	0,0010	0,0014	0,0025	0,0010	0,0017
Metano(1)/Propano(2)/ n-Pentano(3)	344,3	68,95	0,0007	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tabela 53: Matriz de parâmetros de interação binária para o sistema multicomponente de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.

Sistema: Propano(1) / i-Butano(2) / n-Butano(3) / i-Pentano(4) / n-Pentano(5)									
T=347K e P=8,27bar									
k₁₂	k₁₃	k₁₄	k₁₅	k₂₃	k₂₄	k₂₅	k₃₄	k₃₅	k₄₅
0,10164999	0,08491518	0,05035866	0,10613929	0,05932628	0,08729672	0,08675149	0,05036827	0,08853692	0,10715057
l₁₂	l₁₃	l₁₄	l₁₅	l₂₃	l₂₄	l₂₅	l₃₄	l₃₅	l₄₅
0,17332255	0,10392975	0,13607480	0,08990308	0,14113812	0,12447062	0,12946182	0,09071410	0,09642076	0,11220632

Tabela 54: Erros médios absolutos para o sistema multicomponente de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.

Sistema: Propano(1) / i-Butano(2) / n-Butano(3) / i-Pentano(4) / n-Pentano(5)										
T=347K e P=8,27bar										
FO	Δx₁	Δx₂	Δx₃	Δx₄	Δx₅	Δy₁	Δy₂	Δy₃	Δy₄	Δy₅
4,4025	0,0018	0,0141	0,0040	0,0058	0,0061	0,0060	0,0090	0,0054	0,0013	0,0012

Tabela 55: Matriz de parâmetros de interação binária para o sistema multicomponente de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.

Sistema: Propano(1) / i-Butano(2) / n-Butano(3) / i-Pentano(4) / n-Pentano(5)									
T=347K e P=8,27bar									
k₁₂	k₁₃	k₁₄	k₁₅	k₂₃	k₂₄	k₂₅	k₃₄	k₃₅	k₄₅
0,06046252	0,13155830	0,03480126	0,10613308	0,04998235	0,09754301	0,07879362	0,06332050	0,10351982	0,09286286
l₁₂	l₁₃	l₁₄	l₁₅	l₂₃	l₂₄	l₂₅	l₃₄	l₃₅	l₄₅
0,17888015	0,11255853	0,10667673	0,10681036	0,12101436	0,11357020	0,10975038	0,10808072	0,10947097	0,10401737

Tabela 56: Erros médios absolutos para o sistema multicomponente de hidrocarbonetos determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.

Sistema: Propano(1) / i-Butano(2) / n-Butano(3) / i-Pentano(4) / n-Pentano(5)										
T=347K e P=8,27bar										
FO	Δx₁	Δx₂	Δx₃	Δx₄	Δx₅	Δy₁	Δy₂	Δy₃	Δy₄	Δy₅
4,4025	0,0018	0,0144	0,0042	0,0058	0,0061	0,0059	0,0092	0,0057	0,0013	0,0011

De modo geral, verifica-se que a equação de estado de SRK, combinada com a regra de mistura MKP, com 3 parâmetros de interação, apresentou os menores erros médios para os sistemas ternários de hidrocarbonetos nas fases líquida e vapor entre todos os ajustes realizados no programa PE (tabela 50).

Os ajustes feitos com as equações de SRK e PR, com as regras de mistura quadrática e MKP, com 2 parâmetros, não proporcionaram diferenças significativas nos resultados obtidos (tabelas 42, 44, 46 e 48).

O uso da equação de SRK, combinada com a regra de mistura quadrática com 1 parâmetro, forneceu erros maiores em relação aos resultados dos ajustes empregando a mesma regra de mistura com 2 parâmetros na duas fases (tabelas 40 e 42).

Nos ajustes realizados para o sistema com 5 componentes, não ocorreram grandes diferenças no emprego das duas equações de estado, combinadas com a regra de mistura quadrática com 2 parâmetros.

No geral, não houve diferenças significativas entre os ajustes realizados nos programas EDEFASH e PE e o uso de 2 e 3 parâmetros de interação nas regras de mistura aumenta a precisão das simulações (figuras 45 a 48).

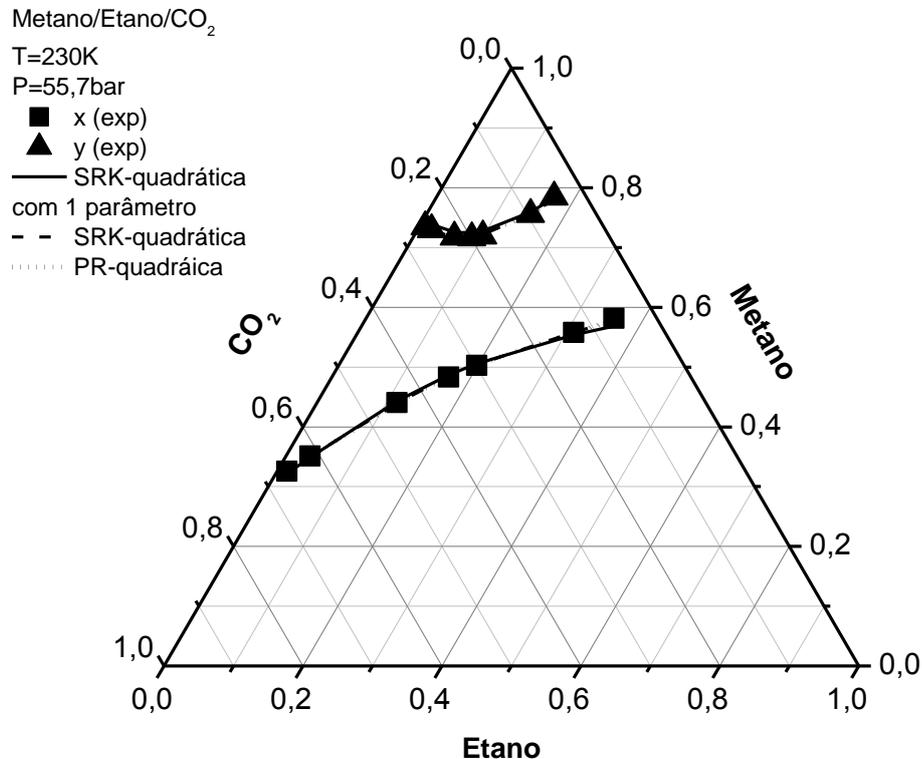


Figura 45: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 1 e 2 parâmetros, para o sistema Metano/Etano/CO₂ a 230K e 55,7bar (PE).

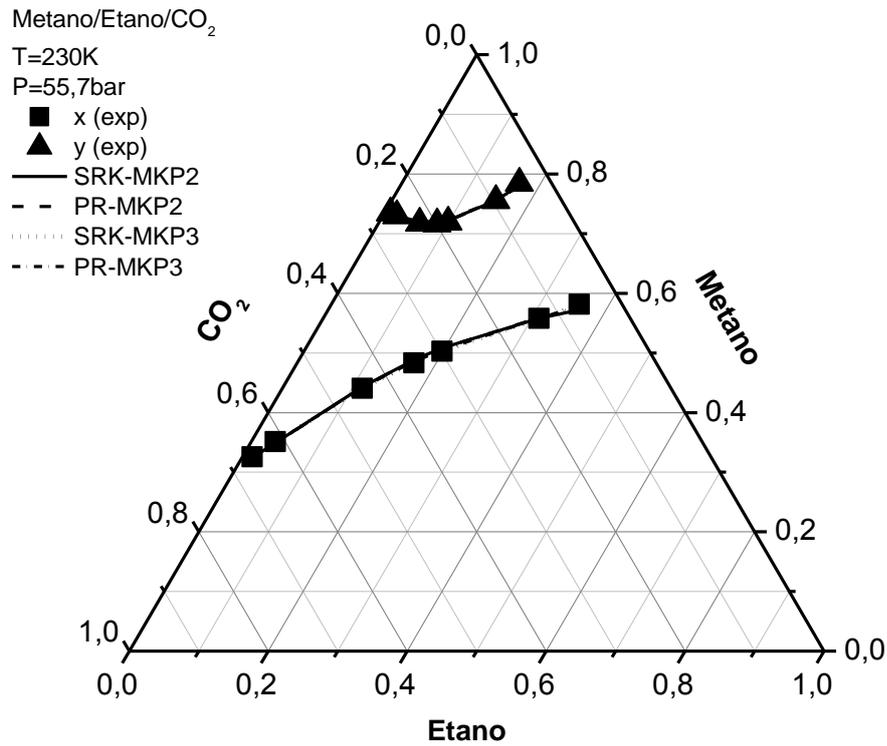


Figura 46: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP, com 2 e 3 parâmetros, para o sistema Metano/Etano/CO₂ a 230K e 55,7bar (PE).

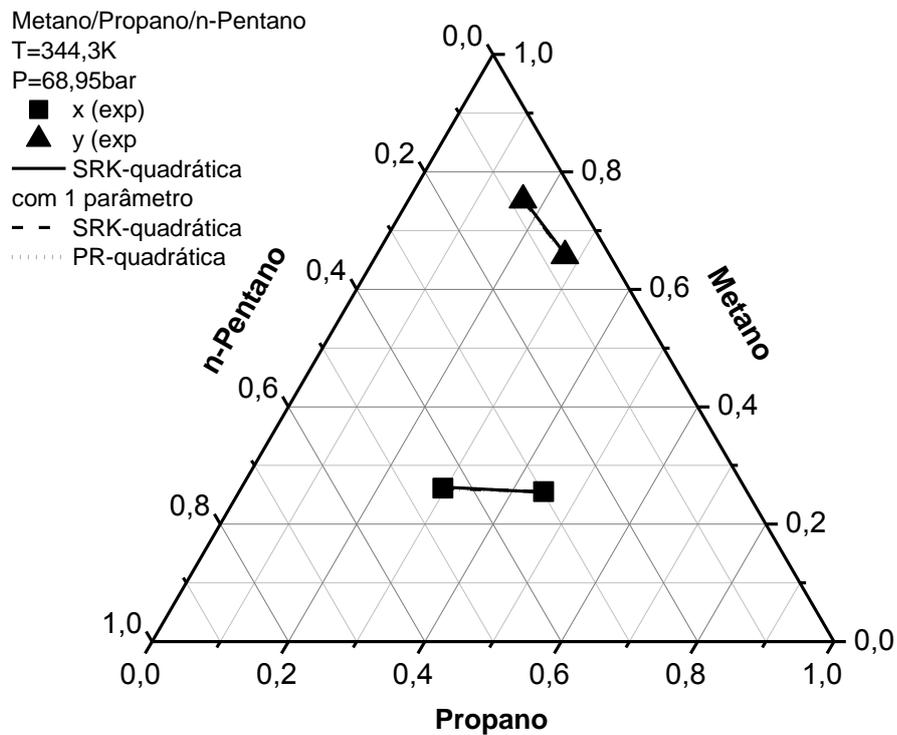


Figura 47: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 1 e 2 parâmetros, para o sistema Metano/Propano/n-Pentano a 344,3K e 68,95bar (PE).

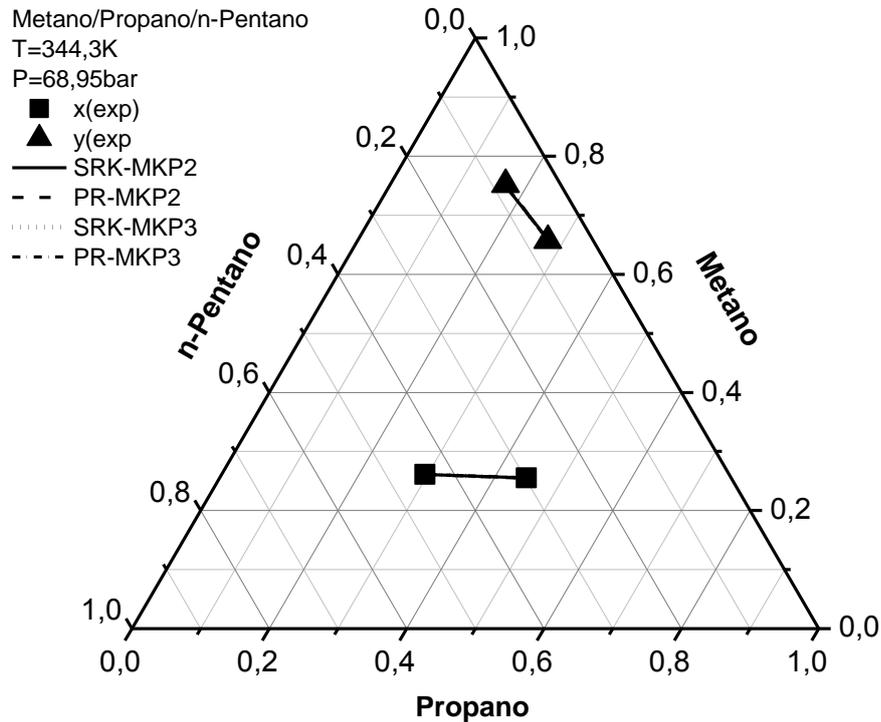


Figura 48: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP, com 2 e 3 parâmetros, para o sistema Metano/Propano/n-Pentano a 344,3K e 68,95bar (PE)

6.1.4. Sistemas multicomponentes de misturas aquosas.

Nas tabelas 57 a 72, constam os parâmetros de interação binária, as funções objetivo e os valores do erro médio absoluto para cada fase de cada sistema, de acordo com as equações de estado cúbicas, regras de mistura e programa empregado para os sistemas ternários de misturas aquosas.

A seguir, nas tabelas 57 e 58, estão apresentados os valores dos erros médios absolutos (Δx e Δy) determinados pelo programa EDEFFLASH para cada sistema ternário a partir da matriz de parâmetros de interação binária determinada pelo programa PE, empregando as equações de SRK e PR, combinadas com a regra de mistura de van der Waals quadrática com 2 parâmetros de interação binária.

Tabela 57: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa EDEFLASH, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.

Sistemas	T(K)	P(bar)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
CO ₂ (1)/Metanol(2)/ Água(3)	313,15	70	0,0024	0,0018	0,0007	0,0015	0,0013	0,0004
CO ₂ (1)/Etanol(2)/ Água(3)	333,2	101	0,0127	0,0083	0,0044	0,0040	0,0034	0,0007
CO ₂ (1)/Água(2)/ Acetona(3)	313	100	0,0234	0,0216	0,0017	0,3857	0,0571	0,4428

Tabela 58: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa EDEFLASH, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.

Sistemas	T(K)	P(bar)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
CO ₂ (1)/Metanol(2)/ Água(3)	313,15	70	0,0029	0,0020	0,0008	0,0015	0,0013	0,0004
CO ₂ (1)/Etanol(2)/ Água(3)	333,2	101	0,0109	0,0074	0,0035	0,0034	0,0028	0,0007
CO ₂ (1)/Água(2)/ Acetona(3)	313	100	0,0098	0,0090	0,0008	0,2375	0,0716	0,1702

Apesar da pouca diferença entre os resultados obtidos nos ajustes, no programa EDEFLASH, para os sistemas multicomponentes de soluções aquosas, a equação de SRK, com a regra de mistura quadrática, com 2 parâmetros, forneceu menores erros para o sistema CO₂/Metanol/Água (tabela 57) e a equação de PR apresentou menores erros para os sistemas CO₂/Etanol/Água e CO₂/Água/Acetona (tabela 58). Tais resultados também estão expressos nos gráficos das figuras 49 e 50.

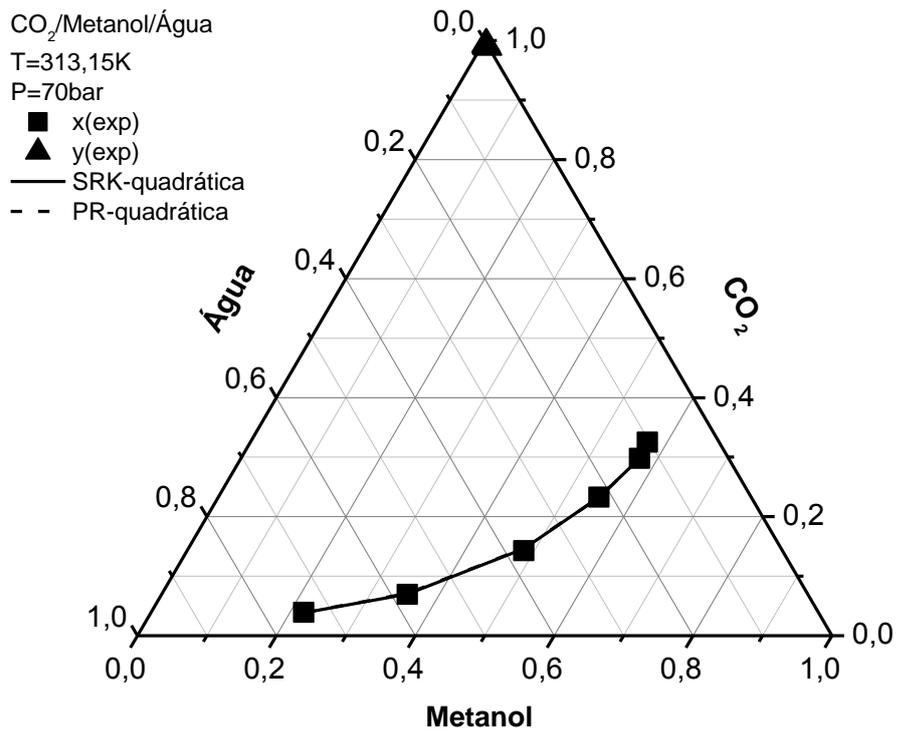


Figura 49: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 2 parâmetros, para o sistema CO₂/Metanol/Água a 313,15K e 70bar (EDEFFLASH).

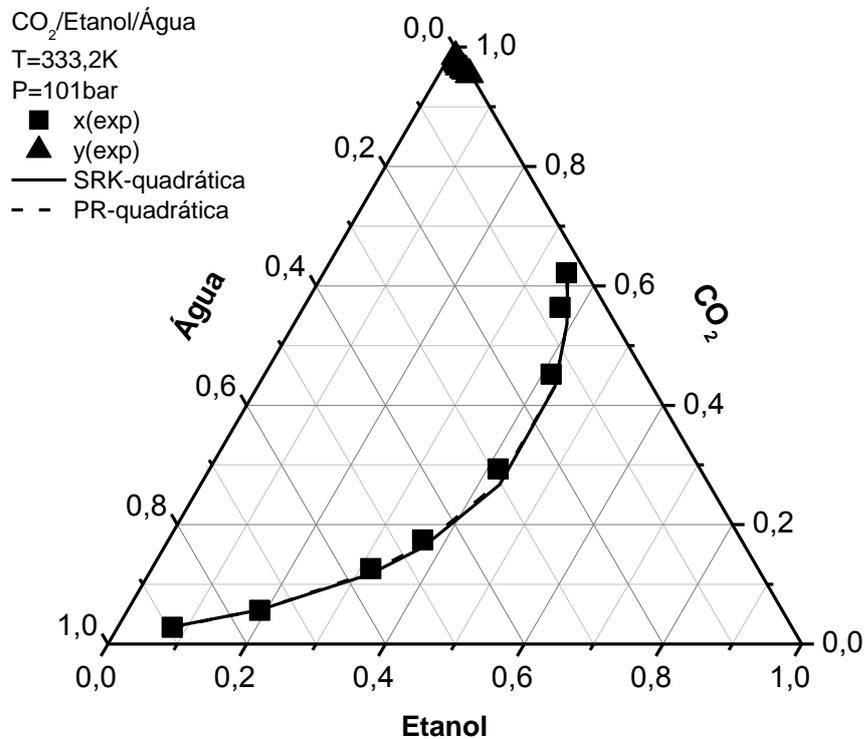


Figura 50: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 2 parâmetros, para o sistema CO₂/Etanol/Água a 333,2K e 101bar (EDEFFLASH).

Os parâmetros de interação binária, FO e erros médios absolutos (Δx e Δy) para os sistemas ternários de misturas aquosas correlacionados no PE, empregando as equações de SRK e PR, combinadas com a regra de mistura de van der Waals quadrática, com 1 e 2 parâmetros de interação, e MKP, com 2 e 3 parâmetros, são apresentados nas tabelas 59 a 72.

Tabela 59: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 1 parâmetro de interação binária.

Sistemas	T(K)	P(bar)	k_{12}	k_{13}	k_{23}	FO
CO ₂ (1)/Metanol(2)/ Água(3)	313,15	70	0,02830078	0,02557728	-0,13643012	2,2196
CO ₂ (1)/Etanol(2)/ Água(3)	333,2	101	0,07274730	-0,03323461	-0,12228780	1,2272
CO ₂ (1)/Água(2)/ Acetona(3)	313	100	-0,06128078	0,02681613	-0,12262823	2,5367

Tabela 60: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 1 parâmetro de interação binária.

Sistemas	T(K)	P(bar)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
CO ₂ (1)/Metanol(2)/ Água(3)	313,15	70	0,0437	0,0296	0,0141	0,0017	0,0021	0,0006
CO ₂ (1)/Etanol(2)/ Água(3)	333,2	101	0,0111	0,0052	0,0066	0,0068	0,0058	0,0010
CO ₂ (1)/Água(2)/ Acetona(3)	313	100	0,0243	0,0877	0,0634	0,0192	0,0306	0,0322

Tabela 61: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.

Sistemas	T(K)	P(bar)	k_{12}	k_{13}	k_{23}	l_{12}	l_{13}	l_{23}	FO
CO ₂ (1)/Metanol(2)/Água(3)	313,15	70	0,20452496	0,29181077	0,16596595	0,21000320	0,25246291	0,25086113	1,4912
CO ₂ (1)/Etanol(2)/Água(3)	333,2	101	0,07290600	-0,05979826	-0,04293183	-0,02074482	0,01984971	0,07618731	0,9634
CO ₂ (1)/Água(2)/Acetona(3)	313	100	-0,04302042	0,12328581	0,26171634	0,05795280	0,04530891	0,33172892	2,2703

Tabela 62: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.

Sistemas	T(K)	P(bar)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
CO ₂ (1)/Metanol(2)/Água(3)	313,15	70	0,0023	0,0019	0,0006	0,0015	0,0013	0,0004
CO ₂ (1)/Etanol(2)/Água(3)	333,2	101	0,0103	0,0070	0,0033	0,0036	0,0030	0,0007
CO ₂ (1)/Água(2)/Acetona(3)	313	100	0,0083	0,0545	0,0483	0,0142	0,0518	0,0439

Tabela 63: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.

Sistemas	T(K)	P(bar)	k_{12}	k_{13}	k_{23}	l_{12}	l_{13}	l_{23}	FO
CO ₂ (1)/Metanol(2)/Água(3)	313,15	70	0,22499825	0,35438926	0,16396097	0,23193830	0,28176548	0,24923712	1,4923
CO ₂ (1)/Etanol(2)/Água(3)	333,2	101	0,07415515	-0,02756809	-0,05972371	-0,01534880	0,02442284	0,06343691	0,9366
CO ₂ (1)/Água(2)/Acetona(3)	313	100	0,079795322	0,107545890	0,080405163	0,123218470	0,073061103	0,170293100	2,3135

Tabela 64: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura Quadrática com 2 parâmetros de interação binária.

Sistemas	T(K)	P(bar)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
CO ₂ (1)/Metanol(2)/Água(3)	313,15	70	0,0026	0,0021	0,0007	0,0015	0,0013	0,0004
CO ₂ (1)/Etanol(2)/Água(3)	333,2	101	0,0093	0,0066	0,0028	0,0030	0,0025	0,0007
CO ₂ (1)/Água(2)/Acetona(3)	313	100	0,0094	0,0633	0,0593	0,0127	0,0376	0,0462

Tabela 65: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP2.

Sistemas	T(K)	P(bar)	k_{12}	k_{13}	k_{23}	λ_{12}	λ_{13}	λ_{23}	FO
CO ₂ (1)/Metanol(2)/Água(3)	313,15	70	0,03105153	0,02424139	-0,10542321	0,00053773	-0,39335167	0,00056450	1,9405
CO ₂ (1)/Etanol(2)/Água(3)	333,2	101	0,12084942	-0,05090763	-0,09421016	0,06708243	-0,03652690	-0,09750642	0,9347
CO ₂ (1)/Água(2)/Acetona(3)	313	100	-0,08627901	0,23623430	-0,11520686	-0,11907025	0,47554470	-0,01204920	2,3780

Tabela 66: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP2.

Sistemas	T(K)	P(bar)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
CO ₂ (1)/Metanol(2)/Água(3)	313,15	70	0,0248	0,0196	0,0054	0,0021	0,0024	0,0006
CO ₂ (1)/Etanol(2)/Água(3)	333,2	101	0,0129	0,0084	0,0046	0,0017	0,0016	0,0009
CO ₂ (1)/Água(2)/Acetona(3)	313	100	0,0085	0,0671	0,0625	0,0193	0,0308	0,0354

Tabela 67: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura MKP2.

Sistemas	T(K)	P(bar)	k_{12}	k_{13}	k_{23}	λ_{12}	λ_{13}	λ_{23}	FO
CO ₂ (1)/Metanol(2)/Água(3)	313,15	70	-0,01070925	0,21918608	-0,06669774	-0,26354328	-0,43994937	0,06885252	1,6197
CO ₂ (1)/Etanol(2)/Água(3)	333,2	101	0,08204676	-0,03649516	-0,10931995	-0,00010043	-0,05241537	-0,06475063	0,9550
CO ₂ (1)/Água(2)/Acetona(3)	313	100	-0,09186039	0,15125198	-0,01218781	-0,06300796	0,04856583	0,19180455	2,4198

Tabela 68: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura MKP2.

Sistemas	T(K)	P(bar)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
CO ₂ (1)/Metanol(2)/Água(3)	313,15	70	0,0092	0,0060	0,0032	0,0014	0,0009	0,0005
CO ₂ (1)/Etanol(2)/Água(3)	333,2	101	0,0091	0,0064	0,0026	0,0035	0,0031	0,0008
CO ₂ (1)/Água(2)/Acetona(3)	313	100	0,0086	0,0663	0,0626	0,0109	0,0476	0,0532

Tabela 69: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP3.

Sistemas	k_{12}	k_{13}	k_{23}	l_{12}	l_{13}	l_{23}	λ_{12}	λ_{13}	λ_{23}
CO ₂ (1)/Metanol(2)/ Água(3)	0,20633754	0,22425113	0,08849464	0,20989868	0,17142891	0,16879844	0,00063861	-0,12355107	-0,02504233
CO ₂ (1)/Etanol(2)/ Água(3)	0,10757753	-0,05873980	-0,05008317	-0,01008570	0,01222667	0,05401662	0,04722626	-0,00074691	-0,06110222
CO ₂ (1)/Água(2)/ Acetona(3)	0,07023717	0,11706096	0,06031090	0,15541765	0,11370722	0,10552709	0,12177511	0,04184019	0,13111987

Tabela 70: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP3.

Sistemas	T(K)	P(bar)	FO	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
CO ₂ (1)/Metanol(2)/Água(3)	313,15	70	1,4937	0,0035	0,0030	0,0008	0,0016	0,0014	0,0004
CO ₂ (1)/Etanol(2)/Água(3)	333,2	101	0,8669	0,0089	0,0067	0,0022	0,0019	0,0018	0,0006
CO ₂ (1)/Água(2)/Acetona(3)	313	100	2,3325	0,0109	0,0652	0,0595	0,0128	0,0387	0,0458

Tabela 71: Matriz de parâmetros de interação binária para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura MKP3.

Sistemas	k_{12}	k_{13}	k_{23}	l_{12}	l_{13}	l_{23}	λ_{12}	λ_{13}	λ_{23}
CO ₂ (1)/Metanol(2)/ Água(3)	0,06008208	0,25411451	0,14114102	0,04294385	0,20173470	0,22725404	-0,27408194	-0,14243819	-0,01923938
CO ₂ (1)/Etanol(2)/ Água(3)	0,11149855	-0,03401348	-0,06450765	0,00441346	0,01056630	0,04422710	0,04868782	-0,01698517	-0,05619253
CO ₂ (1)/Água(2)/ Acetona(3)	-0,00446728	0,08483328	0,01295370	0,05070860	0,06691984	0,09789760	-0,08230346	0,07373924	0,02947321

Tabela 72: Erros médios absolutos para os sistemas ternários de misturas aquosas determinados pelo programa PE, empregando a EDE de PR, combinada com a Regra de Mistura MKP3.

Sistemas	T(K)	P(bar)	FO	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
CO ₂ (1)/Metanol(2)/Água(3)	313,15	70	1,4907	0,0060	0,0049	0,0015	0,0016	0,0013	0,0004
CO ₂ (1)/Etanol(2)/Água(3)	333,2	101	0,8771	0,0078	0,0057	0,0023	0,0018	0,0015	0,0007
CO ₂ (1)/Água(2)/Acetona(3)	313	100	2,3068	0,0112	0,0669	0,0617	0,0185	0,0275	0,0416

No programa PE, a regra de mistura quadrática, com 1 parâmetro de interação, apresentou erros maiores quando comparados com as outras regras de mistura, com 2 e 3 parâmetros, na maioria dos ajustes realizados para os sistemas aquosos empregando as equações de SRK e PR, o que pode ser visto pelo valor dos erros médios absolutos nas tabelas 59 a 72.

É possível verificar que não houve diferenças significativas entre os ajustes, aplicando as duas equações de estado, combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP, com 2 parâmetros (tabelas 62, 64, 66 e 68). Os melhores resultados obtidos foram com o uso da regra de mistura MKP com 3 parâmetros (tabelas 70 e 72).

Assim como o programa EDEFLASH, o PE apresentou bons resultados no ajuste dos dados de equilíbrio dos sistemas CO₂/Metanol/Água e CO₂/Etanol/Água (figuras 51 a 54), diferente do sistema CO₂/Água/Acetona (figuras 55 e 56).

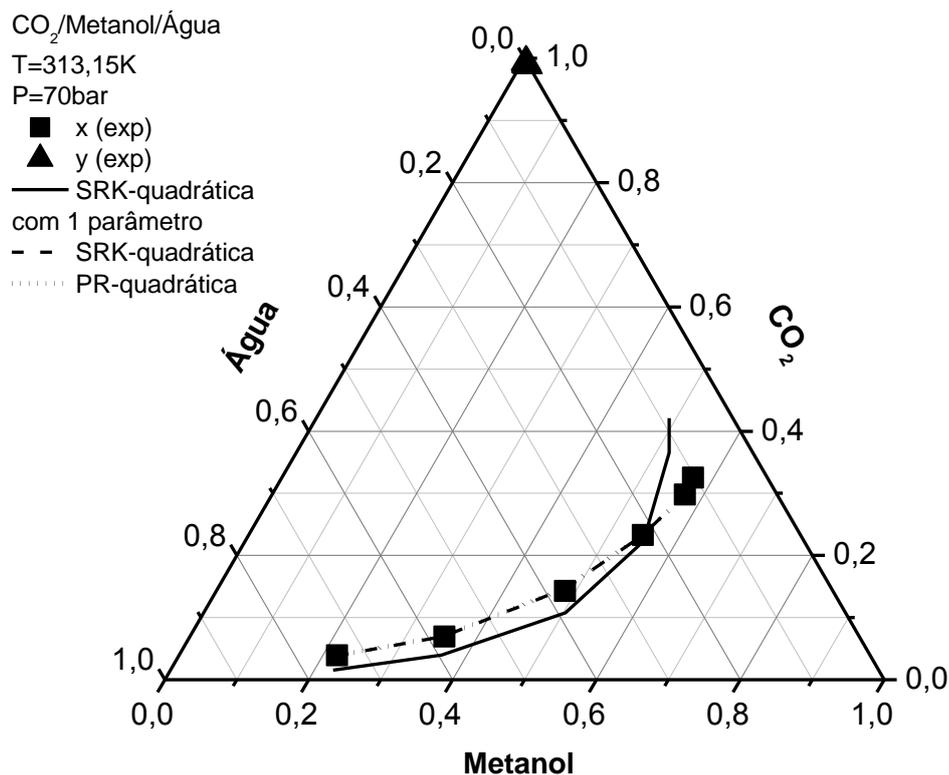


Figura 51: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 1 e 2 parâmetros, para o sistema CO₂/Metanol/Água a 313,15K e 70bar (PE).

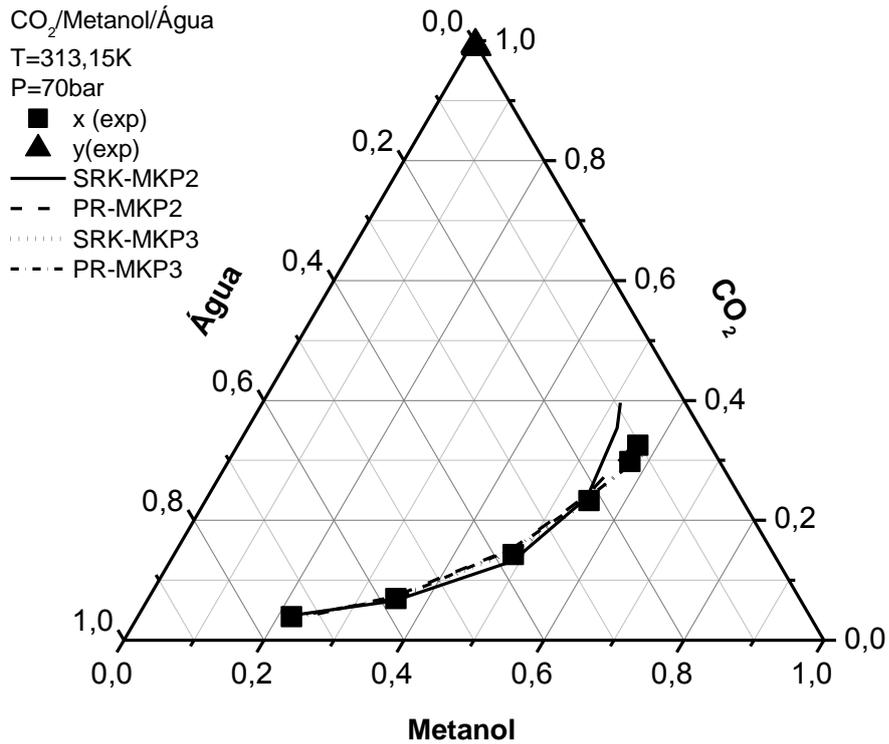


Figura 52: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP, com 2 e 3 parâmetros, para o sistema CO₂/Metanol/Água a 313,15K e 70bar (PE).

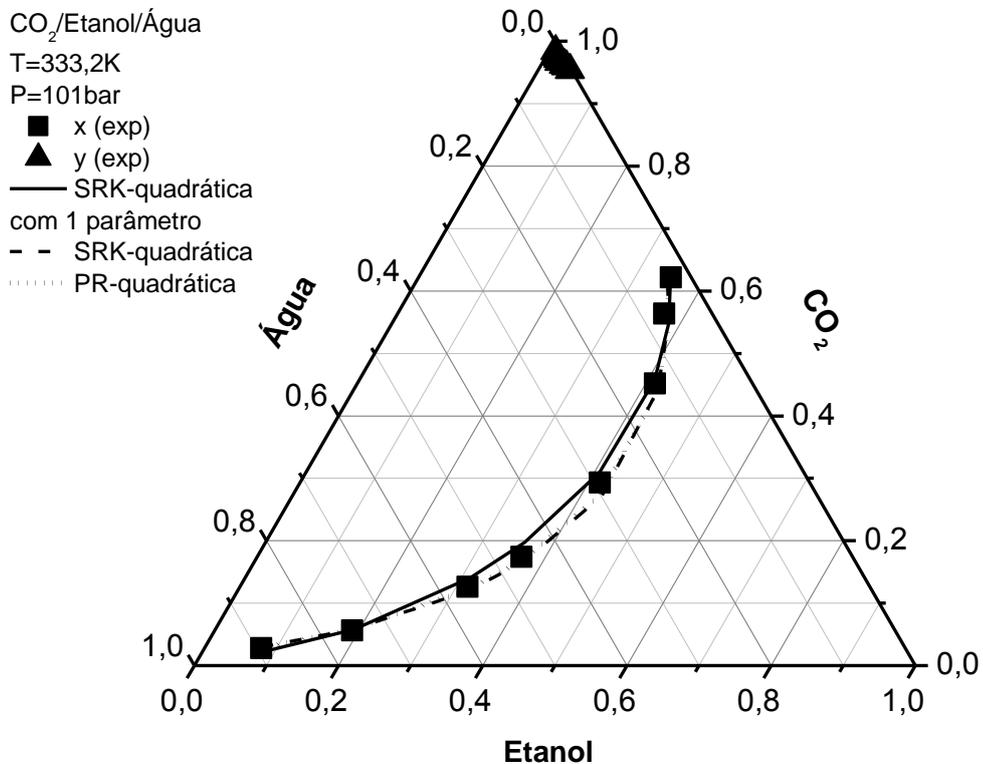


Figura 53: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 1 e 2 parâmetros, para o sistema CO₂/Etanol/Água a 333,2K e 101bar (PE).

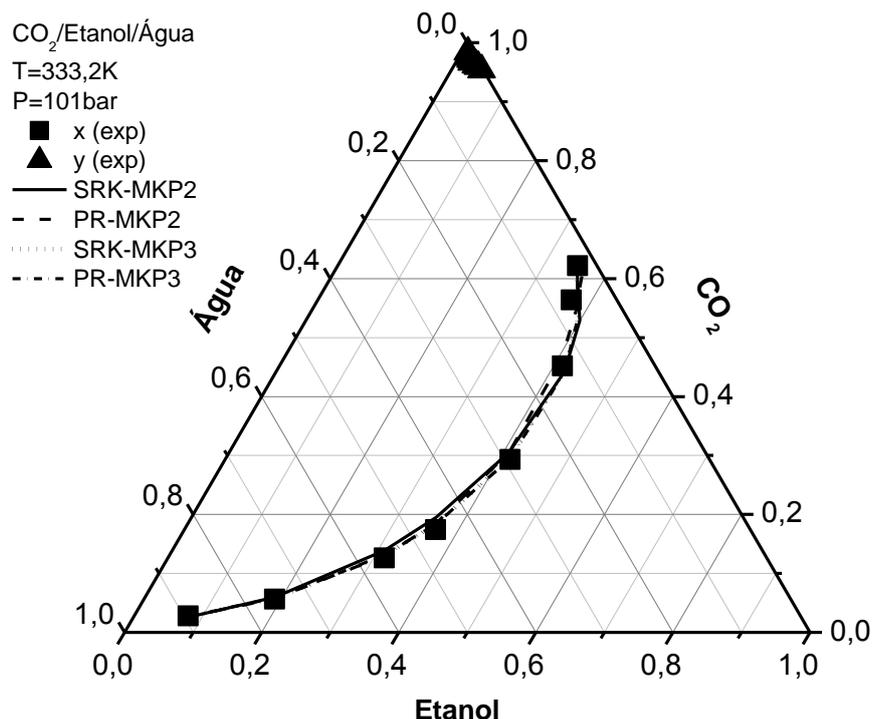


Figura 54: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP, com 2 e 3 parâmetros, para o sistema CO₂/Etanol/Água a 333,2K e 101bar (PE).

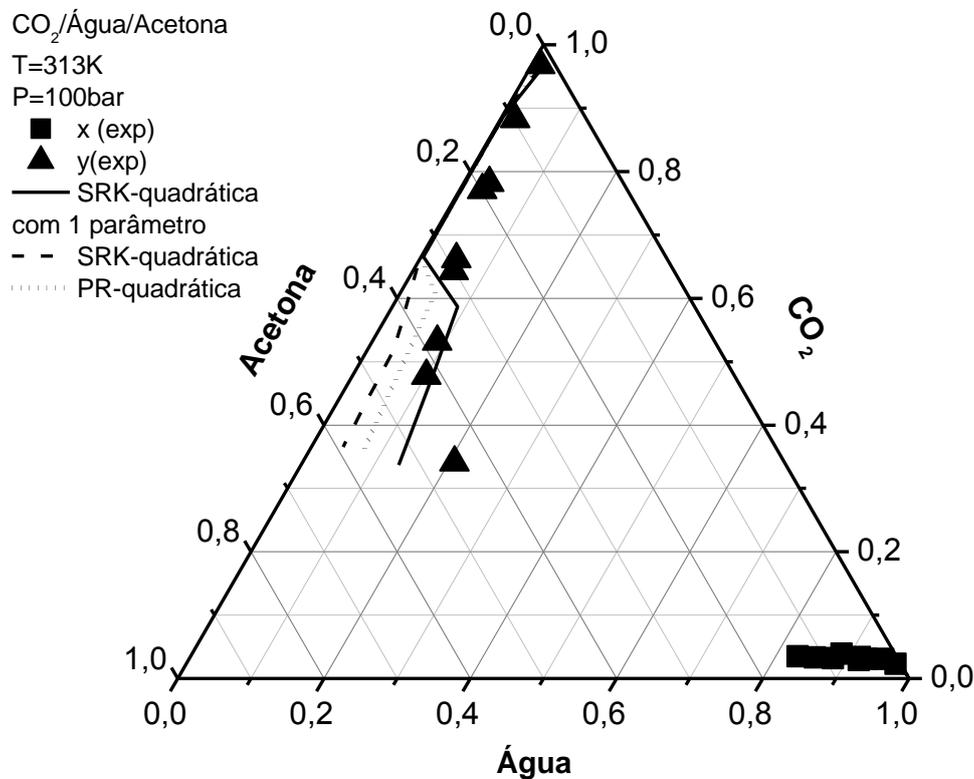


Figura 55: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática, com 1 e 2 parâmetros, para o sistema CO₂/Água/Acetona a 313,2K e 100bar (PE).

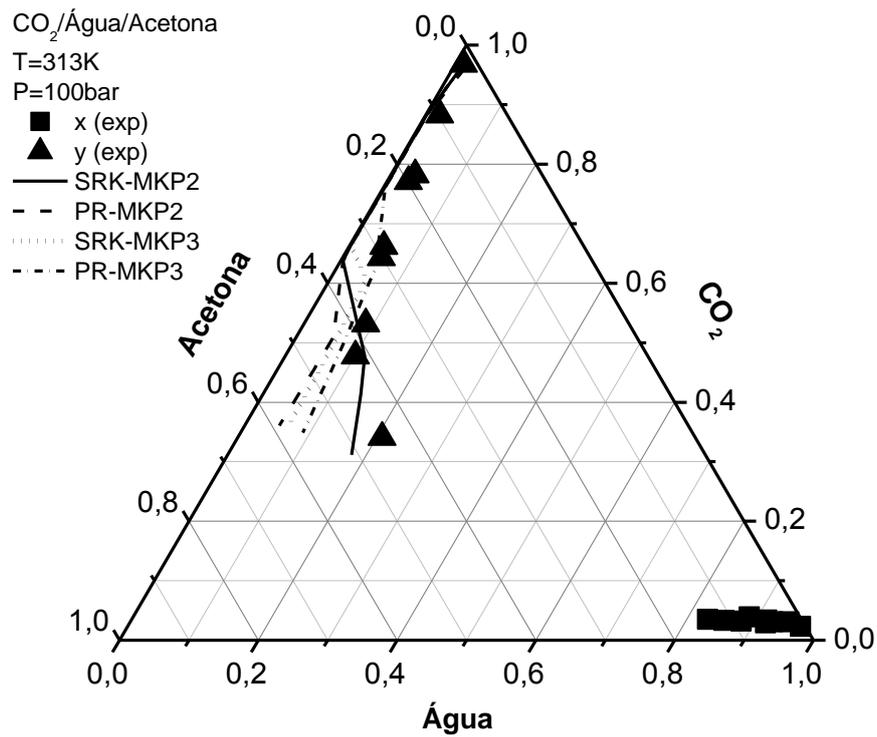


Figura 56: Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações SRK e PR combinadas com a regra de mistura MKP, com 2 e 3 parâmetros, para o sistema CO₂/Água/Acetona a 313,2K e 100bar (PE).

6.2. SIMULAÇÕES COM O ASPEN HYSYS

6.2.1. Estudo de Caso com o Gás Natural (Processo turbo- expansão)

Este estudo de caso consiste na simulação de uma planta simplificada de turbo-expansão desenvolvido por TERIBELE *et al.* (2006). O processo consiste no resfriamento do gás de entrada pelo gás residual com o fracionamento de líquidos para produzir gás natural liquefeito (LNG) e gás residual.

A capacidade da planta foi definida em 1.000.000 Nm³/d de gás natural, referentes à 20°C e 101,325KPa, conforme exigência da Agência Nacional do Petróleo (ANP) (BRASIL, 2002). As condições de temperatura e pressão de alimentação foram definidas com base em dados da literatura. O expansor opera com eficiência politrópica de 75% e os vasos flash V-1 e V-2 operam a pressão de 51,01bar; o vaso flash V-2 é alimentado pela corrente 3A proveniente do trocador de calor E-3 que opera criogenicamente. A coluna de desmetanização T-1 opera com 15 pratos, com condensador total, com razão de refluxo de 3,6 e a alimentação é inserida no oitavo prato a partir do topo, com capacidade simulada de 760.000 m³/dia de gás residual. A figura 57 apresenta o fluxograma do processo implantado no Aspen Hysys e os principais equipamentos da planta estão descritos na tabela 73.

O processo de fracionamento do gás natural (GN) inicializa com a corrente 1 que é alimentada no vaso flash V-1. A corrente de vapor 2V da saída do vaso flash V-1 é primeiramente resfriada no trocador de calor E-1 usando corrente 11 de gás residual proveniente do topo da coluna de desmetanização, originando a corrente 13 de saída da planta e a corrente 3 que é submetida a resfriamento através de um sistema de refrigeração representado pelo resfriador E-2, originando a corrente 3A. A corrente 3A é então encaminhada ao segundo vaso flash V-2. A corrente líquida (4L) de saída do vaso flash V-2 e a corrente de líquido 2L da saída do vaso flash V-1 são encaminhadas a um misturador de correntes M-1, originando a corrente 6. A corrente de vapor 4V, originada do vaso flash V-2, é encaminhada para o expansor EXP-1 para submeter o gás natural a condições criogênicas de resfriamento. A corrente 5 originada do expansor é encaminhada ao misturador de correntes M-2 que recebe a corrente 7, originada da expansão da corrente 6 através de uma válvula Joule Thompson (JT). A corrente 8 de saída do misturador M-2 alimenta a coluna de fracionamento (desmetanização).

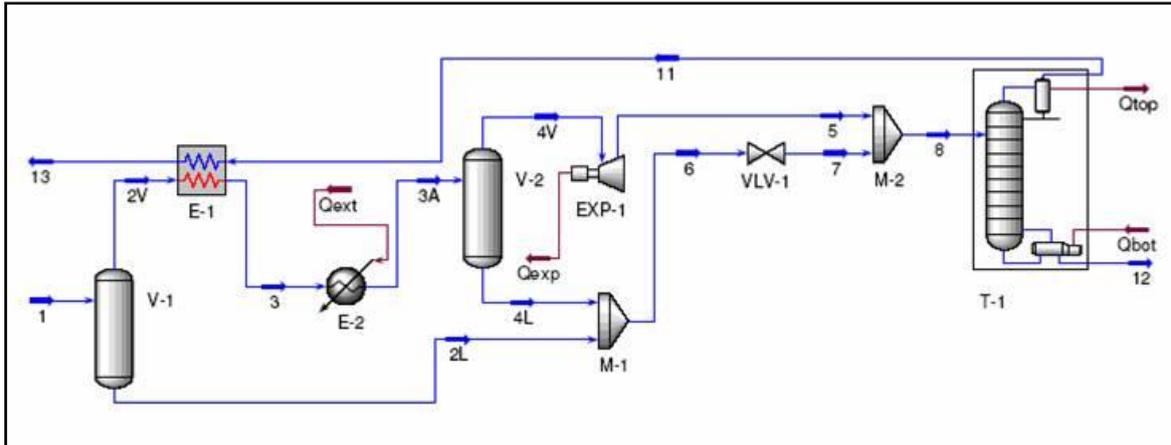


Figura 57: Fluxograma simplificado do processo de turbo-expansão

Tabela 73: Equipamentos e dispositivos auxiliares

V-1	Vaso de condensado de entrada (Flash).	EXP-1	Expansor
E-1	Trocador de calor de placas	VLV-1	Válvula de expansão
E-2	Refrigeração auxiliar	T-1	Torre
V-2	Vaso de condensado frio (Flash).	M-1/M-2	Misturadores

Para descrever o equilíbrio de fases do sistema multicomponente e calcular todas as propriedades termodinâmicas necessárias para os balanços de massa e energia, tanto para substâncias puras quanto para misturas, foi aplicada, neste trabalho, a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK), com a regra de mistura Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) com dois parâmetros de interação binária. A matriz de parâmetros de interação foi determinada a partir de dados experimentais dos sistemas binários e multicomponentes publicados na literatura, ajustados empregando o programa EDEFLASH conforme descrito no item 5.3. Nas tabelas 74 e 75, constam as matrizes de parâmetros de interação binária utilizadas, sem considerar os parâmetros de interação com a água que não faz parte da composição da alimentação.

Os resultados foram comparados com as simulações de TERIBELE *et al.* (2006), que aplicou as equações de estado de Peng-Robinson (PR), Soave-Redlich-Kwong (SRK), modificação da EDE de Peng-Robinson (PRSV) e de Twu-Sim-Tassone (TST), com as regras de mistura quadrática com um parâmetro de interação binária entre os constituintes do gás natural, utilizando a matriz de parâmetros de interação padrão do simulador Aspen Hysys.

Tabela 74: Matriz de parâmetros de interação binária (k_{ij}) entre os hidrocarbonetos, CO₂, N₂ e água.

Subst.	CO ₂	Metano	Etano	Propano	i-Butano	n-Butano	i-Pentano	n-Pentano	n-Hexano	n-Heptano	Água	N ₂
CO ₂	X	0,100247	0,235907	0,088326	0,145282	0,150193	—	—	0,043273	—	—	-0,056640
Metano	0,100247	X	0,027353	—	—	-0,003301	—	0,114792	0,025498	—	0,327333	—
Etano	0,235907	0,027353	X	-0,180506	—	-0,095034	—	—	0,007642	—	0,907290	-0,055497
Propano	0,088326	—	-0,180506	X	0,101650	0,084915	0,050359	0,106139	—	—	0,516772	0,038935
i-Butano	0,145282	—	—	0,101650	X	0,059326	0,087297	0,086751	—	—	—	—
n- Butano	0,150193	-0,003301	-0,095034	0,084915	0,059326	X	0,050368	0,088537	—	—	0,611649	0,013080
i-Pentano	—	—	—	0,050359	0,087297	0,050368	X	0,107151	—	—	—	—
n- Pentano	—	0,114792	—	0,106139	0,086751	0,088537	0,107151	X	—	—	0,625956	-0,101802
n-Hexano	0,043273	0,025498	0,007642	—	—	—	—	—	X	—	—	-0,093741
n-Heptano	—	—	—	—	—	—	—	—	—	X	—	0,033532
Água	—	0,3273327	0,907290	0,516772	—	0,611649	—	0,625956	—	—	X	—
N ₂	-0,056640	—	-0,055497	0,038935	—	0,013080	—	-0,101802	-0,093741	0,033532	—	X

Tabela 75: Matriz de parâmetros de interação binária (I_{ij}) entre os hidrocarbonetos, CO₂, N₂ e água.

Subst.	CO ₂	Metano	Etano	Propano	i-Butano	n-Butano	i-Pentano	n-Pentano	n-Hexano	n-Heptano	Água	N ₂
CO ₂	X	0,008294	0,190841	-0,067332	0,034961	0,012706	—	—	-0,100076	—	—	-0,035382
Metano	0,008294	X	0,035541	—	—	-0,028242	—	0,013187	-0,004208	—	0,2259559	—
Etano	0,190841	0,035541	X	-0,176374	—	-0,065873	—	—	-0,015113	—	0,0351531	-0,117763
Propano	-0,067332	—	-0,176374	X	0,173323	0,103930	0,136075	0,089903	—	—	0,0304638	-0,018546
i-Butano	0,034961	—	—	0,173323	X	0,141138	0,124471	0,129462	—	—	—	—
n- Butano	0,012706	-0,028242	-0,065873	0,103930	0,141138	X	0,090714	0,096421	—	—	0,4367242	-0,038525
i-Pentano	—	—	—	0,136075	0,124471	0,090714	X	0,112206	—	—	—	—
n- Pentano	—	0,013187	—	0,089903	0,129462	0,096421	0,112206	X	—	—	0,4460818	-0,129096
n-Hexano	-0,100076	-0,004208	-0,015113	—	—	—	—	—	X	—	—	-0,239448
n-Heptano	—	—	—	—	—	—	—	—	—	X	—	-0,042756
Água	—	0,2259559	0,035153	0,030464	—	0,4367242	—	0,4460818	—	—	X	—
N ₂	-0,035382	—	-0,117763	-0,018546	—	-0,038525	—	-0,129096	-0,239448	-0,042756	—	X

Foram utilizados como critério de avaliação para as diferentes equações de estado e regras de mistura, o teor de recuperação de etano na corrente 12, contendo C₂⁺ na forma de líquido, ou seja, líquido de gás natural (NGL). Os resultados foram também avaliados de acordo com as especificações comerciais da ANP (resolução n^o 16/2008) para o gás residual, corrente 13 (gás para venda).

Na tabela 76, constam os resultados das simulações para o processo de turbo-expansão utilizando as equações SRK, PRSV, TST e RK Aspen. Nesta tabela, são apresentadas as condições operacionais, a fração de vapor, os fluxos mássicos e frações mássicas do metano e etano da corrente de alimentação da planta (1), da corrente de alimentação da coluna de desmetanização (8) e das correntes de produtos, gás para venda (13) e líquido de gás natural-NGL (12).

De acordo com os teores de metano (corrente 13) obtidos, verifica-se que as simulações, com as diferentes equações de estado proporcionaram a obtenção de gás residual dentro das especificações a 30°C e 1600 kPa (> 0,68 molar).

De acordo com as composições dos componentes de maior interesse no processo (metano e etano), expressas em fração mássica, verifica-se que não houve diferenças significativas para todas as simulações com as diferentes equações de estado.

Nas plantas de turbo-expansão reais, a produção de gás para venda geralmente está associada à co-produção de NGL. GETU *et al.* (2013) destaca que há uma relação entre a temperatura do topo da coluna de desmetanização com a recuperação de etano, o qual é utilizado portanto como um indicativo para avaliação da taxa de recuperação de etano, ou seja, quanto menor a temperatura no topo da coluna maior será a recuperação de etano no fundo.

Os resultados das simulações com a planta simplificada de turbo-expansão desenvolvido por TERIBELE *et al.* (2006) com as diferentes equações de estado estão de acordo com a análise descrita por GETU *et al.* (2013), apresentando as seguintes taxas de recuperação de etano: 84,045% para PRSV, 84,042% para SRK, 84,039% para TST e PR e 83,98% para RK-Aspen. A simulação com a equação de RK-Aspen foi a que apresentou a maior temperatura no topo da coluna de desmetanização (-78,22°C) produzindo a menor recuperação de etano no fundo da coluna (4415,5 kg/h).

Tabela 76: Parâmetros de processo, fluxos e frações mássicas de metano e etano nas correntes envolvidas nas simulações.

Condições	Equação de Estado			
	SRK	PRSV	TST	RK ASPEN
Corrente 1				
P(kPa)			5101	
T (°C)			30	
Fração de vapor	0,9962	0,9993	1,00	0,9948
Fração mássica-Metano			0,4795	
Fluxo (kg/h)-Metano			19.239	
Fração mássica -Etano			0,2137	
Fluxo (kg/h)-Etano			8.629,7	
Corrente 8				
P(kPa)			1601	
T (°C)	-71,31	-71,29	-71,86	-70,59
Fração de vapor	0,6510	0,6490	0,6410	0,6307
Fração mássica-Metano			0,4795	
Fluxo (kg/h)-Metano			19.239	
Fração mássica -Etano			0,2137	
Fluxo (kg/h)-Etano			8.629,7	
Coluna T-1				
P(kPa)			1601	
T (°C)	-71,31	-71,31	-71,86	-70,59
T topo (°C)	-78,96	-78,95	-78,85	-78,22
T fundo (°C)	20,57	21,53	21,35	24,43
Corrente 12				
P(kPa)			1611	
T (°C)	20,57	21,53	21,35	24,43
Fração de vapor			0,0	
Fração mássica-Metano			0,0	
Fluxo (kg/h)-Metano			0,0	
Fração mássica -Etano	0,2610	0,2610	0,2610	0,2609
Fluxo (kg/h)-Etano	4417,0	4416,8	4417,1	4415,5
Corrente 13				
P(kPa)			1591	
T (°C)			29	
Fração de vapor			1,0	
Fração mássica-Metano	0,8204	0,8203	0,8203	0,8203
Fluxo (kg/h)-Metano			19.239	
Fração mássica -Etano	0,1796	0,1796	0,1796	0,1797
Fluxo (kg/h)-Etano	4212,8	4213	4212,6	4214,2

6.2.2. Estudo de caso: Fracionamento de correntes de óleo, gás natural e água (Separador trifásico).

Neste estudo de caso, uma corrente trifásica modelo de óleo, gás natural e água foi encaminhada a um separador trifásico horizontal para simular uma das etapas do processamento primário industrial de petróleo e gás natural. A figura 58 apresenta o separador trifásico com as respectivas correntes envolvidas.

A corrente de alimentação (1) e as condições operacionais (P,T) para o processo representam o sistema modelo proposto por SALAZAR (2006). A equação de estado aplicada pelo autor foi a de Peng-Robinson (PR), com a matriz de parâmetros de interação binária padrão do Aspen Hysys. Os resultados desta simulação constam na tabela 77.

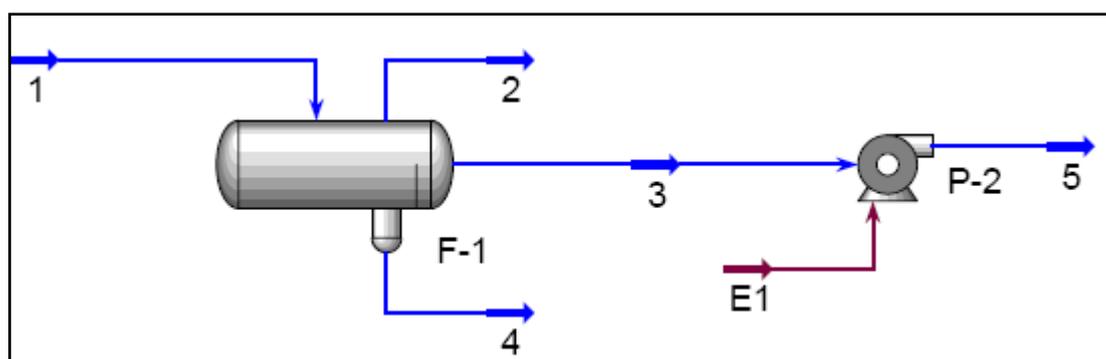


Figura 58: Separador trifásico

Neste trabalho o fracionamento da corrente trifásica foi simulado aplicando a equação de PRSV, com a matriz de parâmetros de interação binária padrão do Aspen Hysys e a equação Soave-Redlich-Kwong (SRK), com a regra de mistura Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen), com 2 parâmetros de interação binária, com a matriz de parâmetros de interação determinada neste trabalho. Nas tabelas 74 e 75, constam as matrizes de parâmetros de interação binária utilizadas, sem considerar os parâmetros de interação com o CO₂, N₂, n-hexano e n-heptano que não fazem parte da composição da alimentação.

Nas tabelas 77 a 80, estão apresentadas as condições operacionais, a composição da alimentação, a fração de vapor calculada para as diferentes equações de estado. Nas mesmas tabelas constam os resultados das simulações para todas as correntes de produtos do separador trifásico, expressos em fluxo mássico e fração mássica de cada componente da mistura multicomponente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 77: Resultados da simulação no separador trifásico

SALAZAR (2006) – ASPEN HYSYS padrão (SRK)					
CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO			CORRENTES DE PRODUTOS		
			2 (Fase vapor)		
T(°C)	32,20		T(°C)	32,20	
P(kPa)	202,6		P(kPa)	202,6	
Fluxo (kg/h)	86.564,72		Fluxo (kg/h)	40.687,98	
Fração de vapor	0,5167				
Componente	Fração mássica	Fluxo (kg/h)	Componente	Fração mássica	Fluxo (kg/h)
Metano	0,0081	702,80	Metano	0,0171	695,57
Etano	0,0191	1657,70	Etano	0,0386	1572,59
Propano	0,0702	6077,50	Propano	0,1260	
i-Butano	0,0727	6294,10	i-Butano	0,1068	4346,08
n-Butano	0,1586	13733,0	n-Butano	0,2073	8433,80
i-Pentano	0,2461	21308,0	i-Pentano	0,2007	8167,78
n-Pentano	0,4185	36224,0	n-Pentano	0,2959	12042,31
Água	0,0065	567,51	Água	0,0074	301,79
Produto - 4 (Fase aquosa)			5 (Fase líquida)		
T(°C)	32,20		T(°C)	33,11	
P(kPa)	202,6		P(kPa)	1825	
Fluxo (kg/h)	256,88		Fluxo (kg/h)	45.619,85	
Componente	Fração mássica	Fluxo (kg/h)	Componente	Fração mássica	Fluxo (kg/h)
			Metano	0,0002	7,227
			Etano	0,0019	85,107
			Propano	0,0208	949,42
			i-Butano	0,0427	1948,03
			n-Butano	0,1161	5298,80
			i-Pentano	0,2880	13140,56
			n-Pentano	0,5301	24181,88
Água		256,88	Água	0,0002	8,831

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 78: Resultados da simulação no separador trifásico

SALAZAR (2006) – ASPEN HYSYS padrão (PR)					
CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO			CORRENTES DE PRODUTOS		
			2 (Fase vapor)		
T(°C)	32,20		T(°C)	32,20	
P(kPa)	202,6		P(kPa)	202,6	
Fluxo (kg/h)	86.564,72		Fluxo (kg/h)	41.741,23	
Fração de vapor	0,5279				
Componente	Fração mássica	Fluxo (kg/h)	Componente	Fração mássica	Fluxo (kg/h)
Metano	0,0081	702,80	Metano	0,0166	695,76
Etano	0,0191	1657,70	Etano	0,0377	1574,80
Propano	0,0702	6077,50	Propano	0,1234	5152,20
i-Butano	0,0727	6294,10	i-Butano	0,1050	4384,60
n-Butano	0,1586	13733,0	n-Butano	0,2040	8555,70
i-Pentano	0,2461	21308,0	i-Pentano	0,2073	8653,20
n-Pentano	0,4185	36224,0	n-Pentano	0,2974	12415,0
Água	0,0065	567,51	Água	0,0074	309,71
Produto - 4 (Fase aquosa)			5 (Fase líquida)		
T(°C)	32,20		T(°C)	33,17	
P(kPa)	202,6		P(kPa)	1825	
Fluxo (kg/h)	249,9		Fluxo (kg/h)	44.573,68	
Componente	Fração mássica	Fluxo (kg/h)	Componente	Fração mássica	Fluxo (kg/h)
			Metano	0,0002	7,037
			Etano	0,0018	82,875
			Propano	0,0207	925,29
			i-Butano	0,0428	1909,50
			n-Butano	0,1161	5176,9
			i-Pentano	0,2839	12655,0
			n-Pentano	0,5341	23809,0
Água		249,8	Água	0,0002	7,984

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 79: Resultados da simulação separador trifásico

SALAZAR (2006) – ASPEN HYSYS padrão (PRSV)					
CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO			CORRENTES DE PRODUTOS		
			2 (Fase vapor)		
T(°C)	32,20		T(°C)	32,20	
P(kPa)	202,6		P(kPa)	202,6	
Fluxo(kg/h)	86.564,72		Fluxo (kg/h)	44.361,69	
Fração de vapor	0,5572				
Componente	Fração mássica	Fluxo (kg/h)	Componente	Fração mássica	Fluxo (kg/h)
Metano	0,0081	702,80	Metano	0,0157	696,41
Etano	0,0191	1657,70	Etano	0,0357	1582,35
Propano	0,0702	6077,50	Propano	0,1184	5251,0
i-Butano	0,0727	6294,10	i-Butano	0,1019	4521,96
n-Butano	0,1586	13733,0	n-Butano	0,2051	9098,58
i-Pentano	0,2461	21308,0	i-Pentano	0,2077	9215,74
n-Pentano	0,4185	36224,0	n-Pentano	0,3076	13646,48
Água	0,0065	567,51	Água	0,0079	349,21
Produto - 4 (Fase aquosa)			5 (Fase líquida)		
T(°C)	32,20		T(°C)	33,15	
P(kPa)	202,6		P(kPa)	1825	
Fluxo (kg/h)	152,95		Fluxo (kg/h)	42.050,08	
Componente	Fração mássica	Fluxo (kg/h)	Componente	Fração mássica	Fluxo (kg/h)
			Metano	0,0002	6,389
			Etano	0,0018	75,353
			Propano	0,0197	826,52
			i-Butano	0,0421	1772,14
			n-Butano	0,1102	4634,02
			i-Pentano	0,2876	12092,60
			n-Pentano	0,5369	22577,70
Água		152,95	Água	0,0015	65,350

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 80: Resultados da simulação separador trifásico

ESTE TRABALHO – ASPEN HYSYS (RK ASPEN)					
CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO			CORRENTES DE PRODUTOS		
			2 (Fase vapor)		
T(°C)	32,20		T(°C)	32,20	
P(kPa)	202,6		P(kPa)	202,6	
Fluxo (kg/h)	86.564,72		Fluxo (kg/h)	38.501,48	
Fração de vapor	0,4898				
Componente	Fração mássica	Fluxo (kg/h)	Componente	Fração mássica	Fluxo (kg/h)
Metano	0,0081	702,80	Metano	0,0181	698,03
Etano	0,0191	1657,70	Etano	0,0410	1580,02
Propano	0,0702	6077,50	Propano	0,1296	4989,0
i-Butano	0,0727	6294,10	i-Butano	0,0987	3802,27
n-Butano	0,1586	13733,0	n-Butano	0,2054	7908,0
i-Pentano	0,2461	21308,0	i-Pentano	0,2058	7924,72
n-Pentano	0,4185	36224,0	n-Pentano	0,2954	11373,82
Água	0,0065	567,51	Água	0,0059	225,62
Produto - 4 (Fase aquosa)			5 (Fase líquida)		
T(°C)	32,20		T(°C)	33,15	
P(kPa)	202,6		P(kPa)	1825	
Fluxo (kg/h)	285,684		Fluxo (kg/h)	47.776,69	
Componente	Fração mássica	Fluxo (kg/h)	Componente	Fração mássica	Fluxo (kg/h)
			Metano	0,0001	4,756
			Etano	0,0016	77,669
			Propano	0,0228	1088,41
			i-Butano	0,0521	2491,78
			n-Butano	0,1219	5824,46
			i-Pentano	0,2801	13383,41
			n-Pentano	0,5201	24850,0
Água		285,684	Água	0,0012	56,207

Na tabela 81, estão apresentados os resultados das simulações para o separador trifásico com as diferentes equações de estado, expressos em fluxos globais e de água das correntes de produtos.

Tabela 81: Fluxos globais e de água das correntes de produtos simulados com as diferentes equações de estado.

Correntes	HYSYS padrão (SRK)	HYSYS padrão (PR)	HYSYS padrão (PRSV)	Este trabalho (RK ASPEN)
Fluxo (kg/h)				
(2) Fase Vapor				
Global	40.687,98	41.741,23	44.361,69	38.501,48
Água	301,797	309,712	349,209	225,62
(4) Fase Aquosa				
Água	256,88	249,81	152,90	285,68
(5) Fase Líquida				
Global	45.619,85	44.573,68	42.050,08	47.776,69
Água	8,8317	7,984	65,3550	56,206

Neste estudo de caso não há informações experimentais para a avaliação das simulações com as diferentes equações de estado. Para este contexto a discussão dos resultados foi realizada baseada nas diferenças significativas entre as simulações norteadas através de características teóricas específicas da equação de estado e/ou de informações relacionadas à separação de correntes trifásicas reais de óleo, gás natural e água, descritas a seguir:

- a equação PRSV é uma modificação da equação de PR na função alfa, para melhorar a descrição da pressão de vapor das substâncias puras constituintes do sistema multicomponente. Esta equação utiliza a regra de mistura de Stryjek-Vera, (1986) com um parâmetro de interação binária,
- foram aplicadas, nas simulações, as equações SRK e PR originais com as regras de mistura quadrática com um parâmetro de interação binária,
- o uso do separador trifásico no processamento primário real de petróleo e gás natural tem como objetivo principal proporcionar, nas condições operacionais utilizadas (P,T), a maior separação possível de água (fase aquosa) e como um segundo objetivo obter uma corrente na fase líquida com altos teores de hidrocarbonetos pesados,

- o sistema multicomponente, deste estudo de caso, por ser uma mistura de hidrocarbonetos e água, proporcionou que os resultados das simulações com as diferentes equações de estado apresentassem diferenças significativas para o processo, conforme pode ser verificado na tabela 81,
- a simulação com a equação de SRK com a regra de mistura RK-Aspen com dois parâmetros de interação determinada neste trabalho, resultou em uma fase líquida (corrente 5) com a maior recuperação de hidrocarbonetos pesados (C4+) e a menor de metano (C1), conforme pode ser verificado nas tabelas 77 a 80.
- as simulações com as equações PRSV e RK Aspen apresentaram na fase líquida (corrente 5) 65,35 kg/h e 56,206 kg/h de água respectivamente, muito diferente das simulações realizadas com as equações de PR e SRK 7,98 kg/h e 8,83 kg/h respectivamente.
- a equação de SRK com a regra de mistura RK-Aspen foi a que apresentou a maior separação da fase aquosa de todas as simulações (285,68 kg/h) contra 256,88 kg/h para a equação SRK, 249,81 kg/h para a equação PR e 152,90 kg/h para a equação PRSV, confirmando a grande influência do uso da matriz de parâmetros de interação binária determinada neste trabalho, com destaque para os parâmetros que representam as interações entre os hidrocarbonetos com a água.

6.2.3. Estudo de caso: Fracionamento com CO₂ supercrítico de solução aquosa de acetona

Esta etapa do trabalho trata da simulação, com o Aspen Hysys, do processo de extração, com CO₂ supercrítico, de acetona de uma solução aquosa, em coluna de multiestágios em contracorrente. Neste caso, foi utilizado o sistema modelo consistindo de 10 % de acetona e 90% de água, em base molar, aplicado por CYGNAROWICZ e SEIDER (1989) para simular a separação da água da acetona empregando o CO₂ supercrítico como solvente.

A configuração apresentada na simulação publicada por CYGNAROWICZ e SEIDER (1989) consistiu de uma coluna de fracionamento com CO₂ supercrítico de multiestágios em contracorrente, de uma coluna de destilação fracionada e dispositivos auxiliares como trocadores de calor, válvula de expansão e compressores para o reciclo e *make up* de CO₂. A representação esquemática do processo simulado pelos autores está apresentada na figura 59.

As condições operacionais do processo simulado neste trabalho com o Aspen Hysys foram as mesmas empregadas por CYGNAROWICZ e SEIDER (1989) e constam na tabela 15 do item 5.4.4. As principais condições do processo estão descritas na tabela 84. De forma geral, foram utilizadas nas simulações uma corrente de alimentação (acetona+água) de 100 mol/min (6 kmol/min) e uma corrente de solvente (CO₂) de 230 mol/min (13,8 kmol/h). O processo foi simulado aplicando a equação Soave-Redlich-Kwong (SRK), com a regra de mistura Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) com dois parâmetros de interação binária, com a matriz de parâmetros de interação determinadas previamente conforme descrito no 5.3. Nas tabelas 82 e 83, estão apresentadas as matrizes de parâmetros de interação binária utilizadas.

Tabela 82: Matriz de parâmetros de interação para os sistemas de soluções aquosas - **K_{ij}**

Substância	CO₂	Acetona	Água
CO₂	X	-0,001399	0,218945
Acetona	-0,001399	X	0,261716
Água	0,218945	0,261716	X

Tabela 83: Matriz de parâmetros de interação para os sistemas de soluções aquosas - I_{ij}

Substância	CO ₂	Acetona	Água
CO ₂	X	-0,002303	0,192308
Acetona	-0,002303	X	0,331729
Água	0,192308	0,331729	X

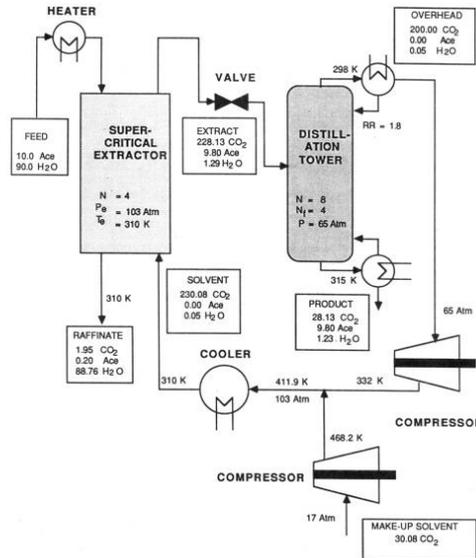


Figura 59: Representação esquemática do processo de separação da acetona da água.
 Fonte: Adaptado de CYGNAROWICZ e SEIDER (1989)

Neste estudo de caso, além da separação da água da acetona, empregando CO₂ supercrítico na coluna de multiestágios, foi considerado a separação da acetona do CO₂, proporcionando simulações com duas configurações diferentes para o processo, denominadas de fluxograma 1 e fluxograma 2 (figuras 60 e 61). Em ambas as configurações foram utilizadas as mesmas operações unitárias (coluna de fracionamento com CO₂ supercrítico e coluna de destilação), com o mesmo numero de estágios, 5 e 8 respectivamente, que as aplicadas por CYGNAROWICZ e SEIDER (1989). Não foi aplicado, neste trabalho, o reciclo do CO₂. Nas etapas de separação por despressurização do CO₂ da acetona, foi utilizado um conjunto de separadores flash verticais.

Na configuração apresentada no fluxograma 1 (figura 60), a simulação para a separação da acetona da água foi realizada com a mesma sequência dos equipamentos de CYGNAROWICZ e SEIDER (1989), ou seja, coluna de fracionamento com CO₂ supercrítico seguida de coluna de destilação. Para a etapa de separação do CO₂ da

acetona, foram utilizados três separadores flash e os dispositivos auxiliares trocadores de calor e válvulas de expansão.

Na simulação referente à configuração apresentada no fluxograma 2 (figura 61) foi proposto, neste trabalho, uma separação inicial do CO₂ da acetona utilizando um conjunto de quatro separadores flash verticais seguido da coluna de destilação e dois separadores flash, além dos dispositivos auxiliares trocadores de calor e válvulas de expansão.

Na tabela 84, estão apresentadas as condições operacionais da coluna de fracionamento com CO₂ supercrítico, os fluxos das correntes de alimentação e de solvente e a composição da alimentação. Nas tabelas 85 e 86, estão apresentados os resultados das simulações para a coluna de fracionamento com CO₂ supercrítico, descritos através das correntes de extrato e refinado, de CYGNAROWICZ e SEIDER (1989) e deste trabalho, respectivamente.

Tabela 84: Condições operacionais da coluna de fracionamento com CO₂ supercrítico

CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO					
ÁGUA+ACETONA			SOLVENTE		
T(°C)	36,85		T(°C)	36,85	
P(kPa)	10440		P(kPa)	10440	
Num. estágios	5				
Fluxo kg/h	132,1				
kmol/h	6				
Componente	Fluxo (kg/h)	Fração mássica	Fração molar		Fluxo
Acetona	34,84	26,37	0,1	CO ₂	607,3 kg/h
Água	97,26	73,63	0,9		13,8 kmol/h

Na tabela 87, estão relacionados os fluxos mássicos das principais correntes do fluxograma 1, referentes à separação da acetona do CO₂ e todas as correntes finais (produtos). A corrente 5 (fundo da coluna de destilação) a 65 atm (6586 kPa) apresentou uma composição em base mássica de 87,6% para o CO₂ (247 kg/h), 11,8% de acetona (33,24 kg/h) e 0,53% de água (1,51kg/h). O produto final da simulação, publicada por CYGNAROWICZ e SEIDER (1989), consistiu na corrente de saída do fundo da coluna de destilação a 65 atm (6586 kPa), com uma composição de 67,67% de CO₂ (74,3 kg/h), 31,11% de acetona (34,15 kg/h) e 1,21% (1,33 kg/h) de água em base mássica.

Na simulação do fluxograma 1 com o Aspen Hysys, a corrente 5 seguiu para a separação do CO₂ atingindo a recuperação de 27 kg/h de acetona em três correntes (11,14 e 15) com menos de 5 kg/h residuais de CO₂ e 0,8 kg/h de água (tabela 87).

Tabela 85: Resultados da simulação para a coluna de fracionamento com CO₂ supercrítico (CYGNAROWICZ e SEIDER, 1989)

EXTRATO			RAFINADO		
T(°C)	54,25		T(°C)	30,20	
P(kPa)	10440		P(kPa)	10440	
Fluxo (kg/h)	637,94		Fluxo (kg/h)	101,79	
Componente	Fluxo	Fração mássica	Componente	Fluxo	Fração mássica
Acetona	34,15 kg/h 0,588 kmol/h 9,80 mol/min	0,0535	Acetona	0,697 kg/h 0,012 kmol/h 0,20 mol/min	0,0068
Água	1,39 kg/h 0,077 kmol/h 1,29 mol/min	0,0022	Água	95,94 kg/h 5,32 kmol/h 88,76 mol/min	0,9426
CO ₂	602,40 kg/h 13,69 kmol/h 228,13 mol/min	0,9443	CO ₂	5,149 kg/h 0,117 kmol/h 1,95 mol/min	0,0

Tabela 86: Resultados da simulação para a coluna de fracionamento com CO₂ supercrítico (este trabalho)

EXTRATO			RAFINADO		
T(°C)	54,25		T(°C)	30,20	
P(kPa)	10440		P(kPa)	10440	
Fluxo (kg/h)	634,16		Fluxo (kg/h)	105,24	
Componente	Fluxo (kg/h)	Fração mássica	Componente	Fluxo (kg/h)	Fração mássica
Acetona	34,84	0,0549	acetona	0,0	0,0
Água	1,58	0,0025	água	95,68	0,9091
CO ₂	597,74	0,9426	CO ₂	9,56	0,0909

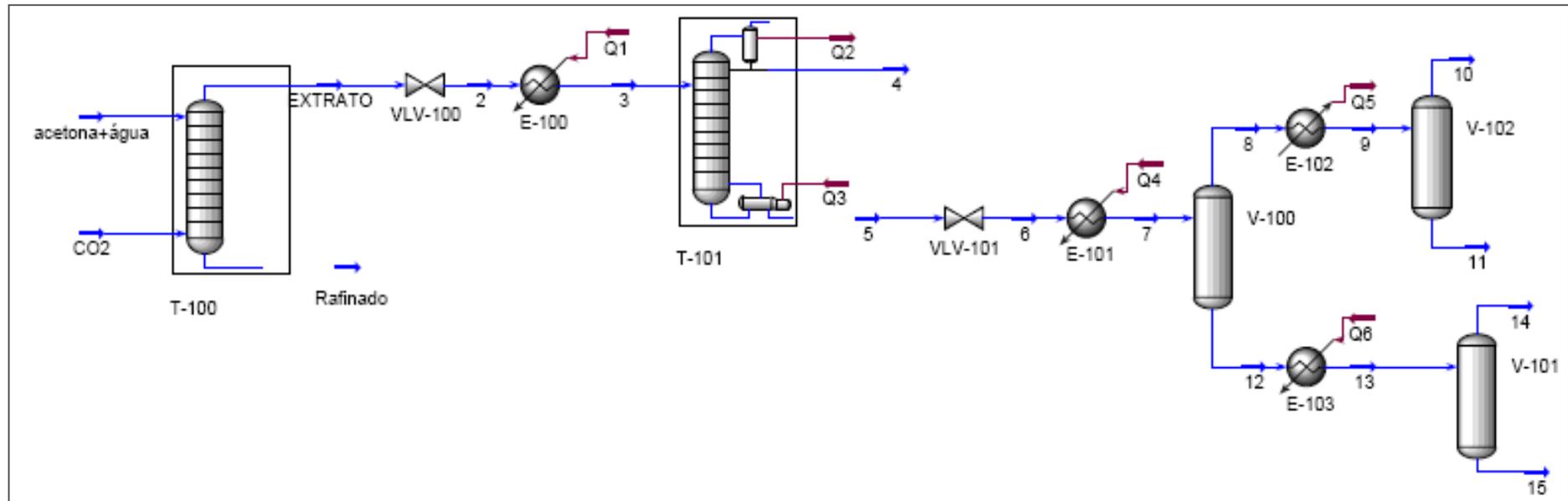


Figura 60: Fluxograma 1 (fracionamento de uma solução aquosa de acetona com CO₂ supercrítico)

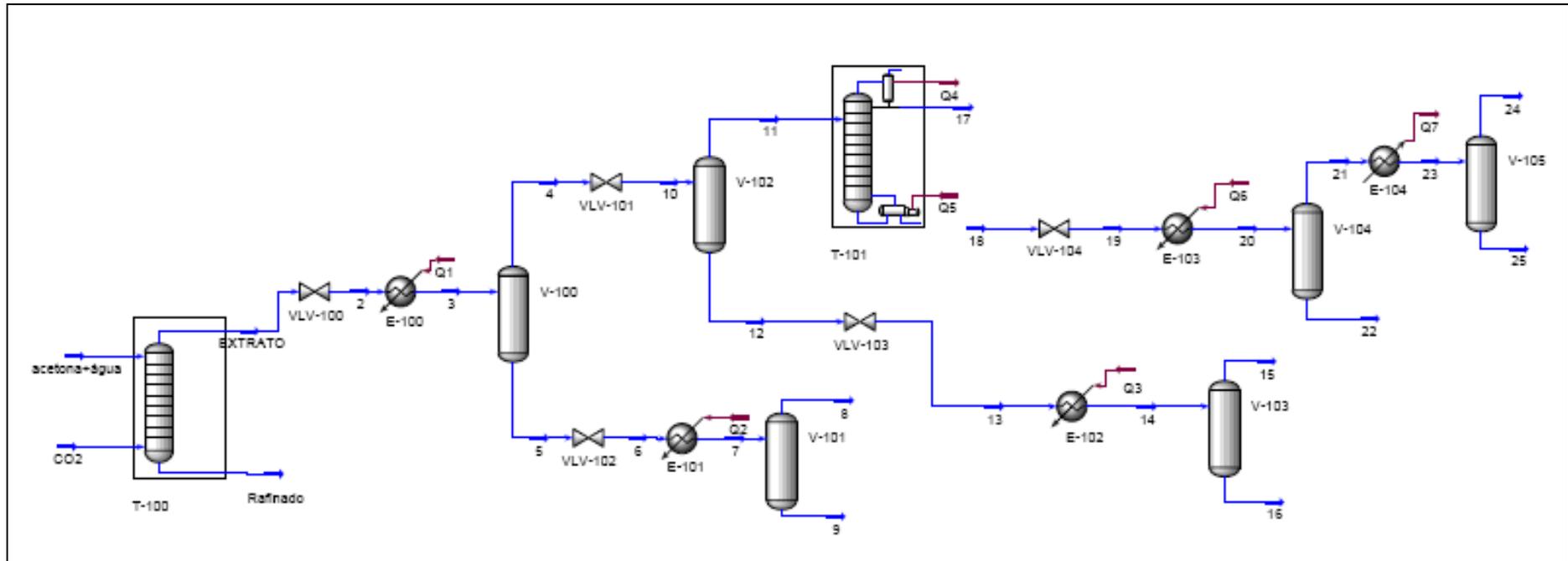


Figura 61: Fluxograma 2 (fracionamento de uma solução aquosa de acetona com CO₂ supercrítico)

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 87: Fluxos mássicos das principais correntes do fluxograma 1, referentes à separação da acetona do CO₂ e as correntes finais (produtos)

Condições	CORRENTES		PRODUTOS		
	5	12	11	14	15
P(kPa)	65,86	986,0	986	110	110
T (°C)	34,39	30	15	50	50
Fluxo (kg/h)-Acetona=	33,24	20,51	6,53	12,47	8,04
Fluxo (kg/h)-Água=	1,51	0,32	0,07	0,52	0,22
Fluxo (kg/h)-CO ₂ =	247,0	3,13	1,46	3,12	0,02
Coluna T-101					
P(kPa)	6586				
T entrada (°C)	60				
Fração de vapor	0,9603				
T topo (°C)	27,05				
T fundo (°C)	34,39				
Número de estágios	8				

Tabela 88: Fluxos mássicos das principais correntes do fluxograma 2, referentes à separação da acetona do CO₂ e as correntes finais (produtos)

Condições	PRODUTOS			
	9	16	22	25
P(kPa)	986	986	986	986
T (°C)	60	60	30	15
Fluxo (kg/h)-Acetona=	6,30	4,94	8,19	5,32
Fluxo (kg/h)-Água=	0,19	0,15	0,13	0,05
Fluxo (kg/h)-CO ₂ =	0,50	0,39	1,25	1,19
Coluna T-101				
P(kPa)	6586			
T entrada (°C)	50,87			
Fração de vapor	1,0			
T topo (°C)	26,60			
T fundo (°C)	50,87			
Número de estágios	8			

6.2.4. Estudo de caso: Fracionamento com CO₂ supercrítico de solução aquosa de β-caroteno

Este estudo de caso está baseado na publicação de CYGNAROWICZ e SEIDER (1990) para o processo de extração do β-caroteno de uma solução aquosa utilizando CO₂ supercrítico. O sistema modelo consiste de uma solução com 0,99 % de β-caroteno e 99,01% de água, em base molar. As simulações publicadas foram realizadas a 1013 bar e as temperaturas de 343 e 353 K. (CASOS 1 e 2). A pressão considerada foi baseada na extrapolação da correlação com a equação de Peng-Robinson dos dados experimentais de solubilidade do β-caroteno em CO₂ medidos por CYGNAROWICZ *et al.* (1989) a pressões entre 200 e 450 bar e temperaturas entre 313 e 353 K. Na extrapolação para 1013 bar foram obtidos valores três vezes maiores da solubilidade do β-caroteno em CO₂.

A configuração apresentada para as simulações publicada por CYGNAROWICZ e SEIDER (1990) consistiu de uma coluna de extração com CO₂ supercrítico de um único estágio em contracorrente e um separador flash vertical. Foram também utilizados dispositivos auxiliares como trocadores de calor, válvula de expansão e compressores para o reciclo e *make up* de CO₂. A representação esquemática do processo simulado pelos autores está apresentada na figura 62.

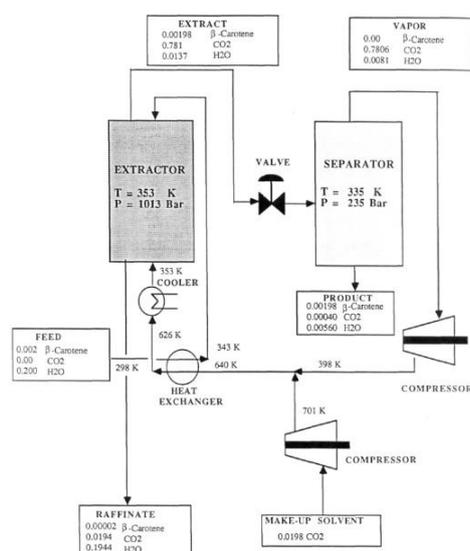


Figura 62: Representação esquemática do processo de separação do β-caroteno
 Fonte: Adaptado de CYGNAROWICZ e SEIDER (1990)

As condições operacionais das simulações deste trabalho com o Aspen Hysys foram as mesmas empregadas por CYGNAROWICZ e SEIDER (1990) (pressão, temperatura, composição e fluxo de alimentação) e constam na tabela 17 do item 5.4.4. Os valores dos fluxos de solvente foram ajustados pelos autores como resultados das simulações com os seguintes valores: CASO 1= 11,48 kmol/h e CASO 2= 0,8 kmol/h. Neste trabalho foi utilizado, para o CASO 1, um fluxo de solvente diferente do determinado por CYGNAROWICZ e SEIDER (1990). As principais condições do processo, simulados com o Aspen Hysys, estão descritas na tabela 89. O processo também foi simulado nas condições operacionais (P,T), das medidas experimentais da solubilidade do β -caroteno em CO_2 (CASOS 3 e 4) com as principais condições de entrada descritas na tabela 90.

A configuração do fluxograma do processo simulado com o Aspen Hysys consistiu de uma coluna de fracionamento com CO_2 supercrítico de múltiplos estágios em contracorrente e um separador flash vertical. Foram também utilizados dispositivos auxiliares como trocador de calor e válvula de expansão (figura 63). O processo foi simulado aplicando a equação Soave-Redlich-Kwong (SRK), com a regra de mistura Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) com dois parâmetros de interação binária, com a matriz de parâmetros de interação determinadas previamente conforme descrito no item 5.3. Nas tabelas 91 e 92, estão apresentadas as matrizes de parâmetros de interação binária utilizadas.

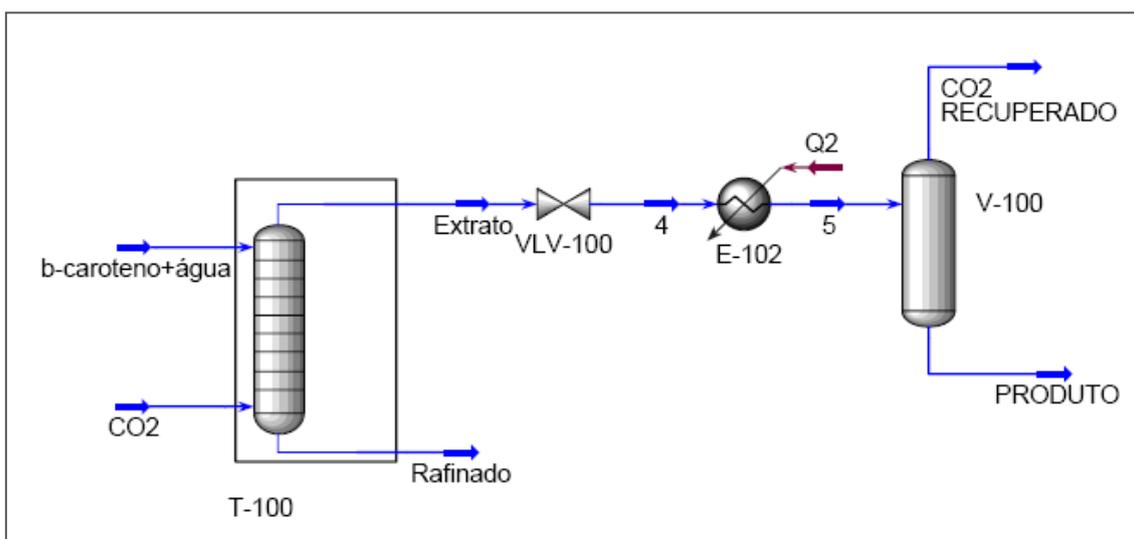


Figura 63: Fluxograma do processo de fracionamento de solução aquosa de β -caroteno com CO_2 supercrítico

Tabela 89: Condições operacionais das simulações (solução aquosa de β -caroteno)

ESTE TRABALHO	
Coluna de fracionamento	Separador Flash
<p>Extrator (5 estágios)</p> <p>P=1013 bar</p> <p>T= 343 K=69,85°C (caso 1)</p> <p>T= 353 K =79,85°C(caso 2)</p> <p>Alimentação (F) =0,2020 kmol/h=4,675 kg/h</p> <p>água=0,20 kmol/h=3,60 kg/h</p> <p>β-caroteno=0,002 kmol/h=1,07 kg/h</p> <p>Composição alimentação (molar)</p> <p>água=99,01%</p> <p>β-caroteno=0,99%</p> <p>Composição alimentação (mássica)</p> <p>água=77,07%</p> <p>β-caroteno=22,93%</p> <p>Solvente (CO₂) = S</p> <p>Caso 1 T=343 K</p> <p>S=4 kmol/h S/F=19,8</p> <p>S= 176 kg/h S/F= 37,65</p> <p>Caso 2 T=353 K</p> <p>S=0,8 kmol/h S/F=3,96</p> <p>S= 31,25 kg/h S/F=7,53</p>	<p>Caso 1</p> <p>P= 45900 kPa</p> <p>T= 335 K=61,85°C</p> <p>Caso 2</p> <p>P= 3000 kPa</p> <p>T= 335 K=61,85°C</p>

Tabela 90: Condições operacionais das simulações (solução aquosa de β -caroteno)

ESTE TRABALHO	
Coluna de fracionamento	Separador Flash
<p>Extrator (5 estágios)</p> <p>P=450 bar</p> <p>T= 343 K=69,85°C (caso 3) S=4 kmol/h</p> <p>T= 353 K =79,85°C(caso 4) S=0,8 kmol/h</p>	<p>Caso 3</p> <p>P= 23500 kPa</p> <p>T= 335 K=61,85°C</p> <p>Caso 4</p> <p>P= 23500 kPa</p> <p>T= 335,15 K=62°C</p>

Tabela 91: Matriz de parâmetros de interação para os sistemas de soluções aquosas - K_{ij}

Substância	CO ₂	β -caroteno	Água
CO ₂	X	0,24031	0,218945
β -caroteno	0,2403056	X	—
Água	0,2227167	—	X

Tabela 92: Matriz de parâmetros de interação para os sistemas de soluções aquosas - I_{ij}

Substância	CO ₂	β -caroteno	Água
CO ₂	X	0,00068	0,192308
β -caroteno	0,0006799	X	—
Água	0,1771521	—	X

Na tabela 93, estão apresentados os resultados da simulação de CYGNAROWICZ e SEIDER (1990) (CASO 2) para a coluna de extração com CO₂ supercrítico de um único estágio em contracorrente, descritos através das correntes extrato e refinado e, na tabela 94, para o separador flash vertical, descritos através das correntes de topo e de fundo.

Nas tabelas de 95 a 98, estão apresentados os resultados para a coluna de fracionamento com CO₂ supercrítico com cinco estágios e para o separador flash simulados neste trabalho com o Aspen Hysys, referentes aos CASOS 1 e 2, descritos através das correntes extrato e refinado e das correntes de topo e de fundo, respectivamente.

Nas tabelas de 99 a 102, estão apresentados os resultados para a coluna de fracionamento com CO₂ supercrítico com cinco estágios e para o separador flash simulados neste trabalho com o Aspen Hysys, referentes aos CASOS 3 e 4, descritos através das correntes extrato e refinado e das correntes de topo e de fundo, respectivamente.

Para a análise do processo de extração do β -caroteno da solução aquosa utilizando CO₂ supercrítico dos diferentes casos estudados neste trabalho, utilizamos, para comparação, os valores das frações em massa da corrente de fundo (produto) do separador flash. Na simulação do CASO 2, com o Aspen Hysys foi obtido uma corrente com 97,83% de β -caroteno contra 89,95% em massa, para a simulação de um extrator de um único estágio de CYGNAROWICZ e SEIDER (1990).

Na simulação para o CASO 1, os autores obtiveram convergência para a relação S/F=108,3 (em massa) com um produto com 69,95% em massa de β -caroteno. Na discussão do artigo os autores descartaram este resultado, considerando que seria inviável economicamente pelo alto consumo de CO₂. Neste trabalho a simulação com o Aspen Hysys para o CASO 1 convergiu para o menor valor de S/F=37,65 em massa, produzindo um teor de 92,39% de β -caroteno na corrente de produto.

Comparando as simulações com o Aspen Hysys, foram obtidos os seguintes teores de β -caroteno (em massa): a 343 K, CASO 1 = 92,39%; e CASO 3 = 91,20% a pressões de 1013 e 450 bar, respectivamente; a 353 K, CASO 2 = 97,83% e CASO 4 = 84,45%, a pressões de 1013 e 450 bar, respectivamente. Verifica-se que há uma diferença significativa entre os CASOS 2 e 4 e pouca diferença entre os CASOS 1 e 3, indicando que as condições recomendadas para o processo são 343 K e 450 bar.

Tabela 93: Coluna de extração com CO₂ supercrítico (único estágio) (CASO 2) CYGNAROWICZ e SEIDER (1990)

EXTRATO			RAFINADO		
T(°C)	79,85		T(°C)	79,85	
P(kPa)	101300		P(kPa)	101300	
Fluxo	0,7967 kmol/h 35,68 kg/h		Fluxo	0,2138 kmol/h 4,3667 kg/h	
Componente	Fluxo	Fração	Componente	Fluxo	Fração
β -caroteno	0,00198 kmol/h 1,0613 kg/h	0,0025 0,0297	β -caroteno	0,00002 kmol/h 0,01072 kg/h	0,00009 0,00245
Água	0,0137 kmol/h 0,2468 kg/h	0,0172 0,0069	Água	0,1944 kmol/h 3,50 kg/h	0,9092 0,8020
CO ₂	0,781 kmol/h 34,37 kg/h	0,9803 0,9633	CO ₂	0,01944 kmol/h 0,8538 kg/h	0,0907 0,1955

Tabela 94: Separador Flash (CYGNAROWICZ e SEIDER, 1990) (CASO 2)

TOPO			FUNDO (PRODUTO)		
T(°C)	61,85		T(°C)	61,85	
P(kPa)	23500		P(kPa)	23500	
Fluxo	kmol/h kg/h		Fluxo	kmol/h kg/h	
Componente	Fluxo	Fração	Componente	Fluxo	Fração
β -caroteno	0,0 kmol/h 0,0 kg/h	-- --	β -caroteno	0,00198 kmol/h 1,0613 kg/h	0,2481 0,8995
Água	0,0081 kmol/h 0,1459 kg/h	0,0103 0,0042	Água	0,0056 kmol/h 0,1009 kg/h	0,7017 0,0855
CO ₂	0,7806 kmol/h 34,35 kg/h	0,9897 0,9958	CO ₂	0,0004 kmol/h 0,0176 kg/h	0,0501 0,0149

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 95: Coluna de fracionamento com CO₂ supercrítico (CASO 1 - este trabalho)

EXTRATO			RAFINADO		
T(°C)	61,20		T(°C)	61,20	
P(kPa)	101300		P(kPa)	101300	
Fluxo	0,246 kmol/h 11,743 kg/h		Fluxo	3,956 kmol/h 168,97 kg/h	
Componente	Fluxo	Fração	Componente	Fluxo	Fração
β-caroteno	0,002 kmol/h 1,072 kg/h	0,0081 0,0913	β-caroteno	0,0 kmol/h 0,0 kg/h	0,0 0,0
Água	0,0031 kmol/h 0,056 kg/h	0,0127 0,0048	Água	0,197 kmol/h 3,547 kg/h	0,0498 0,0209
CO ₂	0,2411 kmol/h 10,61 kg/h	0,9792 0,9039	CO ₂	3,759 kmol/h 165,42 kg/h	0,9502 0,9790

Tabela 96: Separador Flash (CASO 1 - este trabalho)

TOPO			FUNDO (PRODUTO)		
T(°C)	61,85		T(°C)	61,85	
P(kPa)	45900		P(kPa)	45900	
Fluxo	0,2422 kmol/h 10,582 kg/h		Fluxo	0,00405 kmol/h 1,1603 kg/h	
Componente	Fluxo	Fração	Componente	Fluxo	Fração
β-caroteno	0,0 kmol/h 0,0 kg/h	0,0 0,0	β-caroteno	0,002 kmol/h 1,072 kg/h	0,4937 0,9239
Água	0,0030 kmol/h 0,0549 kg/h	0,0126 0,0052	Água	7,3x10 ⁻⁵ kmol/h 0,0013 kg/h	0,0182 0,0011
CO ₂	0,2392 kmol/h 10,527 kg/h	0,9874 0,9948	CO ₂	0,0019 kmol/h 0,0087 kg/h	0,4880 0,0749

Tabela 97: Coluna de fracionamento com CO₂ supercrítico (CASO 2 - este trabalho)

EXTRATO			RAFINADO		
T(°C)	87,54		T(°C)	87,54	
P(kPa)	101300		P(kPa)	101300	
Fluxo	0,00265 kmol/h 1,1006 kg/h		Fluxo	0,9993 kmol/h 38,78 kg/h	
Componente	Fluxo	Fração	Componente	Fluxo	Fração
β-caroteno	0,002 kmol/h 1,072 kg/h	0,7536 0,9739	β-caroteno	0,0 kmol/h 0,0 kg/h	0,0 0,0
Água	6x10 ⁻⁶ kmol/h 0,0001 kg/h	0,0021 0,00009	Água	0,199 kg/h 3,60 kmol/h	0,2001 0,0929
CO ₂	0,00065 kmol/h 0,028 kg/h	0,2443 0,0259	CO ₂	0,799 kmol/h 35,18 kg/h	0,7999 0,9071

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 98: Separador Flash (CASO 2 - este trabalho)

TOPO			FUNDO (PRODUTO)		
T(°C)	61,85		T(°C)	61,85	
P(kPa)	3000		P(kPa)	3000	
Fluxo	0,0001 kmol/h 0,0048 kg/h		Fluxo	0,0025 kmol/h 1,096 kg/h	
Componente	Fluxo	Fração	Componente	Fluxo	Fração
β-caroteno	0,0 kmol/h 0,0 kg/h	0,0 0,0	β-caroteno	0,002 kmol/h 1,072 kg/h	0,7861 0,9783
Água	$6,7 \times 10^{-8}$ kmol/h $1,2 \times 10^{-6}$ kg/h	0,0006 0,0002	Água	$5,6 \times 10^{-6}$ kmol/h 0,0001 kg/h	0,0022 0,00009
CO ₂	0,0001 kmol/h 0,0048 kg/h	0,9994 0,9997	CO ₂	0,0005 kmol/h 0,0237 kg/h	0,2117 0,0216

Tabela 99: Coluna de fracionamento com CO₂ supercrítico (CASO 3 - este trabalho)

EXTRATO			RAFINADO		
T(°C)	69,97		T(°C)	69,97	
P(kPa)	45000		P(kPa)	45000	
Fluxo	0,184 kmol/h 9,04 kg/h		Fluxo	4,018 kmol/h 171,67 kg/h	
Componente	Fluxo	Fração	Componente	Fluxo	Fração
β-caroteno	0,002 kmol/h 1,072 kg/h	0,0108 0,1186	β-caroteno	0,0 kmol/h 0,0 kg/h	0,0 0,0
Água	0,0021 kmol/h 0,0382 kg/h	0,0115 0,0042	Água	0,198 kmol/h 3,565 kg/h	0,0492 0,0207
CO ₂	0,1802 kmol/h 7,929 kg/h	0,9776 0,8772	CO ₂	3,819 kmol/h 168,11 kg/h	0,9507 0,9792

Tabela 100: Separador Flash (CASO 3 - este trabalho)

TOPO			FUNDO (PRODUTO)		
T(°C)	61,85		T(°C)	61,85	
P(kPa)	23500		P(kPa)	23500	
Fluxo	0,1797 kmol/h 7,864 kg/h		Fluxo	0,0046 kmol/h 1,175 kg/h	
Componente	Fluxo	Fração	Componente	Fluxo	Fração
β-caroteno	0,0 kmol/h 0,0 kg/h	0,0 0,0	β-caroteno	0,002 kmol/h 1,072 kg/h	0,4368 0,9120
Água	0,0017 kmol/h 0,0311 kg/h	0,0096 0,0040	Água	0,0004 kmol/h 0,007 kg/h	0,0849 0,0059
CO ₂	0,1779 kmol/h 7,832 kg/h	0,9904 0,9960	CO ₂	0,0022 kmol/h 0,096 kg/h	0,4783 0,0819

Tabela 101: Coluna de fracionamento com CO₂ supercrítico (CASO 4 - este trabalho)

EXTRATO			RAFINADO		
T(°C)	71,28		T(°C)	71,28	
P(kPa)	45000		P(kPa)	45000	
Fluxo	0,8097 kmol/h 36,28 kg/h		Fluxo	0,192 kmol/h 3,60 kg/h	
Componente	Fluxo	Fração	Componente	Fluxo	Fração
β-caroteno	0,002 kmol/h 1,072 kg/h	0,0025 0,0295	β-caroteno	0,0 kmol/h 0,0 kg/h	0,0 0,0
Água	0,013 kmol/h 0,236 kg/h	0,0162 0,0065	Água	0,187 kg/h 3,367 kmol/h	0,9721 0,9346
CO ₂	0,795 kmol/h 34,97 kg/h	0,9814 0,9639	CO ₂	0,005 kmol/h 0,236 kg/h	0,0278 0,0654

Tabela 102: Separador Flash (CASO 4 - este trabalho)

TOPO			FUNDO (PRODUTO)		
T(°C)	62		T(°C)	62	
P(kPa)	23500		P(kPa)	23500	
Fluxo	0,80 kmol/h 35,01 kg/h		Fluxo	0,0097 kmol/h 1,269 kg/h	
Componente	Fluxo	Fração	Componente	Fluxo	Fração
β-caroteno	0,0 kmol/h 0,0 kg/h	0,0 0,0	β-caroteno	0,0019 kmol/h 1,072 kg/h	0,2072 0,8445
Água	0,0077 kmol/h 0,139 kg/h	0,0097 0,0039	Água	0,0053 kmol/h 0,0965 kg/h	0,5554 0,0761
CO ₂	0,792 kmol/h 34,87 kg/h	0,9900 0,9960	CO ₂	0,0023 kmol/h 0,1008 kg/h	0,2374 0,0794

7. CONCLUSÕES

Uma vez que o sucesso da simulação de processos de separação depende da precisão da modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases entre os constituintes das misturas, buscou-se, a princípio, neste trabalho, elaborar uma base de dados de parâmetros de interação binária através de ajustes de dados experimentais de equilíbrio, com emprego de diferentes equações de estado e regras de mistura.

Os resultados mostraram que as equações de estado SRK e PR foram eficientes na correlação dos dados de equilíbrio de sistemas binários e multicomponentes de constituintes do gás natural, biocompostos e sistemas aquosos, com o emprego dos programas computacionais EDEFFLASH e PE.

O uso da regra de mistura quadrática, com 2 parâmetros, e da regra de mistura MKP, com 3 parâmetros, apresentou menores erros nos ajustes quando comparados com o emprego das regras de mistura quadrática com 1 parâmetro e MKP com 2 parâmetros, respectivamente.

No emprego dessas duas regras de mistura com 2 parâmetros de interação, não ocorreu diferenças expressivas nos ajustes. Na grande maioria deles, o emprego da regra de mistura MKP, com 3 parâmetros, foi a que apresentou os melhores resultados.

Foi possível verificar que o emprego de 2 e 3 parâmetros nas regras de mistura aumentou a precisão da correlação de parâmetros de interação binária das misturas.

Na simulação da planta simplificada de turbo expansão para o fracionamento de gás natural, com a aplicação da equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK), com a regra de mistura Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen), com dois parâmetros de interação binária, determinados neste trabalho, foi verificado a obtenção de gás residual dentro das especificações da ANP (resolução nº 16/2008) a 30°C a 1600kPa (>0,68 molar), de acordo com os teores de metano obtidos.

De acordo com as composições dos componentes de maior interesse no processo (metano e etano), expressas em fração mássica, as simulações não apresentaram diferenças significativas com o emprego das diferentes equações de estado. Para o etano, os resultados mostraram os teores obtidos estão de acordo com a análise descrita por GETU *et al.* (2013), que destaca a existência de uma relação entre a temperatura do topo da coluna de desmetanização com a recuperação etano, concluindo que quanto menor a temperatura no topo da coluna maior será sua recuperação no fundo.

No estudo de caso com o fracionamento de correntes de óleo, gás natural e água em um separador trifásico, o emprego de sistemas constituídos de hidrocarbonetos e água proporcionou diferenças significativas para o processo nos resultados das simulações com diferentes equações de estado.

O uso da equação de SRK com a regra de mistura RK-Aspen, com dois parâmetros de interação, determinados neste trabalho, resultou em uma fase líquida com maior recuperação de hidrocarbonetos pesados (C4+) e a menor recuperação de metano (C1). Os teores de água obtidos no produto das simulações foram maiores com o emprego das equações PRSV e RK-Aspen em relação às equações de PR e SRK.

A influência do uso da matriz de parâmetros de interação binária, determinada neste trabalho, foi confirmada ao apresentar a maior separação da fase aquosa de todas as simulações utilizando a equação de estado SRK, combinada com a regra de mistura RK-Aspen dois parâmetros, com destaque para os parâmetros que representam as interações entre os hidrocarbonetos com a água.

O fracionamento de uma solução aquosa de acetona utilizando o processo de extração com dióxido de carbono supercrítico, em coluna de múltiplos estágios em contracorrente, como foi simulado na literatura e reproduzido neste trabalho com o Aspen Hysys, mostrou-se eficiente com uma corrente de topo (extrato) praticamente isenta de água. Foi confirmada a necessidade do processo de destilação fracionada para a separação parcial do dióxido de carbono da acetona. Ambas as configurações simuladas com o Aspen Hysys foram eficientes para a obtenção de correntes de produtos com baixos teores residuais de dióxido de carbono.

O fracionamento de uma solução aquosa de β -caroteno foi simulado na literatura com uma coluna de extração com CO₂ supercrítico de um único estágio em contracorrente e um separador flash vertical. A configuração do fluxograma do processo simulado com o Aspen Hysys, neste trabalho, para as diferentes condições operacionais, consistiu de uma coluna de fracionamento com CO₂ supercrítico de múltiplos estágios em contracorrente e um separador flash vertical. As simulações convergiram com, no mínimo, cinco estágios. Na simulação com o Aspen Hysys, foi obtido uma corrente de fundo (produto) do separador flash com 97,83% de β -caroteno contra 89,95% em massa, para a simulação de um extrator de um único estágio da literatura.

O uso do simulador comercial Aspen Hysys para estudar o processo de fracionamento com CO₂ supercrítico de soluções aquosas, além de reproduzir os resultados de simulações publicadas na literatura, empregando programas acadêmicos,

permitiu a avaliação do processo com diferentes configurações de equipamentos e condições operacionais. Porém destaca-se que a habilidade do simulador é totalmente dependente da precisão na descrição do equilíbrio de fases dos sistemas multicomponentes envolvidos, que nestes estudos de caso foram descritos pela modelagem termodinâmica empregando a equação de estado SRK com a regra de mistura RK Aspen, representados pelas matrizes de parâmetros de interação binária determinadas previamente (ausentes na base de dados padrão de qualquer simulador).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADACHI, Y.; SUGIE, H. **A New Mixing Rule-Modified Conventional Mixing Rule.** *Fluid Phase Equilibria*. v. 28, p. 103-118, 1986.

ARAÚJO, M. E.; MEIRELES, M. A. A.; MARQUES, D. S.; FERREIRA, S. R. S. **Prediction of the Phase Equilibria of Orange Essential Oil with the Peng-Robinson Equation.** In: *Annual American of Chemical Engineers (AIChE)*. San Francisco, USA, 1994.

ARAÚJO, M. E. **Estudo do Equilíbrio de Fases para Sistemas Óleo Vegetal / Dióxido de Carbono Empregando a Equação de Peng-Robinson.** *Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos)* – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 1997.

ARAÚJO, M. E.; MACHADO, N. T.; MEIRELES, M. A. A. **Modeling of Soybean Oil Deodorizer Distillates + Supercritical Carbon Dioxide using the Peng-Robinson EOS.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, p. 1239-1243, 2001.

ARAÚJO, M. E.; MEIRELES, M. A. A. **EDEflash – Computer Program for Thermodynamic Modelling of Multicomponent Systems.** *Chemistry Preprint Server (CPS)/chemeng/0107001*, 6 p., 2001.

ARAÚJO, M. E.; MEIRELES, M. A. A. **Improving Phase Equilibrium Calculation with the Peng-Robinson EOS for Fats and Oils Related Compounds/ Supercritical CO₂ Systems.** *Fluid Phase Equilibria*. v. 169, p. 49-64, 2000.

ARAÚJO, M. E.; AZEVEDO-JR., C. M.; SANTOS, J. L.; PENA, M. V.; MEIRELES, M. A. A. **Programa Computacional para o Cálculo do Equilíbrio de Fases de Sistemas Multicomponentes Empregando o Algoritmo Flash.** *Proceedings of XXVII Iberian LatinAmerican Congress on Computational Methods in Engineering*, CD-ROM, p. 1-19, setembro, 2006.

ASHOUR, I.; SAYED-AHMED, T. S. **Modeling and Simulation of a Liquefied Natural Gás Plant.** *The Fourth Annual U.A.E. University Research Conference*, 2002.

AZEVEDO, F. F. M. **Determinação Experimental de Equilíbrio de Fases a Altas Pressões dos Sistemas Ésteres Etilicos de Óleo de Dendê e Ésteres de Óleo de Murumuru em Dióxido de Carbono.** Belém, 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) PPEQ/ITEC/UFGA, Belém, 2009.

ASPEN ONE, 2004. **A Sequential Modular Simulators**, *AspenTech*, Cambridge, M.A.

BRUNNER, G. **Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes.** Springer, New York, 1994. 387.

BRUNNER, G. **Counter-current Separation. Review.** *The Journal of Supercritical Fluids*, 47, 574-582, 2009.

BRUNNER, G.; MACHADO, N. T. **Process Design Methodology for Fractionation of Fatty Acids from Palm Fatty Acid Distillates in Countercurrent Packed Columns with Supercritical CO₂**. *The Journal of Supercritical Fluids*, 66, 96-110, 2012.

BRASIL, N. I. do; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. de. **Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica e meio ambiente**. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

BROWN, T. S.; NIESEN, V. G.; SLOAN, E. D.; KIDNAY, A. J. **Vapor-Liquid Equilibria for the Binary Systems of Nitrogen, Carbon Dioxide, and n-Butane at Temperatures from 220 to 344 K**. *Fluid Phase Equilibria*, 53, 7-14, 1989.

BROWN, T. S.; SLOAN, E. D.; KIDNAY, A. J. **Vapor-Liquid Equilibria in the Nitrogen + Carbon Dioxide + Ethane System**. *Fluid Phase Equilibria*, 51, 299-313, 1989.

CARVALHO JR. R.; ARAÚJO, M. E. **Cálculo do Equilíbrio Líquido Vapor a Altas Pressões usando Novos Parâmetros para a Equação de Peng-Robinson**. *Anais do 14º Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, CD-ROM, Natal, RN, 2002.

CHANG, C. J.; LEE, M.; LI, B.; CHEN, P. **Vapor-liquid Equilibria and Densities of CO₂ with Four Unsaturated Fatty Acid Esters at Elevated Pressures**. *Fluid Phase Equilibria*, v.233, p.56-65, 2005.

CHVIDCHENKO, V. **Estudo Comparativo do Desempenho das Equações de Estado CPA, SRK e PR na Modelagem de Sistemas de Interesse para a Indústria do Gás Natural**. *Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Escola de Química (EQ)*, Rio de Janeiro, 2008.

CHUANG, M-H.; BRUNNER, G. **Concentration of Minor Components in Crude Palm Oil**. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 37, p. 151-156, 2006.

CLARK, A. Q.; STEAD, K. **(Vapour+Liquid) Phase Equilibria of Binary, Ternary, and Quaternary Mixtures of CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, and CO₂**. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 20, 413-428, 1988.

CORDEIRO, A. F. **Estudo de Simulação e Controle de uma Unidade de Processamento de Gás Natural**. *Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Escola de Química (EQ)*, Rio de Janeiro, 2011.

CUNHA, V. M. B.; SILVA, W. A.; AZEVEDO, F. F. M.; LIMA, L. S.; LIMA, C. R. S.; MACHADO, N. T.; ARAÚJO, M. E. **Desmetanização do Gás Natural Empregando Parâmetros Otimizados para a Equação de Estado SRK**. *Anais do 13º Encontro de Profissionais da Química da Amazônia*. v.1, p. 1-10, 2013.

CUNHA, V. M. B.; SILVA, W. A.; AZEVEDO, F. F. M.; MENEZES, E. G. O.; SOUSA, B. B.; MACHADO, N. T.; ARAÚJO, M. E. **Correlação do Equilíbrio de Fases de Sistemas**

Binários entre Constituintes do Gás Natural. *Anais do 13º Encontro de Profissionais da Química da Amazônia.* v.1, p. 1-10, 2013.

CYGNAROWICZ, M.; SEIDER, W. D. **Design and Control of a Process to Extract β -carotene with Supercritical Carbon Dioxide.** *Biotechnology Prog.*, 6:82-91, 1990.

CYGNAROWICZ, M.; SEIDER, W. D. **Effect of Retrograde Solubility on the Design Optimization of Supercritical Extraction processes.** *Industrial Engineering Chemical Research*, 28:1497-1503, 1989.

CYGNAROWICZ, M. L.; MAXWELL, R. J.; SEIDER, W. D. **Equilibrium Solubilities of Beta Carotene in Supercritical Carbon Dioxide.** Submitted for publication in *Fluid Phase Equilibria*, 59, 57-71, 1990.

DARANI, K. K; MOZAFARI, M. R. **Supercritical Fluids Technology in Bioprocess Industries: A review.** *J. Biochem. Tech.*, 2(1), 144-152, 2009.

DARIDON, J. L.; LAGOURETTE, B.; SAINT-GUIRONS, H.; XANS. P. **A Cubic Equation of State Model for Phase Equilibrium Calculation of Alkane+Carbon Dioxide+Water Using a Group Contribution K, J.** *Fluid Phase Equilibria*, 91:31 - 54, 1993.

DARWISH, N. A.; AL-MEHAIDEB, R. A.; BRAEK, A. M.; HUGHES, R. **Computer Simulation of BTEX Emission in Natural Gas Dehydration using PR and RKS Equations of State with Different Predictive Mixing Rules.** *Environmental Modelling and Software*, v.19, p.957-965, 2004.

DAY, C. Y.; CHANG, C. J.; CHEN, C. Y. **Phase Equilibrium of Ethanol + CO₂ and Acetone + CO₂ at Elevated Pressures.** *Journal of Chemical and Engineering Data*, 41, 839-843, 1996.

DEL CAMPO, J. A.; GONZÁLEZ, M. G. **Outdoor Cultivation of Microalgae for Carotenoid Production: current state and perspectives.** *Appl Microbiol*, 74, 1163-1174, 2007

FANG, T., GOTO, M., WANG, S., DING, X. **Separation of natural tocopherols from soybean oil byproduct with supercritical carbon dioxide.** *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 40, p. 50-58, 2007.

FERNÁNDEZ, M. E. P.; ZOLLWEG, J. A.; STREETT, W. B. **Vapor-Liquid Equilibrium in the Binary System Carbon Dioxide+n-Butane.** *Journal of Chemical and Engineering Data*, 34, 324-328, 1989.

FRUEHAUF, P. S. MAHONEY, D. P. **Improve Distillation Column Control Design.** V: 75-83. Março 1994.

FUKUZATO, R.; IKAWA, N.; NAGASE, Y. **Development of new Processes for Purification and Concentration of Ethanol Solution using Supercritical Carbon Dioxide.** *In Value Adding Through Solvent extraction*, Shallcross Ed. The University of Melbourne, Australia, 2:1011-1016, 1996.

GASNET: O Site do Gás natural. Disponível em: <<http://www.gasnet.com.br>>. Acessado em dezembro de 2005.

GAST, K.; JUNGFER, M.; SAURE, C.; BRUNNER, G. **Purification of Tocochromanols from Edible Oil.** *J. of Supercritical Fluids*, v. 34, p. 17-25, 2005.

GETU, M.; MAHADZIR, S.; LONG, N. VD.; LEE, M. **Techno-Economic Analysis of Potential Natural Gás Liquid (NGL) Recovery Processes Under Variations of Feed Compositions.** *Chemical Engineering Research and Design*, cherd. 2013.01.015., 2013

GUEDES, A. C.; AMARO, H. M.; MALCATA, F. X. **Microalgae as Sources of Carotenoids.** *Marine Drugs*, 9, 625-644, 2011.

GILLESPIE, P. C.; WILSON, G. M. **Gas Processors Association.** RR-48, 1982, 48, 1812 First Place, Tulsa, Okla. 74103

HEIDEMANN, R. A. **Computation of High Pressure Phase Equilibria.** *Fluid Phase Equilibria*.v. 14, p. 55-78, 1983.

HOU, S. X.; MAITLAND, G. C. TRUSLER, J. P. M. **Measurement and modeling of the phase behavior of the (carbon dioxide + water) mixture at temperatures from 298,15K to 448,15K.** *The Journal of Supercritical Fluids*, 73, 87-96, 2013.

JENNINGS, D. W.; LEE, R. J.; TEJA, A. S. **Vapor-Liquid Equilibria in the Carbon Dioxide + Ethanol and Carbon Dioxide + 1-Butanol Systems.** *Journal of Chemical and Engineering Data*, 36, 303-307, 1991.

JIMÉNEZ, G. E.; OLIVER, G. S.; SÁNCHEZ, F. G.; TORRE, A. I. **High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria in the Nitrogen + n-Hexane System.** *Journal of Chemical and Engineering Data*, 52, 395-404, 2007.

JIBRIL, K. L.; AL-HUMAIZI, A. L.; IDRIS, A. A., IBRAHIM; A. A. **Simulation Study Determines Optimum Turboexpander Process for NGL Recovery.** *Oil Gas J.*, v. 104, p. 58-62, 2006

KHORSAND, M. M., MALEKI, M. **Select Optimal Schemes for Gas Processing Plants.** *Hydrocarbon Process*, v. 91, p. 61-64, 2012.

KIM, J. H.; KIM, M. S. **Vapor-liquid Equilibria for the Carbon Dioxide + Propane System Over a Temperature Range from 253.15 to 323.15K.** *Fluid Phase Equilibria*, 238, 13-19, 2005.

KOBAYASHI, R.; KATZ, D. L. **Vapor-Liquid for Binary Hydrocarbon – Water Systems.** *Industrial and Engineering Chemistry*, 45, 440-446, 1953.

KURIHARA, K.; TOCHIGI, K.; KOJIMA, K. **Mixing Rule Containing Regular Solution and Residual Excess Free Energy.** *J. Chem.Eng. Jpn.* 1987, 20, 227.

- KWAK, T. Y., AND G. A. MANSOORI, **Van der Waals Mixing Rules for Cubic Equations of State. Applications for Supercritical Fluid Extraction Modeling.** *Chemical Engineering Science.*, v. 41, p. 1303, 1986.
- LELAND, T. W.; ROWLINSON, J. S.; SATHER, G. A.; WATSON, I. D. **Statistical Thermodynamics of Two-Fluid Models of Mixtures.** *Trans. Faraday Society*, v. 65, p. 2034-2043, 1969.
- LIM, J. S.; LEE, Y. Y.; CHUN, H. S. **Phase Equilibria for Carbon Dioxide-Ethanol-Water System at Elevated Pressures.** *The Journal of Supercritical Fluids*, 7, 219-230, 1994.
- LIU, J.; FAN, L.; SEIB, P. **Downstream Process Synthesis for Biochemical Production of Butanol, Ethanol, and Acetone from Grains: Generation of Optimal and Near-Optimal Flowsheets with Conventional Operating Units.** *Biotechnol. Prog.*, 20:1518-1527, 2004.
- LIU, J.; FAN, L.; SEIB, P.; FRIEDLER, F.; BERTOK, B. **Holistic Approach to Process Retrofitting: Application to Downstream Process Biochemical Production of Organics.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (12), 4200-4207, 2006
- LIU, J.; WU, M. WANG, M. **Simulation of the Process for Producing Butanol from Corn Fermentation.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 5551-5557, 2009.
- MACHADO, N. T.; RODRIGUES, J. E.; ARAÚJO, M. E., FRANÇA, L. F., BRUNNER, G. **Phase Equilibria of Andiroba (*Carapa guianensis*) and Ucuuba (*Virola surinamensis*) Oils in Supercritical Carbon Dioxide: Experiments and Correlation.** *Proceedings of the II Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids- PROSCIBA* , p. 1-10, Natal, RN, Brazil, 2010.
- MATHIAS, P. M.; KLOTZ, H. C.; PRAUSNITZ, J. M. **Equation-of-State Mixing Rules for Multicomponent Mixtures: The Problem of Invariance.** *Fluid Phase Equilibria.*v. 67, p. 31, 1991.
- MÁXIMO FILHO, D. H. **Introdução ao Processamento e Tratamento do Gás Natural** [Apostila do curso de Processamento de Gás Natural da Petrobras]. *Petróleo Brasileiro S.A*, Manaus, 2005.
- MEHL, A. **Estudo do Equilíbrio de Fases de Hidrocarbonetos e CO₂ Supercrítico.** *Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Escola de Química (EQ)*, Rio de Janeiro, 2009.
- MURZIN, V. I.; AFANALVA, N. L. **Solubility of water in compressed ethane near its critical point.** *Zh. Fiz. Khim.*, 1968, 42(8), 1942-1945.
- NELDER, J. A.; MEAD, R.A **Simplex Method for Function Minimization.** *Computer Journal.* v. 7, pp. 308-313, 1965.
- OHGAKI, K.; KATAYAMA, T. **Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems Containing Carbon Dioxide at High Pressures: Methanol-Carbon Dioxide, n-Hexane-Carbon Dioxide, and Benzene-Carbon Dioxide Systems.** *Journal of Chemical and Engineering Data*, 21, 53-55, 1976.

OHGAKI, K.; SANO, F.; KATAYAMA, T. **Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems Containing Ethane at High Pressures.** *Journal of Chemical and Engineering Data*, 21, 55-58, 1976.

OLIVER, G. S.; JIMÉNEZ, G. E.; SÁNCHEZ, F. G.; GÓMEZ, J. R. A. **High-pressure vapor-liquid equilibria in the nitrogen - n-pentane system.** *Fluid Phase Equilibria*, 250, 37-48, 2006.

PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; REID, R. C. **High-pressure Phase Equilibria in Ternary Fluid Mixtures.** In: T.G. Squires and M.E. Paulaitis (Ed.). *Supercritical Fluids: Chemical and Engineering Principles and Applications*, ACS Symposium Series 329, (pp. 101-129), Washington, 1987.

PARK, S. J.; KWAK, T. Y.; MANSOORI, G. A. **Statistical Mechanical Description of Supercritical Fluid Extraction and Retrograde Condensation.** *International Journal of Thermophysics*, v. 8(4), p. 449-471, 1987.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. **A New Two-Constant Equation of State.** *Industrial and Engineering Chemical Fundamental*, v.15, p.59-64, 1976.

PENA, M. V.; AZEVEDO, F. F.M.; ARAÚJO, M. E.; **Cálculo do Equilíbrio de Fases de Constituintes da Transesterificação Enzimática de Óleos Vegetais em Dióxido de Carbono Pressurizado.** *I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006, Brasília. Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel.* v. II. p. 235-240, 2006

PFOHL, O.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. **PE 2000.A Powerful Tool to Correlate PhaseEquilibria.***Herbert UtzVerlag- Wissenschaft*, 2000.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria.** 2nd. Ed., *Prentice-Hall*, New Jersey, 1986.

PRAUSNITZ, J. M.; CHUEH, P. L.; **Computer calculation for high pressure vapor-liquid equilibria.** Englewood-Cliffs, *Prentice-Hall*, 1968.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. **On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions.** *Chem. Rev.*, v. 44, p. 233-244, 1949.

REID, R.C.; LELAND-JR., T.M. **Pseudocritical Constants.** *AIChE Journal*, v. 11, p. 228-237, 1965.

ROBERTS, L. R.; WANG, R. H.; AZARNOOSH, A.; McKETTA, J. J. **Methane-n-Butane System in the Two-Phase Region.** *Journal of Chemical and Engineering Data*, 7, 484-485, 1962.

ROCHA, A. A. *Publicação técnica nº 1.69.* Rio de Janeiro, UFRJ/COPPE, 1969.

RODRIGUES, J. E.; ARAUJO, M. E.; AZEVEDO, F. F. M.; MACHADO, N. T. **Phase Equilibrium Measurement of Brazil Nut (*Bertholletia excels*) Oil in Supercritical Carbon Dioxide.** *Journal of Supercritical Fluids*, 34: 223-229, 2005.

- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases & Liquids**. Fourth Edition, McGraw-Hill, 1987.
- RIHA, V.; BRUNNER, G. **Phase equilibrium of Fish Ethyl Esters with Supercritical Carbon Dioxide**. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.15, p.33-50, 1999.
- SALAZAR, J. L. A. **Curso Basico de Simulación de Processos com Aspen Hysys 2006**. *Desarrollo y producción*, YPFB Corporation, 2006.
- SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. New York, 3rd Ed., *JohnWiley & Sons, Inc.*, 1999.
- SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. New York, 3rd Ed., *John Wiley & Sons, Inc.*, 1999.
- SÁNCHEZ, F. G.; JIMÉNEZ, G. E.; OLIVER, G. S.; SILVA, A. G. **High-pressure (vapor-liquid) equilibria in the (nitrogen+n-heptane) system**. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39, 893-905, 2007.
- SECUIANU, C.; FEROIU, V.; GEANĂ, D. **Phase behavior for carbon dioxide + ethanol system: Experimental measurements and modeling with a cubic equation of state**. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47, 109–116, 2008.
- SECUIANU, C.; FEROIU, V.; GEANĂ, D. **High-Pressure Phase Equilibria for the Carbon Dioxide + 1-Propanol System**. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 53, 2444–2448, 2008.
- SHIM, J.; KOHN, J. P. **Multiphase and Volumetric Equilibria of Methane - n-Hexane Binary System at Temperatures between -110 and 150°C**. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 7, 3-8, 1962.
- SKJOLD-JORGENSEN, S. **Gas Solubility Calculations 11: Application of a New Group Contribution Equation of State**. *Fluid Phase Equilibria*, 16, 317-351, 1984.
- SILVA, W. A.; VARGENS, H. S.; COSTA, E. C.; SILVA, I. R.; LOPES, J. V. M.; MACHADO, N. T.; ARAÚJO, M. E. **Corrrelação do Equilíbrio de Fases de Sistemas Binários de Constituintes de Misturas com Bioativos e Dióxido de Carbono Supercrítico**. *Anais do 13º Encontro de Profissionais da Química da Amazônia*. v.1, p. 1-10, 2013.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. Tradução Eduardo Mach Queiroz, Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. – Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- SMITH, J.M.; VAN NESS, H. C. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. Fourth Ed., Mc-Graw-Hill Company, New York, 1987. 698p.
- SOAVE, G. **Improving the Treatment of Heavy Hydrocarbon by the SRK EOS**. *Fluid Phase Equilibria*, 84:339-342, 1993.

SOAVE, G. **Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State.** *Chemical Engineering Science*, v.27, p. 1192-1203, 1972.

SPOLARE; PAULINE; JOANNIS-CASSAN; CLAIRE, DURAN; ELIE; ISAMBERT; ARSÈNE. **Commercial Applications of Microalgae.** *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 101 (6), 201-211, ISSN 1389-1723, 2006.

STRYJEK, R. J.H. VERA, J.H. PRSV: **An Improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Nonideal Mixtures.** *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 64, p. 334-340, 1986.

TERIBELE, T.; SANTOS, J.L.; ARAUJO, M. E. **Simulação de uma Unidade de Turbo-Expansão de Gás Natural Empregando Diferentes Equações de Estado.** *Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, CD-ROM, v. 1. p. 1-8, 2006

TRAUB, P.; STEPHAN, K. **High-Pressure Phase Equilibria of the System CO₂-Water-Acetone measured with a new apparatus.** *Chemical Engineering Science*, 45, 751-758, 1990.

TREBBLE, M. A.; BISHNOI, P. R. **Development of a New Four-Parameter Cubic Equation of State.** *Fluid Phase Equilibria*, 35:1-18, 1987.

VARGENS, H. S; AZEVEDO, F. F. M; ARAÚJO, M. E. **Correlação do Equilíbrio de Fases entre constituintes de Óleos Vegetais e Dióxido de Carbono Supercrítico.** In: *Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, p. 266, Foz do Iguaçu, PR, 2010.

VARGENS, H. S. **Modelagem e Simulação do Fracionamento de Correntes Líquidas de Produtos Naturais em Colunas em Contra Corrente usando Dióxido de Carbono Supercrítico.** *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, 2011.*

VAZ, C. E. M.; MAIA, J. L. P.; SANTOS, W. G. dos. **Tecnologia da Indústria do Gás Natural.** *Petróleo Brasileiro S.A.* 1ª ed. São Paulo. Ed. Blucher, 2008.

WANG, H., GOTO, M., SASAKI, M., HIROSE, T. **Separation of α -tocopherol and Squalene by Pressure Swing Adsorption in Supercritical Carbon Dioxide.** *Industrial and Engineering Chemical Research*, v.43, p. 2753-2758, 2004.

WEI, Y. S., SADUS, R. J. **Equations of State for the Calculation of Fluid-phase Equilibria.** *AIChE Journal*, v. 46, p. 169-196, 2000

WEBER, L. A. **Vapour-liquid Equilibria Measurements for Carbon Dioxide with Normal and isobutane from 250 to 280 K.** *Cryogenics*, 25, 338-342, 1985

WEBER, W.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. **Vapour-liquid Equilibria and Calculations using the Redlich-Kwong-Aspen Equation of State for Tristearin, Tripalmitin and Triolein in CO₂ and Propane.** *Fluid Phase Equilibria*, v.158-160, p. 695- 706, 1999.

WEBSTER, L. A.; KIDNAY, A. J. **Vapor-Liquid Equilibria for the Methane-Propane-Carbon Dioxide Systems at 230K and 270K.** *Journal of Chemical and Engineering Data*, 46, 759-764, 2001.

WEHE, A. H.; McKETTA, J. J. **n-Butane-1-Butene-Water System in the 3-Phase Region.** *Journal of Chemical and Engineering Data*, 6, 167-172, 1961.

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 230k and Its Constituent Binaries at Temperatures from 207 to 270k.** *Journal of Chemical and Engineering Data*, 40, 726-731, 1995.

WONG, D. S.; SANDLER, S. I. **A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State.** *AIChE J.* 1992, 38, 671.

YAWS, C. L. **Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons.** Norwich NY: William Andrews, 2008.

YARYM-AGAEV, N. L.; SINYAVSKAYA, R. P.; KOLIUSHKO, I. I.; LEVINTON, L. Y. **Phase equilibria in the water-methane and methanol-methane binary systems under high pressures.** *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)*, 1985, 58, 165

YOON, J. H.; CHUN, M. K.; HONG, W. H.; LEE, H. **High-pressure Phase Equilibria for Carbon Dioxide-Methanol-Water System: Experimental Data and Critical Evaluation of Mixing Rules.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32, 2881-2887, 1993.

YUCELEN, B.; KIDNAY, A. J. **Vapor-Liquid Equilibria in the Nitrogen + Carbon Dioxide + Propane System from 240 to 330 K at Pressures to 15 MPa.** *Journal of Chemical and Engineering Data*, 44, 926-931, 1999.