

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA MECÂNICA

AFONSO FERREIRA MIGUEL JÚNIOR
VINICIUS SPRADA MAIA

**MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE
FASES EM FLUIDOS DE PETRÓLEO RICOS EM DIÓXIDO
DE CARBONO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2016

AFONSO FERREIRA MIGUEL JÚNIOR
VINICIUS SPRADA MAIA

**MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE
FASES EM FLUIDOS DE PETRÓLEO RICOS EM DIÓXIDO
DE CARBONO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Mecânica.

Orientador: Dr. Moisés Alves Marcelino Neto

CURITIBA
2016

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa **"Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Vapor de Fluidos de Petróleo Ricos em Dióxido de Carbono"**, realizado pelos alunos **Afonso Ferreira Miguel Junior e Vinicius Sprada Maia**, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Dr. Moisés Alves Marcelino Neto
DAMEC, UTFPR
Orientador

Prof. Dr. Luciano Rossi
DAMEC, UTFPR
Avaliador

Prof. Dr. Paulo Henrique dos Santos
DAMEC, UTFPR
Avaliador

Curitiba, 04 de julho de 2016

AGRADECIMENTOS

Fácil seria se pudéssemos nomear tanta gente que cruzou nosso caminho durante toda essa jornada numa página de papel em branco. Primeiramente nossas famílias por conquistarem isso junto conosco e, certamente, sentirem-se parte de cada tarefa difícil ao longo desse caminho tão cheio de dúvidas, muitos erros, acertos, medos e desafios. Entre tantas pessoas que nos ajudaram nos dizendo o que não fazer ou quando fazer algo incrível dentro dessa universidade contribuíram, certamente, para que nos tornássemos pessoas capazes de distinguir bons de maus momentos, todos necessários. Diante de um curso com tamanha dificuldade, desde o início precisamos de pessoas que se divirtam junto conosco, que compartilhem de nossas angústias e dúvidas no meio disso tudo. E claro, nesses anos todos de tanto esforço muitas apareceram, portanto, gostaríamos de agradecer aos nossos colegas e professores que de alguma maneira contribuíram para que nos tornássemos melhores profissionais, à nossa Universidade por dar-nos a oportunidade de aprender com excelência, a encarar os fatos e desafios da vida com clareza e serenidade. Ao nosso orientador, sempre paciente e disponível a atender nossas dificuldades. Cabe aqui também um agradecimento à nossa instituição que além de preparar-nos com excelência deu-nos a oportunidade de nos tornarmos grande amigos que compartilharam ao longo dos vários anos muito mais do que este trabalho. E claro, a Deus por tornar tudo isso possível. Muito obrigado.

RESUMO

SPRADA MAIA, Vinicius ; FERREIRA MIGUAL JÚNIOR, Afonso. MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE FASES EM FLUIDOS DE PETRÓLEO RICOS EM DIÓXIDO DE CARBONO. 73 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

Na indústria petrolífera, a predição de diagramas de fase é essencial na simulação de reservatório e no transporte de fluidos de petróleo. Devido às altas concentrações de dióxido de carbono em camadas do pré-sal, o estudo termodinâmico de misturas envolvendo hidrocarbonetos leves e CO₂ se tornou alvo de estudo de engenheiros mecânicos da área de ciências térmicas. O presente trabalho tem o foco na modelagem termodinâmica das curvas de bolha e de orvalho em equilíbrios de fase para os pares binários n-pentano/CO₂, Etano/CO₂, Propano/CO₂, n-Butano/CO₂, Isobutano/CO₂, Etileno/CO₂, Propileno/CO₂, como também no desenvolvimento de um cálculo flash isotérmico, ambos utilizando o software *Engineering Equation Solver* (EES). Para isso, foi utilizada a formulação PHI/PHI aplicada às equações de estado cúbicas de Peng-Robinson, comumente utilizadas na indústria do petróleo. Os dados foram validados a partir de artigos científicos. Foi possível a obtenção de diagramas P-xy para as misturas n-Pentano/CO₂, isobutano/CO₂, etileno/CO₂, n-butano/CO₂ e propileno/CO₂. Erros consideráveis foram observados, por exemplo, ao extrair resultados para ORV P da mistura n-pentano/CO₂.

Palavras-chave: Modelagem Termodinâmica, Equilíbrio de fases, Equações de Estado, Peng-Robinson, Hidrocarbonetos Leves.

LISTA DE SÍMBOLOS

T	Temperatura
P	Pressão
x_i	Composição da espécie "i" na fase líquida de uma mistura
y_i	Composição da espécie "i" na fase gasosa de uma mistura
F	Número de graus de liberdade de um sistema
π	Número de fases em equilíbrio de um sistema
N	Número de espécies de um sistema
\bar{X}	Conceito geral de propriedade parcial
V	Volume
H	Entalpia
U	Energia Interna
S	entropia
G	Energia de Gibbs
μ_i	Potencial químico de uma espécie "i"
f	Fugacidade
\bar{f}_i	Fugacidade parcial da espécie "i"
y_i	Concentração parcial da espécie "i" na fase vapor
P	Pressão
a	Atividade
$w^{\text{“}}$	Fator Acêntrico
P_c	Pressão Crítica
T_c	Temperatura Crítica
k_{ij}	Fator de interação binária
K	Fator de Compressibilidade
ϕ	Coefficiente de Fugacidade
K_i	Relação entre os coeficientes de fugacidade de uma espécie "i"
\bar{G}_i^E	Energia de Gibbs em excesso parcial
\bar{G}_i^R	Energia de Gibbs residual parcial
y_T	Fator de iteratividade para pontos de bolha
x_T	Fator de iteratividade para pontos de orvalho

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama PTxy para o equilíbrio líquido/vapor	4
Figura 2 – Diagrama P-xy para o equilíbrio líquido/vapor.	5
Figura 3 – Diagrama T-xy para o equilíbrio líquido/vapor.	6
Figura 4 – Fluxograma para cálculo de curvas de bolha	16
Figura 5 – Fluxograma desenvolvido para cálculos de BOL P	18
Figura 6 – Fluxograma desenvolvido para cálculos de ORV P	20
Figura 7 – Fluxograma desenvolvido para cálculos de BOL T	22
Figura 8 – Fluxograma desenvolvido para cálculos de ORV T	23
Figura 9 – Gráfico do BOL P calculado pelo algoritmo desenvolvido no EES para a mistura n-pentano/CO ₂	34
Figura 10 – Gráfico comparativo do BOL P calculados e os pontos obtidos pelo artigo de Cheng et al. (1989)	35
Figura 11 – Gráfico do ORV P calculado pelo algoritmo desenvolvido no EES para a mistura n-pentano/CO ₂	36
Figura 12 – Gráfico comparativo do ORV P calculados e os pontos obtidos pelo artigo de Cheng et al. (1989)	36
Figura 13 – diagramas P-xy para as misturas binária CO ₂ /n-Pentano à temperatura de 252.67K	37
Figura 14 – Gráfico comparativo dos BOL P da mistura binária Isobutano/CO ₂ calculados pelo EES e os pontos obtidos pelo artigo de NAGAHAMA et al. (1974)	38
Figura 15 – Gráfico do ORV P calculado pelo algoritmo desenvolvido no EES para a mistura Isobutano/CO ₂	39
Figura 16 – Diagrama P-xy calculado pelo algoritmo desenvolvido no EES para a mistura Isobutano/CO ₂	39
Figura 17 – Comparação entre os pontos obtidos pelo EES e os fornecidos pelo artigo de NAGAHAMA et al. (1974)	40
Figura 18 – ORV P para a mistura binária Etileno/CO ₂	41
Figura 19 – Diagrama P-xy calculado pelo algoritmo desenvolvido no EES para a mistura Etileno/CO ₂	41
Figura 20 – Comparação entre os pontos de bolha para a mistura Propileno/CO ₂ obtidos pelo EES e os fornecidos pelo artigo de NAGAHAMA et al. (1974)	42
Figura 21 – ORV P para a mistura binária Propileno/CO ₂	43

Figura 22 – Diagrama P-xy calculado pelo algoritmo desenvolvido no EES para a mistura Propileno/CO ₂	44
Figura 23 – Comparação entre os pontos de bolha para a mistura n-Butano/CO ₂ obtidos pelo EES e os fornecidos pelo artigo de NAGAHAMA et al. (1974)	44
Figura 24 – ORV P para a mistura binária n-Butano/CO ₂	45
Figura 25 – Diagrama P-xy calculado pelo algoritmo desenvolvido no EES para a mistura n-Butano/CO ₂	46
Figura 26 – Erro encontrado no ORV P da mistura n-pentano/CO ₂ à temperatura de 262,00K	46
Figura 27 – Erro encontrado no BOL T da mistura n-pentano/CO ₂ à pressão de 12bar utilizando-se k_{ij} constante	48
Figura 28 – Erro encontrado no BOL T da mistura n-pentano/CO ₂ à pressão de 20bar utilizando-se um valor de k_{ij} variando conforme Barrios et al. (2011)	49
Figura 29 – Erro encontrado no BOL T da mistura n-pentano/CO ₂ à pressão de 20bar utilizando-se um valor de k_{ij} variando conforme Abbas et al. (2011)	50
Figura 30 – Fluxograma desenvolvido para cálculos de ORV T	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Frações típicas do petróleo	33
Tabela 2 – Comparação entre os pontos de bolha obtidos pelo EES e os fornecidos pelo artigo de Cheng et al. (1989) para a mistura n-Pentano/CO ₂ . . .	35
Tabela 3 – Comparação entre os pontos de orvalho obtidos pelo EES e os fornecidos pelo artigo de Cheng et al. (1989) n-Pentano/CO ₂	37
Tabela 4 – Comparação entre os pontos de bolha obtidos pelo EES e os fornecidos pelo artigo de NAGAHAMA et al. (1974) para a mistura Isobutano/CO ₂	38
Tabela 5 – Comparação entre os pontos de bolha obtidos pelo EES e os fornecidos pelo artigo de NAGAHAMA et al. (1974) para a mistura Etileno/CO ₂	40
Tabela 6 – Comparação entre os pontos de bolha obtidos pelo EES e os fornecidos pelo artigo de NAGAHAMA et al. (1974) para a mistura Propileno/CO ₂	42
Tabela 7 – Comparação entre os pontos de bolha obtidos pelo EES e os fornecidos pelo artigo de NAGAHAMA et al. (1974) para a mistura n-Butano/CO ₂	45
Tabela 8 – Tabela que relaciona o contador de iterações (A) com a concentração pré-definida	47

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1	Predição de Equilíbrio de Fases	3
2.2	Diagramas ELV	4
2.3	Propriedades Parciais	6
2.4	Critérios para o Equilíbrio de Fases	7
2.4.1	Critério da igualdade dos Potenciais Químicos	7
2.4.2	Critério da igualdade das Fugacidades	8
2.4.3	Lei de Raoult	10
2.5	Equações de Estado	11
2.6	Formulações para predição de Equilíbrios de Fase	12
2.6.1	Formulação PHI/PHI (Equações de estado)	13
2.6.2	Formulação GAMMA/PHI (Coeficiente de Atividade)	14
3	METODOLOGIA	15
3.1	Modelos desenvolvidos pela Literatura	15
3.2	Adaptação dos modelos de Assael ao EES	17
3.2.1	Fluxograma desenvolvido para o BOL P	17
3.2.2	Fluxograma desenvolvido para o ORV P	19
3.2.3	Fluxograma desenvolvido para o BOL T	21
3.2.4	Fluxograma desenvolvido para o ORV T	21
3.3	Modelagem Computacional	21
3.3.1	Algoritmo desenvolvido para o BOL P	23
3.3.2	Algoritmo desenvolvido para o ORV P	28
3.4	Algoritmo desenvolvido para o BOL T	30
3.4.1	Algoritmo desenvolvido para o ORV T	31
4	RESULTADOS OBTIDOS	33
4.1	Diagramas P-xy	33
4.1.1	Mistura binária n-Pentano/CO ₂	34
4.1.2	Mistura binária Isobutano/CO ₂	37
4.1.3	Mistura binária Etileno/CO ₂	40
4.1.4	Mistura binária Propileno/CO ₂	42
4.1.5	Mistura binária n-Butano/CO ₂	43

4.1.6	Falhas no modelo	45
4.2	Diagramas T-xy	47
4.3	Cálculo de Flash Isotérmico	49
5	CONCLUSÃO	52
	Referências	53
APÊNDICE A	BOL P	55
APÊNDICE B	ORV P	59
APÊNDICE C	BOL T	63
APÊNDICE D	ORV T	67
APÊNDICE E	CÁLCULO DE FLASH	71

1 INTRODUÇÃO

Na indústria do petróleo, a predição de diagramas de fases é essencial na simulação de reservatórios e no transporte de fluidos de petróleo. A separação, as reações e o escoamento destes fluidos são parte de um processo químico sendo necessário conhecer as condições de equilíbrio de fases. Um diagrama de fases é uma representação gráfica das condições de equilíbrio termodinâmico.

A capacidade de se desenvolver diagramas de fases das misturas encontradas nos reservatórios de petróleo, sob as diferentes condições as quais elas são submetidas desde a extração nos poços até o processo de destilação nas refinarias, é fundamental para sua correta produção e posterior tratamento. Nesses tratamentos existe uma variedade de dificuldades, dentre elas, destacam-se: a alta presença de gás sulfídrico (H_2S) dos hidrocarbonetos, que nada mais é do que a decomposição de material orgânico provocada por ação bacteriana; alta razão de gás natural livre no escoamento; altas pressões; baixas temperaturas no ambiente submarino e, finalmente, a alta presença de dióxido de carbono (CO_2), problema esse que será abordado neste trabalho, visto que os primeiros testes realizados nos poços do pré-sal de Santos indicaram alta presença de CO_2 associado ao gás natural, em proporção média de 12% podendo alcançar até 50%.(MORAIS, 2013)

Diversos autores investigaram a habilidade de diferentes substâncias para dissolver o dióxido de carbono ou a influência de grandes moléculas nas propriedades termodinâmicas de um fluido, juntamente a ele (SECUIANU et al., 2016).

O conhecimento do equilíbrio de fases para misturas contendo dióxido de carbono é essencial para muitas aplicações industriais como os processos de separação química e a destilação na indústria petrolífera e também os processos de extração de substâncias naturais e industriais (CHORAŻEWSKI et al., 2015). O comportamento das fases destes sistemas binários tem sido investigado desde as primeiras medições de Kuenen em 1897 (NAGAHAMA et al., 1974).

Para prever este equilíbrio, ferramentas são utilizadas, como as equações de estado cúbicas e, para obter cada uma das fases da mistura no caso do sistema binário hidrocarboneto/ CO_2 , é utilizado um parâmetro não nulo de interação binária, denominado de k_{ij} (COUTINHO et al., 1994).

Atualmente o desenvolvimento dos diagramas de fase utiliza linguagens de programações complexas, sendo que o uso de um software de linguagem mais simples leva a acessibilidade maior destes dados. Assim, a análise termodinâmica de misturas desenvolvida neste trabalho utiliza uma ferramenta de linguagem prática como o EES (Engineering Equation Solver), facilitando a acessibilidade ao desenvolvimento de diagramas de fases. O

presente trabalho tem como objetivo modelar termodinamicamente o equilíbrio de fases, mais especificamente o Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) para misturas binárias envolvendo hidrocarbonetos leves e o CO_2 sob temperaturas abaixo do ponto crítico. Esta modelagem foi realizada a fim de prever o estado de equilíbrio para as misturas binárias consideradas neste estudo por meio do desenvolvimento de Curvas de Bolhas e de Orvalho para pressões e temperaturas constantes, além do cálculo de um Flash para cada par binário analisado. Foi selecionado o grupo de Hidrocarbonetos Leves pela fácil aquisição de dados de equilíbrio para suas misturas com o CO_2 .

Geralmente durante a graduação do curso de Engenharia Mecânica, não são realizados estudos de misturas líquidas reais, sendo somente abordadas análises envolvendo substâncias puras e em alguns casos, misturas gasosas ideais. Assim, o desenvolvimento deste projeto levou em consideração conceitos relacionados à Termodinâmica de soluções cujos estudos tiveram início na metade do Século XIX a partir do estudo de J. Willard Gibbs que acabou por transformar a Termodinâmica através da introdução de conceitos e métodos que abrangiam não somente o estudo de sistemas com apenas uma espécie, como também misturas multifásicas. Os conceitos definidos por Gibbs são utilizados na atualidade, tendo como uma de suas principais aplicações o desenvolvimento de estudos relacionados à previsão de diagramas que representam o equilíbrio de fases de sistemas multifásicos para n componentes (PRAUSNITZ et al., 1998).

Este estudo relaciona tais conceitos com aplicações atuais na indústria do petróleo, mais especialmente com estudos relacionados às situações de equilíbrio de fases. A alta concentração de dióxido de carbono na extração de óleo da camada do pré-sal torna interessante o desenvolvimento de diagramas ELV para misturas envolvendo hidrocarbonetos e CO_2 , definindo assim o foco do presente estudo como sendo a modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases de misturas binárias envolvendo hidrocarbonetos e dióxido de carbono.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os conceitos termodinâmicos apresentados neste capítulo são um compêndio dos seguintes autores: [Smith et al. \(2000\)](#), [Sandler et al. \(2006\)](#), [Walas \(2013\)](#), [Wylen et al. \(1985\)](#) e [Elliott e Lira \(1999\)](#) e servirão como base para se compreender a metodologia a ser empregada neste trabalho.

2.1 PREDIÇÃO DE EQUILÍBRIO DE FASES

O equilíbrio de fases é uma condição estática na qual não existem alterações macroscópicas nas propriedades termodinâmicas do sistema. Nessa condição as propriedades são independentes do tempo e de sua história prévia, sendo assim, estáveis, sem sujeição a mudanças catastróficas para pequenas variações de condições externas.

Quando um sistema está em equilíbrio, a temperatura, pressão e composição de cada espécie atingem valores finais e permanecem constantes em nível macroscópico, porém é importante ressaltar que, a nível microscópico, o equilíbrio entre as fases não é estático, havendo transferência de moléculas de uma fase para outra. Mesmo havendo tal transferência há uma igualdade entre as taxas médias de passagem das moléculas de uma fase para a outra, configurando-se então um estado macroscópico de equilíbrio.

No equilíbrio, as definições das propriedades termodinâmicas da mistura em relação as suas concentrações não são simples como as definidas para sistemas puros pois dependem também das parcelas de interação química entre as espécies presentes no sistema. Enquanto que as equações para sistemas puros dependem somente de equações de estado que levam em conta apenas propriedades do sistema como um todo. As equações para sistemas com mais de um componente dependem de equações de estado apropriadas para misturas e também de definições de propriedades para cada um dos componentes em cada uma das fases, essas propriedades são chamadas Propriedades Parciais Molares.

O objetivo do estudo termodinâmico de equilíbrio de fases é descrever quantitativamente a distribuição de todos os componentes em cada uma das fases presentes em uma mistura em equilíbrio. O teorema de Duhem define, para sistemas binários bifásicos a necessidade de no mínimo 3 variáveis: T (temperatura), P (pressão) e x_i (Composição da espécie i na fase líquida de uma mistura) ou y_i (Composição da espécie i na fase gasosa de uma mistura) para se determinar o estado intensivo de uma mistura. Assim, torna-se necessária a predição de diagramas de equilíbrio de fase para que, através de equações de estado pré-definidas, possa-se obter as propriedades termodinâmicas do sistema.

2.2 DIAGRAMAS ELV

O Teorema de Duhem relaciona o número de graus de liberdade de um sistema com seu o número de fases π e de espécies químicas N que o compõe. A Equação 2.1 define tal relação.

$$F = 2 - \pi + N \quad (2.1)$$

Portanto, para um sistema binário de mistura (com duas espécies químicas diferentes) é preciso no mínimo 3 variáveis para determinar o estado intensivo de um sistema. Escolhendo estas 3 variáveis como sendo as grandezas termodinâmicas temperatura, pressão e fração molar, é possível representar todos os estados de equilíbrio desse sistema através de gráficos tridimensionais. O equilíbrio líquido/vapor é relacionado a sistemas em que uma única fase líquida está em equilíbrio com o seu vapor. Um diagrama esquemático que pode representá-lo é mostrado na Figura 1, no qual a variação das 3 propriedades dependentes entre si resultam em superfícies tridimensionais.

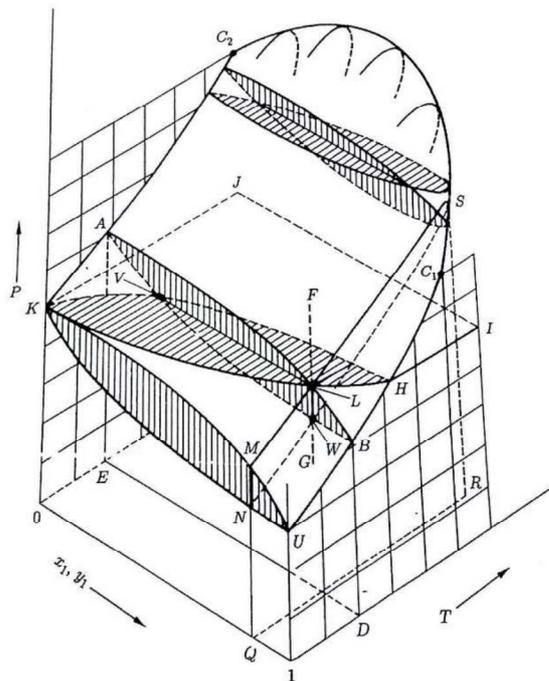


Figura 1 – Diagrama PTxy para o equilíbrio líquido/vapor

Fonte: (SMITH et al., 2000)

Para facilitar a visualização, os detalhes sobre o ELV para misturas binárias são representados normalmente por diagramas bidimensionais. Por exemplo, é possível realizar cortes no diagrama da Figura 1 em diversos planos fixando valores de uma das variáveis a fim de se analisar a dependência entre as outras propriedades. Fixando, portanto uma temperatura de interesse, surge um diagrama P-xy como representado na Figura 2. Nessa

figura, são fixados 3 valores de temperatura e analisadas a variação entre os valores da pressão e da composição de uma das espécies do sistema.

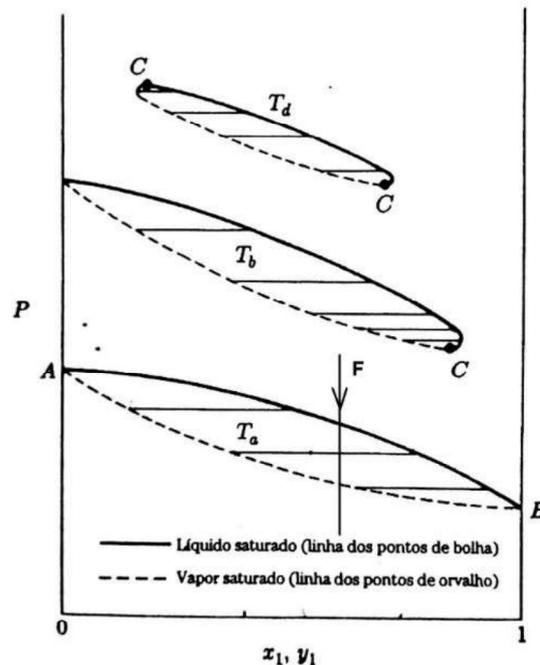


Figura 2 – Diagrama PTxy para o equilíbrio líquido/vapor

Fonte: (SMITH et al., 2000)

Em diagramas do tipo P-xy são traçadas curvas isotérmicas a partir do critério de equilíbrio de fases que delimitam as fases presentes em uma mistura, a partir de pontos de bolha ou pontos de orvalho. O ponto de bolha é definido como o ponto no qual a uma dada temperatura e pressão começam a formar as primeiras bolhas de vapor em uma mistura através da transformação de fases de uma de suas espécies. Já o ponto de orvalho é definido como o ponto no qual a uma dada temperatura e pressão começam a formar-se as primeiras gotas de líquido em uma mistura até ela tornar-se uma mistura formada apenas por líquido.

Pontos de bolha e de orvalho também podem ser verificados em diagramas T-xy com pressões constantes. Um exemplo desse diagrama pode ser visto na Figura 3.

Obviamente, outras seções podem ser realizadas no diagrama da Figura 1. Permite-se, por exemplo, fixar os valores das concentrações para obter-se um diagrama P-T no qual podem ser analisados pontos críticos de pressão e de temperatura. Como o objetivo do presente trabalho está no desenvolvimento de diagramas à pressão ou temperaturas constantes, os demais cortes possíveis não serão analisados.

Para o desenvolvimento de diagramas de equilíbrio de fases, torna-se indispensável um desenvolvimento matemático da compreensão do estado de equilíbrio de fases de um sistema. Assim sendo, há necessidade de compreender conceitos que ajudam a definir o estado de equilíbrio de uma mistura.

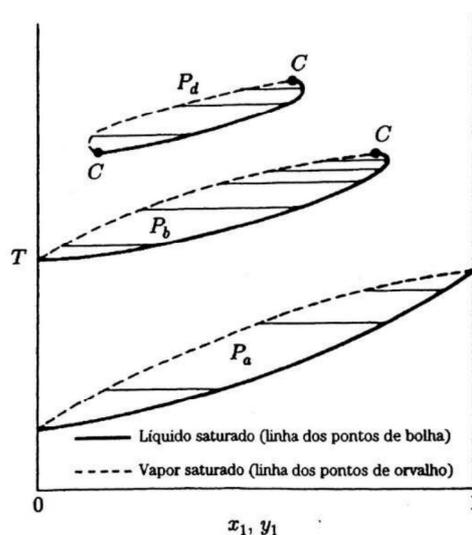


Figura 3 – Diagrama T-xy para o equilíbrio líquido/vapor

Fonte: (SMITH et al., 2000)

2.3 PROPRIEDADES PARCIAIS

O estudo de equilíbrios de fases está ligado diretamente à definição de propriedades termodinâmicas de fluidos e pode iniciar através da compreensão de casos que tratam de sistemas puros e monofásicos nos quais seu estado termodinâmico é completamente especificado fixando os valores de duas de suas propriedades extensivas, geralmente pressão e temperatura.

Para sistemas multifásicos de "n" componentes, as propriedades gerais do sistema dependem de parcelas individuais de cada espécie presente. Torna-se então necessária a definição das concentrações de cada uma das fases em cada um de seus estados para que as propriedades termodinâmicas parciais sejam definidas antes de se definir as propriedades totais da mistura.

Assim, para estabelecer uma dependência entre as concentrações de cada espécie e as equações que definem as propriedades extensivas do sistema, se torna necessária a avaliação de propriedades para cada um de seus componentes. Estas propriedades são definidas como Propriedades Parciais Molares, e são denotadas por \bar{X} , podendo representar V, H, U, S ou G, na qual "X" representa qualquer uma das propriedades termodinâmicas extensivas V (Volume), H (Entalpia), U (Energia Interna), S (Entropia) ou G (Energia Livre de Gibbs) da mistura, definidas sob condições de temperatura e pressão constantes. Essas propriedades podem assumir valores diferentes para cada espécie da mistura em cada uma das fases presentes, diferentemente da temperatura e da pressão.

Para melhor compreensão pode-se analisar o estado de equilíbrio de fases de misturas de gases perfeitos, no qual, à temperatura e pressão constantes, não há alteração de volume. Porém, se dois gases reais fossem misturados, não necessariamente o volume

da mistura seria igual à soma dos volumes de seus constituintes. Isso ocorre, devido a interação química que existe entre eles na mistura. Sendo assim, o volume real da mistura se torna dependente dos volumes parciais de cada um dos componentes e de suas concentrações. Tal análise pode ser submetida para casos envolvendo outras propriedades extensivas como as mencionadas anteriormente.

Entender o conceito de propriedade parcial é fundamental para o desenvolvimento de equações que definem um estado de equilíbrio de fases em uma mistura.

2.4 CRITÉRIOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES

Devido à complexidade termodinâmica de trabalhar com misturas multifásicas com n número de espécies, um critério que defina matematicamente a existência de um equilíbrio de fases em um sistema se torna essencial. Assim, a partir dos conceitos tratados anteriormente, definem-se critérios para que um sistema esteja em equilíbrio. É importante salientar que é adotada uma hipótese simplificadora da utilização de sistemas bifásicos, e conseqüentemente, as equações dispostas nesse Capítulo são para a análise desses sistemas.

2.4.1 CRITÉRIO DA IGUALDADE DOS POTENCIAIS QUÍMICOS

Para iniciar a definição de um critério para equilíbrio de fases, resgata-se o conceito da primeira lei da termodinâmica aplicada a mudanças de estado considerando processos reversíveis. Este conceito pode ser utilizado na definição de energia livre de Gibbs, uma grandeza associada à espontaneidade de reações. Uma definição para a Energia Livre de Gibbs, a partir deste conceito, pode ser descrita pela Equação 2.2.

$$dG = VdP - SdT \quad (2.2)$$

É possível associar um valor à Energia Livre de Gibbs para uma espécie de uma mistura, ou matematicamente, a sua derivada em relação ao número de mols desta espécie. A esta propriedade parcial molar relacionada à Energia Livre de Gibbs, define-se o potencial químico de uma espécie " i " ou, em outras palavras, a grandeza associada a uma variação da energia ao se adicionar um determinado número de moles de uma substância pura que o compõe. A Equação 2.3, traz uma definição de potencial químico a partir da Equação 2.2, definida anteriormente.

$$d\mu = vdP - sdT \quad (2.3)$$

Para que haja equilíbrio em um sistema fechado mantendo a energia e o volume constante já foi apontado que, primeiramente, é necessário que a pressão e temperatura

sejam homogêneas em toda mistura. Esse primeiro critério está definido nas Equações 2.4, 2.5.

$$P^I = P^{II} \quad (2.4)$$

$$T^I = T^{II} \quad (2.5)$$

Assim, aliado a este conceito, define-se também que em um sistema bifásico fechado, além da homogeneidade das pressões e das temperaturas em todo o sistema, o potencial químico da espécie “*i*” deve ser o mesmo nas duas fases, como pode ser visto na Equação 2.6. Se o potencial químico não é o mesmo em todas as fases presentes, haverá uma tendência de passagem de massa de uma fase para outra.

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (2.6)$$

A definição de potencial químico de Gibbs é fundamental para o estudo da termodinâmica de soluções, porém, seu conceito é abstrato, devido à sua relação com conceitos de entropia e energia interna. Assim, fez-se necessário o desenvolvimento de uma relação entre sua variação e a variação de quantidades fisicamente passíveis de medição, como a temperatura, pressão e composição, de uma substância. Esta relação se dá através da definição de valores de referência, ou também chamados de estados de referência, que devem ser escolhidos de forma criteriosa para que problemas envolvendo termodinâmica tenham resultados desejados.

Além desta dificuldade outro problema atrelado a utilização do conceito de potencial químico para o equilíbrio de fases, é o fato do mesmo não possuir um equivalente imediato no mundo físico, tornando-se desejável expressá-lo em termos de uma função auxiliar mais facilmente identificável no mundo real. Uma solução termodinâmica definida, denomina-se fugacidade. Ela é um artifício matemático para fugir da condição de potencial químico tendendo a menos infinito quando a pressão do sistema tende a zero.

2.4.2 CRITÉRIO DA IGUALDADE DAS FUGACIDADES

A definição de fugacidade advinda do potencial químico é o tema desta subseção. Assim, são definidos tópicos para a compreensão do seu conceito e da sua utilização na definição de critérios de equilíbrio de fases, atrelados à hipóteses matemáticas simplificadoras.

A partir da Equação 2.3, assumindo as hipóteses de temperatura constante e utilização de gases ideais, é possível definir uma relação entre a pressão e o potencial químico de um sistema, através da Equação 2.7.

$$d\mu_i = RT \cdot d \ln P \quad (2.7)$$

A Equação 2.7 faz uma relação entre o valor abstrato de potencial químico com valores de pressão e temperatura, propriedades passíveis de medição. Porém, esta equação pode ser apenas utilizada ao se trabalhar com gases ideais. Assim, Lewis definiu a função f , denominada de Fugacidade, utilizável para qualquer componente em qualquer sistema.

Segundo Wylen et al. (1985) a fugacidade é, essencialmente, uma pseudo-pressão que quando substituída pela pressão na Equação 2.7, pode-se de fato utilizar para gases reais as mesmas equações que são apenas usadas para gases ideais. Seu conceito advém da análise da variação do Potencial químico de Gibbs para um gás real durante um processo isotérmico à uma determinada temperatura T , e pode ser expresso pela Equação 2.8. Essa equação é análoga a forma que se definiu potencial químico a partir da pressão parcial de um gás ideal (Equação 2.7), porém, a fugacidade leva em consideração a não-idealidade do fluido analisado.

$$d\mu_i = RT \cdot d\ln f \quad (2.8)$$

É importante ressaltar que para um gás puro e ideal, o valor da fugacidade é igual ao valor da sua pressão. Como todos os sistemas ideais são definidos apenas para baixas pressões, segue-se a restrição da Equação 2.9 .

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1 \quad (2.9)$$

Em misturas, define-se também a fugacidade parcial molar de uma determinada espécie " i " como \bar{f}_i através da Equação 2.10. Para uma mistura de gases ideais, seu valor é igual ao valor da pressão parcial desta espécie no sistema ($y_i P$). Assim, a restrição definida pela Equação 2.9 pode ser expressa pela Equação 2.11. Na qual os valores de y_i e P representam a concentração parcial da espécie " i " na fase vapor e a pressão da mistura, respectivamente.

$$d\mu_i = \bar{R}T \cdot d\ln \bar{f}_i \quad (2.10)$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{\bar{f}_i}{y_i P} = 1 \quad (2.11)$$

Os conceitos apresentados referem-se a igualdade das fugacidades na mistura. Como o potencial químico foi definido como função da Energia de Gibbs molar parcial, através das Equação 2.10 pode-se afirmar que a mesma exigência feita para o potencial químico pode ser feita para a fugacidade em um sistema bifásico. Sendo assim, para que ocorra equilíbrio de fases a uma dada temperatura e pressão, o valor da fugacidade parcial molar de cada componente em cada uma das fases de uma mistura deve ser igual. Esta definição está expressa na Equação 2.12.

$$\bar{f}_i^I = \bar{f}_i^{II} \quad (2.12)$$

Outra forma de definição da Fugacidade pode ser evidenciada na Equação 2.13, derivada da Equação 2.7. Nela, os termos infinitesimais são integrados, e obtém-se uma relação entre as fugacidades f_i e f_i^0 . Essa relação entre as fugacidades é denominada de Atividade e representada pelo símbolo "a". O coeficiente de atividade, em uma solução ideal, é igual a 1. Portanto a Atividade pode ser aproximada como igual à concentração.

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \cdot \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (2.13)$$

2.4.3 LEI DE RAOULT

Um caso especial da utilização do critério de igualdade das fugacidades, esta relacionado à soluções ideais. Embora ele não seja tão preciso como outras metodologias aplicadas neste trabalho, pode servir como aproximação para casos em que se está trabalhando com misturas em baixas pressões, ou até mesmo como uma estimativa inicial para o desenvolvimento de métodos computacionais para previsão de equilíbrio de fases.

A lei de Raoult utiliza duas principais hipóteses simplificadoras do modelo de fugacidade adotado até então. São elas:

- A Fugacidade da espécie "i" na fase líquida pura, a temperatura e pressão do sistema, é igual à fugacidade deste mesmo componente saturado (líquido ou vapor) a mesma T, na sua pressão de saturação correspondente.
- O vapor saturado da espécie "i" pura, em uma temperatura T e à sua pressão de saturação, se comporta como um gás ideal.

A partir destas hipóteses, o critério da igualdade das fugacidades assume a forma das Equações 2.14 e 2.15, que relacionam os valores das composições na fase líquida e vapor, das espécies "i" e "j" que compõe uma mistura, com a pressão do sistema e as respectivas pressões de saturação de cada espécie.

$$x_i P_i^{sat} = y_i P \quad (2.14)$$

$$x_j P_j^{sat} = y_j P \quad (2.15)$$

Como o somatório das concentrações de cada um dos componentes em cada uma das fases deve ser igual a 1, é possível assim, se determinar um sistema com 4 incógnitas à T e P dados, e 4 equações. Portanto, este conjunto de equações pode ser resolvido para se determinar quantitativamente as composições de cada fase em um estado de equilíbrio.

O conceito sobre a Lei de Raoult tem um papel fundamental na estimativa inicial para a realização do método iterativo de previsão gráfica do equilíbrio de fases a partir das equações de estado. A próxima Seção definirá as equações de estado à serem utilizadas neste estudo.

2.5 EQUAÇÕES DE ESTADO

Na obtenção de propriedades termodinâmicas a partir de métodos computacionais é necessário definir a equação de estado mais adequada para o sistema a ser estudado. Uma equação de estado pode ser vista como uma relação matemática que descreve o estado da matéria sob um dado conjunto de condições termodinâmicas. Estas são diversas, e variam conforme o tipo de utilização. A equação de estado mais antiga e mais conhecida é a de Van der Waals. Ela é resultado de uma alteração semi-teórica da equação dos gases perfeitos. Porém, para aplicações modernas, sua utilização é imprecisa. Logo, utilizam-se equações de estado generalizadas.

No presente trabalho, a equação de estado a ser utilizada é a de Peng-Robinson, indicada para estudos de hidrocarbonetos e gases inorgânicos (SANDLER et al., 2006), sendo esta a mais utilizada na indústria do petróleo (GAO et al., 1992). Sua formulação geral para espécies puras está exemplificada pela Equação 2.16.

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a(T)}{\underline{V}(\underline{V} + b) + b(\underline{V} - b)} \quad (2.16)$$

Nas quais os valores de "a" e "b" podem ser calculados pelas Equações 2.17, 2.18 e 2.19. Nas quais são definidas também fatores "k" e "α", definido pelas Equações 2.20 e 2.21 .

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a(T)}{\underline{V}(\underline{V} + b) + b(\underline{V} - b)} \quad (2.17)$$

$$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (2.18)$$

$$b(T) = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.19)$$

$$\sqrt{\alpha} = 1 - m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \quad (2.20)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226w - 0.26992w^2 \quad (2.21)$$

Onde "w" representa o Fator Acêntrico, um número associado a esfericidade das moléculas, que deve ser fornecido previamente ao cálculo de determinação de propriedades de qualquer mistura.

Analisando apenas um componente puro, as equações de estado de Peng-Robinson apenas requerem o conhecimento dos valores de pressão crítica (P_c), temperatura crítica (T_c) e do fator acêntrico. Para melhorar a performance destas equações, utilizando-as para misturas binárias, é necessária a introdução de um fator de interação binário k_{ij} . Os valores de k_{ij} são calculados através de métodos empíricos que podem ser obtidos em bibliotecas

de dados acadêmicos. A nova forma da equação de Peng-Robinson para misturas pode ser vista na Equação 2.22, na qual os valores de a_m e b_m são novos parâmetros calculados a partir da equação de estado de Peng-Robinson para espécies puras, e podem ser expressos pelas Equações 2.23 e 2.24.

$$P = \frac{RT}{V - b_m} - \frac{a_m(T)}{V(V + b_m) + b_m(V - b_m)} \quad (2.22)$$

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.23)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (2.24)$$

Para gases ideais, as equações de estado de Peng-Robinson podem também ser utilizadas para o cálculo do Fator de Compressibilidade "Z", parâmetro que expressa o afastamento dos gases (ou outras fases) reais em relação ao gás ideal, além de funções de saídas para outras propriedades termodinâmicas. Uma propriedade termodinâmica utilizada no presente trabalho é a de Coeficiente de Fugacidade, que também pode ser calculada pelas equações de estado de Peng-Robinson. A formulação matemática que define o cálculo desta propriedade está definida na Equação 2.25.

$$\ln(\hat{\phi}_k) = -\ln(Z - B) + \frac{B_k}{B}(Z - 1) - \frac{A}{B\sqrt{8}} \ln\left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B}\right) \left(\frac{2 \sum_j x_j A_{jk}}{A} - \frac{B_k}{B}\right) \quad (2.25)$$

Além disso, as equações de estado de Peng-Robinson podem também ser utilizadas para se determinar diversas propriedades de fluidos incluindo a entalpia e entropia de uma mistura. Isso pode ocorrer desde que o calor específico do fluido puro no seu estado de gás ideal seja conhecido como uma função da temperatura. Se ele obedecer a lei dos gases ideais. Logo, essa é a única informação necessária para calcular a entalpia e a entalpia relativa, porém, se ele não obedecer esta lei, termos adicionais devem ser incluídos nas funções de entalpia e entropia.

2.6 FORMULAÇÕES PARA PREDIÇÃO DE EQUILÍBRIOS DE FASE

Toda a predição de equilíbrios bifásicos parte de formulações matemáticas baseadas na Equação 2.12, definida na seção anterior deste capítulo. Porém, esta análise do equilíbrio pode ser feita através de duas formulações. Uma delas através da definição de um Coeficiente de Atividade (Formulação Gamma/Phi), geralmente utilizada para trabalhar-se com misturas líquidas (soluções), e a outra através da utilização de equações de estado para descrever não somente a fase gasosa, como também a fase líquida (Formulação Phi/Phi).

2.6.1 FORMULAÇÃO PHI/PHI (EQUAÇÕES DE ESTADO)

Inicialmente, para descrever a formulação que utiliza equações de estado, é necessário o desenvolvimento de um novo conceito denominado de Coeficiente de Fugacidade (ϕ). Ele advém do conceito de energia de Gibbs residual parcial (\bar{G}_i^R), uma diferença entre as energias de Gibbs parciais de um componente de uma mistura, e o seu valor como se estivesse tratando de um gás ideal. Assim, a partir deste conceito, analogamente à Equação 2.13, é definida uma relação entre a energia de Gibbs residual e o valor da fugacidade de um componente de uma mistura, expressa nas Equações descritas por 2.26

$$\bar{G}_i^R = \mu_i - \mu_i^{gi} = RT \cdot \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \quad (2.26)$$

Ao logaritmando, denota-se: coeficiente de fugacidade de uma espécie "i" em uma mistura. A Equação 2.27 define coeficiente de fugacidade.

$$\phi_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \quad (2.27)$$

É importante salientar que o conceito de igualdade de fugacidades pode se estender também para coeficientes de fugacidades, adicionando-se a análise das composições de uma espécie "i" em cada uma das fases presentes na mistura. A formulação Phi/Phi pode ser descrita através da Equação 2.28.

$$y_i \phi_i^I = x_i \phi_i^{II} \quad (2.28)$$

Uma relação entre os coeficientes de fugacidade de uma espécie "i" em uma mistura, pode ser utilizada para se definir o quão próxima ela se encontra do equilíbrio. A esta relação (Equação 2.29), denota-se " K_i " (Relação entre os coeficientes de fugacidade de uma espécie "i"). Nota-se que, quão mais próximo de 1 for o valor de K_i , mais próxima a mistura está do equilíbrio.

$$K_i = \frac{\phi_i^I}{\phi_i^{II}} \quad (2.29)$$

Como pode ser visto, nesta formulação, para ambas as fases utiliza-se o conceito de Coeficiente de Fugacidade para se definir o equilíbrio. Assim, termodinamicamente, torna-se necessária a utilização de equações de estado no cálculo deste coeficiente, através da Equação 2.25. Computacionalmente, o EES calcula os valores destes coeficientes através da equação de estado de Peng-Robinson, que serão utilizadas no desenvolvimento deste estudo. Quando as mesmas equações de estado são utilizadas para as duas fases, obtém-se boas predições de equilíbrios de fase, segundo (SMITH et al., 2000). Além da possibilidade de ser obtidas para gamas extensas de temperatura e pressão, incluindo regiões próximas ao ponto crítico, diferentemente da formulação GAMMA/PHI.

2.6.2 FORMULAÇÃO GAMMA/PHI (COEFICIENTE DE ATIVIDADE)

Através de um conceito semelhante ao utilizado para a formulação Phi/Phi, define-se Energia de Gibbs em excesso (\bar{G}_i^E). Similarmente à Energia de Gibbs residual parcial (\bar{G}_i^R), \bar{G}_i^E pode ser definido como a diferença entre as Energias de Gibbs parciais de um componente na mistura, e o seu valor como se estivesse tratando de uma solução ideal. Trabalhando-se, matematicamente da mesma forma que na formulação Phi/Phi, é possível também definir uma relação entre a Energia de Gibbs em excesso parcial e a fugacidade, expressa através da Equação.

$$\bar{G}_i^E = \mu_i - \mu_i^{id} = RT \cdot \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.30)$$

Ao termo definido internamente ao logaritmo, denota-se: Coeficiente de Atividade de uma espécie "i" em uma mistura. A Equação 2.31 define Coeficiente de Atividade. Note que o Coeficiente de atividade pode ser definido também como uma relação entre a atividade e a concentração na fase líquida da espécie "i". Esta formulação não foi utilizada na metodologia do presente estudo.

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.31)$$

A partir destas formulações, a literatura fornece fluxogramas iterativos para o desenvolvimento de diagramas de fase. Estes fluxogramas serviram como base para o desenvolvimento de métodos computacionais para predição do equilíbrio de fases.

3 METODOLOGIA

Visto que o objetivo do presente trabalho é desenvolver diagramas de fase, todas as conceituações realizadas anteriormente são base para a definição de uma metodologia para este desenvolvimento.

A metodologia deste estudo será apresentada com fluxogramas básicos para a determinação das condições do ELV de misturas binárias. Estes fluxogramas têm como base a formulação PHI/PHI, já comentada anteriormente.

3.1 MODELOS DESENVOLVIDOS PELA LITERATURA

O desenvolvimento de um diagrama de fases pode se dar primordialmente utilizando-se duas formulações básicas: PHI/PHI e GAMMA/PHI. Neste trabalho, foi utilizada a formulação PHI/PHI. As principais literaturas relacionadas à termodinâmica de soluções trazem fluxogramas que definem metodologias para a determinação de pontos de bolha e pontos de orvalho. Dentre estas literaturas, destacam-se [Smith et al. \(2000\)](#), [Sandler et al. \(2006\)](#) e [Assael et al. \(1996\)](#).

Primeiramente, [Smith et al. \(2000\)](#) desenvolveram fluxogramas iterativos para o cálculo de pontos de Orvalho e de Bolha, nos quais são definidas 4 classes para problemas envolvendo o ELV:

- BOL P: Cálculo de y_i e P, dados x_i e T
- ORV P: Cálculo de x_i e P, dados y_i e T
- BOL T: Cálculo de y_i e T, dados x_i e P
- ORV T: Cálculo de x_i e T, dados y_i e P

Além disso, [Smith et al. \(2000\)](#) definem outra aplicação do ELV, o cálculo Flash, relacionado ao fato de que um líquido a uma pressão igual ou superior à sua pressão no ponto de bolha evapora parcialmente quando a pressão é reduzida a um valor abaixo da pressão no ponto de bolha produzindo um sistema bifásico com vapor e líquido em equilíbrio.

Assim, através de procedimentos iterativos, é possível desenvolver soluções eficientes para cada um destes 5 problemas. Neste trabalho não foram utilizados os fluxogramas de [Smith et al. \(2000\)](#), devido à sua utilização da formulação GAMMA/PHI para o desenvolvimento dos *flowcharts*.

De forma semelhante, Smith et al. (2000) também desenvolvem soluções para estes 5 problemas através de fluxogramas. Porém, apesar de fazerem uso de equações de estado, não introduzem o conceito de coeficiente de fugacidade nestes diagramas, impossibilitando assim, a utilização dos mesmos para modelagens no software EES (KLEIN; ALVARADO, 1992).

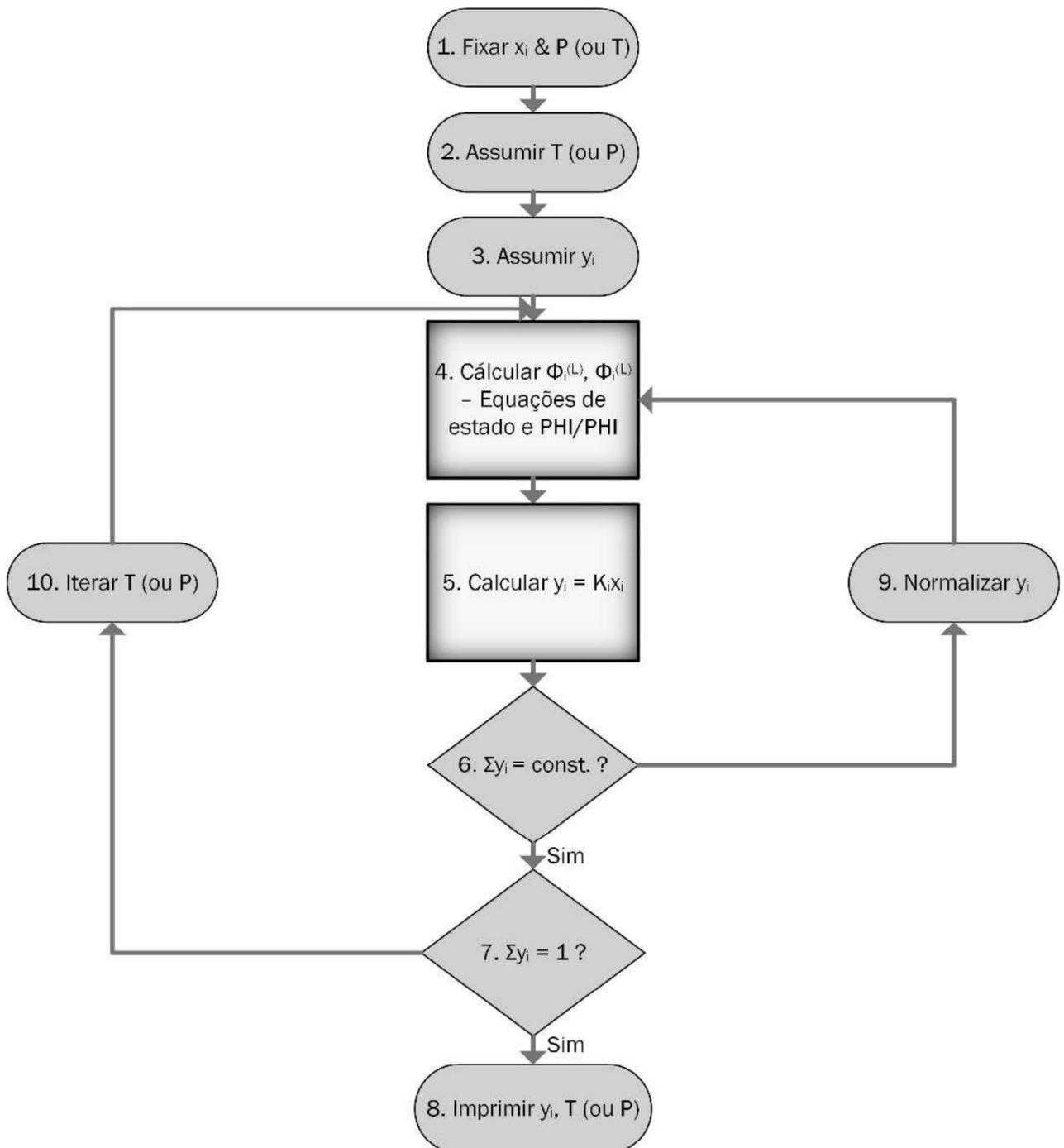


Figura 4 – Fluxograma para cálculo de curvas de bolha

Fonte: (ASSAEL et al., 1996)

O desenvolvimento de fluxogramas para a solução dos problemas relacionados ao

ELV utilizando equações de estado através do conceito de coeficiente de fugacidade foi encontrado no trabalho de Assael et al. (1996). Um destes fluxogramas pode ser visto na Figura 4, na qual é possível perceber que o processo inicia com a especificação dos valores de composição, pressão ou temperatura e, após todas as etapas, imprimem-se os valores da composição associada bem como a temperatura ou a pressão. Destaque para o passo 4 onde é realizada a igualdade dos coeficientes de fugacidade, que caracteriza o modelo de equilíbrio PHI/PHI adotado.

Os modelos desenvolvidos por Assael serviram como base para os fluxogramas desenvolvidos para implementação no software EES. Estes *flowcharts* são apresentados na sequência.

3.2 ADAPTAÇÃO DOS MODELOS DE ASSAEL AO EES

Devido à simplicidade da linguagem de programação utilizada pelo EES, os modelos desenvolvidos por Assael et al. (1996) tiveram de ser adaptados para sua implementação. A seguir, são apresentados fluxogramas desenvolvidos com base nos modelos de Assael, para a solução dos problemas previamente definidos.

3.2.1 FLUXOGRAMA DESENVOLVIDO PARA O BOL P

No modelo desenvolvido para implementação de um BOL P no EES (Figura 5), utiliza-se uma tabela paramétrica para inicialmente fixar os valores da temperatura e variar os valores da composição x_1 . Pelo fato deste procedimento não estar definido durante o algoritmo dentro do EES, esta etapa foi denominada "etapa 0".

O algoritmo inicia-se com a estimativa inicial dos parâmetros da pressão e da composição y_i que se deseja obter. Como o processo é iterativo e precisa que os valores sejam calculados de forma rápida, o valor adotado como uma pressão inicial é fundamental para a redução no tempo de processamento. Assim, para obter uma boa aproximação foi adotado que os valores relacionados às estimativas iniciais seguiriam a Lei de Raoult, definida na Seção 2.4 deste trabalho. É importante salientar que próximo as extremidades do diagrama de fases ($x_i = 0$ ou 1), a lei de Raoult se torna uma boa aproximação para valores reais e assim o processamento de dados se torna mais rápido nestes pontos. À estimativa inicial dos valores de pressão e concentração x_i , denominou-se a etapa 1 do algoritmo.

Na etapa 2, é necessário que seja criada uma relação entre as concentrações de cada espécie presente. É importante salientar que para o EES realizar o cálculo, é necessário estabelecer essa relação para a fase líquida para que seja adotado o valor inicial da pressão na etapa 1.

Para que seja possível o cálculo dos coeficientes A e B da equação de estado de Peng-Robinson, é necessário determinar os valores das pressões e temperaturas reduzidas

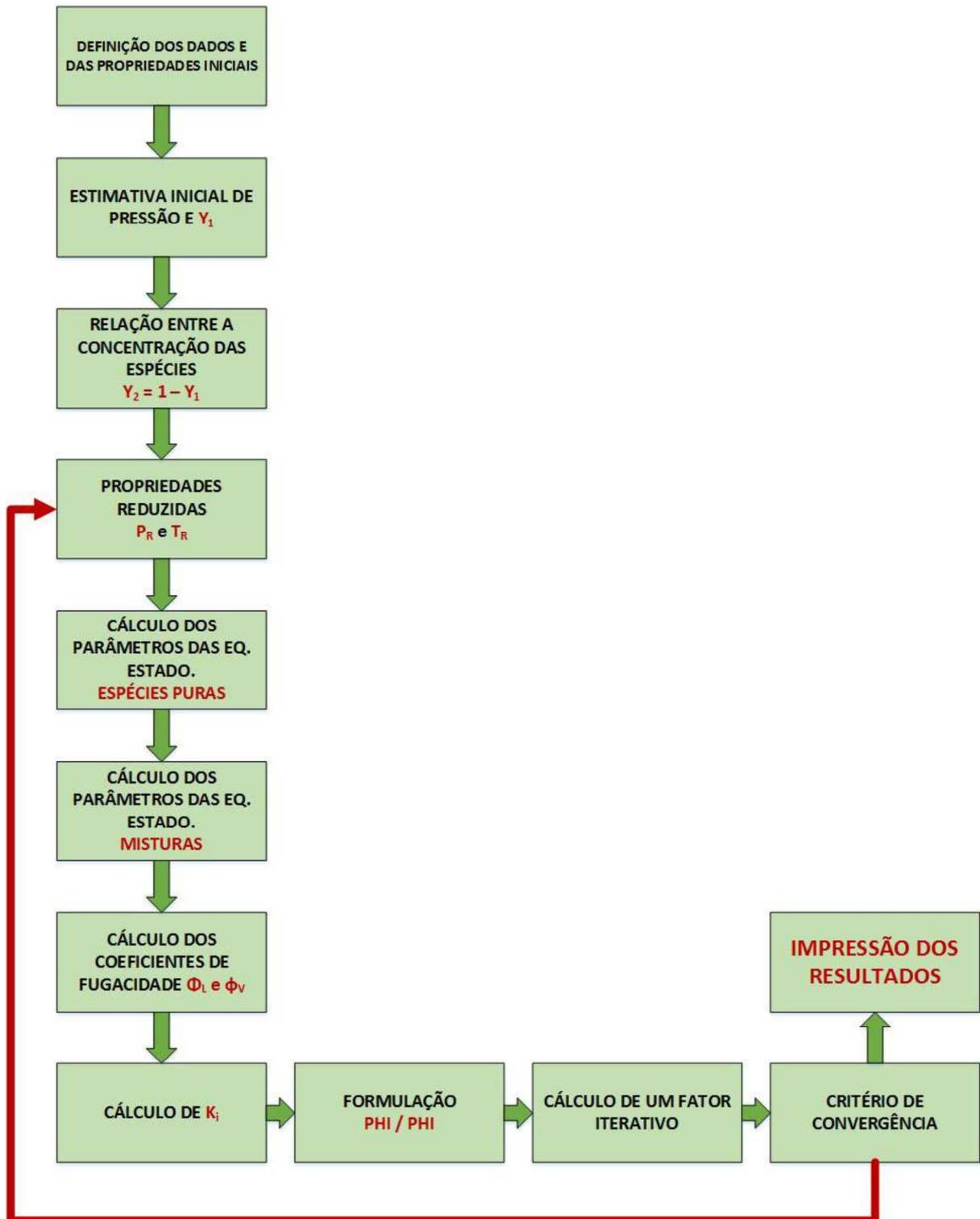


Figura 5 – Fluxograma desenvolvido para cálculos BOL P

a partir dos valores críticos para cada espécie presente. Estes valores, associados aos fatores acêntricos, tornam possível a determinação dos valores de A e B. Nisso consistem as etapas 3 e 4.

Para que sejam calculados os valores das constantes A_{mix} e B_{mix} referentes à misturas, é necessária a entrada dos valores dos fatores de interação binários (k_{ij}) associados ao

sistema em que se está trabalhando. Valores de k_{ij} para todos os pares binários possíveis são determinados por uma regressão de dados do equilíbrio líquido/vapor experimental para misturas (GAO et al., 1992). Os valores utilizados neste trabalho são definidas a seguir.

Na etapa 5, a partir da entrada dos valores dos fatores binários, é possível determinar os valores dos coeficientes A_{mix} e B_{mix} , constantes associadas às equações de estado de Peng-Robinson para misturas. Estes valores servem como base para o cálculo do fator de compressibilidade e posteriormente, para o coeficiente de fugacidade (etapa 6) através da Equação 2.25.

A partir dos valores de coeficiente de fugacidade para cada espécie em cada uma das fases presentes no sistema, calcula-se a relação entre as fugacidades K_i (etapa 7). Assim, aplica-se o critério de igualdade das fugacidades para a formulação PHI/PHI (etapa 8), definido anteriormente pela Equação 2.28.

Até então, foram definidas apenas os valores dos coeficientes relacionados ao equilíbrio termodinâmico. Porém, para que sejam determinados os pontos de bolha, é necessário, entretanto, que seja realizado um processo iterativo. Assim, define-se um Fator de iteratividade " y_T " (Fator de iteratividade para pontos de bolha), definido pela soma entre os novos valores de y_i determinados pela formulação PHI/PHI (etapa 9). Pela conservação da massa, o valor de y_T dever ser 1, visto que ele representa a soma das frações molares de uma espécie i no estado vapor.

Então, dá-se início ao processo iterativo (etapa 10) por meio de um critério de convergência: Se o valor obtido de y_T foi suficientemente (diferença menor/igual que 0,000000001) próximo de 1, os valores obtidos de pressão e y_i podem ser imprimidos, se não, o processo deve retornar à etapa 3, na qual serão recalculados os valores de pressão reduzida a partir do novo valor de pressão calculado.

É importante lembrar que os valores de pressão e y_i foram obtidos fixando-se a temperatura e variando-se x_i , portanto os resultados podem ser representados por meio de tabelas ou gráficos. Os algoritmos desenvolvidos e os resultados obtidos para os BOL P desenvolvidos para a misturas binarias Hidrocarbonetos/ CO_2 são evidenciados neste estudo.

3.2.2 FLUXOGRAMA DESENVOLVIDO PARA O ORV P

A metodologia aplicada para o cálculo de pontos de orvalho é semelhante à definida anteriormente, porém, estes são avaliados a partir do cálculo de x_i . Assim, apenas alguns tópicos na programação sofrem alterações.

Primeiramente, na etapa 1, na qual são definidas as estimativas iniciais de pressão e concentração, no ORV P, a lei de Raoult é definida a partir do valor das concentrações y_i , visto que estas são previamente definidas.

Além disso, outra etapa que sofre alteração é a relacionada à definição de um

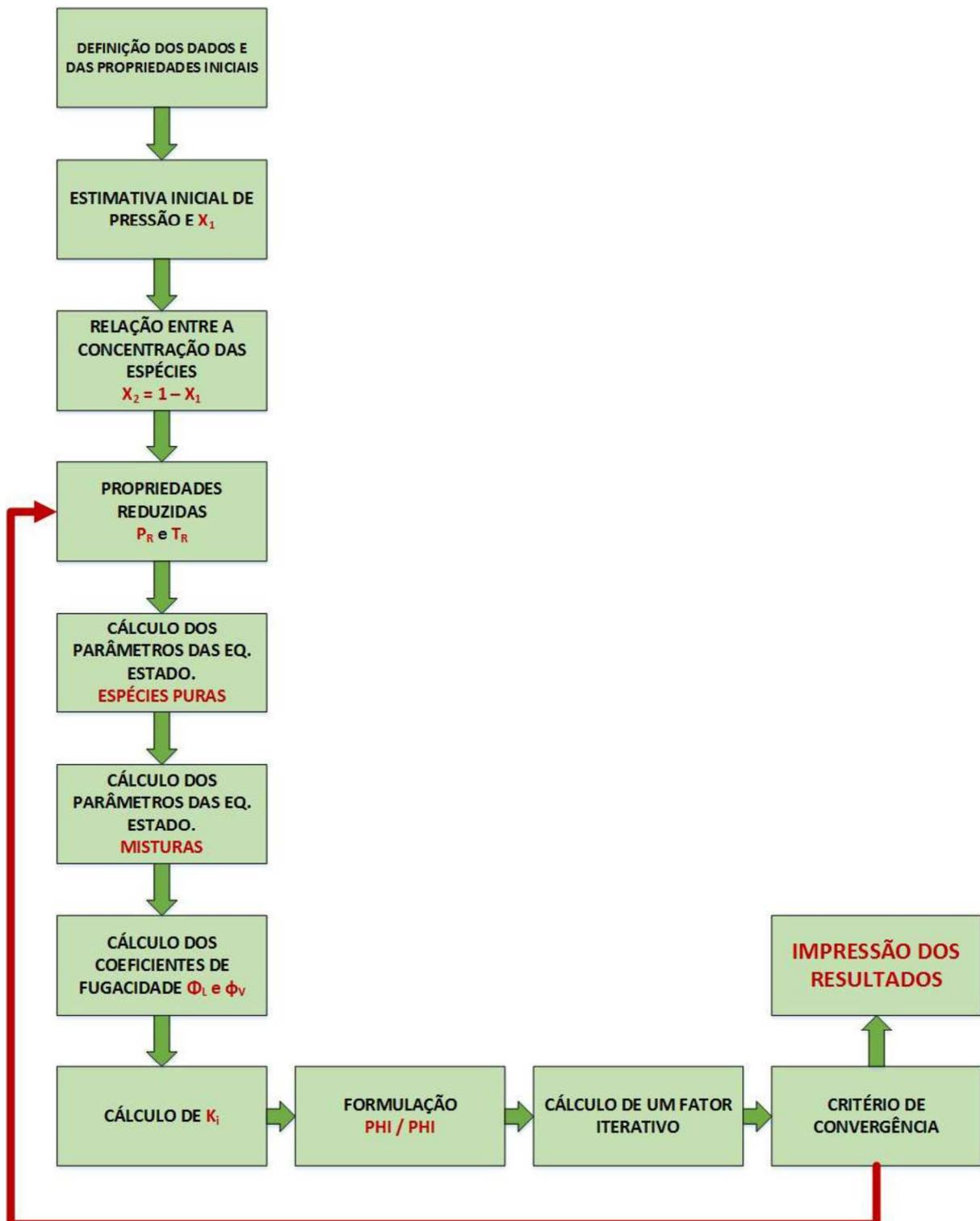


Figura 6 – Fluxograma desenvolvido para cálculos ORV P

Fator de iteratividade (etapa 9). Nesta etapa, como o valor que deve ser calculado é o de x_i , define-se x_T (Fator de iteratividade para pontos de orvalho) como a soma destas concentrações de cada uma das espécies.

Assim, a partir dos valores calculados de pressão e x_i , são definidos pontos de orvalho que também podem ser expressos por meio de tabelas e gráficos. Um fluxograma

que expõe um passo-a-passo da metodologia aplicada para o ORV P está expresso na Figura 6. O fluxograma define a metodologia adotada para o cálculo dos pontos de orvalho a partir de estimativas iniciais de pressão e composição.

As curvas plotadas a partir dos pontos de bolha e orvalho podem ser sobrepostas (devido à igualdade dos valores de x_i e y_i) para uma mesma temperatura, desenvolvendo assim, um diagrama de fases isotérmico.

3.2.3 FLUXOGRAMA DESENVOLVIDO PARA O BOL T

Semelhantemente aos fluxogramas desenvolvidos anteriormente, no BOL T, inicialmente, varia-se o valor de x_i , porém, neste caso, o valor da temperatura deve ser calculado, enquanto que o valor da pressão é fixado. Assim, algumas mudanças devem ser realizadas. O fluxograma pode ser visualizado na Figura 7.

Primeiramente, na etapa 1, para que sejam obtidos os valores iniciais da temperatura, utilizou-se uma formulação semelhante à lei de Raoult, definida na Equação 3.1.

$$T = \bar{x}_1 \cdot T_1^{sat} + \bar{x}_2 \cdot T_2^{sat} \quad (3.1)$$

Neste caso, o valor a ser iterado não é mais o da pressão, e sim o da temperatura, assim, durante o processo de iteração computacional haverá alterações no valor da temperatura reduzida. Um fluxograma que expõe um "passo-a-passo" da metodologia aplicada para o BOL T está expresso na Figura 7.

3.2.4 FLUXOGRAMA DESENVOLVIDO PARA O ORV T

No desenvolvimento de um ORV T, outras alterações também devem ser realizadas. Semelhantemente ao ORV P, os pontos são avaliados a partir do cálculo de x_i , porém, fixando-se o valor da pressão.

Como no BOL T, a etapa 1 é obtida utilizando-se a Equação 3.1, alterando-se o valor da temperatura reduzida à cada iteração. Todas as demais etapas assemelham-se às definidas anteriormente para o ORV P.

Um fluxograma que expõe um "passo-a-passo" da metodologia aplicada para o BOL T está expresso na Figura 8.

Novamente, as curvas plotadas a partir dos pontos de Bolha e Orvalho podem ser sobrepostas para uma mesma pressão, desenvolvendo assim, um diagrama de fases isobárico.

3.3 MODELAGEM COMPUTACIONAL

A seguir, são apresentados os algoritmos elaborados no software EES para o desenvolvimento de diagramas de equilíbrio de fases. Estes seguirão as etapas desenvolvidas

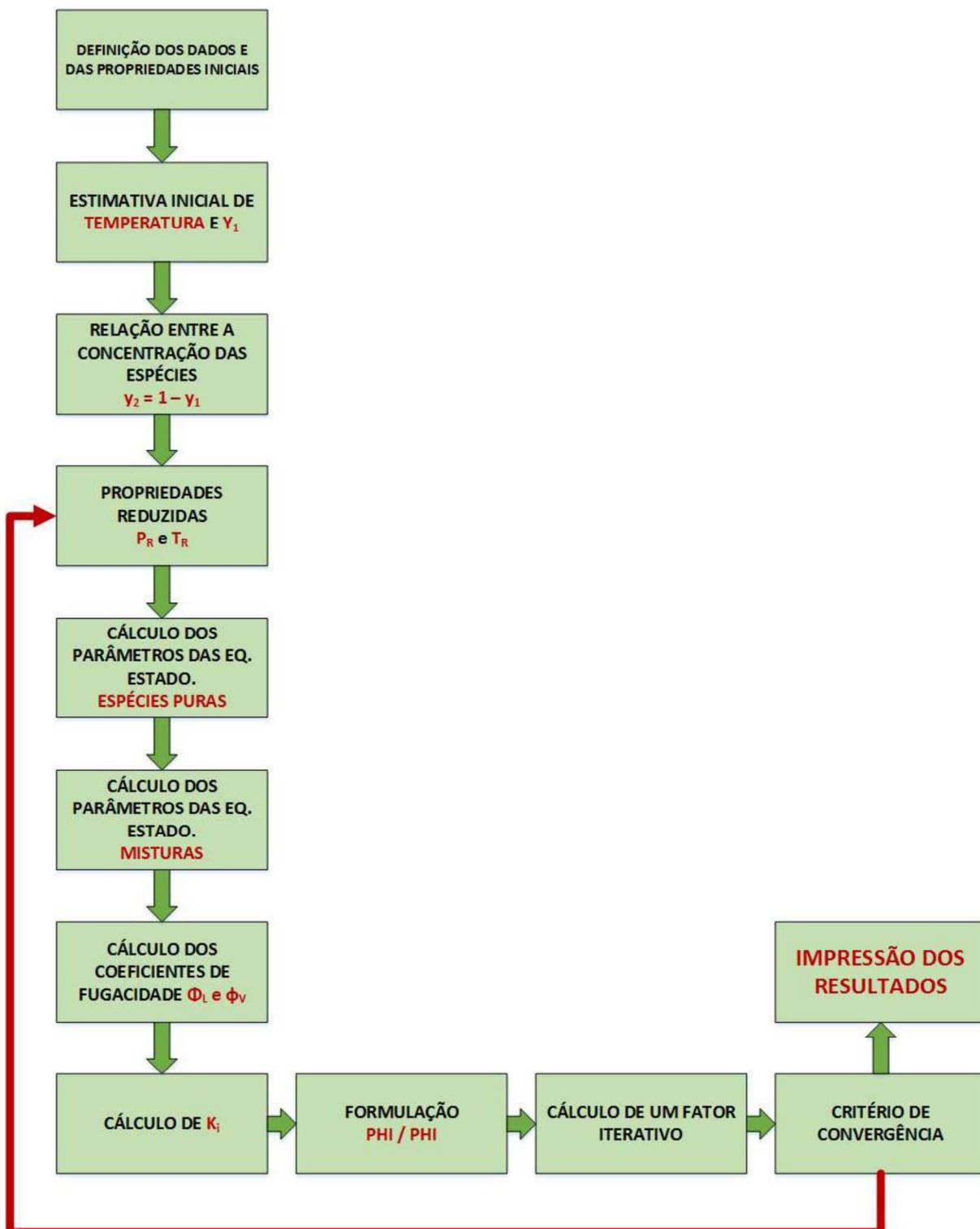


Figura 7 – Fluxograma desenvolvido para cálculos de BOL T

Fonte: Autoria Própria

nos fluxogramas já demonstrados, sendo apresentados de forma segmentada. A versão completa destes algoritmos pode ser encontrada nos apêndices A, B, C e D.

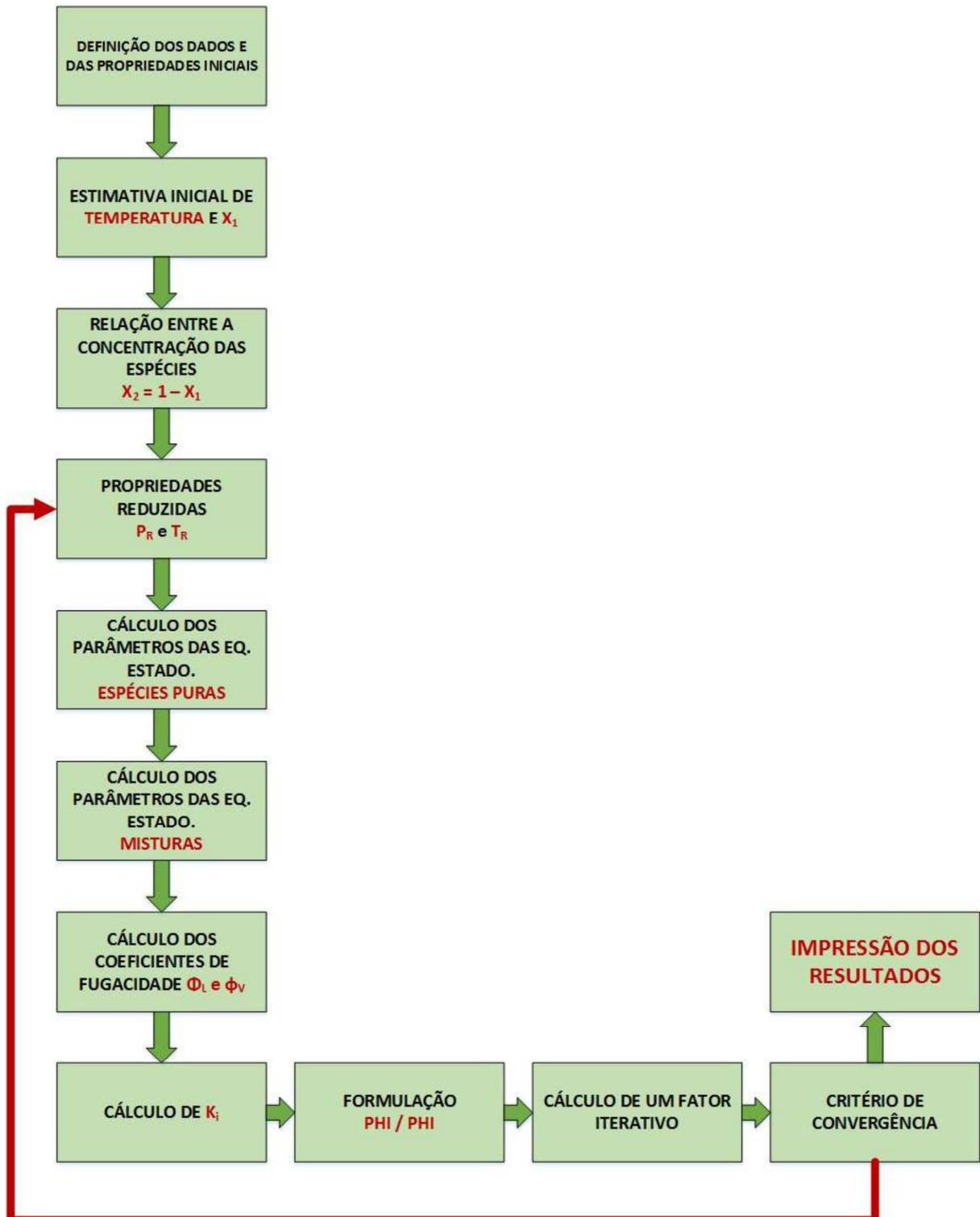


Figura 8 – Fluxograma desenvolvido para cálculos de ORV T

3.3.1 ALGORÍTMO DESENVOLVIDO PARA O BOL P

Com o intuito de se desenvolver um algoritmo simplificado para o desenvolvimento de curvas de bolha em diagramas P-xy dentro do EES, tomou-se como base o fluxograma da Figura 5. De forma ilustrativa é utilizado um exemplo da mistura binária envolvendo Dióxido de Carbono e Propano. Os resultados obtidos referentes à este modelo

serão evidenciados posteriormente.

Inicialmente, na etapa 0, são coletados os dados iniciais de massa molar para ser obtido um valor de referência de concentração molar. Além disso, também são obtidas pressão de saturação, temperatura crítica, pressão crítica, e o fator acêntrico para cálculos posteriores. O algoritmo da etapa 0 referente ao modelo adotado pode ser visualizado em seguida.

0. Definição dos dados e das propriedades iniciais

```

M1= MOLARMASS(CarbonDioxide)
M2 = MOLARMASS(Propane)

x[2] = 1 - x[1]

M = 1/((x[1]/M1 + (x[2])/M2))

x_bar[1] = x[1]*M/M1
x_bar[2] = 1 - x_bar[1]

P|sat_1=P_SAT(CarbonDioxide;T=T)
P|sat_2=P_SAT(Propane;T=T)

T_C1 = T_CRIT(CarbonDioxide)
T_C2 = T_CRIT(Propane)

P_C1 = P_CRIT(CarbonDioxide)
P_C2 = P_CRIT(Propane)

omega_1 = ACENTRICFACTOR(CarbonDioxide)
omega_2 = ACENTRICFACTOR(Propane)

```

Na etapa 1, pela lei de Raoult, são adotados valores iniciais de pressão e y_1 . Repare que o modelo em seguida, é desenvolvido utilizando-se a Equação 2.14.

1. Estimativa Inicial da pressão e de $y[i]$

```

P_cal = x_bar[1]*P|sat_1 + x_bar[2]*P|sat_2
y_bar[1] = (x_bar[1]*P|sat_1)/P_cal

```

Após esta etapa, é desenvolvida uma relação entre as concentrações y_1 e y_2 , como descrita abaixo. Esta é fundamental para que sejam obtidos todos os valores referentes à concentrações utilizados nas equações de estado.

2. Relação entre a concentração das espécies

$$y_bar[2] = 1 - y_bar[1]$$

Inicia-se então o processo que sofre a iteração. Na etapa 3, como definido anteriormente, são calculados os valores de pressão e temperatura reduzidas, sendo estes, dependentes dos valores calculados a partir do processo iterativo de cada curva desejada. É possível também, para análise de processamento de dados, se definir um contador (A) previamente à iteração que revela o número de *loops* realizados pelo software. Devido à linguagem simplificada do EES, o comando *GOTO* deve ser utilizado, sendo assim, denomina-se uma linha "10", como um marcador do início do processo iterativo. A etapa 3 pode ser visualizada no *codeblock* que se segue.

3. Propriedades Reduzidas

```
A=0
10:

P_R1 = P_cal/P_C1
P_R2 = P_cal/P_C2

T_R1 = T/T_C1
T_R2 = T/T_C2
```

Assim, torna-se possível o cálculo dos coeficientes "A" e "B" da equação de estado de Peng-Robinson. Estes podem ser obtidos utilizando-se a função *AB_PR*, descrita como *AB_PR(Tr,Pr,w : A,B)*, presente na biblioteca externa *PENG-ROBINSON*, citada na seção 2.5 desse trabalho. Esta etapa está descrita abaixo.

4. Cálculo dos parâmetros das Equações de estado de PR para espécies puras

```
Call AB_PR(T_R1; P_R1; omega_1: A[1];B[1])
Call AB_PR(T_R2; P_R2; omega_2: A[2];B[2])
```

Para a obtenção dos valores de "A" e "B" para misturas, deve-se obter primeiramente os valores dos fatores de interação binária. Assim, utilizando-se a Equação 4.2 e a função *AB_MIX_PR*, foram obtidos os valores de " A_{mix} " e " B_{mix} ", como pode ser visto em seguida.

5. Cálculo dos parâmetros das equações de estado de PR para misturas

```

//Exemplo de calculo de um fator de interao binaria
c = (-0,6910*(omega_2)^2)+0,4373*omega_2 - 0,02426
d = 0,09731

k[1;2] = c - (d/(ABS(1 - T_R2)))
k[2;1]= k[1;2]

k[1;1]=0
k[2;2]=0

Call AB_MIX_PR(2; x_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2];
k[1..2;1..2] : A|L; B|L)
Call AB_MIX_PR(2; y_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2];
k[1..2;1..2] : A|V; B|V)

```

A biblioteca externa das equações de Peng-Robinson presente no EES, possibilita o cálculo dos fatores de compressibilidade de cada fase a partir das funções Z_G_PR e Z_L_PR . E assim, torna-se possível a determinação dos coeficientes de fugacidade através da função PHI_PR , como pode ser observado em seguida.

6. Calculo dos coeficientes de fugacidade pela equações de estado de PR

```

Z|V = Z_G_PR(A|V;B|V)
Z|L = Z_L_PR(A|L;B|L)

phi|V_1 = PHI_I_PR(2; 1; Z|V; y_bar[1..2];
A[1..2]; B[1..2]; k[1..2;1..2] )
phi|V_2 = PHI_I_PR(2; 2; Z|V; y_bar[1..2];
A[1..2]; B[1..2];k[1..2;1..2] )
phi|L_1 = PHI_I_PR(2; 1; Z|L; x_bar[1..2];
A[1..2]; B[1..2]; k[1..2;1..2] )
phi|L_2 = PHI_I_PR(2; 2; Z|L; x_bar[1..2];
A[1..2]; B[1..2]; k[1..2;1..2] )

```

Assim, como definido na Equação 2.29, é calculado o valor de K_i , como a relação entre as fugacidades de cada fase para uma espécie. Esse cálculo pode ser observado a seguir.

7. Calculo da relação K_i entre as fugacidades de cada fase para cada uma das espécies

```

K_1 = phi|L_1 / phi|V_1

```

$$K_2 = \text{phi}|L_2 / \text{phi}|V_2$$

Aplica-se então a formulação PHI/PHI para a determinação do Equilíbrio de fases. Esta, deve ser realizada para cada uma das espécies presentes.

8. Aplicação da Formulação PHI/PHI

$$y_{\text{bar_new}}[1] = x_{\text{bar}}[1] * K_1$$

$$y_{\text{bar_new}}[2] = x_{\text{bar}}[2] * K_2$$

Então, o cálculo do fator iterativo (y_T).

9. Cálculo de um fator iterativo (y_T), igual a soma das concentrações da fase vapor

$$y_T = y_{\text{bar_new}}[1] + y_{\text{bar_new}}[2]$$

Assim, dá-se início ao processo de iteratividade pelo critério de convergência mencionado no capítulo anterior. Este, na linguagem de programação do EES esta definido abaixo. Se o valor de y_T estiver próximo de 1, o EES termina a sua iteração fornecendo os valores de y_1 , y_2 e P, porém, se não estiver, ele normaliza estes valores, e retorna-os para a linha 10, mencionada anteriormente.

10. Critério de Convergência

```

IF      ABS(1-y_T) <= 0,000000001  THEN

  y_bar[1] = y_bar_new[1]
  y_bar[2] = y_bar_new[2]
  P_cal = P_cal

ELSE

  y_bar[1] = y_bar_new[1]/y_T
  y_bar[2] = y_bar_new[2] /y_T
  P_cal = P_cal*y_T

GOTO 10

ENDIF
END

```

É possível assim, imprimir os resultados obtidos realizando as transformações de unidades requeridas.

11. Impressão dos Resultados

```
P_atm = P_cal*0,986923
P_calMPa = P_cal/10
P_calPsi = P_cal*14,5038
P_calPa = P_cal*100000
```

```
T_CC=T-273,15
```

Este exemplo pode ser utilizado na determinação de Pontos de Bolha para a mistura binária envolvendo Dióxido de Carbono e Propano, porém, realizando alterações nos dados de entrada da etapa 0, pode-se obter resultados, para qualquer mistura binária envolvendo Hidrocarbonetos/CO₂.

3.3.2 ALGORÍTMO DESENVOLVIDO PARA O ORV P

Para a compreensão do desenvolvimento da modelagem computacional do ORV P, são demonstradas as etapas que sofrem alterações. Primeiramente, ocorre uma alteração na etapa 0, relacionada à definição dos dados. Esta alteração é necessária, pois neste caso, inicialmente, são conhecidos os valores de y_i , porém, os valores de x_i ainda são desconhecidos.

Segue-se, um *codeblock* redefinindo os dados, para uma mistura binária envolvendo Etano/CO₂.

0. Definição dos dados e das propriedades iniciais

```
M1= MOLARMASS(Ethane)
M2 = MOLARMASS(CarbonDioxide)

y[2] = 1 - y[1]

M = 1/((y[1]/M1 + (y[2])/M2))

y_bar[1] = y[1]*M/M1
y_bar[2] = 1 - y_bar[1]

P|sat_1=P_SAT(Ethane;T=T)
P|sat_2=P_SAT(CarbonDioxide;T=T)

T_C1 = T_CRIT(Ethane)
T_C2 = T_CRIT(CarbonDioxide)
```

```

P_C1 = P_CRIT(Ethane)
P_C2 = P_CRIT(CarbonDioxide)

omega_1 = ACENTRICFACTOR(Ethane)
omega_2 = ACENTRICFACTOR(CarbonDioxide)

```

Como visto previamente, na etapa 1, a lei de Raoult é definida a partir do valor das concentrações y_i , visto que estas são previamente definidas, assim, as alterações realizadas na etapa 1, podem ser visualizadas abaixo.

1. Estimativa Inicial da pressão e de $y[i]$

```

P_cal = y_bar[1]*P|sat_1 + y_bar[2]*P|sat_2
x_bar[1] = (y_bar[1]*P_cal)/P|sat_1

```

Na etapa 2, é redefinida a relação entre as concentrações na fase líquida para as duas espécies presentes.

2. Relação entre a concentração das espécies

```

x_bar[2] = 1 - x_bar[1]

```

Entre as etapas 3 e 7, não ocorrem alterações, porém a etapa 8 (aplicação da formulação PHI/PHI), deve ser redefinida, visto que, a variável a ser calculada no EES deve sempre estar isolada. A alteração realizada, segue o modelo a seguir.

8. Aplicação da Formulação PHI/PHI

```

x_bar_new[1] = y_bar[1]/K_1
x_bar_new[2] = y_bar[2]/K_2

```

Na etapa 9, o valor do fator iterativo x_T deve ser calculado, através do modelo descrito abaixo.

9. Cálculo de um fator iterativo (y_T), igual a soma das concentrações da fase vapor

```

x_T = x_bar_new[1] + x_bar_new[2]

```

Já o critério de convergência da etapa 10, deve ser definido da seguinte forma.

10. Critério de Convergência

```

IF    ABS(1-x_T) <= 0,000000001  THEN

x_bar[1] = x_bar_new[1]
x_bar[2] = x_bar_new[2]
P_cal = P_cal

ELSE

x_bar[1] = x_bar_new[1]/x_T
x_bar[2] = x_bar_new[2]/x_T
P_cal = P_cal*x_T
A=A+1

GOTO 10

ENDIF
END

```

A impressão dos resultados (etapa 11) é semelhante ao modelo já apresentado anteriormente.

3.4 ALGORÍTMO DESENVOLVIDO PARA O BOL T

Demonstrando-se apenas as etapas que sofrem alterações (tomando como base o modelo BOL P), no desenvolvimento do BOL T, a etapa 0 permanece a mesma, porém a etapa 1, deve ser alterada.

1. Estimativa Inicial da temperatura e de $y[i]$

```

T_cal = x_bar[1]*T|sat_1 + x_bar[2]*T|sat_2
y_bar[1] = (x_bar[1]*T|sat_1)/T_cal

```

A etapa 2, não sofre alterações, enquanto que a etapa 3, relacionada ao cálculo das propriedades reduzidas, deve ser modificada.

3. Propriedades Reduzidas

```

A=0
10:

```

$$P_R1 = P/P_C1$$

$$P_R2 = P/P_C2$$

$$T_R1 = T_cal/T_C1$$

$$T_R2 = T_cal/T_C2$$

Entre as etapas 4 e 9, não ocorrem alterações, porém a etapa 10 deve sofrer modificações.

10. Critério de Convergência

```

IF      ABS(1-y_T) <= 0,000000001  THEN

y_bar[1] = y_bar_new[1]
y_bar[2] = y_bar_new[2]
T_cal = T_cal

ELSE

y_bar[1] = y_bar_new[1]/y_T
y_bar[2] = y_bar_new[2]/y_T
T_cal = T_cal*y_T
A=A+1
GOTO 10
ENDIF

END

```

A impressão do resultado (etapa 11) é também semelhante ao modelo já apresentado.

3.4.1 ALGORÍTMO DESENVOLVIDO PARA O ORV T

A definição dos dados de entrada (etapa 0), como também as etapas entre 1 e 9 no ORV T, são semelhantes às definidas anteriormente para o ORV P e, porém, como no BOL T, a temperatura inicial da etapa 1 é obtida utilizando-se a Equação 3.1.

A etapa 10 deve sofrer as seguintes modificações.

10. Critério de Convergência

```

IF      ABS(1-x_T) <= 0,000000001  THEN

```

```
x_bar[1] = x_bar_new[1]
x_bar[2] = x_bar_new[2]
T_cal = T_cal

ELSE

x_bar[1] = x_bar_new[1]/x_T
x_bar[2] = x_bar_new[2]/x_T
T_cal = T_cal*x_T
A=A+1

GOTO 10

ENDIF
END
```

Os algoritmos completos, podem ser encontrados nos Apêndices de A ao D.

4 RESULTADOS OBTIDOS

O petróleo é constituído basicamente por uma mistura de hidrocarbonetos que podem apresentar-se em estados líquidos ou gasosos: quando a mistura contém maior percentagem de moléculas pequenas seu estado físico é gasoso, ao contrário, seu estado físico é líquido. (THOMAS, 2001)

Como o petróleo possui centenas de compostos químicos diferentes, separá-los individualmente se torna impraticável, por isso, utiliza-se frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos. A Tabela 1 classifica esses compostos.

A maior fração do petróleo está entre C_1 e C_9 , chamados hidrocarbonetos leves (*Light Hydrocarbons*), formados entre 75 e 140 °C (MANGO, 1997). Utilizando-se dos códigos de programação apresentados anteriormente para a formação de curvas de bolha e orvalho à temperaturas fixas, foi possível o desenvolvimento de diagramas de equilíbrio de fases P-xy para 7 misturas binárias envolvendo Hidrocarbonetos Leves e CO_2 , sendo estas, n-pentano/ CO_2 , Etano/ CO_2 , Propano/ CO_2 , n-Butano/ CO_2 , Isobutano/ CO_2 , Etileno/ CO_2 , Propileno/ CO_2 . Os resultados obtidos serão apresentados nesta seção. Além disso, será elaborada uma análise dos resultados alcançados para o diagrama T-xy e do início do cálculo de um flash para misturas binárias.

4.1 DIAGRAMAS P-XY

A seguir são apresentados os resultados obtidos a partir dos algoritmos desenvolvidos para os diagramas P-xy, validando-os com dados de artigos científicos.

Tabela 1 – Frações típicas do petróleo

Fração	$T_{Ebulição}$ [°C]	Composição	Usos
Gás residual	Até 40	C_1-C_2	Gás combustível
GLP	Até 40	C_3-C_4	Combustível de automóveis, solvente
Gasolina	40–175	C_5-C_{10}	Combustível de automóveis, solvente
Querosene	175–235	$C_{11}-C_{12}$	Iluminação, combustível de aviões
Gasóleo Leve	235 –305	$C_{13}-C_{17}$	Diesel, fornos
Gasóleo Pesado	305–400	$C_{18}-C_{25}$	Combustível, lubrificantes
Lubrificantes	400–510	$C_{26}-C_{38}$	Óleos lubrificantes
Resíduo	Acima de 510	$C_{38}+$	Asfalto, piche

Fonte: Thomas (2001)

4.1.1 MISTURA BINÁRIA N-PENTANO/CO₂

O artigo de Cheng et al. (1989) refere-se à mistura binária envolvendo Dióxido de Carbono e n-Pentano. Neste, os autores propõe diagramas P-xy para 10 diferentes temperaturas, fornecendo os valores de interação binária (k_{ij}) correspondentes.

Para a mistura pré-definida, à temperatura de 252,67K utilizando o mesmo fator de interação binária fornecido pelos autores, foi possível definir pontos de bolha para concentrações de CO₂ variadas. O resultado alcançado pode ser visualizado no gráfico da Figura 9, obtido através da ferramenta *PLOT* do EES.

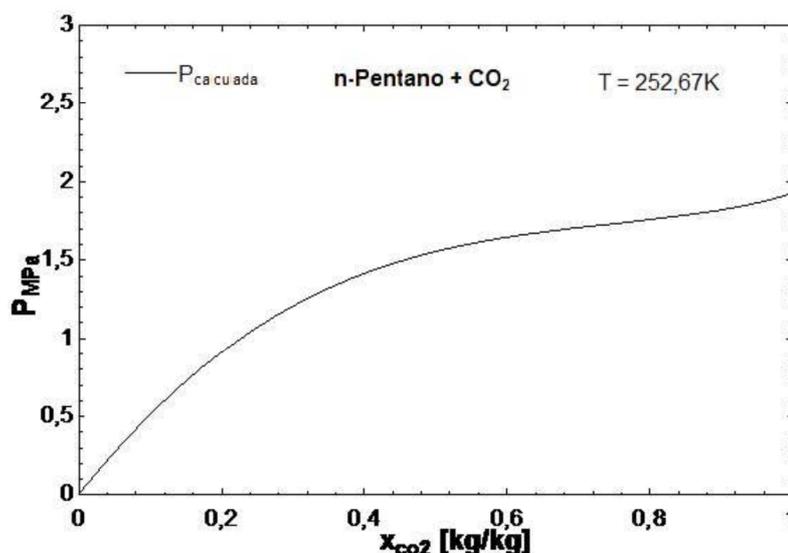


Figura 9 – Gráfico do BOL P calculado pelo algoritmo desenvolvido no EES para a mistura n-pentano/CO₂

Fonte: Autoria Própria

No resultado explicitado pela Figura 9, o fator de interação binária utilizado foi de 0,115, como utilizado pelos autores do artigo.

Para fins comparativos, foi selecionado o intervalo de concentração (x_{co2}) entre 0 e 0,4, no qual o artigo fornece os pontos de bolha. O resultado desta comparação pode ser visto no gráfico da Figura 10.

Na Figura 10, os pontos são referentes aos valores fornecidos pelo artigo, enquanto a linha traçada em preto refere-se aos valores calculados pelo EES. A Tabela 2, demonstra para as mesmas concentrações de x_{co2} , um quadro comparativo entre os valores obtidos pelo artigo (P_{Artigo}) e os calculados ($P_{Calculada}$), seguido dos valores de desvio médio absoluto (DMA) e do desvio padrão. O valor de DMA foi calculado utilizando-se a Equação 4.1.

$$DMA(\%) = \left| \frac{P_{Calculada} - P_{Artigo}}{P_{Calculada}} \right| \cdot 100 \quad (4.1)$$

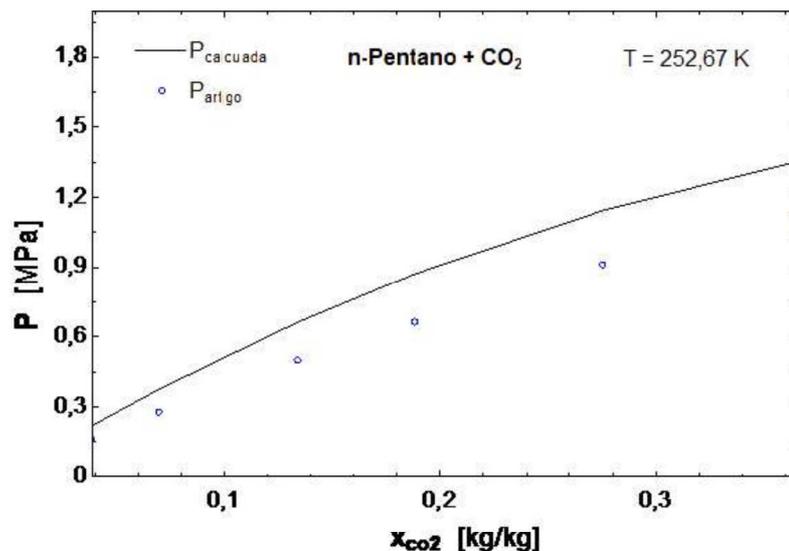


Figura 10 – Gráfico comparativo o BOL P calculados e os pontos obtidos pelo artigo de Cheng et al. (1989)

Fonte: Autoria Própria

Tabela 2 – Comparação entre os pontos de bolha obtidos pelo EES e os fornecidos pelo artigo de Cheng et al. (1989) para a mistura n-Pentano/ CO_2

x_{CO_2}	$P_{Calculada}$ [MPa]	P_{Artigo} [MPa]	DMA (%)	Desvio Padrão
0.0388	0.2192	0.159	27.4635	0.0426
0.0699	0.3752	0.276	26.4392	0.0701
0.1342	0.6633	0.496	25.2224	0.1183
0.1885	0.8717	0.662	24.0564	0.1483
0.2755	1.144	0.91	20.4545	0.1655
0.3654	1.353	1.117	17.4427	0.1669

O resultado médio obtido para os valores de DMA e desvio padrão foram de 23,51% e 0,1186 respectivamente. O valor elevado (acima de 15%) de DMA encontrado pode ser referente à utilização de um fator de k_{ij} inadequado.

Cheng et al. (1989) também fornece um gráfico referente aos pontos de orvalho para o par binário CO_2/n -Pentano, sendo assim, foram calculados para a mesma temperatura (252.67K) e k_{ij} (0,115), pontos de orvalho utilizando-se do algoritmo desenvolvido no EES. O resultado obtido esta ilustrado no gráfico da Figura 11.

Para fins comparativos, utilizando o software *Web Plot Digitizer*, foram possíveis a extração dos pontos presentes no gráfico fornecido pelo artigo. Assim, foi selecionado o intervalo de concentração (y_{CO_2}) entre 0,9379 e 0,9969, no qual foram coletados os pontos nos quais ocorre maior variação da pressão para mudanças na concentração y_{CO_2} . O resultado desta comparação pode ser visto no gráfico da Figura 12.

Novamente, na Figura 12, os pontos são referentes aos valores fornecidos pelo artigo, enquanto a linha traçada em preto refere-se aos valores calculados pelo EES. A Tabela 3, demonstra para as mesmas concentrações de y_{CO_2} , um quadro comparativo entre

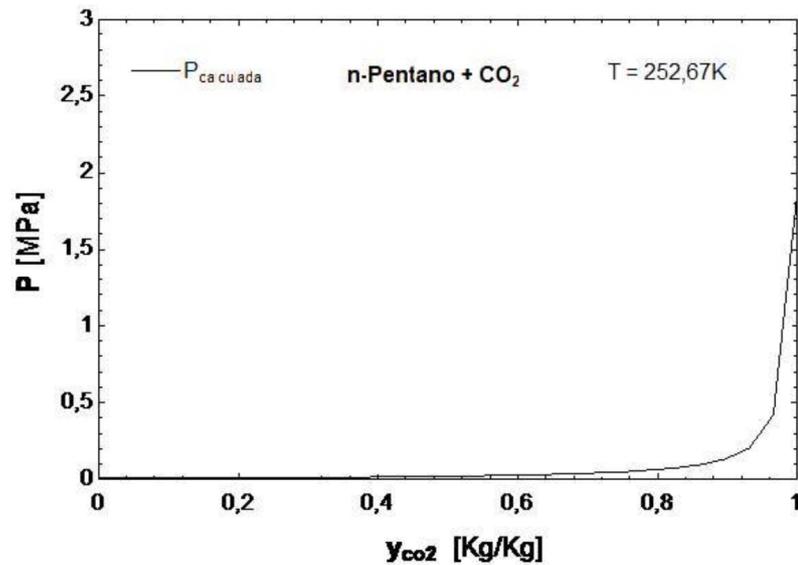


Figura 11 – Gráfico do ORV P calculado pelo algoritmo desenvolvido no EES para a mistura n-pentano/ CO_2

Fonte: Autoria Própria

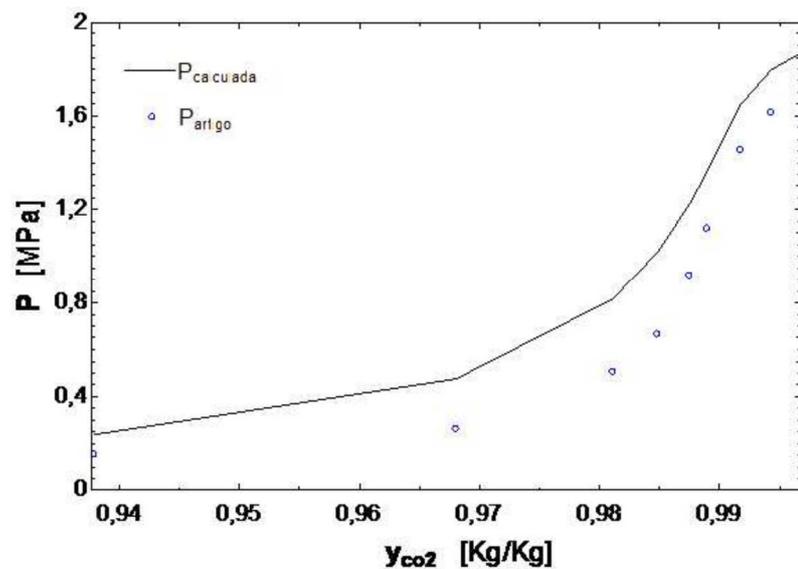


Figura 12 – Gráfico comparativo do ORV P calculados e os pontos obtidos pelo artigo de Cheng et al. (1989)

Fonte: Autoria Própria

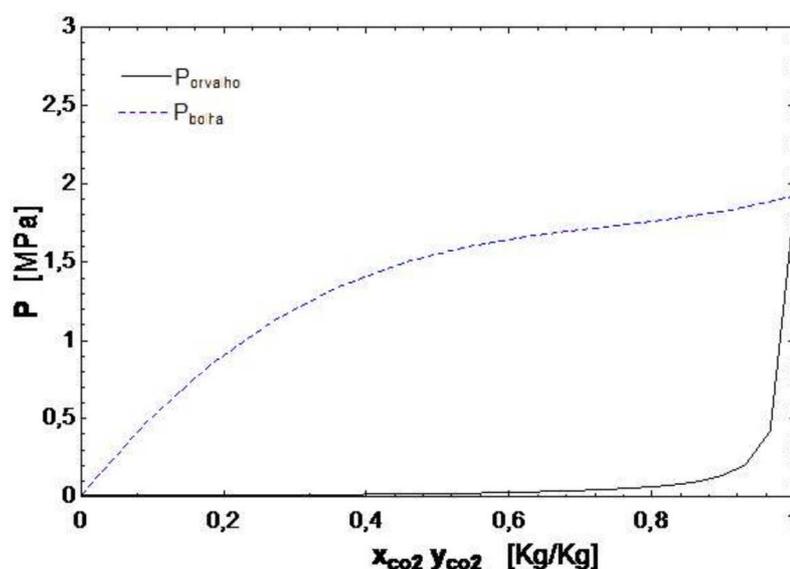
os valores obtidos pelo artigo (P_{Artigo}) e os calculados ($P_{Calculada}$).

O resultado médio obtido para os valores de DMA e Desvio Padrão foram de 23,51% e 0,1186 respectivamente.

Assim, a partir dos pontos de bolha e orvalho obtidos, foi possível o desenvolvimento do diagrama P-xy para a mistura binária n-Pentano/ CO_2 . O resultado obtido está ilustrado na Figura 13. A curva pontilhada faz referência aos pontos de bolha obtidos, enquanto que, a curva sólida em preto se refere aos pontos de orvalho.

Tabela 3 – Comparação entre os pontos de orvalho obtidos pelo EES e os fornecidos pelo artigo de Cheng et al. (1989) n-Pentano/CO₂

y_{co2}	$P_{Calculada}$ [MPa]	P_{Artigo} [MPa]	DMA (%)	Desvio Padrão
0.0388	0.2192	0.1590	27.4635	0.0426
0.0699	0.3752	0.2760	26.4392	0.0701
0.1342	0.6633	0.4960	25.2224	0.1183
0.1885	0.8717	0.6620	24.0564	0.1483
0.2755	1.1440	0.9100	20.4545	0.1655
0.3654	1.3530	1.1170	17.4427	0.1669

Figura 13 – diagrama P-xy para a mistura binária CO₂/n-Pentano à temperatura de 252.67K

Fonte: Autoria Própria

4.1.2 MISTURA BINÁRIA ISOBUTANO/CO₂

Foram propostos também diagramas P-xy para outras misturas envolvendo Dióxido de Carbono e Hidrocarbonetos. O trabalho de NAGAHAMA et al. (1974) fornece pontos de bolha para 7 sistemas binários HC/CO₂ (Etano/CO₂, Propano/CO₂, n-Butano/CO₂, Isobutano/CO₂, Etileno/CO₂, Propileno/CO₂ e 1-Butano/CO₂), tornando possível a validação dos resultados obtidos pelos algoritmos desenvolvidos.

A Figura 14, fornece um gráfico comparativo entre os resultados de ponto de bolha fornecidos pelo artigo, e os obtidos pela programação no EES para a mistura binária envolvendo Isobutano/CO₂. É importante ressaltar que os valores de k_{ij} fornecidos para o programa foram estimados através de uma regressão empírica devido ao não fornecimento destes valores no artigo. Na Figura, são apresentados também o valor da temperatura e do fator de iteração binária utilizados.

A Tabela 4, demonstra para as mesmas concentrações de x_{co2} , um quadro comparativo entre os valores obtidos pelo artigo (P_{Artigo}) e os calculados ($P_{Calculada}$), seguido

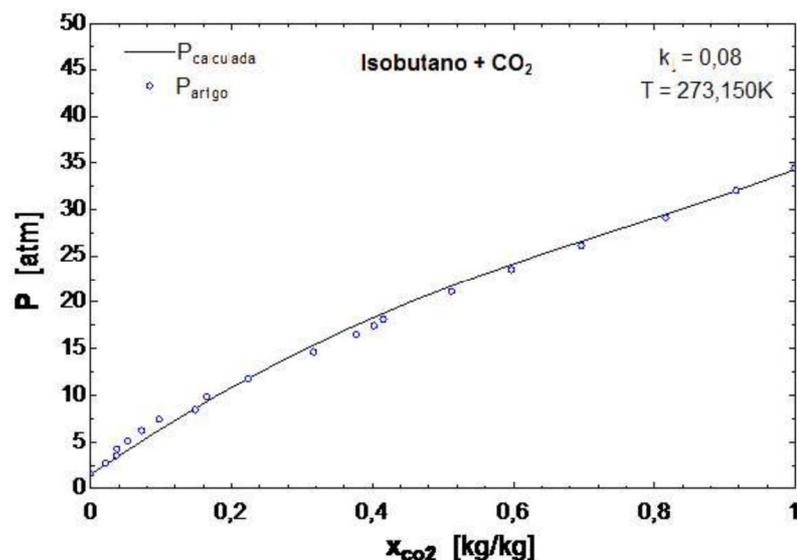


Figura 14 – Gráfico comparativo dos BOL P da mistura binária Isobutano/CO₂ calculados pelo EES e os pontos obtidos pelo artigo de NAGAHAMA et al. (1974)

Fonte: Autoria Própria

Tabela 4 – Comparação entre os pontos de bolha obtidos pelo EES e os fornecidos pelo artigo de NAGAHAMA et al. (1974) para a mistura Isobutano/CO₂

x_{co2}	$P_{Calculado}$ [atm]	P_{Artigo} [atm]	DMA (%)	Desvio Padrão
0	1.565	1.55	0.9585	0.0106
0.037	3.4558	3.5	1.2790	0.0313
0.098	6.4312	7.4	15.0641	0.6850
0.149	8.7818	8.4	4.3476	0.2700
0.166	9.5376	9.8	2.7512	0.1855
0.317	15.6457	14.6	6.6836	0.7394
0.378	17.8153	16.5	7.3830	0.9301
0.403	18.658	17.4	6.7424	0.8895
0.513	22.0723	21.1	4.4051	0.6875
0.917	32.4259	32	1.3135	0.3012
1	34.758	34.4	1.0300	0.2531

dos valores de desvio médio absoluto (DMA) e do desvio padrão.

O resultado médio obtido para os valores de DMA e Desvio Padrão foram de 5,8692 e 0,4722 respectivamente. Em vista os baixos valores obtidos para DMA e Desvio Padrão, é possível perceber que os resultados obtidos assemelham-se aos fornecidos por NAGAHAMA et al. (1974).

Devido à falta de pontos de orvalho nos artigos utilizados para a análise das misturas envolvendo Hidrocarbonetos e dióxido de carbono, não foi possível a comparação entre os dados para pontos de orvalho envolvendo as demais misturas apresentadas neste trabalho. No entanto, foram encontrados pontos de orvalho para essas misturas, utilizando os mesmos fatores de interação binária definidos anteriormente para os pontos de bolha.

Além disso, também foram utilizadas as mesmas temperaturas. A curva de bolha definida para a mistura Isobutano/ CO_2 à temperatura de 273,15K está ilustrada na Figura 15.

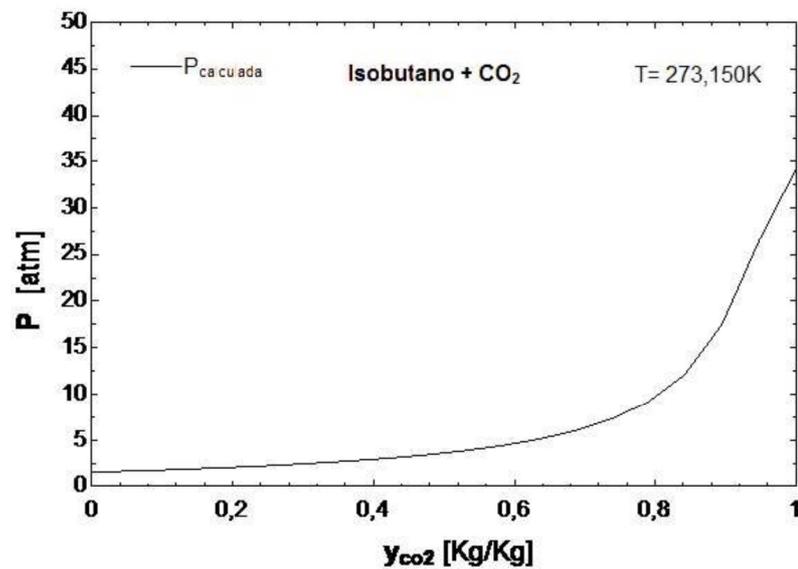


Figura 15 – Gráfico do ORV P calculado pelo algoritmo desenvolvido no EES para a mistura Isobutano/ CO_2

Fonte: Autoria Própria

Assim, também foi possível o desenvolvimento do diagrama P-xy para a mistura Isobutano/ CO_2 . Este está ilustrado na Figura 16. Novamente, a curva pontilhada em azul é referente aos pontos de bolha obtidos, enquanto que, a curva sólida em preto refere-se aos pontos de orvalho.

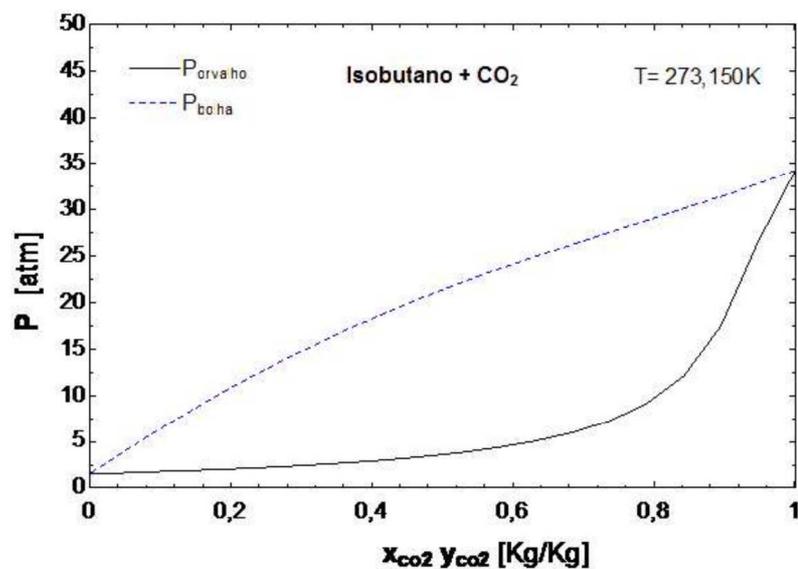


Figura 16 – Diagrama P-xy calculado pelo algoritmo desenvolvido no EES para a mistura Isobutano/ CO_2

Fonte: Autoria Própria

Tabela 5 – Comparação entre os pontos de bolha obtidos pelo EES e os fornecidos pelo artigo de NAGAHAMA et al. (1974) para a mistura Etileno/CO₂

x_{CO_2}	$P_{Calculado}$ [atm]	P_{Artigo} [atm]	DMA (%)	Desvio Padrão
1	18.8442	18.6	1.2959	0.1727
0.9474	20.4613	19.56	4.4049	0.6373
0.7895	23.1961	22.14	4.5529	0.7468
0.6842	24.1462	23.4	3.0903	0.5276
0.579	24.7259	24.23	2.0056	0.3507
0.4737	25.048	24.68	1.4692	0.2602
0.3158	25.1827	24.85	1.3211	0.2353
0.2632	25.1555	24.82	1.3337	0.2372
0.1579	25.0164	24.67	1.3847	0.2449
0.0526	24.7848	24.45	1.3508	0.2367
0	24.6407	24.32	1.3015	0.2268

4.1.3 MISTURA BINÁRIA ETILENO/CO₂

O artigo de NAGAHAMA et al. (1974) também fornece pontos de bolha para a mistura binária Etileno/CO₂. Novamente os dados foram comparados com os obtidos pelo algoritmo desenvolvido, e os resultados alcançados estão demonstrados na Figura 17.

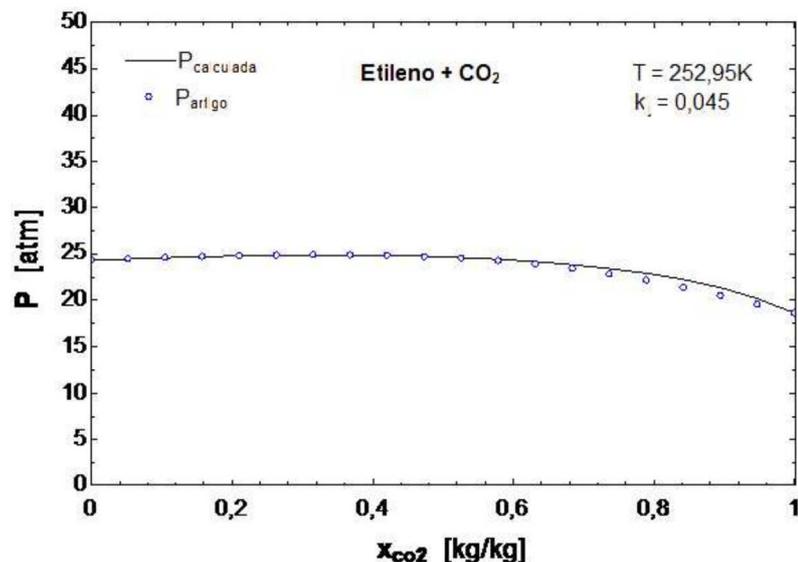


Figura 17 – Comparação entre os pontos obtidos pelo EES e os fornecidos pelo artigo de NAGAHAMA et al. (1974)

Fonte: Autoria Própria

Realizando uma comparação entre os resultados e os pontos fornecidos pelo artigo, foi desenvolvida a Tabela 5, que demonstra para as mesmas concentrações de x_{CO_2} , um quadro comparativo entre os valores obtidos pelo artigo (P_{Artigo}) e os calculados ($P_{Calculada}$), seguido dos valores de desvio médio absoluto (DMA) e do Desvio Padrão.

O resultado médio obtido para os valores de DMA e Desvio Padrão foram de 2,4040 e 0,3911 respectivamente. Em vista dos baixos valores obtidos para DMA e Desvio

Padrão, é possível perceber que os resultados obtidos assemelham-se aos fornecidos por NAGAHAMA et al. (1974).

Utilizando os mesmos valores para k_{ij} e T , foi possível encontrar pontos de bolha para a mistura. A Figura 18 ilustra um BOL P para estes pontos.

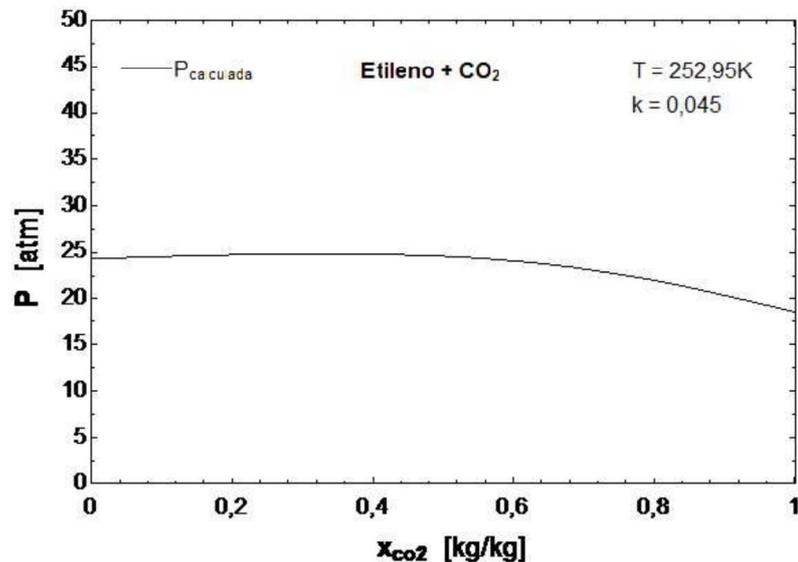


Figura 18 – ORV P para a mistura binária Etileno/ CO_2

Fonte: Autoria Própria

Assim, também foi possível o desenvolvimento do diagrama P-xy para a mistura Etileno/ CO_2 . Este está ilustrado na Figura 19. Novamente, a curva pontilhada em azul é referente aos pontos de bolha obtidos, enquanto que, a curva sólida em preto refere-se aos pontos de orvalho.

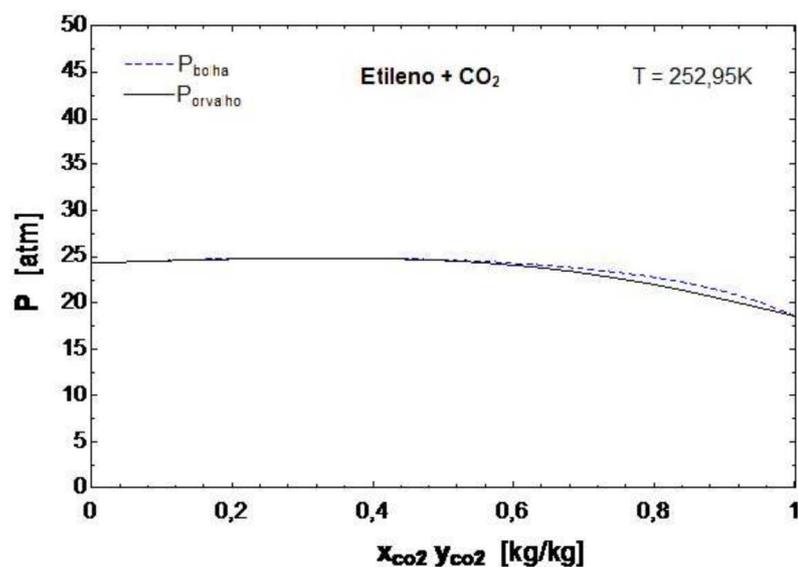


Figura 19 – Diagrama P-xy calculado pelo algoritmo desenvolvido no EES para a mistura Etileno/ CO_2

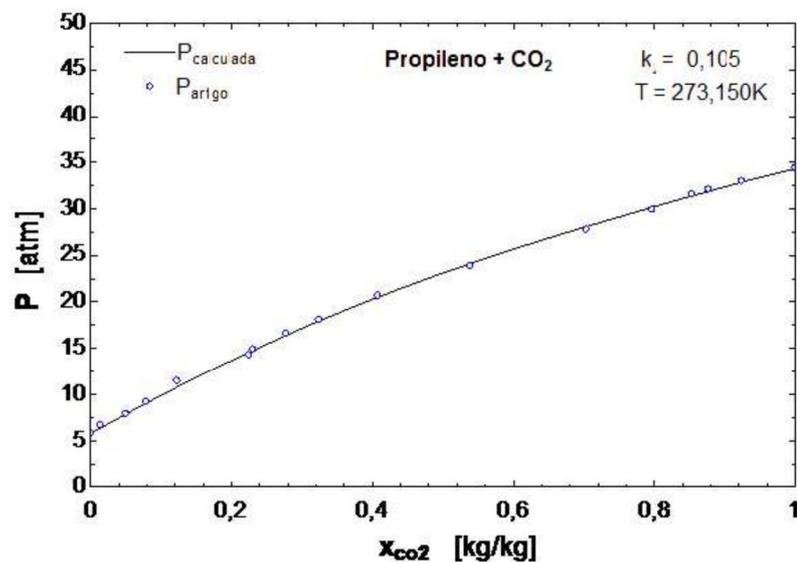
Fonte: Autoria Própria

Tabela 6 – Comparação entre os pontos de bolha obtidos pelo EES e os fornecidos pelo artigo de NAGAHAMA et al. (1974) para a mistura Propileno/CO₂

x_{co2}	$P_{Calculado}$ [atm]	P_{Artigo} [atm]	DMA (%)	Desvio Padrão
0	5.767	5.8	0.5722	0.0233
0.05	7.875	7.9	0.3175	0.0177
0.225	14.61	14.3	2.1218	0.2192
0.277	16.41	16.6	1.1578	0.1344
0.324	17.96	18.1	0.7795	0.0990
0.408	20.54	20.7	0.7790	0.1131
0.539	24.14	23.9	0.9942	0.1697
0.797	30.16	29.9	0.8621	0.1838
0.853	31.37	31.6	0.7332	0.1626
0.924	32.85	33	0.4566	0.1061
1	34.3	34.4	0.2915	0.0707

4.1.4 MISTURA BINÁRIA PROPILENO/CO₂

O artigo de NAGAHAMA et al. (1974) também fornece pontos de bolha para a mistura binária Propileno/CO₂. Novamente, os dados foram comparados com os obtidos pelo algoritmo desenvolvido, e os resultados alcançados estão demonstrados na Figura 20.

Figura 20 – Comparação entre os pontos de bolha para a mistura Propileno/CO₂ obtidos pelo EES e os fornecidos pelo artigo de NAGAHAMA et al. (1974)

Fonte: Autoria Própria

Realizando uma comparação entre os resultados e os pontos fornecidos pelo artigo, observa-se a Tabela 6, que demonstra para as mesmas concentrações de x_{co2} , um quadro comparativo entre os valores obtidos pelo artigo (P_{Artigo}) e os calculados ($P_{Calculada}$), seguido dos valores de desvio médio absoluto (DMA) e do Desvio Padrão.

O resultado médio obtido para os valores de DMA e Desvio Padrão foram de 0,8824 e 0,1164 respectivamente. Em vista os baixos valores obtidos para DMA e desvio padrão, é possível perceber que os resultados obtidos assemelham-se aos fornecidos por [NAGAHAMA et al. \(1974\)](#).

Utilizando os mesmos valores para k_{ij} e T , foi possível encontrar pontos de bolha para a mistura. A Figura 21 ilustra um BOL P para estes pontos.

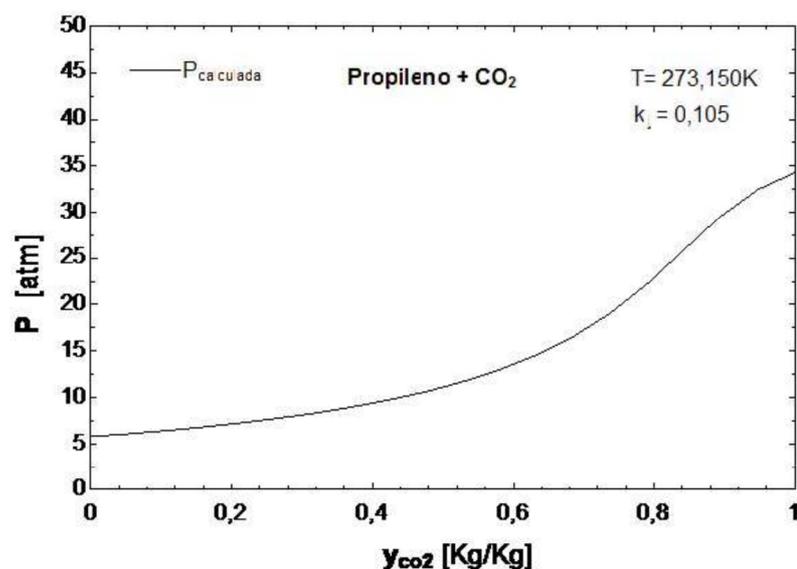


Figura 21 – ORV P para a mistura binária Propileno/CO₂

Fonte: Autoria Própria

Assim, também foi possível o desenvolvimento do diagrama P-xy para a mistura Propileno/CO₂. Este está ilustrado na Figura 22. Novamente, a curva pontilhada em azul é referente aos pontos de bolha obtidos, enquanto que, a curva sólida em preto refere-se aos pontos de orvalho.

4.1.5 MISTURA BINÁRIA N-BUTANO/CO₂

O artigo de [NAGAHAMA et al. \(1974\)](#) também fornece pontos de bolha para a mistura binária n-Butano/CO₂. Novamente, os dados foram comparados com os obtidos pelo algoritmo desenvolvido, e os resultados alcançados estão mostrados na Figura 23.

Realizando uma comparação entre os resultados e os pontos fornecidos pelo artigo, foi desenvolvida a Tabela 7, que mostra para as mesmas concentrações de x_{co2} , um quadro comparativo entre os valores obtidos pelo artigo (P_{Artigo}) e os calculados ($P_{Calculada}$), seguido dos valores de desvio médio absoluto (DMA) e do Desvio Padrão.

O resultado médio obtido para os valores de DMA e desvio padrão foram de 1,8692 e 0,1488 respectivamente. Em vista dos baixos valores obtidos para DMA e desvio padrão, é possível perceber que os resultados obtidos assemelham-se aos fornecidos por [NAGAHAMA et al. \(1974\)](#).

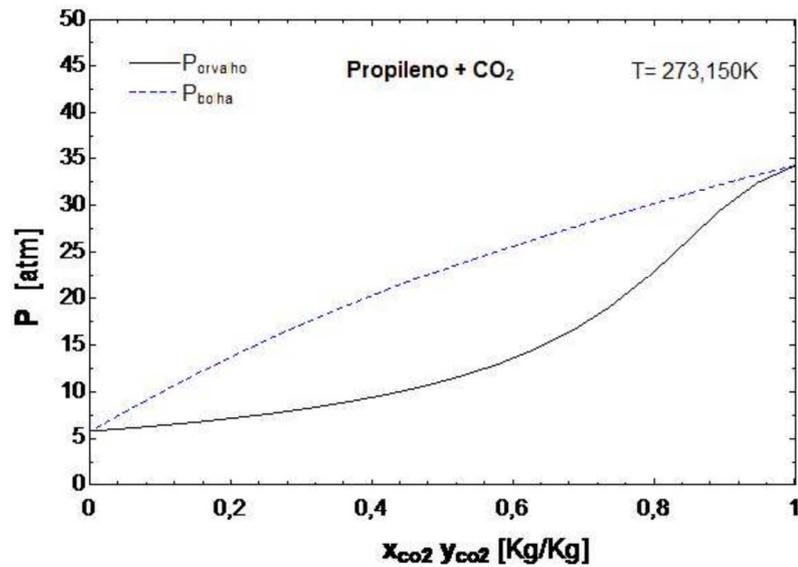


Figura 22 – Diagrama P-xy calculado pelo algoritmo desenvolvido no EES para a mistura Propileno/CO₂

Fonte: Autoria Própria

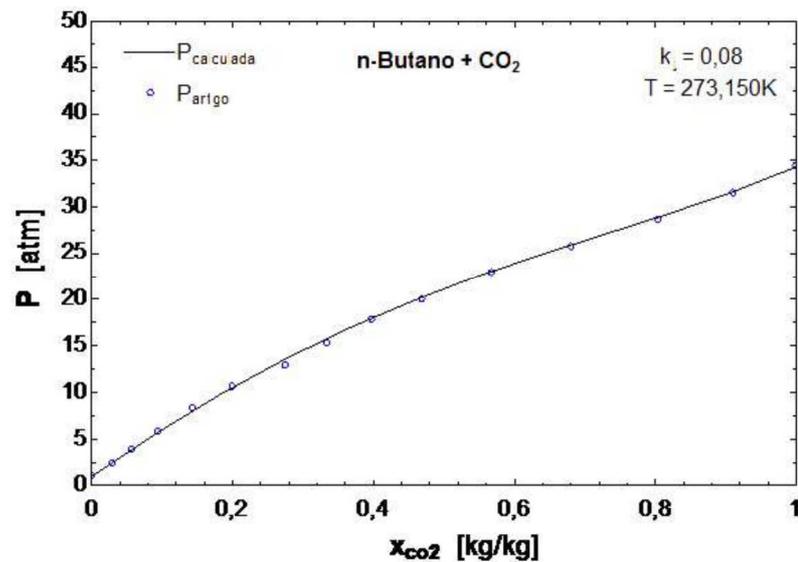


Figura 23 – Comparação entre os pontos de bolha para a mistura n-Butano/CO₂ obtidos pelo EES e os fornecidos pelo artigo de [NAGAHAMA et al. \(1974\)](#)

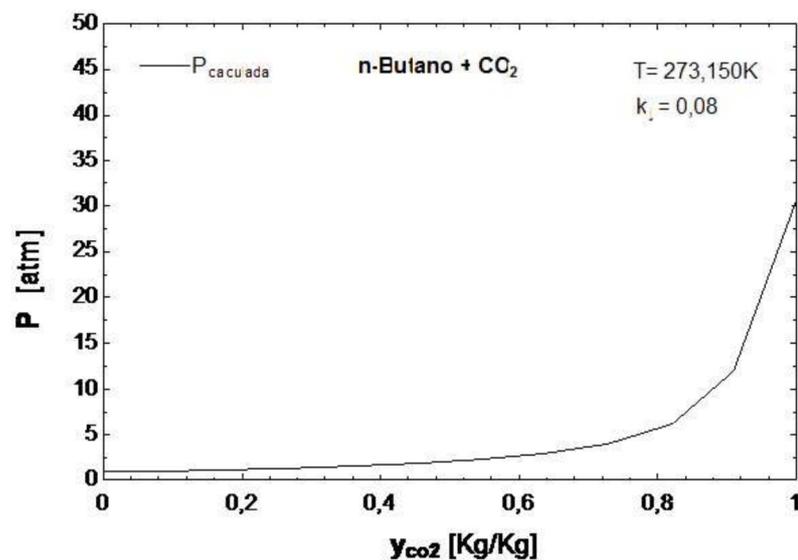
Fonte: Autoria Própria

Utilizando os mesmos valores para k_{ij} e T , foi possível encontrar pontos de bolha para a mistura. A Figura 24 ilustra um BOL P para estes pontos.

Assim, também foi possível o desenvolvimento do diagrama P-xy para a mistura Propileno/CO₂. Este está ilustrado na Figura 25. Novamente, a curva pontilhada em azul é referente aos pontos de bolha obtidos enquanto que a curva sólida em preto refere-se aos pontos de orvalho.

Tabela 7 – Comparação entre os pontos de bolha obtidos pelo EES e os fornecidos pelo artigo de NAGAHAMA et al. (1974) para a mistura n-Butano/CO₂

x_{CO_2}	$P_{Calculado}$ [atm]	P_{Artigo} [atm]	DMA (%)	Desvio Padrão
0	1.02	1.04	1.9608	0.0141
0.057	3.937	3.9	0.9398	0.0262
0.094	5.745	5.8	0.9574	0.0389
0.2	10.54	10.6	0.5693	0.0424
0.398	18.01	17.8	1.1660	0.1485
0.469	20.25	20	1.2346	0.1768
0.568	23.06	22.9	0.6938	0.1131
0.681	25.93	25.7	0.8870	0.1626
0.804	28.89	28.6	1.0038	0.2051
0.911	31.64	31.5	0.4425	0.0990
1	34.3	34.4	0.2915	0.0707

Figura 24 – ORV P para a mistura binária n-Butano/CO₂

Fonte: Autoria Própria

4.1.6 FALHAS NO MODELO

Durante o processo de desenvolvimento dos pontos de orvalho, por diversas vezes, pontos discrepantes foram encontrados para temperaturas próximas à temperatura crítica de uma das espécies da mistura.

A temperatura crítica no dióxido de carbono é de 304,1K, e do n-Pentano é de 469,7K. Anteriormente, no desenvolvimento do diagrama P-xy, estava-se trabalhando à temperatura de 252,67K, porém, ao alterar esse valor para 262,00K o resultado obtido pode ser visto na Figura 26.

No intervalo de concentração y_{CO_2} entre 0,2069 e 0,5862, o resultado obtido difere do padrão observado em curvas ORV P. Isto ocorre pois em regiões distantes aos pontos de substâncias puras ($y_{CO_2} = 1$ ou $y_{n-Pentano} = 1$), o resultado obtido da estimativa inicial

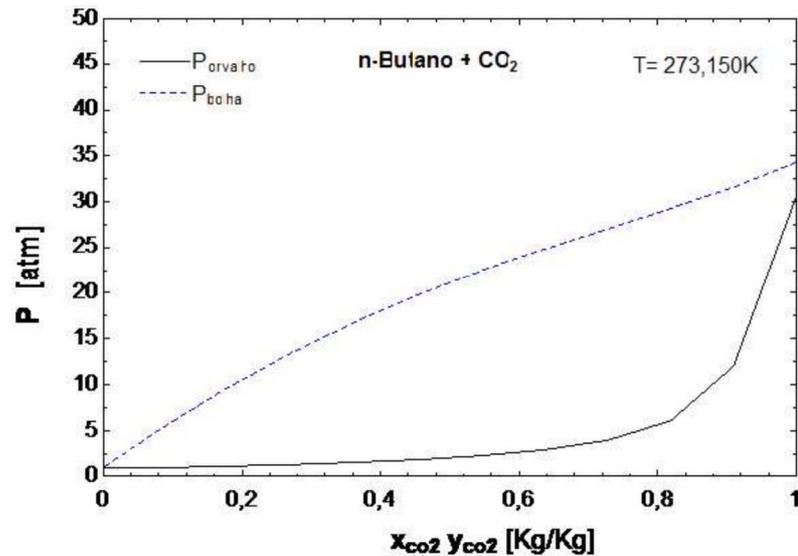


Figura 25 – Diagrama P-xy calculado pelo algoritmo desenvolvido no EES para a mistura n-Butano/CO₂

Fonte: Autoria Própria

(Lei de Raoult) difere muito do valor real, sendo necessário um número de processos iterativos acima dos que o software EES pode realizar.

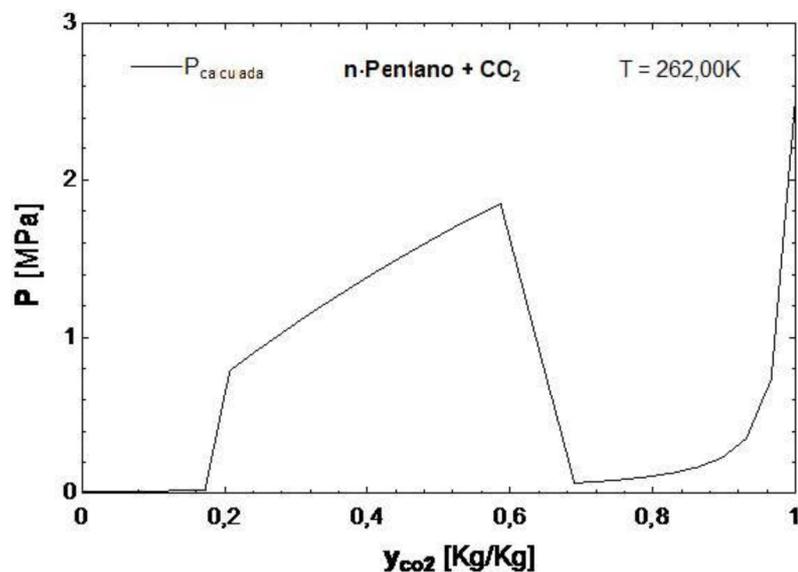


Figura 26 – Erro encontrado no ORV P da mistura n-pentano/CO₂ à temperatura de 262,00K

Fonte: Autoria Própria

Esta discrepância entre os valores reais e os obtidos pela Lei de Raoult pode ser vista através da análise do contador "A" desenvolvido. Elaborando-se uma Tabela (Tabela 8) relacionando o valor do contador e a concentração analisada para um ORV P, pode-se perceber que o número de iterações realizadas para os pontos entre 0,3571 e 0,5714, é superior aos demais. Portanto para o intervalo entre 0,2 e aproximadamente 0,7 os pontos

Tabela 8 – Tabela que relaciona o contador de iterações (A) com a concentração pré-definida

y_{co2}	A (Contador de iterações)
1	13
0,9286	12
0,8571	10
0,7857	8
0,7143	8
0,6429	8
0,5714	18
0,5	15
0,4286	12
0,3571	10
0,2857	8
0,2143	6
0,1429	6
0,07144	6
0	4

de orvalho não correspondem aos valores esperados nesse estudo.

Assim, para os erros encontrados, duas causas possíveis foram levantadas a respeito do problema detectado:

- Demanda de processos iterativos acima dos que o software EES pode realizar;
- Erro na implementação do modelo das equações de estado de Peng Robinson;

4.2 DIAGRAMAS T-XY

No desenvolvimento de diagramas T-xy utilizando os algoritmos elaborados pela equipe, erros foram encontrados no cálculo dos pontos de bolha e orvalho. Creditou-se, inicialmente, estes erros aos valores definidos para o coeficiente de interação binárias (k_{ij}), visto que estes estão diretamente relacionados à variação da temperatura. Assim, durante a modelagem, foram definidas 2 formas de cálculo deste fator:

- Modelagem à partir de valores de k_{ij} constantes;
- Cálculos de k_{ij} a partir de valores encontrados em modelos definidos em artigos científicos;

Coutinho et al. (1994) em seu artigo "*Binary interaction parameters for nonpolar systems with cubic equations of state: a theoretical approach 1. CO₂/hydrocarbons using SRK equation of state*", elabora gráficos que expressam a variação do k_{ij} com a temperatura para misturas binárias envolvendo HC/CO₂ para equações de estado. É possível

perceber, que a variação destes valores ocorre em escalas pequenas (não ultrapassando uma casa decimal) para elevadas alterações na temperatura ($\Delta T = 100K$). Assim, visto que sua variação ocorre em pequenas escalas, não se espera erros exorbitantes no modelo desenvolvido utilizando-se valores de k_{ij} constantes. Porém, erros foram encontrados nos resultados obtidos pelo modelo elaborado. Um BOL T obtido para a mistura n-pentano/ CO_2 à pressão de 12bar utilizando-se um k_{ij} de 0,115 se encontra na Figura 27.

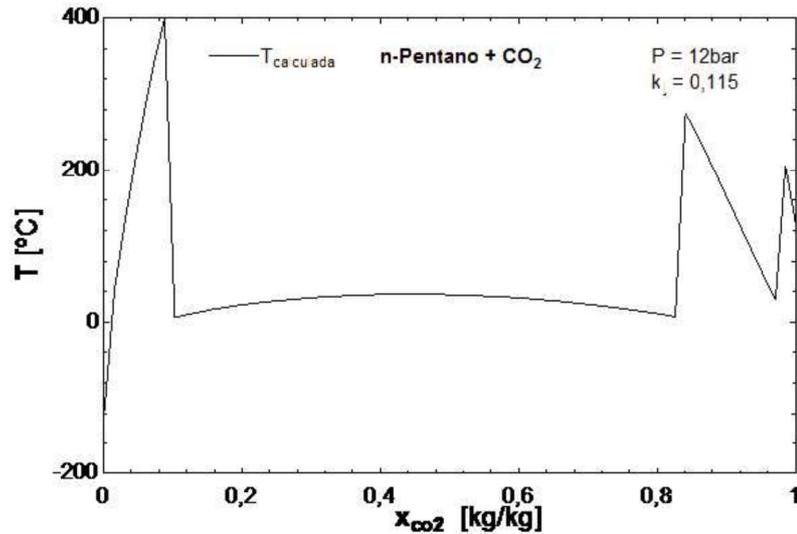


Figura 27 – Erro encontrado no BOL T da mistura n-pentano/ CO_2 à pressão de 12bar utilizando-se k_{ij} constante

Fonte: Autoria Própria

Foram realizados testes variando os valores de k_{ij} com a temperatura à partir de dados retirados da literatura. O primeiro artigo analisado foi "*Generalized Correlation of Binary Interaction Parameters in Cubic Equations of State for Hydrocarbon/ CO_2 , Hydrocarbon/ H_2S and CO_2 / H_2S Systems*", no qual Barrios et al. (2011) definem para misturas binárias HC/ CO_2 uma equação para uma determinação aproximada do valor do fator de interação binária, descrita na Equação 4.2, na qual o valor de c é uma função do Fator acêntrico do Hidrocarboneto (Equação 4.3) e d é uma constante igual á 0,09731 para equações de estado de Peng-Robinson. Esta relação foi utilizada no desenvolvimento do presente trabalho.

$$k_{ij} = c - \frac{d}{|1 - T_r|} \quad (4.2)$$

$$c = -0,6910\omega^2 + 0,4373\omega - 0,02426 \quad (4.3)$$

Os resultados obtidos a partir do cálculo do k_{ij} pelo modelo desenvolvido por Barrios et al. (2011) ainda encontraram erros. Um dos gráficos obtidos para a mistura n-pentano/ CO_2 à pressão de 20bar se encontra na Figura 28.

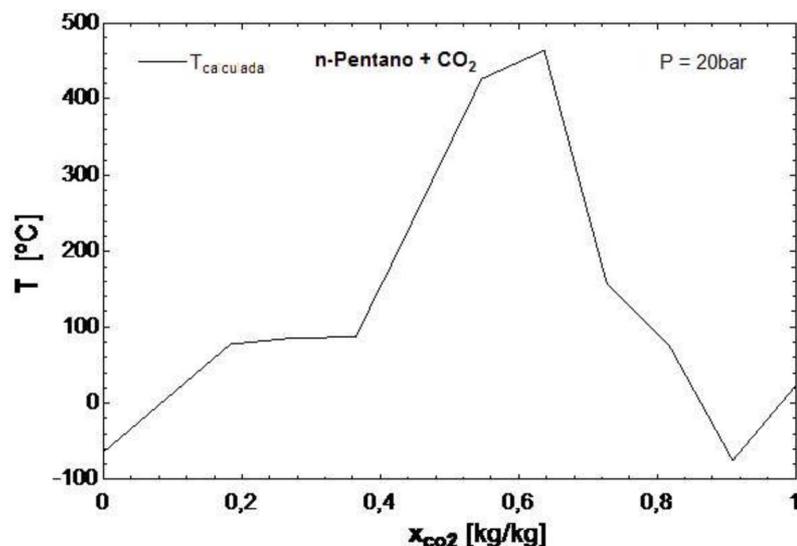


Figura 28 – Erro encontrado no BOL T da mistura n-pentano/CO₂ à pressão de 20bar utilizando-se um valor de k_{ij} variando conforme Barrios et al. (2011)

Fonte: Autoria Própria

Ainda foi testado outro modelo de variação do valor de k_{ij} desenvolvido por Abbas et al. (2011), no artigo "*Joule–Thomson coefficients and Joule–Thomson inversion curves for pure compounds and binary systems predicted with the group contribution equation of state VTPR*". Nesse artigo é calculado o valor de k_{ij} para a mistura etano/CO₂ à partir da Equação 4.4, na qual as constantes o_{ij} , p_{ij} e q_{ij} , para a mistura binária analisada, são respectivamente 0,06453, 0,0001486 e 0.

$$k_{ij} = o_{ij} + p_{ij} \cdot T + q_{ij} \cdot T \quad (4.4)$$

Os resultados obtidos à partir do cálculo do k_{ij} pelo modelo desenvolvido por Abbas et al. (2011) também encontraram erros. Um dos gráficos obtidos para a mistura etano/CO₂ à pressão de 12bar se encontra na Figura 29.

4.3 CÁLCULO DE FLASH ISOTÉRMICO

O cálculo flash talvez seja a maior aplicação da termodinâmica na engenharia química (ASSAEL et al., 1996). Ele trata de uma modelagem para processos nos quais uma corrente de fluido de composição e velocidade de escoamento conhecidas passa através de um regulador de pressão, turbina ou compressor e num recipiente (tambor de queima) em que a fase líquida e o vapor são separados antes de passar através da saída adequada. Existem diversos modelos de cálculo flash, o presente trabalho, concentra-se na explicação do cálculo flash isotérmico.

O cálculo do flash isotérmico consiste em especificar a temperatura, a pressão e as composições globais no cálculo das composições das fases de um sistema. Para que seja efetuado o cálculo, é necessário satisfazer a igualdade das fugacidades das espécies

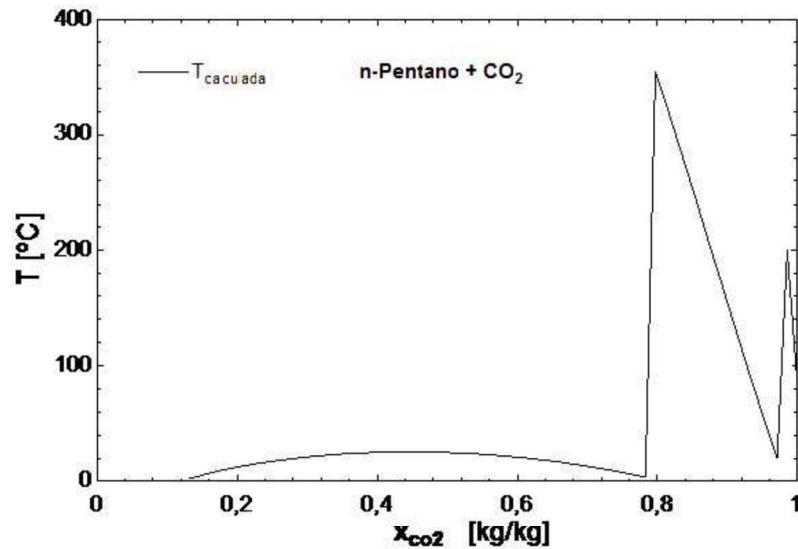


Figura 29 – Erro encontrado no BOL T da mistura n-pentano/CO₂ à pressão de 20bar utilizando-se um valor de k_{ij} variando conforme [Abbas et al. \(2011\)](#)

Fonte: Autoria Própria

químicas, um cálculo de equilíbrio de fases, satisfazendo também o balanço de massa do sistema.

O algoritmo de resolução para um flash isotérmico desenvolvido por [Assael et al. \(1996\)](#) é apresentado na Figura 30. Nele, a alimentação está a temperatura T_F e pressão P_F , e após isso, o fluido entra em um regulador de pressão e passa por um recipiente à T e P conhecidos, onde líquido e vapor são separados. Nesta etapa, existe um controle que é feito por uma taxa de transferência de calor (Q), que também é desconhecida. É necessário então se determinar as frações molares de cada uma das fases e a razão entre líquido e vapor, além desta taxa Q , que depende da entalpia molar (H_m) da alimentação e dos produtos do processo.

Deu-se início à elaboração de um modelo de cálculo flash seguindo o *flowchart* desenvolvido por [Assael et al. \(1996\)](#). Este pode ser encontrado no Apêndice E. Neste, T , P e composição de entrada (z_i) são fornecidos, para se determinar as concentrações molares da mistura (x_i e y_i) e a fração de líquido da composição de saída (β).

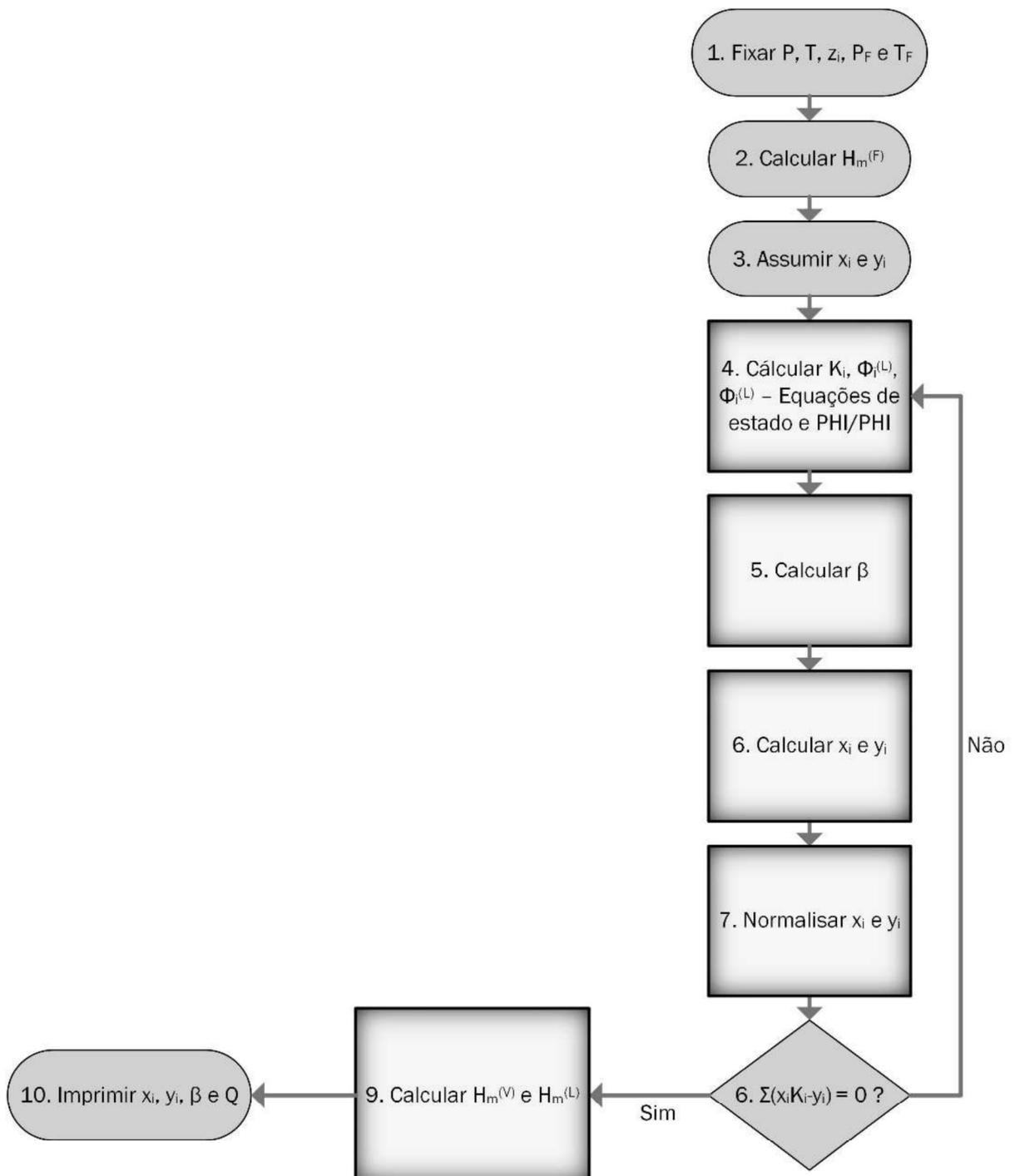


Figura 30 – Fluxograma desenvolvido para cálculos flash

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo a modelagem termodinâmica de equilíbrio de fases, mais especificadamente, o equilíbrio líquido-vapor (ELV) para misturas binárias envolvendo hidrocarbonetos leves e o dióxido de carbono sob baixas temperaturas (temperaturas abaixo do ponto crítico), utilizando-se da linguagem de programação do software EES.

Durante o estudo, foi possível a obtenção de diagramas P-xy para 5 das 7 misturas propostas inicialmente. São elas: n-Pentano/CO₂, isobutano/CO₂, etileno/CO₂, n-butano/CO₂ e propileno/CO₂, a partir do desenvolvimento de algoritmos que utilizaram da equação de estado de Peng-Robinson. Importante reafirmar sobre as falhas obtidas ao estudar misturas em temperaturas muito próximas do ponto crítico. Nesses casos o modelo desenvolvido não favoreceu resultados confiáveis. E para diagramas P-xy, ao se utilizar fatores de interação K_{ij} inadequados, o desvio médio absoluto dos pontos de bolha e orvalho para a mistura n-Pentano/CO₂ ficou acima de 15%. Para as 4 outras misturas onde foram levantadas as curvas P-xy, observou-se que, com a utilização de coeficientes de interação binárias adequados, o modelo desenvolvido conseguiu validar as curvas obtidas com pontos a partir da literatura. Ademais, os resultados obtidos puderam ser validados a partir de uma análise estatística comparativa entre dados de artigos científicos e os calculados pelo algoritmo utilizando-se valores fornecidos pela literatura (para a mistura n-Pentano/CO₂) ou estimativas dos valores de interação binária (para as misturas isobutano/CO₂, etileno/CO₂, n-butano/CO₂ e propileno/CO₂). Foi possível perceber que os resultados atingidos através de estimativas para os coeficientes de interação forneceram os melhores resultados, em vista os baixos valores obtidos de DMA e Desvio Padrão.

Para o desenvolvimento de diagramas T-xy, houveram complicações que acreditava-se serem derivadas da limitação do software, como também da dificuldade em se encontrarem modelos para o cálculo da variação dos valores de k_{ij} com a temperatura.

Para trabalhos futuros, sugere-se o desenvolvimento de algoritmos envolvendo o cálculo de coeficientes de atividade (Formulação GAMMA/PHI), implementações de metodologias para a regressão e otimização de k_{ij} atrelado ao modelo criado nesse estudo, criação de diagramas P-T, como também, o aprimoramento dos algoritmos já elaborados.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, R.; IHMELS, C.; ENDERS, S.; GMEHLING, J. Joule–thomson coefficients and joule–thomson inversion curves for pure compounds and binary systems predicted with the group contribution equation of state vtpr. **Fluid Phase Equilibria**, Elsevier, v. 306, n. 2, p. 181–189, 2011.
- ASSAEL, M.; TRUSLER, J.; TSOLAKIS, T. **Thermophysical Properties of Fluids: An Introduction to Their Prediction**. [S.l.]: Imperial College Press, 1996. ISBN 9781860940194.
- BARRIOS, O. M.; OLIVERA-FUENTES, C.; FIGUEIRA, F. L. Generalized correlation of binary interaction parameters in cubic equations of state for hydrocarbon/c02. **Transactions**, v. 24, p. 589–594, 2011.
- CHENG, H.; FERNÁNDEZ, M. E. Pozo de; ZOLLWEG, J. A.; STREETT, W. B. Vapor-liquid equilibrium in the system carbon dioxide+ n-pentane from 252 to 458 k at pressures to 10 mpa. **Journal of Chemical and Engineering Data**, ACS Publications, v. 34, n. 3, p. 319–323, 1989.
- CHORAŻEWSKI, M.; AIM, K.; WICHTERLE, I.; JACQUEMIN, J.; POLISHUK, I. High-pressure phase equilibrium in the {carbon dioxide (1)+ 1-chloropropane (2)} binary system. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, Elsevier, v. 91, p. 165–171, 2015.
- COUTINHO, J. A.; KONTOGEORGIS, G. M.; STENBY, E. H. Binary interaction parameters for nonpolar systems with cubic equations of state: a theoretical approach 1. co 2/hydrocarbons using srk equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, Elsevier, v. 102, n. 1, p. 30–60, 1994.
- ELLIOTT, J. R.; LIRA, C. T. **Introductory chemical engineering thermodynamics**. [S.l.]: Prentice Hall PTR Upper Saddle River, NJ, 1999.
- GAO, G.; DARIDON, J.-L.; SAINT-GUIRONS, H.; XANS, P.; MONTEL, F. A simple correlation to evaluate binary interaction parameters of the peng-robinson equation of state: binary light hydrocarbon systems. **Fluid phase equilibria**, Elsevier, v. 74, p. 85–93, 1992.
- KLEIN, S. A.; ALVARADO, F. **EES: Engineering equation solver for the Microsoft Windows operating system**. [S.l.]: F-Chart software, 1992.
- MANGO, F. D. The light hydrocarbons in petroleum: a critical review. **Organic Geochemistry**, Elsevier, v. 26, n. 7, p. 417–440, 1997.
- MORAIS, J. M. d. Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da petrobras na exploração e produção offshore. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (Ipea), 2013.

NAGAHAMA, K.; KONISHI, H.; HOSHINO, D.; HIRATA, M. Binary vapor-liquid equilibria of carbon dioxide-light hydrocarbons at low temperature. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 7, n. 5, p. 323–328, 1974.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. de. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. [S.l.]: Pearson Education, 1998.

SANDLER, S. I. et al. **Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics**. [S.l.]: John Wiley & Sons Hoboken, NJ, 2006. v. 4.

SECUIANU, C.; IONIȚĂ, S.; FEROIU, V.; GEANĂ, D. High pressures phase equilibria of (carbon dioxide+ 1-undecanol) system and their potential role in carbon capture and storage. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, Elsevier, v. 93, p. 360–373, 2016.

SMITH, J. M.; NESS, H. C. V.; ABBOTT, M. M.; QUEIROZ, E. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. [S.l.]: LTC, 2000.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. [S.l.]: Interciência, 2001.

WALAS, S. M. **Phase equilibria in chemical engineering**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2013.

WYLEN, G. J. S. V.; WYLEN, R. E. V.; SONNTAG, R. **Fundamentals of classical thermodynamics**. [S.l.: s.n.], 1985.

APÊNDICE A – BOL P

A seguir está o modelo desenvolvido para o cálculo dos pontos de bolha considerando as estimativas iniciais de pressão e composição.

```

PROCEDURE ELV(x[1]; T: P_cal)

//0. Definicao dos dados e das propriedades iniciais

M1= MOLARMASS(CarbonDioxide)
M2 = MOLARMASS(Ethane)

x[2] = 1 - x[1]
M = 1/((x[1]/M1 + (x[2])/M2))

x_bar[1] = x[1]*M/M1
x_bar[2] = 1 - x_bar[1]

P|sat_1=P_SAT(CarbonDioxide;T=T)
P|sat_2=P_SAT(Ethane;T=T)

T_C1 = T_CRIT(CarbonDioxide)
T_C2 = T_CRIT(Ethane)

P_C1 = P_CRIT(CarbonDioxide)
P_C2 = P_CRIT(Ethane)

omega_1 = ACENTRICFACTOR(CarbonDioxide)
omega_2 = ACENTRICFACTOR(Ethane)

//1. Estimativa Inicial da presso e de y[i]

P_cal = x_bar[1]*P|sat_1 + x_bar[2]*P|sat_2
P_calMPa = P_cal/10

y_bar[1] = (x_bar[1]*P|sat_1)/P_cal

```

//2. Relacao entre a concentracao das especies

$$y_bar[2] = 1 - y_bar[1]$$

//3. Propriedades Reduzidas

$$A=0$$

$$10:$$

$$P_R1 = P_cal/P_C1$$

$$P_R2 = P_cal/P_C2$$

$$T_R1 = T/T_C1$$

$$T_R2 = T/T_C2$$

//4. Calculo dos parametros das

Equaes de estado de PR para especies puras

$$\text{Call AB_PR}(T_R1; P_R1; \text{omega}_1: A[1]; B[1])$$

$$\text{Call AB_PR}(T_R2; P_R2; \text{omega}_2: A[2]; B[2])$$

//5. Calculo dos parametros das equaes de estado de PR para misturas

$$k[1;2] = 0,12$$

$$k[2;1] = 0,12$$

$$k[1;1] = 0$$

$$k[2;2] = 0$$

$$\text{Call AB_MIX_PR}(2; x_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2];$$

$$k[1..2;1..2] : A|L; B|L)$$

$$\text{Call AB_MIX_PR}(2; y_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2];$$

$$k[1..2;1..2] : A|V; B|V)$$

//6. Calculo dos coeficientes de fugacidade pela equacoes de estado de PR

$$Z|V = Z_G_PR(A|V; B|V)$$

$$Z|L = Z_L_PR(A|L; B|L)$$

$$\text{phi}|V_1 = \text{PHI_I_PR}(2; 1; Z|V; y_bar[1..2];$$

```
A[1..2]; B[1..2]; k[1..2;1..2] )
phi|V_2 = PHI_I_PR(2; 2; Z|V; y_bar[1..2];
A[1..2]; B[1..2];k[1..2;1..2] )
phi|L_1 = PHI_I_PR(2; 1; Z|L; x_bar[1..2];
A[1..2]; B[1..2]; k[1..2;1..2] )
phi|L_2 = PHI_I_PR(2; 2; Z|L; x_bar[1..2];
A[1..2]; B[1..2]; k[1..2;1..2] )

//7. Calculo da relacao $K_i$ entre as fugacidades de cada
fase para cada uma das especies

K_1 = phi|L_1 / phi|V_1
K_2 = phi|L_2 / phi|V_2

//8. Aplicacao da Formulacao PHI/PHI

y_bar_new[1] = x_bar[1] * K_1
y_bar_new[2] = x_bar[2] * K_2

//9. Calculo de um fator iterativo (y_T), igual a soma das
concentracoes da fase vapor

y_T = y_bar_new[1] + y_bar_new[2]

//10. Criterio de Convergencia

IF ABS(1-y_T) <= 0,000000001 THEN

//Se o valor for 1
y_bar[1] = y_bar_new[1]
y_bar[2] = y_bar_new[2]
P_cal = P_cal

ELSE

//Se o valor for diferente de 1
y_bar[1] = y_bar_new[1]/y_T
y_bar[2] = y_bar_new[2] /y_T
P_cal = P_cal*y_T
A=A+1
GOTO 10
```

ENDIF

END

//11. Impresso dos Resultados

P_atm = P_cal*0,986923

P_MPa = P_cal/10

P_Psi = P_cal*14,5038

P_Pa = P_cal*100000

x_100 = x[1]*100

T_CC=T-273,15

CALL ELV(x[1]; T: P_cal)

APÊNDICE B – ORV P

De maneira análoga ao modelo anterior, segue o modelo referente aos cálculos dos pontos de orvalho considerando estimativas iniciais de pressão e composição. Observa-se uma grande semelhança no desenvolvimento do modelo em relação ao anterior.

```

PROCEDURE ELV(y[1]; T : P_cal)

//0. Definicao dos dados e das propriedades iniciais

M1= MOLARMASS(CarbonDioxide)
M2 = MOLARMASS(ethylene)

y[2] = 1 - y[1]

M = 1/((y[1]/M1 + (y[2])/M2))

y_bar[1] = y[1]*M/M1
y_bar[2] = 1 - y_bar[1]

P|sat_1=P_SAT(CarbonDioxide;T=T)
P|sat_2=P_SAT(ethylene;T=T)

T_C1 = T_CRIT(CarbonDioxide)
T_C2 = T_CRIT(ethylene)

P_C1 = P_CRIT(CarbonDioxide)
P_C2 = P_CRIT(ethylene)

omega_1 = ACENTRICFACTOR(CarbonDioxide)
omega_2 = ACENTRICFACTOR(ethylene)

//1. Estimativa Inicial da presso

P_cal = y_bar[1]*P|sat_1 + y_bar[2]*P|sat_2
P_calMPa = P_cal/10

```

```
//2. Estimativa inicial de x[i]
```

```
x_bar[1] = (y_bar[1]*P_cal)/P|sat_1
```

```
//3. Relacao entre a concentracao das especies
```

```
x_bar[2] = 1 - x_bar[1]
```

```
//4. Propriedades Reduzidas
```

```
A=0
```

```
10:
```

```
P_R1 = P_cal/P_C1
```

```
P_R2 = P_cal/P_C2
```

```
T_R1 = T/T_C1
```

```
T_R2 = T/T_C2
```

```
//5. Calculo dos parametros das Equacoes de estado de PR  
para especies puras
```

```
Call AB_PR(T_R1; P_R1; omega_1: A[1];B[1])
```

```
Call AB_PR(T_R2; P_R2; omega_2: A[2];B[2])
```

```
//-----> Entrada dos parametros de interao binaria
```

```
k[1;2]=0,045
```

```
k[2;1]=0,045
```

```
k[1;1]=0
```

```
k[2;2]=0
```

```
//6. Calculo dos parametros das equacoes de estado de PR  
para misturas
```

```
Call AB_MIX_PR(2; x_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2];
```

```
k[1..2;1..2] : A|L; B|L)
```

```
Call AB_MIX_PR(2; y_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2];
```

```
k[1..2;1..2] : A|V; B|V)
```

```
//----->Entrada dos fatores de compressibilidade
```

```
Z|V = Z_G_PR(A|V;B|V)
```

```
Z|L = Z_L_PR(A|L;B|L)
```

```
//7. Calculo dos coeficientes de fugacidade pela equacoes  
de estado de PR
```

```
phi|V_1 = PHI_I_PR(2; 1; Z|V; y_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2];  
k[1..2;1..2] )
```

```
phi|V_2 = PHI_I_PR(2; 2; Z|V; y_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2];  
k[1..2;1..2] )
```

```
phi|L_1 = PHI_I_PR(2; 1; Z|L; x_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2];  
k[1..2;1..2] )
```

```
phi|L_2 = PHI_I_PR(2; 2; Z|L; x_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2];  
k[1..2;1..2] )
```

```
//8. Calculo da relacao K_i entre as fugacidades de cada fase  
para cada uma das especies
```

```
K_1 = phi|L_1 / phi|V_1
```

```
K_2 = phi|L_2 / phi|V_2
```

```
//9. Aplicacao da Formulao PHI/PHI
```

```
x_bar_new[1] = y_bar[1]/K_1
```

```
x_bar_new[2] = y_bar[2]/K_2
```

```
//10. Calculo de um fator iterativo (y_T), igual a soma das  
concentracoes da fase vapor
```

```
x_T = x_bar_new[1] + x_bar_new[2]
```

```
//11. Criterio de Convergencia
```

```
IF ABS(1-x_T) <= 0,000000001 THEN
```

```
//Se o valor for 1
```

```
x_bar[1] = x_bar_new[1]
```

```
x_bar[2] = x_bar_new[2]
```

```
P_cal = P_cal
```

```
ELSE

//Se o valor for diferente de 1
  x_bar[1] = x_bar_new[1]/x_T
  x_bar[2] = x_bar_new[2]/x_T
  P_cal = P_cal/x_T
  A=A+1
  GOTO 10

ENDIF

END

//11. Impresso dos Resultados

P_calMPa = P_cal/10
P_calPa = P_cal*100000
y_100 = y[1]*100
T_CC=T-273,15
P_atm = P_cal*0,986923

CALL ELV(y[1]; T : P_cal)
```

APÊNDICE C – BOL T

O modelo abaixo faz referencia ao calculo dos pontos de bolha da mistura. Agora levando em consideração estimativas iniciais para temperatura e composição da mistura.

```

PROCEDURE ELV(x[1]; P : T_cal)

//0. Definicao de Dados de Entrada

M1= MOLARMASS(Ethane)
M2 = MOLARMASS(CarbonDioxide)

x[2] = 1 - x[1]

M = 1/((x[1]/M1 + (x[2])/M2))

x_bar[1] = x[1]*M/M1
x_bar[2] = 1 - x_bar[1]

T|sat_1=T_SAT(Ethane;P=P)
T|sat_2=T_SAT(CarbonDioxide;P=P)

T_C1 = T_CRIT(Ethane)
T_C2 = T_CRIT(CarbonDioxide)

P_C1 = P_CRIT(Ethane)
P_C2 = P_CRIT(CarbonDioxide)

omega_1 = ACENTRICFACTOR(Ethane)
omega_2 = ACENTRICFACTOR(CarbonDioxide)

//1. Estimativa Inicial da temperatura e de y[i]

T_cal = x_bar[1]*T|sat_1 + x_bar[2]*T|sat_2
y_bar[1] = x_bar[1]*T|sat_1/T_cal

//2. Relacao entre a concentracao das especies

```

```
y_bar[2] = 1 - y_bar[1]
```

```
//3. Propriedades Reduzidas
```

```
A=0
```

```
10:
```

```
P_R1 = P/P_C1
```

```
P_R2 = P/P_C2
```

```
T_R1 = T_cal/T_C1
```

```
T_R2 = T_cal/T_C2
```

```
//4. Calculo dos parametros das Equacoes de estado de PR  
para especies puras
```

```
Call AB_PR(T_R1; P_R1; omega_1: A[1];B[1])
```

```
Call AB_PR(T_R2; P_R2; omega_2: A[2];B[2])
```

```
//5. Calculo dos parametros das equacoes de estado de PR  
para misturas
```

```
o_ij = 0,06453
```

```
p_ij = 0,0001486
```

```
q_ij = 0
```

```
k[1;2]= o_ij + p_ij*T_cal + q_ij*T_cal^2
```

```
k[2;1]= o_ij + p_ij*T_cal + q_ij*T_cal^2
```

```
k[1;1]=0
```

```
k[2;2]=0
```

```
Call AB_MIX_PR(2; x_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2];
```

```
k[1..2;1..2] : A|L; B|L)
```

```
Call AB_MIX_PR(2; y_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2];
```

```
k[1..2;1..2] : A|V; B|V)
```

```
//6. Calculo dos coeficientes de fugacidade pela equacoes  
de estado de PR
```

```
Z|V = Z_G_PR(A|V;B|V)
```

```
Z|L = Z_L_PR(A|L;B|L)
```

```

phi|V_1 = PHI_I_PR(2; 1; Z|V; y_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2];
k[1..2;1..2] )
phi|V_2 = PHI_I_PR(2; 2; Z|V; y_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2];
k[1..2;1..2] )
phi|L_1 = PHI_I_PR(2; 1; Z|L; x_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2];
k[1..2;1..2] )
phi|L_2 = PHI_I_PR(2; 2; Z|L; x_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2];
k[1..2;1..2] )

//7. Calculo da relacao $K_i$ entre as fugacidades de cada fase
para cada uma das especies

K_1 = phi|L_1 / phi|V_1
K_2 = phi|L_2 / phi|V_2

//8. Aplicacao da Formulacao PHI/PHI

y_bar_new[1] = x_bar[1]*K_1
y_bar_new[2] = x_bar[2]*K_2

//9. Calculo de um fator iterativo (y_T), igual a soma das
concentraes da fase vapor

y_T = y_bar_new[1] + y_bar_new[2]

//10. Criterio de Convergencia

IF ABS(1-y_T) <= 0,000000001 THEN

//Se o valor for 1
y_bar[1] = y_bar_new[1]
y_bar[2] = y_bar_new[2]
T_cal = T_cal

ELSE

//Se o valor nao for 1
y_bar[1] = y_bar_new[1]/y_T
y_bar[2] = y_bar_new[2]/y_T
T_cal = T_cal*y_T
A=A+1

```

GOTO 10

ENDIF

END

//11. Impresso dos Resultados

T = T_cal

x_100 = x[1]*100

T_CC=T-273,15

CALL ELV(x[1]; P : T_cal)

APÊNDICE D – ORV T

Para finalizar, o modelo abaixo desenvolvido faz referencia aos cálculos dos pontos de orvalho tomando como estimativas iniciais os valores de temperatura e composição da mistura binária.

```

PROCEDURE ELV(y[1]; P: T_cal)

//0. Definicao de Dados de Entrada

M1= MOLARMASS(Ethane)
M2 = MOLARMASS(CarbonDioxide)

y[2] = 1 - y[1]

M = 1/((y[1]/M1 + (y[2])/M2))

y_bar[1] = y[1]*M/M1
y_bar[2] = 1 - y_bar[1]

T|sat_1=T_SAT(Ethane;P=P)
T|sat_2=T_SAT(CarbonDioxide;P=P)

T_C1 = T_CRIT(Ethane)
T_C2 = T_CRIT(CarbonDioxide)

P_C1 = P_CRIT(Ethane)
P_C2 = P_CRIT(CarbonDioxide)

omega_1 = ACENTRICFACTOR(Ethane)
omega_2 = ACENTRICFACTOR(CarbonDioxide)

//1. Estimativa Inicial da temperatura e de x[i]

T_cal = y_bar[1]*T|sat_1 + y_bar[2]*T|sat_2
x_bar[1] = y_bar[1]*T_cal/T|sat_1

```

```
//2. Estimativa inicial de x[i]}
```

```
x_bar[2] = 1 - x_bar[1]
```

```
//3. Propriedades Reduzidas
```

```
A=0
```

```
10:
```

```
P_R1 = P/P_C1
```

```
P_R2 = P/P_C2
```

```
T_R1 = T_cal/T_C1
```

```
T_R2 = T_cal/T_C2
```

```
//4. Clculo dos parmetros das Equaes de estado de PR para espcies puras
```

```
Call AB_PR(T_R1; P_R1; omega_1: A[1];B[1])
```

```
Call AB_PR(T_R2; P_R2; omega_2: A[2];B[2])
```

```
{-----> Entrada dos parametros de iterao binria}
```

```
k[1;2]=--0,02668
```

```
k[2;1]=--0,02668
```

```
k[1;1]=0
```

```
k[2;2]=0
```

```
//5. Clculo dos parmetros das equaes de estado de PR para misturas
```

```
Call AB_MIX_PR(2; x_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2]; k[1..2;1..2] : A|L; B|L)
```

```
Call AB_MIX_PR(2; y_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2]; k[1..2;1..2] : A|V; B|V)
```

```
{----->Entrada dos fatores de compressibilidade}
```

```
Z|V = Z_G_PR(A|V;B|V)
```

```
Z|L = Z_L_PR(A|L;B|L)
```

```
//6. Calculo dos coeficientes de fugacidade pela equaes de estado de PR
```

```
phi|V_1 = PHI_I_PR(2; 1; Z|V; y_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2]; k[1..2;1..2] )
```

```
phi|V_2 = PHI_I_PR(2; 2; Z|V; y_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2];k[1..2;1..2] )
```

```
phi|L_1 = PHI_I_PR(2; 1; Z|L; x_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2]; k[1..2;1..2] )
phi|L_2 = PHI_I_PR(2; 2; Z|L; x_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2]; k[1..2;1..2] )
```

```
//7. Clculo da relao  $K_i$  entre as fugacidades de cada fase para cada uma
das especies
```

```
K_1 = phi|L_1 / phi|V_1
K_2 = phi|L_2 / phi|V_2
```

```
//8. Aplicao da Formulao PHI/PHI
```

```
x_bar_new[1] = y_bar[1]/K_1
x_bar_new[2] = y_bar[2]/K_2
```

```
//9. Clculo de um fator iterativo ( $x_T$ ), igual a soma das concentraes da fase
vapor
```

```
x_T = x_bar_new[1] + x_bar_new[2]
```

```
{10. Critrio de Convergncia
```

```
IF ABS(1-x_T) <= 0,000000001 THEN
```

```
{Se o valor for 1}
```

```
x_bar[1] = x_bar_new[1]
x_bar[2] = x_bar_new[2]
T_cal = T_cal
```

```
ELSE
```

```
{Se o valor no for 1}
```

```
x_bar[1] = x_bar_new[1]/x_T
x_bar[2] = x_bar_new[2]/x_T
T_cal = T_cal*x_T
A=A+1
GOTO 10
```

```
ENDIF
```

```
END
```

```
//11. Impresso dos Resultados
```

T = T_cal

T_CC=T-273,15

CALL ELV(y[1]; P: T_cal)

APÊNDICE E – CÁLCULO DE FLASH

```
PROCEDURE FLASH(P; T; z[1]: x_bar[1]; y_bar[1]; Beta; A)
```

```
//1. Input P, T e z[i]
```

```
z[2] = 1 - z[1]
```

```
//2. Estimativa inicial de xi, yi
```

```
M1= MOLARMASS(CarbonDioxide)
```

```
M2 = MOLARMASS(Ethane)
```

```
x[1] = 0,5
```

```
x[2] = 1 - x[1]
```

```
M = 1/((x[1]/M1 + (x[2])/M2))
```

```
x_bar[1] = x[1]*M/M1
```

```
x_bar[2] = 1 - x_bar[1]
```

```
P|sat_1=P_SAT(CarbonDioxide;T=T)
```

```
P|sat_2=P_SAT(Ethane;T=T)
```

```
T_C1 = T_CRIT(CarbonDioxide)
```

```
T_C2 = T_CRIT(Ethane)
```

```
P_C1 = P_CRIT(CarbonDioxide)
```

```
P_C2 = P_CRIT(Ethane)
```

```
omega_1 = ACENTRICFACTOR(CarbonDioxide)
```

```
omega_2 = ACENTRICFACTOR(ethane)
```

```
y_bar[1] = (x_bar[1]*P|sat_1)/P
```

```
y_bar[2] = 1 - y_bar[1]
```

```
Beta = 1 {Aproximacao sugerida pelo Assael}
```

A = 1

10:

//3. Calculo de K_i

P_R1 = P/P_C1

P_R2 = P/P_C2

T_R1 = T/T_C1

T_R2 = T/T_C2

Call AB_PR(T_R1; P_R1; omega_1: A[1];B[1])

Call AB_PR(T_R2; P_R2; omega_2: A[2];B[2])

k[1;2] = 0,12

k[2;1] = 0,12

k[1;1]=0

k[2;2]=0

Call AB_MIX_PR(2; x_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2]; k[1..2;1..2] : A|L; B|L)

Call AB_MIX_PR(2; y_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2]; k[1..2;1..2] : A|V; B|V)

Z|V = Z_G_PR(A|V;B|V)

Z|L = Z_L_PR(A|L;B|L)

phi|V_1 = PHI_I_PR(2; 1; Z|V; y_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2]; k[1..2;1..2])

phi|V_2 = PHI_I_PR(2; 2; Z|V; y_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2];k[1..2;1..2])

phi|L_1 = PHI_I_PR(2; 1; Z|L; x_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2]; k[1..2;1..2])

phi|L_2 = PHI_I_PR(2; 2; Z|L; x_bar[1..2]; A[1..2]; B[1..2]; k[1..2;1..2])

K_1 = phi|L_1 / phi|V_1

K_2 = phi|L_2 / phi|V_2

//3. Calculo de Beta

Beta = Beta + ((z[1]/(1+Beta*(K_1 - 1))-1)+(z[2]/(1+Beta*(K_2 - 1))-1))

*(((K_1 - 1)*z[1])/(1+Beta*(K_1 - 1))^2) + (((K_2 - 1)*z[2])/(1+Beta*(K_2 - 1))^2))^(-1) {Newton-Raphson}

//4. Calculo de x[1] e y[1]

```
x_bar[1] = z[1]/(1+Beta*(K_1-1))
y_bar[1] = K_1*x_bar[1]
```

```
x_bar[2] = z[2]/(1+Beta*(K_2-1))
y_bar[2] = K_2*x_bar[2]
```

```
//5. Fator de iteratividade
```

```
J = (x_bar[1]*K_1) - y_bar[1] + (x_bar[2]*K_2) - y_bar[2]
```

```
//6. Critério de Convergencia
```

```
IF ABS(J) <= 0,000000001 THEN
```

```
x_bar[1] = x_bar[1]
y_bar[1] = y_bar[1]
```

```
x_bar[2] = x_bar[2]
y_bar[2] = y_bar[2]
Beta = Beta
```

```
ELSE
```

```
A = A+1
GOTO 10
```

```
ENDIF
```

```
END
```

```
CALL FLASH(P; T; z[1]: x_bar[1]; y_bar[1]; Beta; A)
```
