EQUILÍBRIO DE FASES COM HIDROGÊNIO E COMPONENTES TÍPICOS DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO A ALTAS PRESSÕES: ESTIMAÇÃO IMPLÍCITA DE PARÂMETROS BINÁRIOS POR MÁXIMA VEROSSIMILHANÇA

Renato Araujo Barbosa

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: José Luiz de Medeiros
Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo

Rio de Janeiro
Março de 2015

EQUILÍBRIO DE FASES COM HIDROGÊNIO E COMPONENTES TÍPICOS DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO A ALTAS PRESSÕES: ESTIMAÇÃO IMPLÍCITA DE PARÂMETROS BINÁRIOS POR MÁXIMA VEROSSIMILHANÇA

Renato Araujo Barbosa

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS.

Examinada por:

Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc. (Orientador - Presidente da Banca)

Prof. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D. (Orientadora)

Prof. Krishnaswamy Rajagopal, Ph.D.

Prof. Papa Matar Ndiaye, D.Sc.

Prof. Victor Rolando Ruiz Ahón, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
MARÇO DE 2015

CIP - Catalogação na Publicação

B238e

Barbosa, Renato Araujo
Equilíbrio de Fases com Hidrogênio e Componentes Típicos de Frações de Petróleo a Altas Pressões: Estimação Implícita de Parâmetros Binários por Máxima Verossimilhança / Renato Araujo Barbosa. -- Rio de Janeiro, 2015.
91 f.

Orientador: José Luiz de Medeiros.
Coorientador: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2015.

1. hidrogênio. 2. equilíbrio de fases. 3. equações de estado. I. Medeiros, José Luiz de, orient. II. Araújo, Ofélia de Queiroz Fernandes, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Agradecimentos

Agradeço à minha família, aos meus amigos, à Lu, aos meus colegas de trabalho, aos meus orientadores e à Petrobras.

Resumo da Dissertação apresentada à EQ/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

EQUILÍBRIO DE FASES COM HIDROGÊNIO E COMPONENTES TÍPICOS DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO A ALTAS PRESSÕES: ESTIMAÇÃO IMPLÍCITA DE PARÂMETROS BINÁRIOS POR MÁXIMA VEROSSIMILHANÇA

Renato Araujo Barbosa

Março/2015

Orientadores: José Luiz de Medeiros
Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo

Programa: Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

Devido ao aumento das exigências ambientais, à crescente busca pela melhoria da qualidade dos combustíveis e a busca por maior rentabilidade no refino do petróleo, os processos de hidrorrefino tem importância crescente no Brasil e no mundo. Estes processos consistem na hidrogenação de frações de petróleo, e envolvem operações de reação e separação em condições severas de temperatura e pressão.

Ferramentas de simulação de processos são essenciais para o projeto de plantas e para o acompanhamento destes processos. Uma boa modelagem termodinâmica destes sistemas oferece informações importantes para se poder prever o comportamento das operações de separação bem como as de reação desses sistemas.

Neste trabalho, foi feita uma busca de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor entre hidrogênio e hidrocarbonetos e foram avaliadas equações de estado cúbicas, para modelar o equilíbrio desses sistemas. Foram testadas equações cúbicas clássicas, e variações dessas equações que visam melhorar a representação do equilíbrio envolvendo hidrogênio. Cinco variações de equações de estado foram testadas. Através de um algoritmo de otimização baseado no critério da Máxima Verossimilhança, foram estimados os parâmetros de interação binária para misturas binárias entre hidrogênio e 22 hidrocarbonetos de diferentes naturezas e tamanhos de cadeia. Foi verificado o efeito da inclusão de um segundo parâmetro binário.

Pela análise da massa compilada de dados, verificou-se que existem tendências claras entre as variáveis envolvidas e foi proposto um modelo simplificado explícito para prever a distribuição do hidrogênio nas fases, em função das condições de temperatura e pressão.

Abstract of Dissertation presented to EQ/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PHASE EQUILIBRIUM WITH HYDROGEN AND TYPICAL COMPONENTS OF PETROLEUM FRACTIONS AT HIGH PRESSURES: IMPLICIT ESTIMATION OF BINARY PARAMETERS BASED ON MAXIMUM LIKELIHOOD

Renato Araujo Barbosa

March/2015

Advisors: José Luiz de Medeiros
Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo

Department: Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

Due to increasing environmental requirements, the growing effort to improve fuel quality and the search for greater profitability in the oil refining, hydroprocessing has increasing importance in Brazil and worldwide. These processes consist in the hydrogenation of petroleum fractions, and involve reaction and separation operations under severe conditions of temperature and pressure.

Process simulation tools are essential for plant design and monitoring of these processes. An effective thermodynamic modeling of these systems provide important information to be able to predict the behavior of separation operations as well as the reaction operations of these systems.

In this work, experimental data of vapor-liquid equilibrium between hydrogen and hydrocarbons were compiled, and cubic equations of state were evaluated to model the equilibrium. Classical cubic equations of state, and some variations to improve modeling these systems were tested. Through an optimization algorithm, based on the maximum likelihood criterion, the binary interaction parameters were estimated for binary mixtures of hydrogen and 22 hydrocarbons of different kinds and sizes of chain. It was tested also the effect of the addition of a second binary parameter.

Through the analysis of the equilibrium data bank, it was found that there are visible trends of the variables involved and an explicit simplified model has been proposed for predicting the distribution of hydrogen in phases, depending on temperature and pressure conditions.

Sumário

Lista de Figuras **ix**

Lista de Tabelas **xii**

Lista de Símbolos **xiii**

1 Introdução **1**

2 Revisão Bibliográfica **4**
2.1 Modelagem Termodinâmica 4
2.1.1 Equações de Estado 5
2.1.2 Outras Abordagens 9
2.2 Dados Experimentais em Equilíbrio Líquido-Vapor: Sistemas H_2 e Hidrocarbonetos 10
2.2.1 Dados de componentes puros para equações de estado 11
2.2.2 Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Binários H2 e Hidrocarboneto 11
2.2.3 Consolidação de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Binários H_2 e Hidrocarboneto para Calibração de Equações de Estado Cúbicas 13

3 Metodologia **19**
3.1 Obtenção dos Parâmetros para os Componentes Puros 20
3.2 Obtenção dos Parâmetros de Interação Binária 21
3.2.1 Formulação do problema de estimação 21
3.2.2 Estimação via método Gauss-Newton 24
3.2.3 Problemas devido a Soluções Triviais 27
3.2.4 Análise estatística 32
3.3 Modelo simplificado para equilíbrio hidrogênio-hidrocarbonetos 35

4 Resultados e Discussões **36**
4.1 Parâmetros dos componentes puros 36
4.2 Parâmetros de interação binária 40
4.3 Inclusão de um segundo parâmetro binário 72
4.4 Efeito dos parâmetros binários 75
4.5 Modelo Simplificado 79

5 Conclusões **82**

Referências Bibliográficas **84**

A Cálculo das derivadas **89**

B Processamento dos dados em etapas **91**

Lista de Figuras

1.1 Fluxograma de uma unidade de hidrotratamento (adaptado de MEYERS (2003)) 3

2.1 Função alfa em função da temperatura, para o hidrogênio, calculada por diferentes equações. 7
2.2 Valores experimentais de fração molar de hidrogênio no líquido (x_1) em função de temperatura e pressão 15
2.3 Valores experimentais de fração molar de hidrogênio no líquido (x_1) em função de coordenadas T e P reduzidas do componente 2. 16
2.4 Valores experimentais de fração molar do hidrogênio no vapor (y_1) em função de temperatura e pressão 17
2.5 Valores experimentais de fração molar do hidrogênio no vapor (y_1) em função de coordenadas T e P reduzidas do componente 2. 17
2.6 Distribuição das propriedades dos componentes puros. 18

3.1 Algoritmo Matlab para estimação dos parâmetros binários EdE com dados ELV em sistemas H_2-hidrocarboneto. 26
3.2 Redução de dados para a estimação de parâmetros em duas etapas, para a sistema hidrogênio - n-decano. 28
3.3 Exemplo do formato da função do fator de compressibilidade, para uma mistura, a três temperaturas diferentes. (Adaptada de POLING *et al.* (1981)) 29
3.4 Ocorrência de solução trivial durante estimação de parâmetros para a mistura hidrogênio - 2,2,4-trimetil-pentano. 30
3.5 Tratamento de solução trivial durante estimação de parâmetros para a mistura hidrogênio - 2,2,4-trimetil-pentano. 30

4.1 Pressão de vapor em função de temperatura para as 3 equações de estado, para o fenantreno. 38
4.2 Pressão de vapor em função de temperatura para o pireno, utilizando a equação SRK, para 3 diferentes valores de ω 39
4.3 A simple figure 43
4.4 Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - n-hexano. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados. . 44
4.5 Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - n-octano. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados. . 45
4.6 Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - n-decano. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados. . 46

4.7 Diagrama $P-x-y$ para mistura hidrogênio - n-hexadecano. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados. . 47
4.8 Diagrama $P-x-y$ para mistura hidrogênio - n-hexatriacontano. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados. 48
4.9 Diagrama $P-x-y$ para mistura hidrogênio - iso-butano. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados. . 49
4.10 Diagrama $P-x-y$ para mistura hidrogênio - 2,3-dimetilbutano. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados. 50
4.11 Diagrama $P-x-y$ para mistura hidrogênio - 2,2,4-trimetilpentano. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados. 51
4.12 Diagrama $P-x-y$ para mistura hidrogênio - cicloexano. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados. . 52
4.13 Diagrama $P-x-y$ para mistura hidrogênio - metil-cicloexano. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados. 53
4.14 Diagrama $P-x-y$ para mistura hidrogênio - 1,1-bicicloexil. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados. . 54
4.15 Diagrama $P-x-y$ para mistura hidrogênio - ciclo-hexeno. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados. . 55
4.16 Diagrama $P-x-y$ para mistura hidrogênio - 1-octeno. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados. . 56
4.17 Diagrama $P-x-y$ para mistura hidrogênio - benzeno. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados. . 57
4.18 Diagrama $P-x-y$ para mistura hidrogênio - tolueno. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados. . 58
4.19 Diagrama $P-x-y$ para mistura hidrogênio - m-xileno. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados. . 59
4.20 Diagrama $P-x-y$ para mistura hidrogênio - alfa-metilestireno. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados. 60
4.21 Diagrama $P-x-y$ para mistura hidrogênio - cumeno. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados. . 61
4.22 Diagrama $P-x-y$ para mistura hidrogênio - naftaleno. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados. . 62
4.23 Diagrama $P-x-y$ para mistura hidrogênio - 1-metilnaftaleno. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados. 63
4.24 Diagrama $P-x-y$ para mistura hidrogênio - fenantreno. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados. . 64
4.25 Diagrama $P-x-y$ para mistura hidrogênio - pireno. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados. . . . 65
4.26 Intervalos de confiança para os k_{ij} obtidos para equação SRK. 67
4.27 Intervalos de confiança para os k_{ij} obtidos para equação FT. 68

4.28 Variáveis calculadas em relação às experimentais, e intervalos de confiança de 99%, para o sistema hidrogênio-2,2,4-trimetilpentano, com EdE FT. 69
4.29 Variáveis calculadas em relação às experimentais, e intervalos de confiança de 99%, para o sistema hidrogênio-2,2,4-trimetilpentano, com EdE SRK. 70
4.30 Variáveis calculadas em relação às experimentais, e intervalos de confiança de 99%, para o sistema hidrogênio -n-octano, com EdE SRK. . 71
4.31 A simple figure 73
4.32 Erros em x_1 em função de temperatura e pressão, para a mistura hidrogênio - n-decano, com equação de estado SRK, com k_{ij} ótimo. . 75
4.33 Erros em x_1 em função de temperatura e pressão, para a mistura hidrogênio - n-decano, com equação de estado SRK, para k_{ij}=0. . . . 76
4.34 Erros em x_1 em função de temperatura e pressão, para a mistura hidrogênio - n-decano, com equação de estado GD, com k_{ij} ótimo. . . 76
4.35 Erros em x_1 em função de temperatura e pressão, para a mistura hidrogênio - n-decano, com equação de estado GD, para k_{ij}=0. 77
4.36 Erros em x_1 em função de temperatura e pressão, para a mistura hidrogênio - n-decano, com equação de estado FT, com k_{ij} ótimo. . . 77
4.37 Erros em x_1 em função de temperatura e pressão, para a mistura hidrogênio - n-decano, com equação de estado FT, com $k_{ij} = 0$. . . . 78
4.38 Erros em x_1 em função de temperatura e pressão, para a mistura hidrogênio - n-decano, com equação de estado FT, com k_{ij} função da temperatura. 78
4.39 Comparação entre pontos experimentais e calculados, para os modelos simplificados, na faixa de ajuste. 80
4.40 Comparação entre pontos experimentais e calculados, para os modelos simplificados, na faixa $T_r > 0,8$ e $P_r > 5$. 81

A.1 Ilustração do comportamento dos erros de truncamento e arredondamento. (Traduzida de CHAPRA (2012)) 90

Lista de Tabelas

2.1 Valores dos parâmetros nas equações cúbicas SRK e PR. 6
2.2 Fontes dos dados experimentais utilizados na estimação de parâmetros 14
2.3 Características dos dados experimentais utilizados na estimação de parâmetros 15

4.1 Lista das equações comparadas 36
4.2 Parâmetros para os componentes puros, para as diferentes equações de estado. 37
4.3 Valores obtidos de k_{ij} por estimação, de misturas binárias com hidrogênio, para as 5 equações de estado. 40
4.4 Valores de S_R^2 obtidos nas estimações dos parâmetros binários, de misturas binárias com hidrogênio, para as 5 equações de estado, e EdE que melhor se ajusta para cada componente. 42
4.5 Valores obtidos de parâmetros binários, para os casos de estimação de dois parâmetros, para a equação FT. 72
4.6 Estatística dos parâmetros para o modelo simplificado para x. 80
4.7 Estatística dos parâmetros para o modelo simplificado para K. 80

Lista de Símbolos

$E(.)$	Valor esperado, p. 33
K	Razão de equilíbrio, p. 23, 79
K^*	Razão de equilíbrio ideal, p. 23
N_i	Número de mols de um componente i, p. 5
P	Pressão, Pa, p. 4
$PDF(.)$	Função densidade de probabilidade, p. 23
P_c	Pressão crítica, p. 11
P_r	Pressão reduzida, p. 14
R	Constante dos gases, p. 5
S_R^2	Soma ponderada do quadrado dos resíduos, p. 34
T	Temperatura, K, p. 5
T_c	Temperatura crítica, p. 6
T_r	Temperatura reduzida, p. 6
V	Volume, m^3, p. 5
γ_i	Coeficiente de atividade de um componente em uma mistura, p. 4
$\hat{\phi}_i$	Coeficiente de fugacidade de um componente i em mistura, p. 4
∇	Operador gradiente, p. 32
ω	Fator acêntrico, p. 6
ϕ_i	Coeficiente de fugacidade para um componente i puro, p. 5
σ	Desvio padrão de uma variável, p. 22
$\underline{0}$	Vetor nulo, p. 32
$\underline{Z}_k$	Vetor de variáveis em um conjunto de experimentos k, p. 21

$\underline{\beta}$	Vetor de parâmetros do modelo linear, p. 35
$\underline{\underline{H}}_k$	Jacobiana em relação às variáveis, em um experimento k, p. 25
$\underline{\underline{J}}_k$	Jacobiana em relação aos parâmetros, em um experimento k, p. 25
$\underline{\underline{M}}_k$	Matriz auxiliar, p. 25
$\underline{\underline{\Xi}}$	Matriz auxiliar, p. 25
$\underline{\underline{\chi}}$	Matriz de variáveis independentes do modelo linear, p. 35
$\underline{\varphi}$	Vetor de variáveis dependentes do modelo linear, p. 35
^{L}	Indica fase líquida, p. 4
^{V}	Indica fase vapor, p. 4
a	Parâmetro de energia em uma equação de estado, p. 6
a, b, c, d, e	Parâmetros específicos para a Equação 2.30, p. 10
b	Covolume em uma equação de estado, p. 6
f	Fugacidade, p. 4
i	Índice para um componente em uma mistura, p. 5
j	Índice para um componente em uma mistura, p. 5
k	Índice de um experimento em um conjunto, p. 20
k_{ij}	Parâmetro de interação binária do parâmetro de energia, p. 6
l	Índice para variáveis em um vetor de variáveis referentes a um experimento, p. 34
l_{ij}	Parâmetro de interação binária do covolume, p. 6
m	Parâmetro no termo α das EdE cúbicas, p. 6
m	Índice da iteração no método Gauss-Newton, p. 25
n	Índice para número de parâmetros, p. 34
n_C	Número de componentes em uma mistura, p. 6
n_E	Número de experimentos, p. 21
n_R	Número de restrições por experimento, p. 21
n_V	Número de variáveis por experimento, p. 21
v	Volume molar, m^3/mol, p. 5

x_i	Fração molar de um componente i na fase líquida, p. 4
y_i	Fração molar de um componente i na fase vapor, p. 4
z	Fator de compressibilidade, p. 5
L(.)	Função Verossimilhança, p. 24
f(.)	Função genérica, p. 79

Capítulo 1

Introdução

O petróleo é uma mistura complexa contendo hidrocarbonetos, contaminantes orgânicos, além de impurezas inorgânicas tais como: água, sais e sedimentos. Os hidrocarbonetos, substâncias compostas por átomos de hidrogênio e carbono, se apresentam em milhares de tipos de moléculas, que tem propriedades muito diferentes entre si. As diferenças estão no tamanho das cadeias carbônicas e na forma como estão ligados os átomos. Três tipos de hidrocarboneto estão presentes no petróleo: os alcanos de cadeia aberta (ou parafínicos), que podem ser lineares ou ramificados; os cicloalcanos (ou naftênicos); e os aromáticos. Os alcenos (ou olefínicos), hidrocarbonetos não aromáticos contendo ligações duplas, não estão presentes no petróleo em quantidade significativa, mas estão presentes no refino do petróleo, como produto de processos de conversão (BRASIL *et al.*, 2014).

O arranjo dos processos de uma refinaria, esquema de refino, pode variar bastante, dependendo da qualidade do petróleo processado e da demanda por produtos. A unidade de destilação está sempre presente e é o primeiro processo pelo qual passa o petróleo. Em colunas que operam a pressões atmosféricas, são obtidas correntes, que após passarem pelos devidos tratamentos, vão fazer parte da composição de produtos leves e médios, como GLP (gás liquefeito de petróleo), gasolina, querosene e óleo diesel, ou passarão por outros processos para gerar produtos ainda mais nobres. O resíduo da destilação atmosférica (RAT) pode ser separado por destilação a vácuo, dando origem aos gasóleos de vácuo e ao resíduo de vácuo (RV).

Os petróleos mais leves são os que dão maior rendimento em frações leves e médias, de alto valor agregado. Os mais pesados tem maior rendimento em resíduos, que podem se transformar em produtos de baixa rentabilidade, como óleo combustível, ou podem passar por processos de conversão, para dar origem a derivados mais nobres. Esses processos incluem Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC), Unidades de Coqueamento Retardado (UCR), ou unidades de Hidroconversão (HC).

Os processos de hidrorrefino consistem no tratamento de frações de petróleo com hidrogênio, com o objetivo de reduzir o teor de compostos indesejáveis, como sulfurados, nitrogenados e hidrocarbonetos insaturados.

As plantas de hidrotratamento tem importância crescente nas refinarias do Brasil e do mundo, devido às exigências ambientais e a crescente busca pela melhoria de qualidade dos produtos e pelo maior aproveitamento de cargas de baixo valor para produção de derivados leves e médios, de alto valor agregado.

A importância do hidrorrefino é crescente no Brasil e no mundo pelas seguintes

razões (BRASIL *et al.*, 2014):

- Necessidade de atender às crescentes exigências ambientais e de saúde ocupacional, pela redução de emissões (enxofre) e redução do teor de aromáticos e da toxicidade dos produtos;

- Melhoria na qualidade dos produtos, necessário em vista do desenvolvimento de motores;

- Estabilização de correntes ricas em olefinas, produzidas através de craqueamento catalítico ou coqueamento retardado, o que possibilita obter produtos de alto valor agregado a partir de frações pesadas de petróleo.

As unidades de hidrorrefino classificam-se em:

- Unidades de Hidrotratamento (HDT): tem como objetivo melhorar as propriedades de um produto pela saturação de olefinas, aromáticos e pela remoção de heteroátomos: enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais;

- Unidades de Hidroconversão (HC): transformam frações pesadas em frações mais leves e de melhor qualidade. A depender da severidade, são classificados como hidrocraqueamento severo (HCC), ou hidrocraqueamento moderado (MHC).

O conceito de alta severidade em uma unidade de hidrorrefino está relacionado a alta temperatura, alta pressão parcial de hidrogênio e alto tempo de contato carga/catalisador. Nas unidades de alta severidade, a temperatura pode chegar a cerca de 400°Ce a pressão pode ser superior a 10 MPa.

Em um reator de hidrotratamento, uma alta pressão parcial de hidrogênio favorece a conversão e, além disso evita a formação indesejável de coque no leito catalítico. Portanto, é necessária uma grande recirculação de hidrogênio no processo.

Um fluxograma simplificado de uma unidade típica de hidrotratamento é mostrado na Figura 1.1. A configuração de uma unidade de hidrorrefino pode variar, dependendo da carga e das características desejadas para o produto. A carga é combinada ao hidrogênio e aquecida. A reação ocorre nos reatores, na presença de um catalisador. As reações principais envolvidas são exotérmicas. O efluente do reator, é resfriado, aquecendo a carga, e segue para os vasos separadores. O hidrogênio recuperado passa por um tratamento com alcanolaminas e é recirculado. O efluente segue para a seção de fracionamento, onde será obtido o produto final (MEYERS, 2003).

O hidrogênio de reposição é produzido em uma unidade geradora de hidrogênio (UGH), onde uma carga de gás natural, ou uma fração de petróleo, reage com vapor de água, dando origem a hidrogênio e dióxido de carbono.

O projeto de unidades de hidrorrefino requer o conhecimento da termodinâmica envolvida no processo. O equilíbrio de fases está presente tanto nas operações de separação, que envolvem vasos e colunas a alta pressão, quanto nos reatores. O equilíbrio entre hidrogênio e frações de petróleo é altamente dependente de temperatura e pressão. A solubilidade do hidrogênio na fase líquida, em termos de fração molar, aumenta com o aumento da temperatura e com o aumento da pressão (RIAZI e ROOMI, 2007). A solubilidade do hidrogênio em frações de diferente natureza também pode variar muito, mesmo quando comparadas nas mesmas condições de temperatura e pressão (JI *et al.*, 2013). PARK *et al.* (1995) e PARK *et al.* (1996) mostraram que, para uma série de alcanos lineares, a solubilidade do hidrogênio, em fração molar, aumenta com o tamanho da cadeia, e para uma série de aromáticos, a solubilidade diminui com o aumento do número de anéis aromáticos.

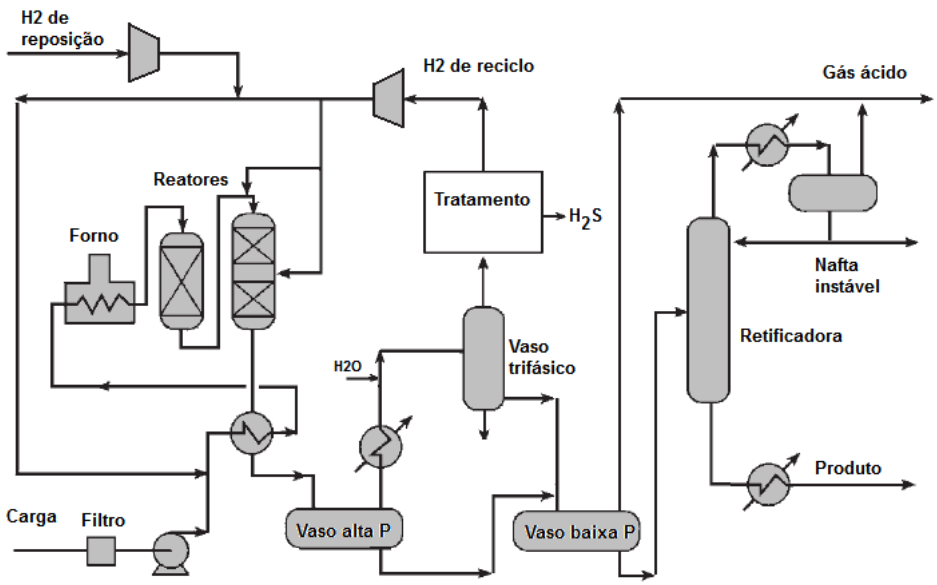


Figura 1.1: Fluxograma de uma unidade de hidrotratamento (adaptado de MEYERS (2003))

Ferramentas de simulação de processos são de grande importância no projeto e acompanhamento operacional de unidades de hidrorrefino. O conhecimento da termodinâmica de misturas entre hidrogênio e hidrocarbonetos pode melhorar a capacidade de se prever o equilíbrio de fases desse sistema, o que é importante para os cálculos de projeto e simulação das etapas de separação e de reação de unidades de HDT.

Neste trabalho, foi feita uma busca de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor entre hidrogênio e hidrocarbonetos e foram ajustados parâmetros binários para equações de estado para a representação desse equilíbrio. Com a massa de dados disponível, também foi proposto um modelo simplificado, para relacionar as composições às condições de temperatura e pressão.

O texto está organizado da seguinte forma: o Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre métodos termodinâmicos e sobre os dados disponíveis de equilíbrio líquido-vapor entre hidrogênio e hidrocarbonetos; no Capítulo 3 é apresentada a metodologia empregada para estimação dos parâmetros dos modelos termodinâmicos; e o Capítulo 4 mostra os resultados das estimações e comparações dos diferentes modelos.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo está descrita uma revisão sobre equilíbrio líquido-vapor de misturas envolvendo hidrogênio e hidrocarbonetos. É apresentada a modelagem termodinâmica para cálculo do equilíbrio, com ênfase em equações de estado, e são descritos os dados experimentais que foram compilados da literatura para estas misturas.

2.1 Modelagem Termodinâmica

Os modelos termodinâmicos rigorosos para cálculo de equilíbrio líquido-vapor (ELV) baseiam-se na igualdade de fugacidades entre as fases, para cada componente:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \tag{2.1}$$

em que $\hat{f}_i^V$ e $\hat{f}_i^L$ são as fugacidades do componente i nas fases vapor e líquido, respectivamente. Esses modelos dividem-se basicamente em dois grupos: (1) equações de estado (EdE) e (2) modelos de coeficiente de atividade.

Nos modelos baseados em equações de estado, também chamados modelos $\phi - \phi$, ou simétricos, as fugacidades das duas fases são calculadas através de coeficientes de fugacidade, que são obtidos a partir de uma equação de estado. A relação de equilíbrio é dada por:

$$P\hat{\phi}_i^V y_i = P\hat{\phi}_i^L x_i \tag{2.2}$$

em que y_i e x_i, são a fração molar de um componente i nas fases vapor e líquido, e, $\hat{\phi}_i^V$ e $\hat{\phi}_i^L$ são os coeficientes de fugacidade de um componente i nas fases vapor e líquido, respectivamente.

Nos modelos de coeficiente de atividade, também chamados modelos $\gamma - \phi$, ou assimétricos, a fugacidade na fase vapor é calculada através de um coeficiente de fugacidade, e, na fase líquida é calculada como um desvio de uma solução ideal, através de um coeficiente de atividade, γ_i.

$$P\hat{\phi}_i^V y_i = f_i^{*L}\gamma_i x_i \tag{2.3}$$

em que f_i^{*L} é a fugacidade do líquido puro, na temperatura e pressão da mistura.

2.1.1 Equações de Estado

Uma vantagem das equações de estado é a possibilidade de se obter qualquer propriedade termodinâmica a partir delas. E, além disso, podem modelar equilíbrio a altas pressões e descrevem, com consistência, o ponto crítico.

A maior parte dos trabalhos da literatura recente sobre equilíbrio envolvendo hidrogênio e hidrocarbonetos baseia-se em equações de estado. Inclusive, a tendência dos modelos termodinâmicos para sistemas ainda mais complexos, como misturas polares e com presença de eletrólitos, é seguir a abordagem de equações de estado (SOLBRAA, 2002).

O coeficiente de fugacidade de um componente em uma mistura, na fase líquida ou vapor é dado pela Equação 2.4 (WALAS, 1985):

$$\ln \hat{\phi}_i(T, P, \underline{x}) = -\ln(z) + \frac{1}{RT} \int_{V=\infty}^{V} \left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \right] dV \tag{2.4}$$

Na Equação 2.4, P é a pressão, em Pa, T a temperatura, em K, V o volume total, em m^3, N_i a quantidade de matéria de uma espécie, em mol, e R, a constante dos gases, $R = 8,314\ m^3 \cdot Pa \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. $\underline{x}$ nesse caso é o vetor de composições, da fase em questão (vapor ou líquida). z é o fator de compressibilidade, definido como:

$$z = \frac{PV}{NRT} = \frac{Pv}{RT} \tag{2.5}$$

sendo v o volume molar, em m^3/mol.

No caso de um componente puro, o coeficiente de fugacidade pode ser calculado a partir de:

$$\ln \phi_i(T, P) = -\ln(z) + (z - 1) + \frac{1}{RT} \int_{V=\infty}^{V} \left[\frac{RT}{V} - \frac{P}{N_i} \right] dV \tag{2.6}$$

Para o cálculo do coeficiente de fugacidade, é necessário uma equação de estado, para relacionar as variáveis $P - v - T$.

As equações de estado mais empregadas são as equações cúbicas, evolução da equação original de Van der Waals, que apresentam, para uma substância pura, o formato mostrado nas Equações 2.7 a 2.13, posteriormente estendido ao caso de misturas:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + r_1 b)(v + r_2 b)} \tag{2.7}$$

Rearranjando, a Equação 2.7 pode ser escrita como uma equação cúbica em relação ao volume ou ao fator de compressibilidade. Substituindo a Equação 2.5 na Equação 2.7, pode-se reescrevê-la da seguinte forma:

$$z^3 + c_2 z^2 + c_1 z + c_0 = 0 \tag{2.8}$$

Na Equação 2.7, a primeira parcela à direita é chamada de *termo repulsivo* e a segunda parcela, de *termo atrativo*. Os parâmetros a e b são conhecidos, respectivamente, como *parâmetro de energia* e *covolume*. b depende apenas das propriedades da substância e a depende das propriedades da substância e da temperatura, sendo definidos pelas condições de criticalidade para fluido puro

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T = 0 \tag{2.9}$$

geradas com a Equação 2.7, em $(T = T_c, P = P_c)$. Estes valores são mostrados nas Equações 2.10 a 2.12, onde $\alpha(T) = 1$, para $T = T_c$

$$a(T) = a_c\alpha(T) \tag{2.10}$$

$$a_c = \frac{\Omega_a R T_c^2}{P_c} \tag{2.11}$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_c}{P_c} \tag{2.12}$$

As mais populares equações de estado cúbicas são as de Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972) e Peng-Robinson (PENG e ROBINSON, 1976), cujos valores dos parâmetros são mostrados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Valores dos parâmetros nas equações cúbicas SRK e PR.

	SRK	PR
r_1	1	$1 + \sqrt{2}$
r_2	0	$1 - \sqrt{2}$
Ω_a	0,42748	0,45724
Ω_b	0,08664	0,07780
m	0,48 + 1,574ω - 0,176ω^2	0,37464 + 1,54226ω - 0,26992ω^2

A forma mais comum para o termo $\alpha(T)$ é a forma proposta por Soave:

$$\alpha(T) = \left\{1 + m\left[1 - {T_r}^{1/2}\right]\right\}^2 \tag{2.13}$$

em que m, função do fator acêntrico (ω), também depende da equação de estado, T_r é a temperatura reduzida do componente ($T_r = T/T_c$).

Quando se aplica a EdE cúbica a misturas, o formato nas Equações 2.7 e 2.8 se mantém, havendo generalização das Equações 2.10 a 2.12 de acordo com regras de mistura para os termos a e b. As regras de mistura clássicas de Van der Waals (equações 2.14 a 2.17) são as mais largamente empregadas.

$$a = \sum_{i=1}^{n_C}\sum_{j=1}^{n_C} x_i x_j a_{ij} \tag{2.14}$$

$$b = \sum_{i=1}^{n_C}\sum_{j=1}^{n_C} x_i x_j b_{ij} \tag{2.15}$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}(1 - k_{ij}) \tag{2.16}$$

$$b_{ij} = \frac{(b_i + b_j)}{2}(1 - l_{ij}) \tag{2.17}$$

Nas equações 2.14 a 2.17, n_C é o número total de componentes da mistura, os termos x_i e x_j são as frações molares dos componentes (para fase vapor, seria y no lugar de x). k_{ij} e l_{ij} são parâmetros de interação binária, característicos de cada par de substâncias. Para espécies puras, esses termos são nulos ($k_{ii} = 0$, $l_{ii} = 0$). E, normalmente, se considera $k_{ij} = k_{ji}$, $l_{ij} = l_{ji}$.

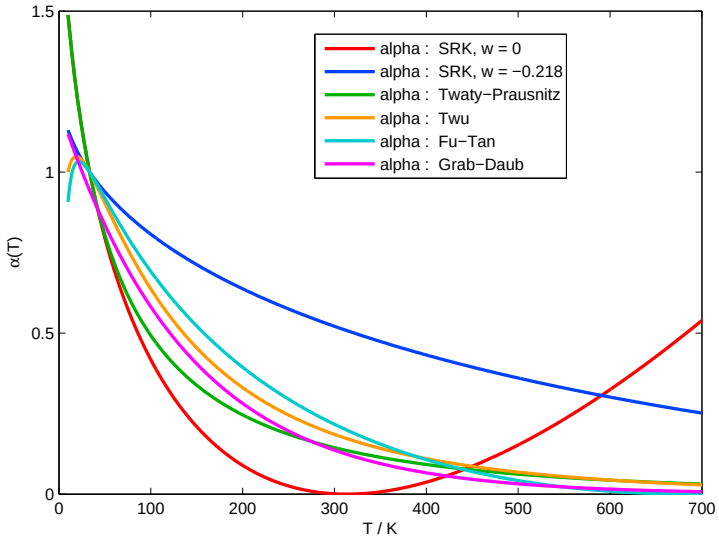


Figura 2.1: Função alfa em função da temperatura, para o hidrogênio, calculada por diferentes equações.

É comum se utilizar $k_{ij} = 0$ para sistemas com espécies apolares de estrutura molecular similar, como sistemas de hidrocarbonetos parafínicos de peso molecular baixo ou moderado. No entanto, para sistemas de compostos com naturezas químicas diferentes ou tamanhos diferentes, o uso de k_{ij} diferentes de 0 melhoram as predições de equilíbrio de fases (MAIA e MOURA, 1987).

Os parâmetros l_{ij} são considerados necessários para sistemas mais complexos, como misturas polares, mas normalmente são considerados nulos para misturas de hidrogênio e hidrocarbonetos (JAUBERT *et al.*, 2013).

Conforme apresentado por VALDERRAMA (2003), já foram propostas muitas alterações nas equações de estado cúbicas clássicas, visando obter melhores resultados para sistemas específicos. Muitas destas propostas são em relação a função $\alpha(T)$. O autor mostra 23 alternativas para esse termo.

A função $\alpha(T)$ proposta por Soave (Equação 2.13) decresce até zerar em um valor finito de temperatura reduzida, e depois volta a crescer. Esta inversão não está de acordo com o comportamento esperado para o termo resultante de contribuição de forças atrativas. É esperado que a função $\alpha(T)$ seja positiva, monotonamente decrescente com a temperatura, seja igual à unidade no ponto crítico e tenha um limite finito quando a temperatura tender a infinito (TWU *et al.*, 1991).

Especialmente para o hidrogênio, é comum a modificação na função $\alpha(T)$. A função de Soave (Equação 2.13), que deveria ser monotônica, apresenta uma inversão em altas temperaturas reduzidas (Figura 2.1), conforme mostrado por LAUGIER *et al.* (1986). Como a temperatura crítica do hidrogênio é muito baixa, 33,2 K, sua temperatura reduzida é elevada na maior parte das aplicações industriais.

Uma das modificações mais comuns é a de GRABOSKI e DAUBERT (1978). Os autores alteram o termo m da equação de SRK, para todos os componentes, e apresentam uma função $\alpha(T)$ para o hidrogênio:

$$m = 0,48508 + 1,5517\omega - 0,15613\omega^2 \tag{2.18}$$

$$\alpha_{H_2} = 1,202exp(-0,30228T_r) \tag{2.19}$$

A Equação 2.19 é mostrada por WALAS (1985), na página 53 de seu livro, no entanto há um erro na digitação de um algarismo. E, conforme ressaltado por MAIA e MOURA (1987), há ainda um ponto de atenção nesta fórmula. Os autores (GRABOSKI e DAUBERT, 1978) utilizam as chamadas constantes críticas "clássicas"do hidrogênio ($T_c = 41,67$ K, $P_c = 2103$ kPa), em vez de usar os valores verdadeiros ($T_c = 33,28$ K, $P_c = 1298$ kPa). WALAS (1985) não cita esse detalhe.

Há ainda modificações nas regras de mistura. Alguns autores propõem a dependência da temperatura nos parâmetros k_{ij}. Outras variações possíveis incluem regra de mistura não-quadrática, que tem a desvantagem de inserir inconsistência na equação (VALDERRAMA, 2003).

EL-TWATY e PRAUSNITZ (1979) propõem a alteração na função $\alpha(T)$. A função de Soave é mantida para $T_r < 1$, mas, para $T_r > 1$, é proposto:

$$\alpha(T) = exp\left[2m\left(1 - T_r^{1/2}\right)\right] \tag{2.20}$$

Os autores justificam que, para misturas assimétricas, o equilíbrio líquido-vapor é mais sensível a alterações no termo b que no termo a. Portanto, a alteração apenas em a, podem levar a valores absurdos de k_{ij}. Portanto, propõe uma modificação na regra de mistura do termo b.

$$b_{ij} = \sum_{i=1}^{n} x_i b_i + x_h \sum_{i=1, i\neq h}^{n} x_i E_{hi} \tag{2.21}$$

Na Equação 2.21, h é o índice do hidrogênio, e E_{hi} é um parâmetro binário.

A forma proposta pelos autores para o termo b é equivalente a um caso particular da forma obtida através das equações 2.15 e 2.17, quando se considera parâmetro binário l_{ij} apenas em pares que envolvem o hidrogênio.

FU e TAN (1994) propõem uma equação para a função $\alpha(T)$ do hidrogênio, para ser usada na equação Peng-Robinson. Os autores ajustam os parâmetros para o formato da função proposto por Harmens e Knapp (1980) (citado pelos autores).

$$\alpha(T) = \left[1 + 0,30298(1 - T_r^{1/2}) + 0,07889\left(1 - \frac{1}{T_r}\right)\right]^2 \tag{2.22}$$

TWU *et al.* (1991) propõem um formato para a função $\alpha(T)$, em que três parâmetros, L, M e N devem ser determinados para cada substância, pela Equação 2.23:

$$\alpha(T) = {T_r}^{N(M-1)} e^{L(1-{T_r}^{NM})} \tag{2.23}$$

TWU *et al.* (1995) ajustam os parâmetros para alguns compostos, para as equações Peng-Robinson e Redlich-Kwong, e afirmam que as duas levam a previsões igualmente precisas da pressão de vapor de compostos puros. Segundo os autores, a melhoria na função $\alpha(T)$ pode levar a parâmetros de interação binária menores e menos dependentes da temperatura.

TWU *et al.* (1996) ajustam os parâmetros da função $\alpha(T)$ (Equação 2.23) do hidrogênio, para a equação de Redlich-Kwong. Os autores buscaram minimizar os erros tanto da pressão de vapor do hidrogênio puro, quanto da constante de Henry do hidrogênio em hidrocarbonetos, obtidas a partir de dados experimentais. Os autores encontraram os seguintes valores:

$L = 1,25282$
$M = 13,2690$
$N = 0,04000$

Cálculo do Coeficiente de Fugacidade

O coeficiente de fugacidade terá uma forma diferente, dependendo da EdE. A Equação 2.4 mostra a forma geral. Normalmente, o coeficiente de fugacidade é reportado para as equações SRK e PR, considerando $l_{ij} = 0$ (ORBEY e SANDLER, 1998; WALAS, 1985). MULLER *et al.* (1989) apresenta um formato muito mais geral, no entanto faltam parênteses na equação 32 do artigo.

Generalizando para estas duas equações, e considerando as variações apresentadas no anteriormente, com relação a regras de mistura e termo α, o coeficiente de fugacidade pode ser calculado da seguinte forma:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{\underline{b}_i}{b}(z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{(r_1 - r_2)B}\left(\frac{2\sum_{j=1}^{n_C} x_j a_{ij}}{a} - \frac{\underline{b}_i}{b}\right)\ln\left(\frac{z + r_1 B}{z + r_2 B}\right) \quad (2.24)$$

onde r_1 e r_2 estão definidos na Tabela 2.1, e A, B e $\underline{b}_i$ são dados por

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (2.25)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (2.26)$$

$$\underline{b}_i = \left[\frac{\partial(Nb)}{\partial N_i}\right]_{N_{j\neq i}} \quad (2.27)$$

Se $l_{ij} = 0$, $\underline{b}_i = b_i$. Caso contrário,

$$\underline{b}_i = \sum_{j=1}^{n_C} x_j b_i (1 - l_{ij}) \quad (2.28)$$

O coeficiente de fugacidade é calculado para cada fase, separadamente, portanto cada fase tem sua composição e seu fator de compressibilidade, z. z vem da Equação 2.5. Das raízes obtidas na equação cúbica, deve-se escolher a maior raiz real, no caso da fase vapor, e a menor raiz real, no caso da fase líquida.

Para componente puro, o coeficiente de fugacidade generalizado para as equações SRK e PR é dado por:

$$\ln \phi = z - 1 - \ln(z - B) - \frac{A}{(r_1 - r_2)B}\ln\left(\frac{z + r_1 B}{z + r_2 B}\right) \quad (2.29)$$

2.1.2 Outras Abordagens

Entre os modelos de equilíbrio baseados em coeficientes de atividade, destaca-se o modelo de Grayson-Streed (GRAYSON e STREED, 1963). Nesse modelo, a fugacidade do líquido puro é obtida a partir de um modelo específico baseado em estados correspondentes, o coeficiente de atividade é obtido a partir do modelo de solução regular, e o coeficiente de fugacidade do vapor é calculado a partir da equação de estado de Redlich-Kwong.

O modelo de Grayson-Streed foi desenvolvido a partir de uma melhoria do modelo de CHAO e SEADER (1961), para misturas contendo hidrogênio, hidrocarbonetos e outros gases. O modelo foi ajustado a partir de dados experimentais de equilíbrio do efluente de um reator de hidrocraqueamento. As vantagens apontadas para modelos desta natureza são o baixo esforço computacional e a não necessidade de parâmetros binários (TORRES *et al.*, 2013).

Uma publicação recente (TORRES *et al.*, 2013) propõe um método baseado na abordagem de Grayson-Streed para modelar o equilíbrio envolvendo hidrogênio e frações pesadas de petróleo, mas ressalta que métodos baseados em equações de estado podem levar a resultados mais exatos. RIAZI e ROOMI (2007) também apresentam uma abordagem baseada em coeficientes de atividade, e citam que os resultados de seu modelo são comparáveis a equações de estado, tendo como vantagem a simplicidade do cálculo.

Outra abordagem encontrada com aplicação nesse tipo de sistema é a simulação molecular. FERRANDO e UNGERER (2007) comparam a solubilidade do hidrogênio em hidrocarbonetos obtida por simulação molecular e obtida por uma equação de estado melhorada a partir da equação de Peng-Robinson. Os autores apresentam a simulação molecular como tendo maior embasamento teórico, e portanto, tendo maior capacidade preditiva, não necessitando de parâmetros binários. Para a maioria dos casos analisados, FERRANDO e UNGERER (2007) obtiveram menores erros com a simulação molecular. No entanto, os autores reforçam que esta abordagem nem sempre é possível, pois nem sempre se conhece a estrutura e muitas das propriedades das moléculas, especialmente quando se trata de frações pesadas de petróleo. Nesses casos, as equações de estado podem ser aplicadas, utilizando a abordagem de pseudo-componentes.

Na literatura, podem ser encontrados, ainda, modelos mais simplificados, de aplicação mais direta. LUO *et al.* (2010), baseado no método de Pierotti, citado por LUO *et al.* (2010), e lei de Henry, propõem uma correlação para a solubilidade do hidrogênio em compostos orgânicos.

$$\ln(x_{H_2}) = -\frac{a}{T} + b\ T + c\ \ln(T) + d\ \ln(P_{H_2}) + e \tag{2.30}$$

onde P_{H_2} é a pressão parcial do hidrogênio no vapor. Segundo os autores, os erros médios na solubilidade do hidrogênio ficam entre 1,4% e 5 %. No entanto os parâmetros a, b, c, d e e precisam ser ajustados para cada solvente.

2.2 Dados Experimentais em Equilíbrio Líquido-Vapor: Sistemas H_2 e Hidrocarbonetos

Estão disponíveis na literatura muitos artigos contendo dados de equilíbrio líquido-vapor envolvendo hidrogênio e compostos orgânicos. A maior parte desses dados são referentes a sistemas binários envolvendo entre hidrogênio e um composto conhecido. É possível encontrar trabalhos que apresentem dados de misturas de 3 ou mais componentes (FU e TAN, 1994), e outros que apresentem dados envolvendo frações de petróleo, de composição desconhecida (JI *et al.*, 2013).

Na abordagem usual de equações de estado, mesmo em misturas multicomponentes, são utilizados parâmetros de interação binária entre cada par de componentes.

A quantidade de dados disponíveis na literatura com mais que dois componentes é muito menor que a de misturas binárias, o uso desses dados aumentaria a complexidade da estimação, e traria pouco ou nenhum benefício. Portanto, para a estimação de parâmetros, foram selecionados apenas dados disponíveis de misturas binárias, de composição definida.

Para que fosse possível estimar os parâmetros de interação binária, primeiramente foi necessário obter os parâmetros das equações de estado para os componentes puros.

2.2.1 Dados de componentes puros para equações de estado

Os dados de equilíbrio utilizados para a estimação de parâmetros são de misturas binárias, de composição definida.

Primeiramente, é necessário que se disponha dos dados dos componentes puros. Todas as equações necessitam das propriedades críticas dos componentes: pressão crítica (P_c) e temperatura crítica (T_c). Além disso, para algumas equações é necessário o fator acêntrico, ou outros parâmetros, que são específicos por componente.

Muitos dos parâmetros não estão prontamente disponíveis para todos os componentes envolvidos neste trabalho. Esses parâmetros foram, então, estimados para cada componente, a partir da curva de pressão de vapor de cada um. As propriedades críticas e curvas de pressão de vapor, em sua maioria, foram obtidos do banco de dados do DIPPR (DIPPR, 2008).

Alguns compostos mais pesados apresentam a característica de se decompor a altas temperaturas. Portanto as propriedades críticas e parte da curva de pressão de vapor não podem ser medidas. Para esses casos, o DIPPR reporta valores estimados, e esses foram os valores utilizados neste trabalho.

2.2.2 Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Binários H2 e Hidrocarboneto

Os dados experimentais de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) para sistemas com hidrogênio, aparecem na literatura na forma $T - P - x - y$ (temperatura, pressão, e frações molares nas fases líquida e vapor em equilíbrio), ou nas formas $T - P - x$, ou $T - P - y$. Como os sistemas são binários, uma fração molar em cada fase é suficiente para descrever os respectivos estados de composição. Para que o dado possa ser utilizado na estimação de parâmetros, são necessárias, pelo menos, 3 variáveis medidas, pois, conforme será discutido no Capítulo 3, em cada ponto experimental de ELV, 2 restrições tem que ser atendidas: as igualdades de fugacidades nas fases, para os dois componentes envolvidos.

Os dados experimentais utilizados nas estimações são descritos a seguir e resumidos nas Tabelas 2.2 e 2.3.

J. YAO e CHAO (1977) mediram dados de equilíbrio entre hidrogênio e metilnaftaleno em temperaturas entre 190℃ e 430℃ e pressões entre 20 e 250 atm. O desvio padrão nas temperaturas é estimado em 0,05℃, e o desvio padrão na pressão é estimado em 0,1% ou 0,2 atm, o maior valor. Em cada condição, múltiplas amostras são tomadas para medições de composição, diferindo em, no máximo, 1% entre elas, nas frações molares de hidrogênio.

SIMNICK *et al.* (1978) obtiveram dados de equilíbrio entre hidrogênio e tolueno em temperaturas entre 190 e 330℃ e pressões entre 20 e 250 atm. As medidas de composição foram feitas em pelo menos duas amostras, com variações de, no máximo, 1% entre as frações molares de hidrogênio, na maior parte dos experimentos. Em pontos próximos ao ponto crítico, esses erros chegaram a 5%.

SEBASTIAN *et al.* (1978) mediram valores de composições de equilíbrio entre hidrogênio e 1,1-bicicloexil a temperaturas entre 190 e 430℃e pressões até 250 atm. Segundo os autores, as temperaturas flutuam em até 0,7℃, as pressões tem erro de 0,1% ou 0,3 atm, e as composições, 0,5%.

LAUGIER *et al.* (1980) obtiveram dados de equilíbrio envolvendo hidrogênio e tolueno e hidrogênio e 2,2,4-trimetilpentano (isooctano). O aparato é apontado como tendo a capacidade de medir equilíbrio próximo ao ponto crítico. Segundo os autores, a temperatura é medida com um erro de 0,5℃ e a pressão, com erro de 40 kPa. As medições de fração molar são realizadas pelo menos 3 vezes, com diferença de no máximo 1,5% entre elas.

LIN *et al.* (1980) obtiveram dados de equilíbrio de hidrogênio e n-hexadecano em temperaturas entre 188,5 e 390,9℃, e pressões entre 20 e 250 atm. Segundo os autores, nas medidas de temperatura, ocorrem flutuações de 0,1℃. Em cada experimento, foram realizadas pelo menos duas amostragens, com variações de, no máximo, 1% entre as frações molares medidas de hidrogênio no líquido.

HERSKOWITZ *et al.* (1983) mediu a solubilidade do hidrogênio nos seguintes compostos orgânicos: alfa-metilestireno, cumeno, cicloexeno, cicloexano e cicloexanona. As temperaturas variam entre 30 e 100℃, e a pressão, entre 100 e 1000 psig. Segundo os autores, os solventes usados apresentavam pureza de 99% ou mais. As frações molares são obtidas a partir de dados de volume de gás vaporizado a partir do líquido, em 3 ou mais medições. Estas medidas de volume variavam em, no máximo, 3%.

BRUNNER (1985) obteve a solubilidade do hidrogênio em 10 solventes orgânicos: n-hexano, n-octano, n-decano, tolueno, e mais 6 compostos orgânicos oxigenados, na faixa de temperatura de 298,15 a 373,15 K e pressões de até 10 MPa. O autor utilizou 2 métodos diferentes de medição. Os erros estimados para as medidas são 2% para a fração molar de hidrogênio no líquido ($0{,}02x_1$), 0,1 K para a temperatura. Para as medidas de pressão, existe um erro associado a observação visual do ponto de equilíbrio, que é estimado em 0,5% na maior pressão e até 2% na menor pressão.

CONNOLLY e KANDALIC (1986) realizaram medidas de composição de equilíbrio entre hidrogênio e os seguintes compostos: n-pentano, n-decano, m-xileno, 2,3-dimetilbutano, cicloexano, 1,4-dietilbenzeno, 1-metilnaftaleno. Foi medida composição do líquido para todos esses componentes, e do vapor para os componentes entre o terceiro e o sexto desta lista. As faixas de temperatura e pressão foram 35 a 320°C e 200 a 2400 psi.

HUANG *et al.* (1987) apresentam dados de solubilidade do hidrogênio em n-eicosano, n-octacosano e n-hexatriacontano, em temperaturas entre 100 e 300℃ e pressões entre 10 e 50 atm. A exatidão nas medidas de temperatura e pressão é, respectivamente, de 0,1℃ e 0,05 atm. A reprodutibilidade nas medidas de frações molares é de 1,5%.

MALONE e KOBAIASHI (1990) mediram a solubilidade do hidrogênio em fenantreno. As medidas foram feitas em 4 isotermas entre 398,2 e 473,2 K, e em pressões entre 2,6 e 24 MPa.

PARK *et al.* (1995) obtiveram dados de solubilidade de hidrogênio em alcanos normais pesados: n-decano, n-eicosano, n-octacosano e n-hexatriacontano. A faixa de temperatura dos experimentos é de 323,2 a 423,2 K, e as pressões variam até 17,4 MPa. Segundo os autores, o desvio padrão nas medidas é de 0,1 K para a temperatura, 0,05 MPa para a pressão e 0,001 para as frações molares. Os mesmos autores, em outro trabalho (PARK *et al.*, 1996), obtiveram dados de solubilidade de hidrogênio em hidrocarbonetos aromáticos: benzeno, naftaleno, fenantreno e pireno. A faixa de temperatura dos experimentos é de 323,2 a 423,2 K, e as pressões variam até 21,7 MPa. Segundo os autores, o desvio padrão nas medidas é de 0,1 K, para a temperatura, 0,06 MPa para a pressão e 0,001 para as frações molares.

PHIONG e LUCIEN (2002) obtiveram dados de solubilidade do hidrogênio em cumeno e α-metilestireno. Os experimentos foram realizados a temperaturas entre 308 e 323 K, e em pressões de até 13 MPa. A flutuação nas medidas de temperatura é de 0,2 K, e a incerteza na medida da pressão é de 0,035 MPa.

FLORUSSE *et al.* (2003) mediram dados de solubilidade do hidrogênio em alcanos normais pesados. Os autores realizaram experimentos com cinco alcanos: n-decano, n-hexadecano, n-octacosano, n-hexatriacontano, n-hexatetracontano. Foram medidas solubilidades de hidrogênio até 30% molar, em uma faixa de 280 K a 450 K, e de pressão até 16 MPa.

No trabalho de FERRANDO e UNGERER (2007), é listada uma boa quantidade de dados experimentais retirados de outros artigos, Nichols (1957) e Thomson e Edmister (1965), citados por FERRANDO e UNGERER (2007). Os dados contém misturas binárias de hidrogênio e os seguintes hidrocarbonetos: n-hexano, n-hexadecano, 2,3-dimetilbutano, 1-hexeno, 1-octeno, 1-cicloexano, metilcicloexano, benzeno, tolueno, etilbenzeno, naftaleno, fenantreno e metilcicloexano.

2.2.3 Consolidação de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Binários H_2 e Hidrocarboneto para Calibração de Equações de Estado Cúbicas

Como o objetivo central deste trabalho consiste em estimar parâmetros binários de equações de estado cúbicas para pares H_2 e hidrocarbonetos típicos de frações de petróleo para aplicações em ELV em alta pressão, os dados aqui consolidados para este tratamento provêm das referências citadas na seção anterior estando organizados nas Tabelas 2.2 e 2.3 e nas Figuras 2.2 a 2.6.

A Tabela 2.2 apresenta as fontes dos dados experimentais utilizados nas estimações de parâmetros binários de EdE cúbicas, sendo organizada em termos do Componente 2 presente nos sistemas binários juntamente com H_2. A Tabela 2.3 utiliza o mesmo esquema de organização e apresenta, para cada Componente 2, o número de pontos experimentais de ELV informando: somente composição de fase líquida (x), somente composição de fase vapor (y), e composições de ambas fases (xy), além das respectivas faixas de temperatura e pressão dos dados, além das faixas de temperatura e pressão dos dados.

A Figura 2.6 mostra a distribuição das propriedades dos componentes considerados neste trabalho.

A Figura 2.2 apresenta a distribuição dos dados experimentais de ELV binário H_2-Hidrocarboneto utilizados neste trabalho (Tabelas 2.2 e 2.3) em termos de temperatura (T), pressão (P) e fração molar de H_2 na fase líquida (x_1). A Figura 2.3

Tabela 2.2: Fontes dos dados experimentais utilizados na estimação de parâmetros

Componente	Fonte de dados
n-hexano	FERRANDO e UNGERER (2007),BRUNNER (1985)
n-octano	BRUNNER (1985)
n-decano	FLORUSSE *et al.* (2003),PARK *et al.* (1995),BRUNNER (1985)
n-hexadecano	FERRANDO e UNGERER (2007),FLORUSSE *et al.* (2003),LIN *et al.* (1980)
n-hexatriacontano	PARK *et al.* (1995),HUANG *et al.* (1987),FLORUSSE *et al.* (2003)
isobutano	DEAN e TOOKE (1946)
2,2,4-trimetilpentano	LAUGIER *et al.* (1980)
2,3-dimetilbutano	FERRANDO e UNGERER (2007),CONNOLLY e KANDALIC (1986)
ciclo-hexano	FERRANDO e UNGERER (2007),CONNOLLY e KANDALIC (1986),HERSKOWITZ *et al.* (1983)
metil-cicloexano	FERRANDO e UNGERER (2007)
1,1-biciclo-hexil	SEBASTIAN *et al.* (1978)
1-octeno	FERRANDO e UNGERER (2007)
ciclo-hexeno	HERSKOWITZ *et al.* (1983)
benzeno	FERRANDO e UNGERER (2007),PARK *et al.* (1996)
tolueno	FERRANDO e UNGERER (2007),BRUNNER (1985),LAUGIER *et al.* (1980),SIMNICK *et al.* (1978)
m-xileno	CONNOLLY e KANDALIC (1986)
α-metil-estireno	PHIONG e LUCIEN (2002),HERSKOWITZ *et al.* (1983)
cumeno	PHIONG e LUCIEN (2002),HERSKOWITZ *et al.* (1983)
naftaleno	FERRANDO e UNGERER (2007),PARK *et al.* (1996)
1-metilnaftaleno	J. YAO e CHAO (1977)
fenantreno	TORRES *et al.* (2013),FERRANDO e UNGERER (2007),PARK *et al.* (1996)
pireno	PARK *et al.* (1996)

Tabela 2.3: Características dos dados experimentais utilizados na estimação de parâmetros

Componente	Número de dados	Faixa P (MPa)	Faixa T (K)
n-hexano	18(xy) 24(x)	1,4 - 55	298 - 478
n-octano	12(x)	2,4 - 15	298 - 373
n-decano	132(x)	1,2 - 17	283 - 450
n-hexadecano	39(xy) 114(x)	1,2 - 25	298 - 664
n-hexatriacontano	68(x)	1,0 - 17	358 - 573
i-butano	22(xy)	3,4 - 21	311 - 394
2,2,4-trimetilpentano	6(xy) 12(x) 8(y)	1,0 - 37	311 - 523
2,3-dimetilbutano	100(x)	2,7 - 16	308 - 483
cyclo-hexano	11(xy) 78(x)	0,8 - 69	303 - 523
metilcicloexano	24(xy)	4,9 - 49	424 - 499
1,1-biciclo-hexil	28(xy)	2,0 - 25	462 - 702
1-octeno	8(x)	4,0 - 30	393 - 463
ciclo-hexeno	10(x)	0,8 - 7,0	303 - 373
benzeno	9(xy) 18(x)	2,5 - 69	323 - 423
tolueno	26(xy) 44(x) 15(y)	0,9 - 33	298 - 575
m-xileno	75(x)	3,2 - 17	308 - 593
α-metil-estireno	26(x)	0,8 - 13	303 - 373
cumeno	15(x)	0,8 - 12	323 - 373
naftaleno	28(x)	4,3 - 19	373 - 423
1-metilnaftaleno	25(xy)	2,0 - 25	462 - 702
fenantreno	37(x)	2,6 - 25	383 - 473
pireno	6(x)	5,2 - 20	433 - 433

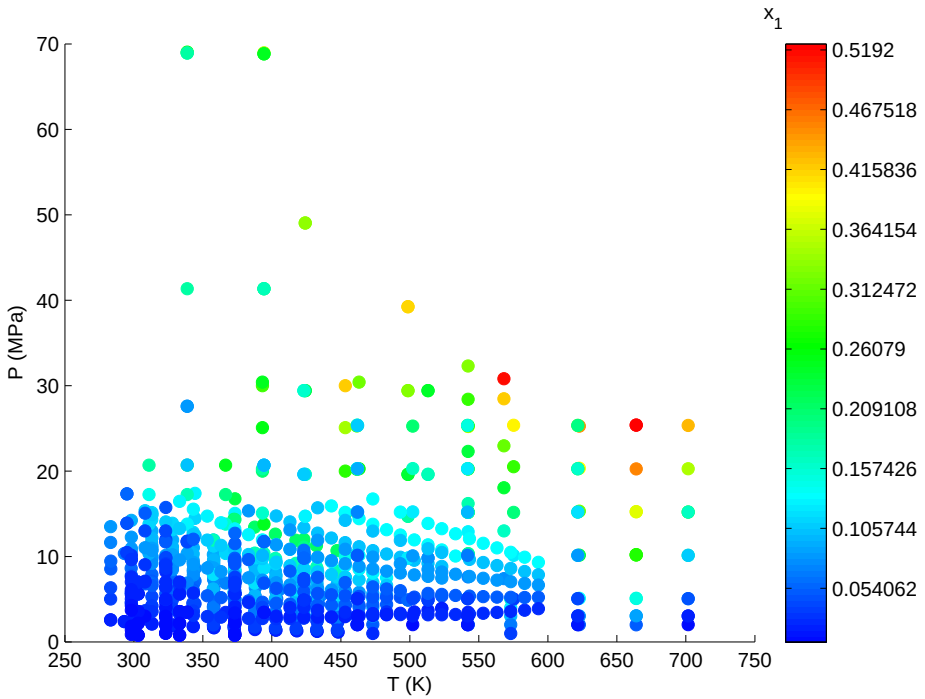


Figura 2.2: Valores experimentais de fração molar de hidrogênio no líquido (x_1) em função de temperatura e pressão

apresenta a mesma distribuição da Figura 2.2, porém agora em termos de temperatura reduzida ($T_r = T/T_{c2}$) e pressão reduzida ($P_r = P/P_{c2}$) do Componente 2.

Nos sistemas coletados, naturalmente haverá uma quantidade menor de dados de ELV binário H_2-Hidrocarboneto informando a composição da fase vapor. Neste sentido, a distribuição dos dados experimentais de ELV binário H_2-Hidrocarboneto com informação a respeito da fase vapor é mostrada na Figura 2.4 em termos de temperatura (T), pressão (P) e fração molar de H_2 na fase vapor (y_1). A Figura 2.5 é análoga à Figura 2.4, porém agora utilizando como coordenadas no lugar de (T, P) a temperatura reduzida e pressão reduzida do Componente 2. Por fim, a Figura 2.6 apresenta distribuições de propriedades dos Componentes 2 utilizados neste trabalho nos dados de ELV binário com H_2.

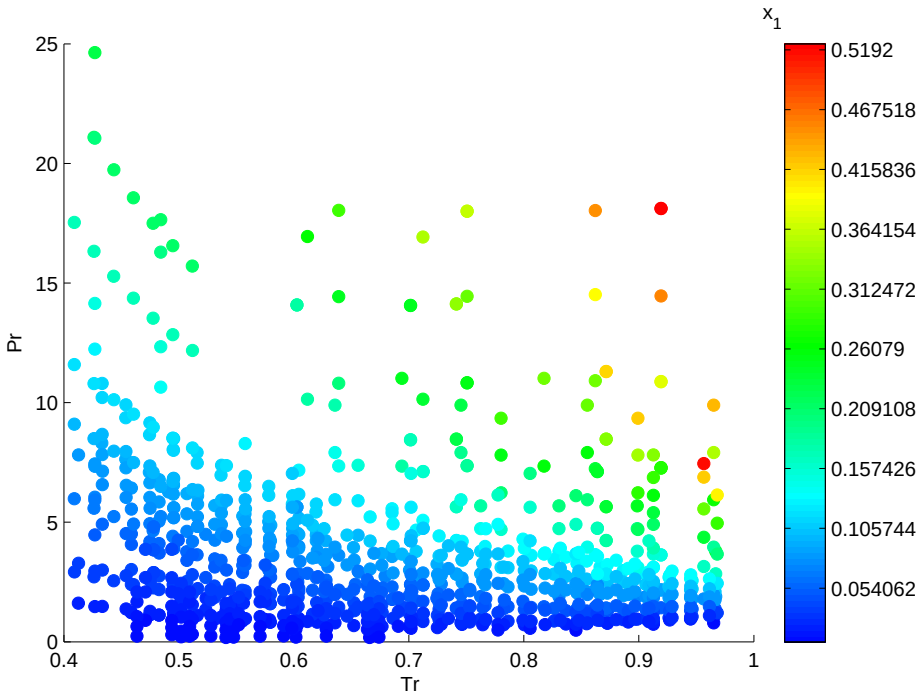


Figura 2.3: Valores experimentais de fração molar de hidrogênio no líquido (x_1) em função de coordenadas T e P reduzidas do componente 2.

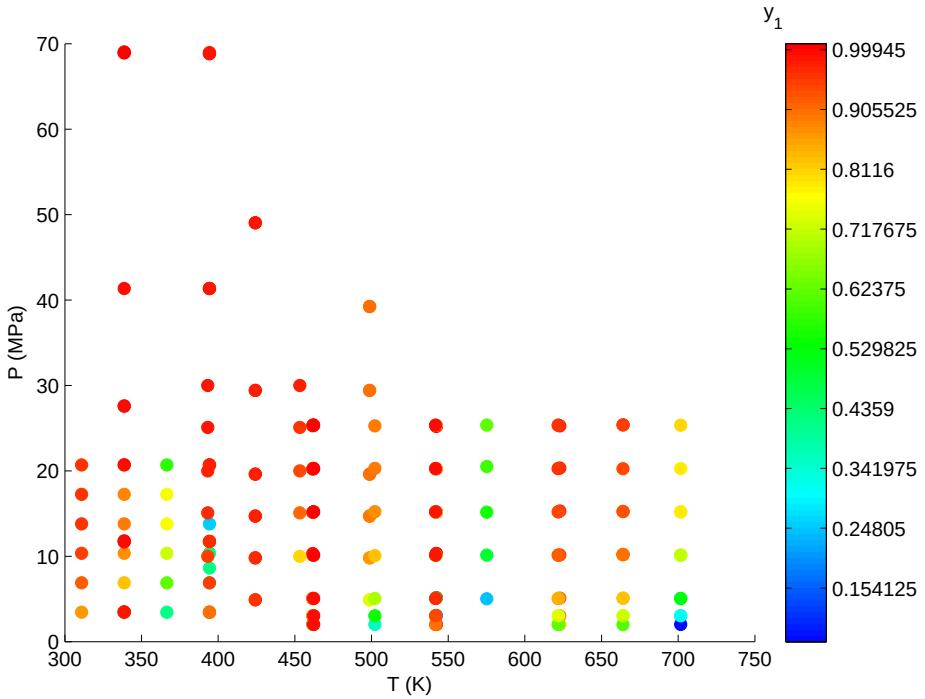


Figura 2.4: Valores experimentais de fração molar do hidrogênio no vapor (y_1) em função de temperatura e pressão

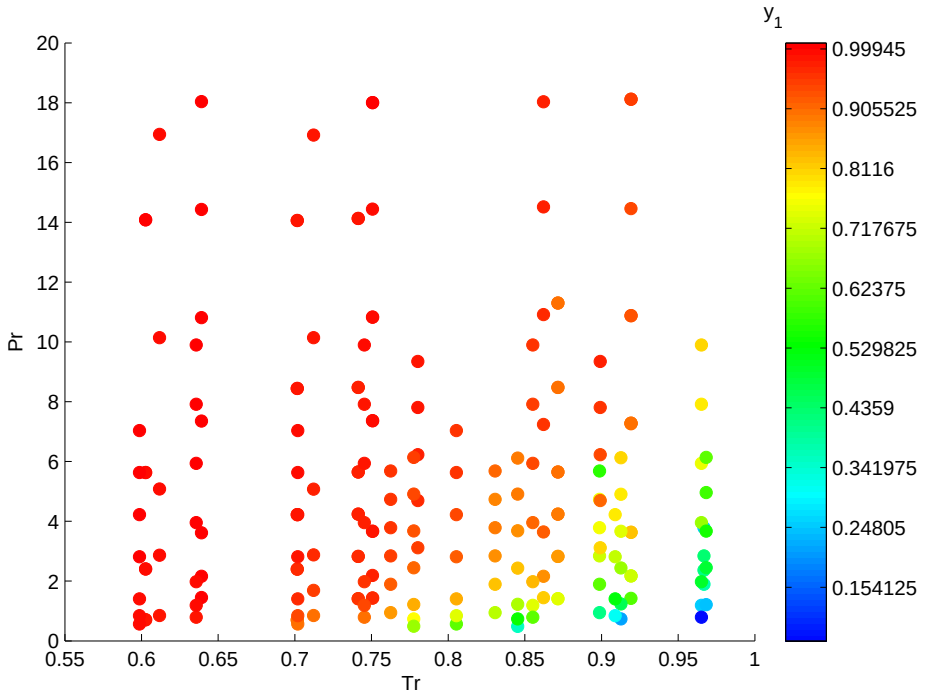


Figura 2.5: Valores experimentais de fração molar do hidrogênio no vapor (y_1) em função de coordenadas T e P reduzidas do componente 2.

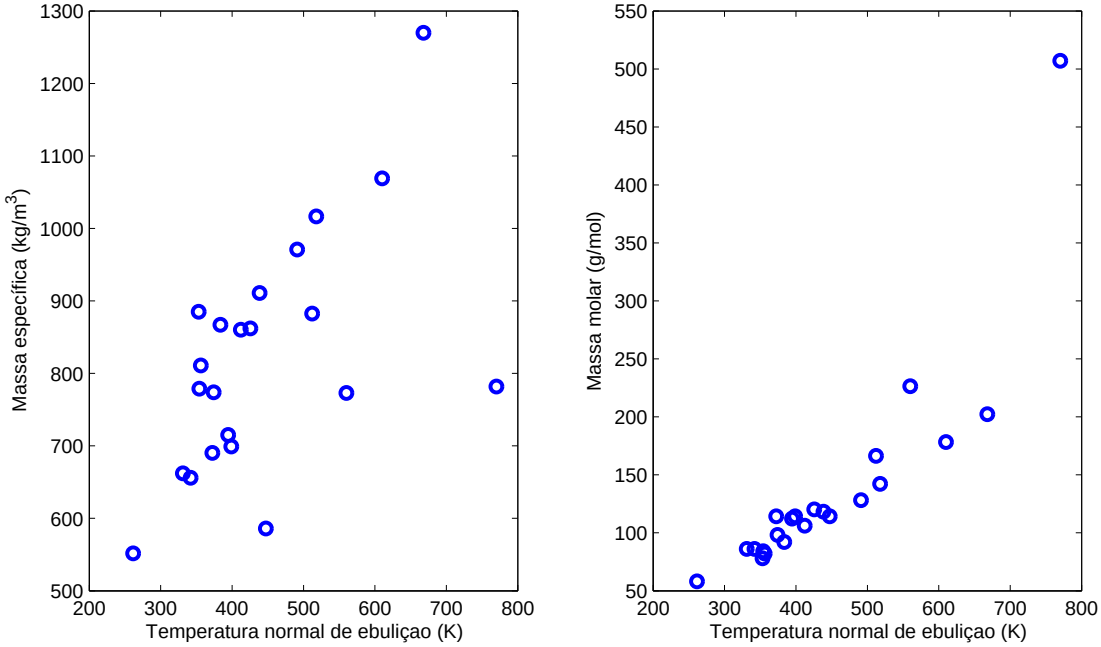


Figura 2.6: Distribuição das propriedades dos componentes puros.

Capítulo 3

Metodologia

Na literatura, há muitos trabalhos que apresentam dados experimentais de equilíbrio de fases de misturas binárias envolvendo hidrogênio e um composto orgânico, em sua maioria hidrocarbonetos. Conforme foi descrito na Seção 2.2, os dados se apresentam em tabelas de temperatura, pressão e frações molares no equilíbrio. Podem ser apresentadas as frações molares nas duas fases, apenas na fase líquida, ou apenas na fase vapor.

A estimação dos parâmetros de interação binária das equações de estado foi realizada através de um método de estimação implícita, com o critério de máxima verossimilhança (MV). No método utilizado, são obtidas estimativas para os parâmetros e para todas as variáveis, de forma a minimizar as diferenças entre valor observado e valor estimado. Esse método é conhecido como método de desvios estimados (MDE) (MEDEIROS *et al.*, 2013).

Para esse tipo de problema, uma alternativa ao MDE seria o método dos desvios observados (MDO), citado por BRITT e LUECKE (1973) e MEDEIROS *et al.* (2013) como método de Deming. O MDO é uma estratégia mais simples, em que se estima os parâmetros sem estimar as variáveis. Segundo BRITT e LUECKE (1973), esse método não leva a uma solução verdadeira de mínimos quadrados das variáveis observadas.

O trabalho de MEDEIROS *et al.* (2013) apresenta um algoritmo para estimação de parâmetros para absorção de gases ácidos com alcanolaminas, através de um MDE. Apesar de que o presente trabalho difere no sistema descrito e nas equações que descrevem o fenômeno, o procedimento apresentado pelos autores é generalizado e foi base do procedimento aqui utilizado para estimação de parâmetros e análise estatística.

A Seção 2.2 descreve os dados experimentais utilizados neste trabalho. Os dados são de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias envolvendo hidrogênio e um hidrocarboneto. Para a estimação, os dados foram agrupados por componentes, e, para cada mistura, foram calculados os parâmetros de interação, para cada equação de estado.

Primeiramente, foram obtidos os parâmetros para os componentes puros, para as diferentes equações. Com esses dados, foi possível partir para a estimação dos parâmetros binários.

Na estimação para os sistemas binários, primeiramente, foi considerada apenas a existência de um parâmetro binário simétrico e constante, k_{ij}, por par H_2-hidrocarboneto no termo a nas Equações 2.14 e 2.16. Em seguida, foram considera-

das mais duas possibilidades: (i) a consideração de k_{ij} variando com a temperatura, (ii) a introdução do parâmetro l_{ij}, na regra de mistura para o termo b, nas Equações 2.15 e 2.17.

3.1 Obtenção dos Parâmetros para os Componentes Puros

As diferentes equações necessitam de diferentes parâmetros por componente. Para as equações mais simples, SRK e PR, por exemplo, é necessário se ter as propriedades T_c, P_c e ω. Outras variações das equações de estado cúbicas necessitam, ainda, de outros parâmetros específicos por componente, que compõe a função $\alpha(T)$, do termo atrativo da EdE.

As propriedades críticas podem ser encontradas na literatura para a maior parte das substâncias. Outros parâmetros, como por exemplo, da equação de Twu (eq. 2.23), nem sempre estão disponíveis diretamente. Portanto, para esta equação, foi necessário estimar esses parâmetros a partir da curva de saturação dos compostos puros. Uma vez que esses parâmetros foram otimizados para os componentes puros, optou-se por fazer a mesma otimização para as equações clássicas: SRK e PR, otimizando o termo ω dos componentes, para deixar os métodos em mesmas condições.

Na curva de saturação, ocorre equilíbrio de fases líquida e vapor para o componente puro. Para uma dada temperatura, existe uma pressão de saturação (P^{sat}):

$$P^{sat} = P^{sat}(T) \tag{3.1}$$

A pressão de saturação não é uma função explícita da temperatura. Para calculá-la, deve-se calcular a pressão na qual ocorre a igualdade da fugacidade nas duas fases, a uma dada temperatura. A Equação 2.2, para um componente puro, resume-se a

$$\phi^V(T,P) = \phi^L(T,P) \tag{3.2}$$

Em geral, as equações de estado reproduzem bem a curva de saturação de hidrocarbonetos, sem grandes diferenças entre elas. Portanto, para esta etapa, foi realizada uma otimização de forma que apenas os parâmetros da equação de estado para os componentes puros foram estimados para minimizar uma função objetivo, dada pelo desvio quadrático entre as fugacidades das fases:

$$\underset{\{\underline{\hat{\theta}}\}}{Min} \sum_{k=1}^{n_E} \left(\phi^V - \phi^L\right)^2 \tag{3.3}$$

Na Equação 3.3, n_E é o número de pontos nesta curva, e os coeficientes de fugacidade de componentes puros são calculados via equação com fatores de compressibilidade z extraídos em cada fase no correspondente ponto (T,P). O vetor de parâmetros $\underline{\hat{\theta}}$ na busca depende da EdE em questão. Para as equações SRK e PR,

$$\underline{\theta} = \omega \tag{3.4}$$

e, para a equação de Twu,

$$\underline{\theta} = \begin{bmatrix} L \\ M \\ N \end{bmatrix} \tag{3.5}$$

Para estimar os parâmetros de componentes puros, através da Equação 3.3, foi utilizado algoritmo disponível no Matlab (MATHWORKS, 2014), através da função *fminsearch*, baseado em métodos diretos de otimização sem restrição, para uma ou múltiplas variáveis.

3.2 Obtenção dos Parâmetros de Interação Binária

Disponíveis os parâmetros das equações de estado para os componentes puros, e os dados experimentais de ELV binário, já é possível estimar-se os parâmetros de interação binária.

3.2.1 Formulação do problema de estimação

O conjunto de dados utilizado em cada estimação apresenta um número de experimentos, n_E . Cada conjunto apresenta dados de equilíbrio binário entre hidrogênio e um hidrocarboneto, podendo ser proveniente de uma ou mais fontes.

Cada experimento k constitui-se de temperatura, T_k, pressão, P_k, composição da fase líquida, x_{1k} e x_{2k}, e composição da fase vapor, y_{1k} e y_{2k}, em que o índice 1 refere-se ao hidrogênio e o índice 2, ao outro componente. Como os sistemas são binários, basta definir, como variável, a composição de um dos componentes em cada fase, para descrever o sistema. Convencionou-se usar a composição do hidrogênio para o líquido, e a do outro componente para o vapor. Para cada experimento i,

$$X_k = x_{1k} \tag{3.6}$$

$$Y_k = y_{2k} \tag{3.7}$$

Desta forma, a restrição de somatório de frações molares fica inerente. O número de variáveis sujeitas a erro experimental de cada experimento k é $n_V = 4$.

O vetor de variáveis, em um experimento k ($k = 1...n_E$), pode ser escrito como um único vetor:

$$\underline{Z}_k = \begin{bmatrix} T_k \\ P_k \\ X_k \\ Y_k \end{bmatrix} \tag{3.8}$$

O vetor $\underline{Z}_k$ apresenta dimensão $n_V = 4$.

Para cada experimento k de ELV binário, as restrições são duas ($n_R = 2$): as igualdades de fugacidades, para um componente e para o outro.

$$\hat{\phi}_1^V y_{1k} - \hat{\phi}_1^L x_{1k} = 0 \tag{3.9}$$

$$\hat{\phi}_2^V y_{2k} - \hat{\phi}_2^L x_{2k} = 0 \tag{3.10}$$

Escrevendo-se as restrições na forma vetorial, tem-se para um experimento k:

$$\underline{F}_k(\underline{Z}_k, \underline{\theta}) = \underline{0} \tag{3.11}$$

Para o caso mais simples de estimação de parâmetros binários de EdE, considera-se apenas um parâmetro binário simétrico k_{ij} ($l_{ij} = 0$ na Equação 2.17). O vetor de parâmetros consiste em um único número:

$$\underline{\theta} = k_{ij} \tag{3.12}$$

Caso seja considerada a dependência de k_{ij} com a temperatura, pode-se escrever o vetor de parâmetros como:

$$\underline{\theta} = \begin{bmatrix} k_{ij}^{(I)} \\ k_{ij}^{(II)} \end{bmatrix} \tag{3.13}$$

Na Equação 3.13, $k_{ij}^{(I)}$ e $k_{ij}^{(II)}$ são os valores de k_{ij} em 2 temperaturas de referência, considerando o parâmetro como sendo linear com o inverso da temperatura:

$$k_{ij}(T) = k_{ij}^{(I)} \left(\frac{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \right) + k_{ij}^{(II)} \left(\frac{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \right) \tag{3.14}$$

Para a Equação 3.14, convencionou-se $T_1 = T_c/2$ e $T_2 = T_c$, sendo T_c a temperatura crítica do componente em mistura com o hidrogênio.

No caso de estimação de parâmetros binários de EdE com um parâmetro simétrico k_{ij} e um parâmetro simétrico l_{ij}, o vetor $\underline{\theta}$ é dado por:

$$\underline{\theta} = \begin{bmatrix} k_{ij} \\ l_{ij} \end{bmatrix} \tag{3.15}$$

As restrições (3.11) são não-lineares e não podem ser escritas explicitando-se uma parte das variáveis em função das outras. Desta forma, não se pode separar diretamente as variáveis como sendo de entrada e de saída. Além disso, todas as variáveis estão sujeitas a erros de medição. Faz-se necessário uma estimação de parâmetros não-linear e implícita.

O método utilizado para esta estimação é um método do tipo MDE, semelhante aos utilizados por BRITT e LUECKE (1973) e MEDEIROS *et al.* (2013).

A estimação MDE gera valores estimados para os parâmetros e para as variáveis. As variáveis experimentais apresentam um valor verdadeiro, um valor observado, e um valor estimado. Para o vetor de variáveis do experimento k, de valor verdadeiro representado por $\underline{Z}_k$, o valor experimental observado é representado por $\underline{Z}_k^E$, e o estimado, por $\hat{\underline{Z}}_k$. Da mesma forma, um parâmetro do modelo apresenta um valor verdadeiro, $\underline{\theta}$, e um valor estimado, $\hat{\underline{\theta}}$.

Considera-se que os valores verdadeiros existem, mas não podem ser determinados. Trabalha-se apenas com os valores observados e os valores estimados.

A aplicação desse método para estimação de parâmetros é baseada nas seguintes suposições:

(i) o modelo é correto: as equações de restrição devem ser satisfeitas;

(ii) os valores experimentais observados $\underline{Z}_k^E$ são não-correlacionados dentro do mesmo experimento e distribuídos normalmente sobre $\underline{Z}_k$, de forma que a matriz de variância-covariância é dada por:

$$\underline{\underline{COV}}(\underline{Z}_k^E) = \sigma_E^2 \underline{\underline{W}}_k^{-1} \tag{3.16}$$

sendo σ_E^2 uma variância fundamental desconhecida, e $\underline{\underline{W}}_k$ uma matriz conhecida, normalmente escolhida proporcionalmente aos inversos das variâncias experimentais

(supostamente conhecidas aproximadamente) das variáveis do experimento. Com fator de proporcionalidade unitário, $\underline{\underline{W}}_k$ é dada pela Equação 3.17:

$$\underline{\underline{W}}_k = \begin{bmatrix} 1/\sigma_{Tk}^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sigma_{Pk}^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sigma_{Xk}^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/\sigma_{Yk}^2 \end{bmatrix} \tag{3.17}$$

(iii) os experimentos são independentes.

A partir da suposição (ii), a função densidade de probabilidade (PDF) para o vetor de variáveis experimentais $\underline{Z}_k^E$ em um experimento k ($k = 1, ..., n_E$), é dada por:

$$PDF(\underline{Z}_k^E) = \frac{\sqrt{|\underline{\underline{W}}_k|}\exp\left[-\frac{1}{2\sigma_E^2}(\underline{Z}_k^E - \underline{Z}_k)^T \underline{\underline{W}}_k (\underline{Z}_k^E - \underline{Z}_k)\right]}{(2\pi\sigma_E^2)^{n_V/2}} \tag{3.18}$$

A partir da suposição (iii), pode-se obter a PDF para um conjunto de experimentos, como o produto de todos os experimentos:

$$PDF(\underline{Z}_1^E, ..., \underline{Z}_{n_E}^E) = \frac{\sqrt{\prod_{k=1}^{n_E} |\underline{\underline{W}}_k|}\exp\left[-\frac{1}{2\sigma_E^2}\sum_{k=1}^{n_E}(\underline{Z}_k^E - \underline{Z}_k)^T \underline{\underline{W}}_k (\underline{Z}_k^E - \underline{Z}_k)\right]}{(2\pi\sigma_E^2)^{(n_E \times n_V)/2}} \tag{3.19}$$

Os parâmetros de interação binária são estimados por um MDE, ou seja, são obtidas estimativas para todos os parâmetros ($\hat{\underline{\theta}}$) e todas as variáveis, de forma a satisfazer as restrições. Cada estimação é feita separadamente para cada componente.

A cada dado medido, de temperatura, pressão e composições, está associado um desvio padrão experimental, supostamente conhecido, cujo quadrado é utilizado na Equação 3.17. Na Seção 2.2, foram descritos os artigos dos quais foram obtidos os dados experimentais, e são descritas as informações que eles publicaram. Nem todos reportam informações sobre os desvios padrões (erros, incertezas, etc) associados aos dados experimentais. Para os que reportam, esses dados foram utilizados na estimação de parâmetros. Para os outros, foram definidos valores usuais, coerentes com outros artigos, $\sigma_T = 0{,}01$ K, $\sigma_P = 1$ kPa, $\sigma_X = 0{,}01X$ $\sigma_Y = 0{,}01Y$.

Na forma como o algoritmo foi implementado, foi considerado um valor de desvio padrão para cada variável em cada ponto experimental. Desta forma, foi possível tratar casos, por exemplo, em que erros das composições fossem mais altos em pressões maiores, ou casos em que há mais de um trabalho com dados de um componente.

Conforme mostrado na Seção 2.2, nem todos os dados experimentais reportam as 4 informações: $T - P - x - y$. No entanto, como o número de restrições é 2, os dados $T - P - x$ e $T - P - y$ têm informação o suficiente para entrarem no problema de otimização, pois apresentam 3 variáveis medidas. Nesses casos, o valor da composição faltante pode ser substituído no conjunto de dados por uma estimativa. A forma de gerar esta estimativa foi através da equação de Wilson, que é um modelo simplificado para a razão de equilíbrio ($K = y/x$) de um componente. A equação estima um K ideal (K^*), independente da composição e das propriedades dos outros componentes. Para um componente i em uma mistura,

$$K_i^* = \frac{P_{ci}}{P} exp\left[5,37(1+\omega_i)\left(1-\frac{T_{ci}}{T}\right)\right] \tag{3.20}$$

Para gerar as estimativas de composições faltantes, a composição do componente 2 foi estimada através da Equação 3.20. Dependendo do que está disponível (x_2 ou y_2), calcula-se

$$y_2 = K_2^* x_2 \quad ou \quad x_2 = y_2/K_2^* \tag{3.21}$$

Desta forma, tem-se que, para esses dados, uma das composições pode ter um erro grande. Para levar em conta esse fato, esses valores são penalizados, com valores de desvio padrão bem maiores (cerca de 1000×) que os dos dados medidos, e portanto a tendência de aderência do modelo aos dados realmente medidos será imensamente maior.

3.2.2 Estimação via método Gauss-Newton

Foi obtida a PDF para todas as variáveis. Como os valores verdadeiros das variáveis não podem ser determinados, a função verossimilhança, a ser maximizada, é montada substituindo-se esses valores pelos valores estimados:

$$L(\underline{Z}_1^E, ..., \underline{Z}_{n_E}^E, \hat{\underline{Z}}_1, ..., \hat{\underline{Z}}_{n_E}) = \frac{\sqrt{\prod_{k=1}^{n_E} |\underline{\underline{W}}_k|} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma_E^2}\sum_{k=1}^{n_E}(\underline{Z}_k^E - \hat{\underline{Z}}_k)^T \underline{\underline{W}}_k (\underline{Z}_k^E - \hat{\underline{Z}}_k)\right]}{(2\pi\sigma_E^2)^{(n_E \times n_V)/2}} \tag{3.22}$$

Partindo-se da Equação 3.22, pode-se eliminar os fatores constantes e aplicar-se o logaritmo. Assim, o problema de maximização da função verossimilhança pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} &\underset{\{\hat{\underline{\theta}}, \hat{\underline{Z}}_1, ..., \hat{\underline{Z}}_{n_E}\}}{Min} \ \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{n_E}(\hat{\underline{Z}}_k - \underline{Z}_k^E)^T \underline{\underline{W}}_k (\hat{\underline{Z}}_k - \underline{Z}_k^E) \\ &sujeito \quad a \qquad \underline{F}_k(\hat{\underline{Z}}_k, \hat{\underline{\theta}}) = \underline{0} \qquad (k = 1, ..., n_E) \end{aligned} \tag{3.23}$$

A solução do problema consiste em encontrar o ponto estacionário da função Lagrangeana:

$$\Lambda = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{n_E}(\hat{\underline{Z}}_k - \underline{Z}_k^E)^T \underline{\underline{W}}_k (\hat{\underline{Z}}_k - \underline{Z}_k^E) + \sum_{k=1}^{n_E} \underline{\lambda}_k^T \underline{F}_k(\hat{\underline{Z}}_k, \hat{\underline{\theta}}) \tag{3.24}$$

em que $\underline{\lambda}_k^T$ é o vetor dos multiplicadores de Lagrange de um experimento k. Devem, então, ser resolvidas as Equações 3.25 a 3.27.

$$\underline{\underline{W}}_k(\hat{\underline{Z}}_k - \underline{Z}_k^E) + \underline{\underline{H}}_k^T \underline{\lambda}_k = \underline{0} \qquad (k = 1, ..., n_E) \tag{3.25}$$

$$\sum_{k=1}^{n_E} \underline{\underline{J}}_k^T \underline{\lambda}_k = \underline{0} \tag{3.26}$$

$$\underline{F}_k(\hat{\underline{Z}}_k, \hat{\underline{\theta}}) = \underline{0} \qquad (k = 1, ..., n_E) \tag{3.27}$$

sendo $\underline{\underline{H}}_k$ e $\underline{\underline{J}}_k$ as matrizes jacobianas em relação às variáveis e aos parâmetros, respectivamente:

$$\underline{\underline{H}}_k = \left(\underline{\nabla}_Z \underline{F}_k^T\right)^T \qquad \text{em} \quad (\hat{\underline{Z}}_k, \hat{\underline{\theta}}) \qquad (k = 1, ..., n_E) \tag{3.28}$$

$$\underline{\underline{J}}_k = \left(\underline{\nabla}_\theta \underline{F}_k^T\right)^T \qquad \text{em} \quad (\hat{\underline{Z}}_k, \hat{\underline{\theta}}) \qquad (k = 1, ..., n_E) \tag{3.29}$$

A solução do sistema via método Gauss-Newton consiste em linearizações sucessivas para gerar estimativas simultâneas das variáveis e dos parâmetros. Em uma iteração $m + 1$, tem-se:

$$\underline{F}_k \cong \underline{F}_k^{(m)} + \underline{\underline{J}}_k(\hat{\underline{\theta}} - \hat{\underline{\theta}}^{(m)}) + \underline{\underline{H}}_k(\underline{Z}_k^E - \hat{\underline{Z}}_k^{(m)}) \quad (k = 1, ..., n_E) \tag{3.30}$$

Igualando-se a zero o lado direito da Equação 3.30, e substituindo-se nas Equações 3.25 a 3.27, obtem-se

$$\hat{\underline{\theta}} = \hat{\underline{\theta}}^{(m)} + \underline{S}_\theta^{(m)} \tag{3.31}$$

$$\hat{\underline{Z}}_k = \hat{\underline{Z}}_k^{(m)} + \underline{S}_{Zk}^{(m)} \quad (k = 1, ..., n_E) \tag{3.32}$$

$$\underline{\lambda}_k = \underline{\underline{M}}_k \left[\underline{F}_k^{(m)} + \underline{\underline{H}}_k(\underline{Z}_k^E - \hat{\underline{Z}}_k^{(m)}) + \underline{\underline{J}}_k \underline{S}_\theta^{(m)}\right] \quad (k = 1, ..., n_E) \tag{3.33}$$

Os vetores de busca (S) são definidos como:

$$\underline{S}_\theta^{(m)} = -\underline{\underline{\Xi}}^{-1} \sum_{i=1}^{n_E} \underline{\underline{J}}_k \underline{\underline{M}}_k \left[\underline{F}_k^{(m)} + \underline{\underline{H}}_k(\underline{Z}_k^E - \hat{\underline{Z}}_k^{(m)})\right] \tag{3.34}$$

$$\underline{S}_{Zk}^{(m)} = (\underline{\underline{I}} - \underline{\underline{W}}_k^{-1} \underline{\underline{H}}_k^T \underline{\underline{M}}_k \underline{\underline{H}}_k)(\underline{Z}_k^E - \hat{\underline{Z}}_k^{(m)}) - \underline{\underline{W}}_k^{-1} \underline{\underline{H}}_k^T \underline{\underline{M}}_k (\underline{F}_k^{(m)} + \underline{\underline{J}}_k \underline{S}_\theta^{(m)}) \tag{3.35}$$

As matrizes $\underline{\underline{M}}_k$ ($n_R \times n_R$) e $\underline{\underline{\Xi}}$ ($n_\theta \times n_\theta$) são definidas como:

$$\underline{\underline{M}}_k = \left[\underline{\underline{H}}_k \underline{\underline{W}}_k^{-1} \underline{\underline{H}}_k^T\right]^{-1} \qquad (k = 1, ..., n_E) \tag{3.36}$$

$$\underline{\underline{\Xi}} = \sum_{k=1}^{n_E} \underline{\underline{J}}_k^T \underline{\underline{M}}_k \underline{\underline{J}}_k \tag{3.37}$$

O esquema resumido do algoritmo de estimação é mostrado na Figura 3.1.

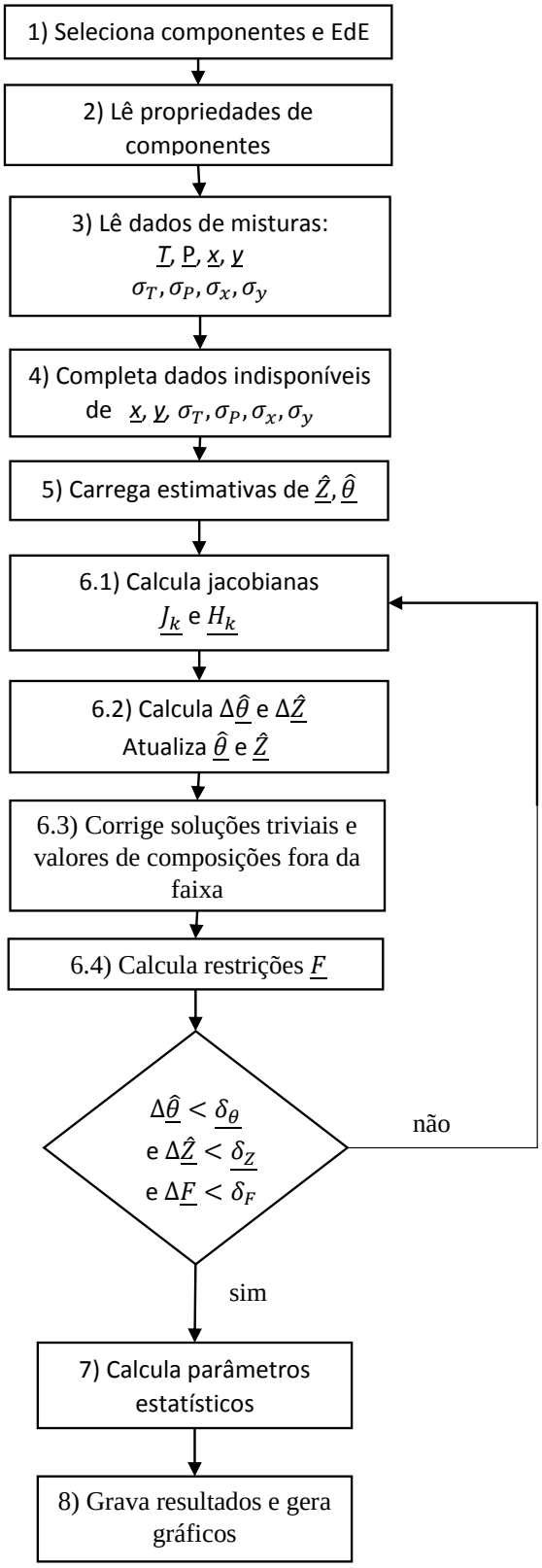


Figura 3.1: Algoritmo Matlab para estimação dos parâmetros binários EdE com dados ELV em sistemas H_2-hidrocarboneto.

Cálculo de Matrizes Jacobianas de Restrições com respeito a Parâmetros e a Variáveis de Experimento

A execução do algoritmo Gauss-Newton para estimação implícita requer a montagem de matrizes jacobianas de restrições com respeito a parâmetros e a variáveis de experimento. Estas matrizes são construídas com derivadas complexas das Equações 3.9 e 3.10 que podem ser obtidas analiticamente ou numericamente.

O uso de derivadas analíticas torna o algoritmo mais estável e menos sujeito a erros numéricos. Já as derivadas numéricas, embora obtidas de maneira simples, direta e geral, podem gerar valores com erros expressivos quando não há escolha criteriosa do intervalo de diferenciação. Intervalos muito grandes podem levar a erros de truncamento e intervalos muito estreitos podem gerar erros de arredondamento (CHAPRA, 2012). Outra desvantagem das derivadas numéricas resulta da redução de desempenho do algoritmo devido ao maior número de cálculos das Equações 3.9 e 3.10.

No entanto, as derivadas a serem feitas são complexas e teriam de ser adaptadas a cada variação nas EdE e/ou nos vários possíveis contextos de estimação (k_{ij} simétrico constante, k_{ij} simétrico dependente de temperatura, k_{ij} e l_{ij} simétricos e constantes). Por estes motivos, optou-se pela utilização de diferenciação numérica para montagem de matrizes jacobianas no algoritmo Gauss-Newton.

O Apêndice A mostra o algoritmo utilizado para cálculo das derivadas.

Geração de estimativas iniciais

Para evitar dificuldades de convergência, e redução do tempo de cálculo, dois artifícios foram utilizados em alguns casos:

- Estimação prévia pelo método de Deming, para gerar estimativas para os parâmetros e composições. Esta estratégia nem sempre funciona, pois o MDO de Deming não resolve as equações de equilíbrio, portanto, em alguns casos não se obtém soluções para x e y em cálculos de equilíbrio nas T e P experimentais, com os parâmetros ótimos obtidos por esse método.

- Processamento em etapas, para conjuntos grandes de dados: estimar primeiro com um uma parte dos dados e, em seguida, estimar com o conjunto completo.

O processamento de dados em etapas foi realizado de forma que o conjunto reduzido fosse representativo do maior, para que o resultado da primeira etapa gerasse uma boa estimativa para a estimação de parâmetros com o conjunto completo. Foi implementado um algoritmo para seleção de forma criteriosa do conjunto reduzido de dados. Esse algoritmo é descrito no Apêndice B. A Figura 3.2 mostra um exemplo de um conjunto em que são selecionados 20% de um total de 132 dados.

3.2.3 Problemas devido a Soluções Triviais

Um problema comum na resolução de cálculos de equilíbrio de fases em alta pressão é a ocorrência de soluções triviais. As soluções triviais são particularmente fáceis de obter em ELV em alta pressão onde há certa proximidade de pontos críticos causando estreitamento do envelope de fases e menores diferenças entre as variáveis de fases líquida e vapor, por exemplo. A cada determinação dos coeficientes de fugacidade, é necessário calcular o fator de compressibilidade, z, a partir da Equação 2.8. A equação pode apresentar uma raiz real, ou três raízes reais (três diferentes, três

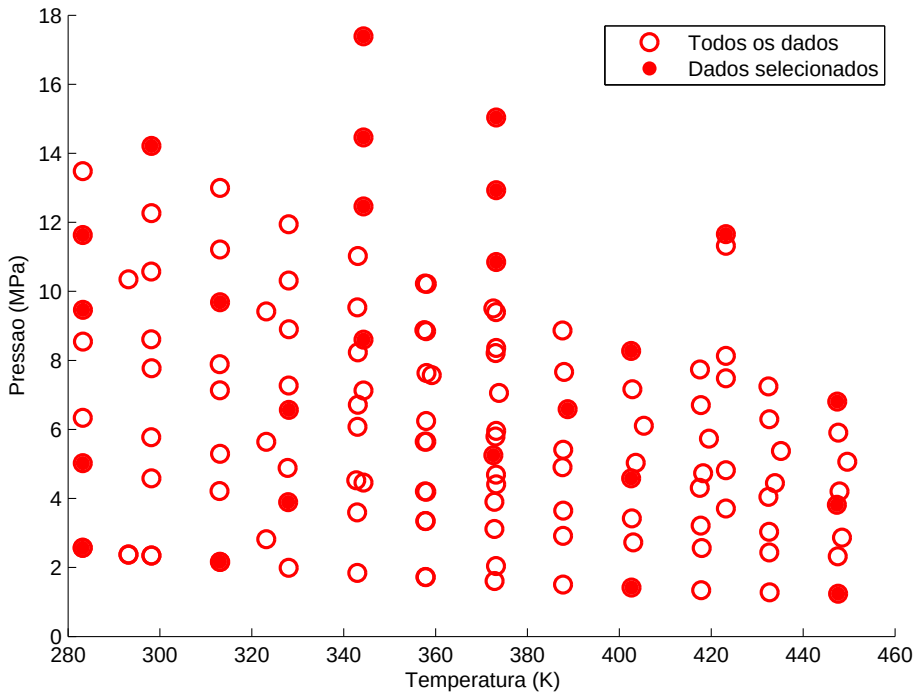


Figura 3.2: Redução de dados para a estimação de parâmetros em duas etapas, para a sistema hidrogênio - n-decano.

iguais, ou duas iguais e uma diferente). Quando existem 3 raízes, isso significa que uma mistura naquela composição, e naquelas condições de T e P pode existir em fase líquida, ou em fase vapor, não necessariamente em equilíbrio uma com a outra (GUNDERSEN, 1982). Nesse caso, então, se a fase deve ser vapor, escolhe-se o maior z (corresponde ao maior volume molar), e se for líquida, escolhe-se o menor z.

A Figura 3.3 mostra um exemplo do comportamento da Equação 2.8, para uma mistura a três temperaturas diferentes. Na maior temperatura mostrada, curva inferior, a equação apresenta três raízes. Já na menor temperatura, a menor raiz, referente à fase líquida desaparece. O problema é que, quando se está calculando a composição, estimativas ruins podem fazer com que seja encontrada apenas uma raiz de vapor, para uma fase que deveria ser líquida, e vice-versa. A consequência é a tendência de que as duas fases, no processo iterativo, tendam a atingir a mesma composição,

$$\underline{x} = \underline{y} \tag{3.38}$$

o que faz com que a Equação 2.2 seja satisfeita, para uma composição qualquer.

Esse fenômeno é comum em condições de T e P próximas a um ponto crítico, uma vez que nessa região as composições nas fases em equilíbrio são muito próximas e qualquer variação mínima pode fazer com que o cálculo saia da região onde uma raiz referente a uma fase (líquida ou vapor) deixa de existir.

Neste trabalho de estimação MDE, uma vez que as variáveis tem o seu valor estimado e a restrição de equilíbrio tem que ser satisfeita, soluções triviais estão sujeitas a acontecer. E uma solução trivial na estimação é indesejável, pois resulta

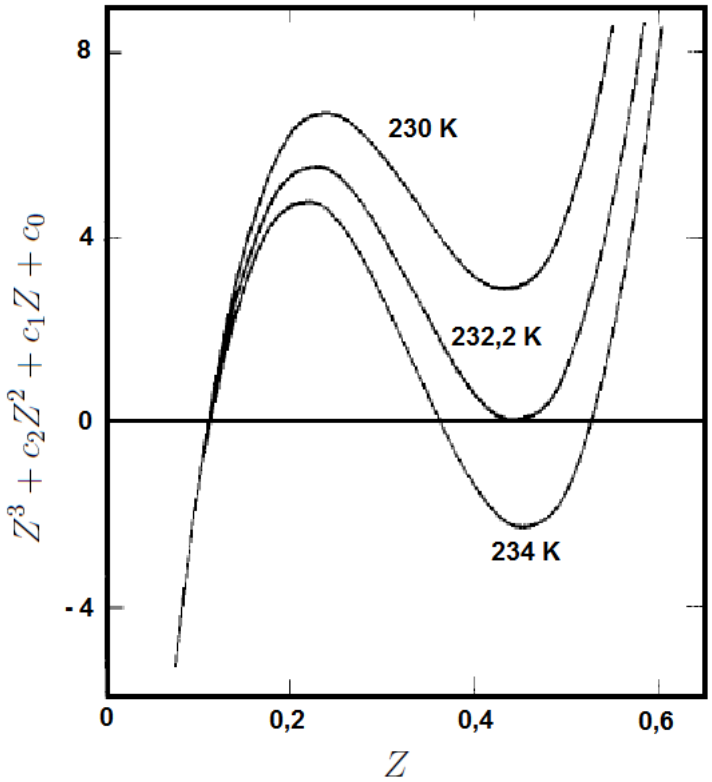


Figura 3.3: Exemplo do formato da função do fator de compressibilidade, para uma mistura, a três temperaturas diferentes. (Adaptada de POLING *et al.* (1981))

em um ponto em que as restrições estão satisfeitas, quando não deveriam estar, para um valor qualquer do parâmetro, e um valor qualquer das variáveis.

A Figura 3.4 mostra o diagrama $P-x-y$, a diferentes temperaturas, da mistura hidrogênio - 2,2,4-trimetil-pentano com os dados deste trabalho. Cada cor representa uma isoterma, variando entre 311 e 523 K. Os pontos são dados experimentais, e as linhas são os valores calculados na estimação. Durante a estimação, um ponto da isoterma de 523 K, da linha referente a y, é atraído para a curva dos valores de x, o que caracteriza solução trivial. Pelo formato da disposição dos pontos experimentais, percebe-se que há proximidade de um ponto crítico onde se encontram as linhas $P-x$ e $P-y$.

Alguns trabalhos exploram esse assunto, apresentando formas de tratar e evitar soluções triviais (GUNDERSEN, 1982; POLING *et al.*, 1981). Para as ocorrências do presente trabalho, a medida tomada foi o recálculo das composições naqueles pontos, através de um cálculo de equilíbrio separadamente. Primeiramente, identifica-se a presença de solução trivial através de um teste nas composições:

$$|\hat{x}_{1k} - \hat{y}_{1k}| < \delta_x \tag{3.39}$$

Para os casos deste trabalho, utilizou-se $\delta_x = 0,01$, pois todos os casos experimentais tratados apresentam diferenças bem maiores que esta entre a composição do líquido e a do vapor.

Caso as composições estejam muito próximas, é feito um cálculo de equilíbrio (*flash*) a $\hat{T}_k$ e $\hat{P}_k$, que consiste em resolver as Equações 3.9 e 3.10, e assim reestimar as composições $\underline{x}$ e $\underline{y}$. E, para evitar solução trivial nesse cálculo de equilíbrio,

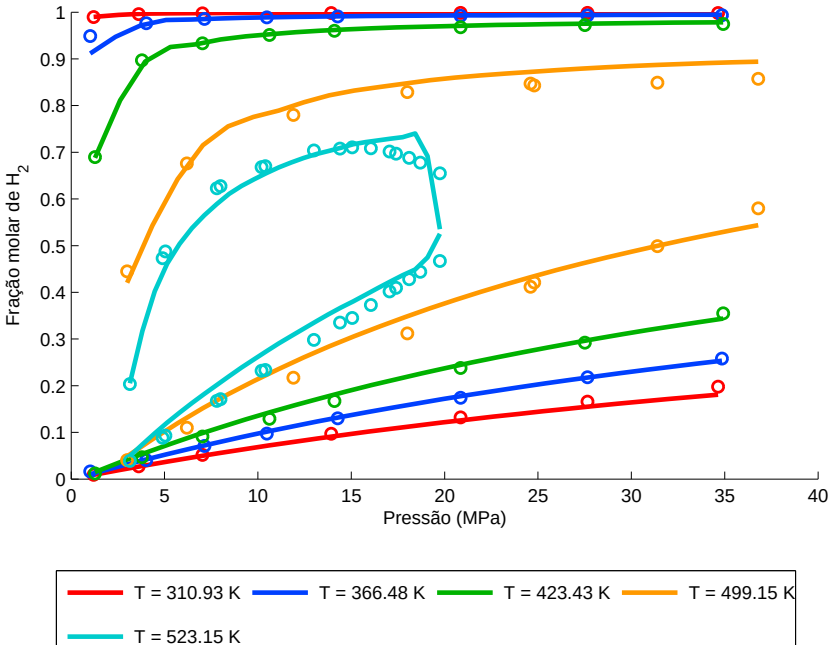


Figura 3.4: Ocorrência de solução trivial durante estimação de parâmetros para a mistura hidrogênio - 2,2,4-trimetil-pentano.

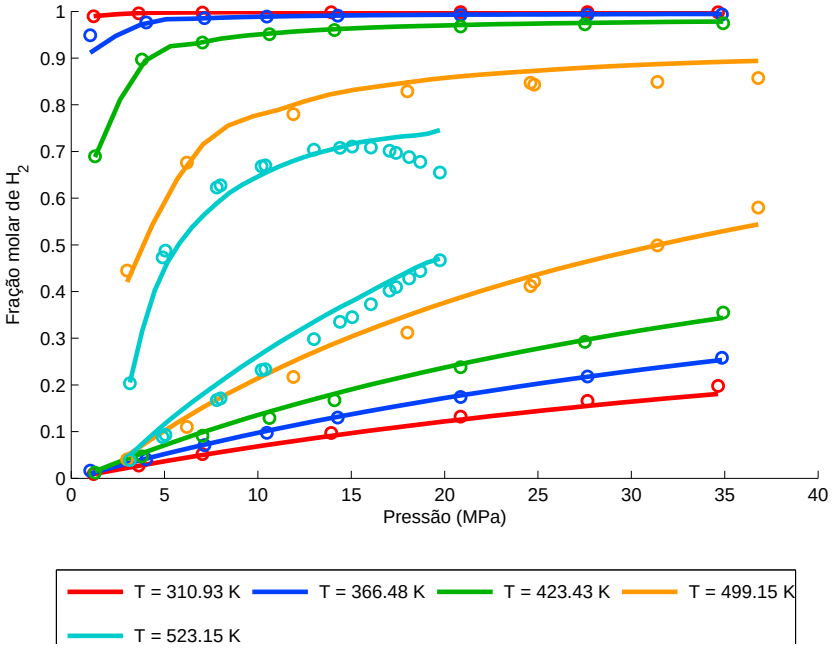


Figura 3.5: Tratamento de solução trivial durante estimação de parâmetros para a mistura hidrogênio - 2,2,4-trimetil-pentano.

resolvido via Newton-Raphson, iniciam-se as variáveis com valores mais distantes da solução trivial. Como se tratam de misturas binárias entre hidrogênio e um composto menos volátil, uma forma de distanciar os valores da solução trivial, é inicializar as composições aproximando-se $\hat{x}_{1k}$ de 0 e aproximando-se $\hat{y}_{1k}$ de 1:

$$\hat{x}_{1k} \leftarrow (x_{1k} + 0)/2 \tag{3.40}$$

$$\hat{y}_{1k} \leftarrow (y_{1k} + 1)/2 \tag{3.41}$$

A Figura 3.5 mostra o mesmo conjunto de dados, após ser aplicado o tratamento no ponto de solução trivial. O ponto que estava caminhando para $x = y$ é recalculado e passa a seguir a tendência dos outros pontos. Para as estimações realizadas neste trabalho, esta estratégia foi capaz de resolver todos os problemas relacionados à solução trivial.

3.2.4 Análise estatística

Conforme ressaltado por MEDEIROS *et al.* (2013), muito se pode encontrar na literatura sobre estimação de parâmetros e análise de variância, para modelos lineares ou não lineares. No entanto, quase todo o material disponível foca em modelos explícitos. Para problemas implícitos, como os deste trabalho, a análise estatística convencional tem de ser expandida. Um ponto em comum com a análise estatística de modelos explícitos, é que a análise estatística aqui conduzida também será baseada em linearizações. No caso, linearizações das restrições (Eq. 3.11) que tornam a abordagem implícita.

A análise estatística aqui apresentada foi baseada no mesmo procedimento descrito por MEDEIROS *et al.* (2013).

Supõe-se que os valores estimados para as variáveis e parâmetros estejam próximos dos valores reais (desconhecidos), ou seja,

$$\underline{\hat{\theta}} \cong \underline{\theta} \tag{3.42}$$

$$\underline{\hat{Z}}_k \cong \underline{Z}_k \quad (k = 1, ..., n_E) \tag{3.43}$$

Tanto os valores estimados quanto os valores reais devem respeitar as restrições (Equações 3.11). Portanto:

$$\underline{F}_k(\underline{\hat{Z}}_k, \underline{\hat{\theta}}) = \underline{0} \tag{3.44}$$

$$\underline{F}_k(\underline{Z}_k, \underline{\theta}) = \underline{0} \tag{3.45}$$

As matrizes jacobianas das variáveis e dos parâmetros, nos valores reais das variáveis e dos parâmetros são dadas por:

$$\underline{\underline{H}}_k = \left(\underline{\nabla}_Z \underline{F}_k^T\right)^T \qquad \text{em} \quad (\underline{Z}_k, \underline{\theta}) \qquad (k = 1, ..., n_E) \tag{3.46}$$

$$\underline{\underline{J}}_k = \left(\underline{\nabla}_\theta \underline{F}_k^T\right)^T \qquad \text{em} \quad (\underline{Z}_k, \underline{\theta}) \qquad (k = 1, ..., n_E) \tag{3.47}$$

A partir das Equações 3.42 e 3.43 é possível escrever a aproximação assintoticamente correta para a Equação 3.44:

$$\underline{F}_k(\underline{\hat{\theta}}, \underline{\hat{Z}}_k) \cong \underline{F}_k(\underline{\theta}, \underline{Z}_k) + \underline{\underline{J}}_k(\underline{\hat{\theta}} - \underline{\theta}) + \underline{\underline{H}}_k(\underline{\hat{Z}}_k - \underline{Z}_k) \quad (k = 1, ..., n_E) \tag{3.48}$$

A partir das equações das restrições (Equações 3.11 e 3.44), e da Equação 3.48, pode-se escrever:

$$\underline{\underline{J}}_k(\underline{\hat{\theta}} - \underline{\theta}) + \underline{\underline{H}}_k(\underline{\hat{Z}}_k - \underline{Z}_k) = \underline{0} \quad (k = 1, ..., n_E) \tag{3.49}$$

A Equação 3.49 substitui as restrições por uma forma linearizada, para ser utilizada na análise estatística. Retornando à definição do lagrangeano (3.24), se substituirmos a restrição, o ponto estacionário passa a ser calculado pela resolução das Equações 3.25, 3.26 e 3.49. A resolução do sistema de equações leva a:

$$\underline{\hat{\theta}} = \underline{\theta} - \underline{\underline{\Xi}}^{-1} \left\{ \sum_{k=1}^{n_E} \underline{\underline{J}}_k^T \underline{\underline{M}}_k \underline{\underline{H}}_k (\underline{Z}_k^E - \underline{Z}_k) \right\} \tag{3.50}$$

$$\underline{\lambda_k} = -\underline{\underline{M}}_k \underline{\underline{J}}_k \underline{\underline{\Xi}}^{-1} \left\{ \sum_{k=1}^{n_E} \underline{\underline{J}}_k^T \underline{\underline{M}}_k \underline{\underline{H}}_k (\underline{Z}_k^E - \underline{\hat{Z}}_k) \right\} + \underline{\underline{M}}_k \underline{\underline{H}}_k (\underline{Z}_k^E - \underline{Z}_k) \quad (k = 1, ..., n_E) \tag{3.51}$$

$$\begin{aligned} \underline{\hat{Z}}_k = \underline{Z}_k^E - \underline{\underline{W}}_k^{-1} \underline{\underline{H}}_k^T \underline{\underline{M}}_k \underline{\underline{H}}_k (\underline{Z}_k^E - \underline{Z}_k) + \\ + \underline{\underline{W}}_k^{-1} \underline{\underline{H}}_k^T \underline{\underline{M}}_k \underline{\underline{J}}_k \underline{\underline{\Xi}}^{-1} \left\{ \sum_{k=1}^{n_E} \underline{\underline{J}}_k^T \underline{\underline{M}}_k \underline{\underline{H}}_k (\underline{Z}_k^E - \underline{Z}_k) \right\} \quad (k = 1, ..., n_E) \end{aligned} \tag{3.52}$$

As matrizes $\underline{\underline{H}}_k$, $\underline{\underline{J}}_k$, $\underline{\underline{W}}_k$, $\underline{\underline{M}}_k$ são todas funções de valores corretos, portanto, neste contexto, são constantes. Nas Equações 3.50, 3.51 e 3.52, $\underline{Z}_k^E$ é a única variável aleatória, e está sujeita a distribuição normal, logo as estimativas $\underline{\hat{\theta}}$, $\underline{\lambda_k}$ e $\underline{\hat{Z}}_k$ por estas equações, também seguirão distribuição normal (MEDEIROS *et al.*, 2013).

A partir da suposição (ii), na seção 3.2.1, teremos:

$$E(\underline{Z}_k^E) = \underline{Z}_k \tag{3.53}$$

$$\underline{\underline{COV}}(\underline{Z}_k^E) = \sigma_E^2 \underline{\underline{W}}_k^{-1} \tag{3.54}$$

E a partir da suposição (iii),

$$E((\underline{Z}_k^E - \underline{Z}_k)(\underline{Z}_l^E - \underline{Z}_l)^T) = \underline{0} \quad k \neq l \tag{3.55}$$

Logo, as Equações 3.50 a 3.52 produzem os seguintes valores esperados:

$$E(\underline{\hat{Z}}_k) = \underline{Z}_k, \quad E(\underline{\hat{\theta}}_k) = \underline{\theta} \tag{3.56}$$

A esperança das estimativas de parâmetros e variáveis, obtidos pelo modelo implícito, com o critério MV, são os respectivos valores corretos destas variáveis e parâmetros, portanto são estimadores não tendenciosos com comportamento normal (MEDEIROS *et al.*, 2013).

As matrizes de variância-covariância dos parâmetros e variáveis estimados ($\underline{\hat{\theta}}$ e $\underline{\hat{Z}}_k$) são obtidos pelas equações:

$$\underline{\underline{COV}}(\underline{\hat{\theta}}) = E((\underline{\hat{\theta}} - \underline{\theta})(\underline{\hat{\theta}} - \underline{\theta})^T) \tag{3.57}$$

$$\underline{\underline{COV}}(\underline{\hat{Z}}_k) = E((\underline{\hat{Z}}_k - \underline{Z}_k)(\underline{\hat{Z}}_k - \underline{Z}_k)^T) \quad (k = 1...n_E) \tag{3.58}$$

A partir das Equações 3.50 e 3.52, e das Equações 3.56 a 3.58, pode-se obter

$$\underline{\underline{COV}}(\underline{\hat{\theta}}) = \sigma_E^2 [\underline{\underline{\Xi}}]^{-1} \tag{3.59}$$

$$\underline{\underline{COV}}(\hat{\underline{Z}}_k) = \sigma_E^2 \underline{\underline{\Psi}}_k \tag{3.60}$$

$$\underline{\underline{\Psi}}_k = \underline{\underline{W}}_k^{-1} \left[\underline{\underline{W}}_k - \underline{\underline{H}}_k^T \underline{\underline{M}}_k \underline{\underline{H}}_k + \underline{\underline{H}}_k^T \underline{\underline{M}}_k \underline{\underline{J}}_k \underline{\underline{\Xi}}^{-1} \underline{\underline{J}}_k^T \underline{\underline{M}}_k \underline{\underline{H}}_k \right] \underline{\underline{W}}_k^{-1} \tag{3.61}$$

O número de graus de liberdade para esse problema é dado pelo diferença entre o número total de restrições e o número de parâmetros, conforme Equação 3.62. MEDEIROS *et al.* (2013) demonstram e ainda citam equívocos cometidos em publicações bem conhecidas sobre o assunto.

$$NGL = \sum_{k=1}^{n_E} n_R - n_\theta \tag{3.62}$$

De acordo com MEDEIROS *et al.* (2013), a melhor estimativa para a variância fundamental, $\hat{\sigma}_E^2$ é dada por S_R^2, que é uma soma ponderada dos quadrados dos resíduos

$$\hat{\sigma_E^2} = S_R^2 = \frac{1}{NGL} \sum_{k=1}^{n_E} (\underline{Z}_k^E - \hat{\underline{Z}}_k)^T \underline{\underline{W_k}} (\underline{Z}_k^E - \hat{\underline{Z}}_k) \tag{3.63}$$

Com os resultados da estimação MV para as variáveis e parâmetros, e tendo-se calculado todas as matrizes, é possível estimar as matrizes de variâncias-covariâncias de parâmetros estimados e de variáveis de experimentos estimadas dadas nas Equações 3.64 e 3.65:

$$\underline{\underline{C\hat{O}V}}(\hat{\underline{\theta}}) = S_R^2 [\underline{\underline{\Xi}}]^{-1} \tag{3.64}$$

$$\underline{\underline{C\hat{O}V}}(\hat{\underline{Z}}_k) = S_R^2 \underline{\underline{\Psi}}_k \tag{3.65}$$

A matriz $\underline{\underline{\Psi}}_k$ é dada na Equação 3.61, sendo calculado em $\hat{\underline{\theta}}$ e $\hat{\underline{Z}}_k$, $k = 1...n_E$. Para se estimar o desvio padrão de uma variável, ou um parâmetro, acessa-se o elemento correspondente da diagonal da matriz de variância-covariância, e tira-se a raiz quadrada. Para o n-ésimo parâmetro:

$$\hat{\sigma}_{\hat{\theta}n} = \sqrt{S_R^2} \sqrt{[\underline{\underline{\Xi}}^{-1}]_{nn}} \tag{3.66}$$

e para uma l-ésima variável, de um experimento k, $\hat{Z_{lk}}$, o desvio padrão estimado é:

$$\hat{\sigma}_{\hat{Z}lk} = \sqrt{S_R^2} \sqrt{[\underline{\underline{\Psi}}_k]_{ll}} \tag{3.67}$$

Uma vez que $\hat{\theta}_n$ e $\hat{Z}_{lk}$ são aproximadamente normais e não correlacionados com S_R^2, pode-se empregar o teorema t-Student para estimar os intervalos de confiança para os valores corretos, θ_n e Z_{lk}, com probabilidade $(1 - \alpha) \times 100\%$, conforme equações:

$$\hat{\theta}_n - t_{1-\alpha/2} \sqrt{S_R^2} \sqrt{[\underline{\underline{\Xi}}^{-1}]_{nn}} \leq \theta_n \leq \hat{\theta}_n + t_{1-\alpha/2} \sqrt{S_R^2} \sqrt{[\underline{\underline{\Xi}}^{-1}]_{nn}} \tag{3.68}$$

$$\hat{Z_{lk}} - t_{1-\alpha/2} \sqrt{S_R^2} \sqrt{[\underline{\underline{\Psi}}_k]_{ll}} \leq Z_{lk} \leq \hat{Z_{lk}} + t_{1-\alpha/2} \sqrt{S_R^2} \sqrt{[\underline{\underline{\Psi}}_k]_{ll}} \tag{3.69}$$

Nas Equação 3.68 e 3.69, $t_{1-\alpha/2}$ é a abscissa com probabilidade $(1-\alpha/2)\times 100\%$ e NGL graus de liberdade.

3.3 Modelo simplificado para equilíbrio hidrogênio-hidrocarbonetos

Ao ajustar parâmetros de equações de estado, obtém-se um modelo fenomenológico completo, a partir do qual se pode obter qualquer propriedade termodinâmica.

Em alguns casos, para cálculos simplificados ou para gerar estimativas iniciais para os cálculos com modelos rigorosos, é desejável se dispor de modelos simplificados, que podem ser facilmente programados em uma planilha de cálculo ou em uma calculadora.

As Figuras 2.3 e 2.5 mostram que existe uma clara tendência entre as composições de hidrogênio e as coordenadas reduzidas do componente em mistura com o hidrogênio.

Observando-se esta tendência, foram realizados ajustes de modelos simplificados baseados em regressão linear múltipla, correlacionando estas variáveis. Foram obtidos modelos explícitos, baseados em minimização dos quadrados dos erros das variáveis dependentes (de saída).

Um modelo linear pode ser escrito na forma geral matricial:

$$\underline{\varphi} = \underline{\underline{\chi}}\underline{\beta} \tag{3.70}$$

Na Equação 3.70, $\underline{\varphi}$ é o vetor de variáveis dependentes, de dimensão n_E, $\underline{\underline{\chi}}$ é a matriz de variáveis independentes ou variáveis de entrada, de dimensão $n_E \times n_V$, e $\underline{\beta}$ é o vetor de parâmetros, ou coeficientes de regressão, de dimensão n_V.

Conforme demonstrado por MONTGOMERY e RUNGER (2003), o preditor do vetor $\underline{\beta}$ que minimiza o somatório dos erros quadráticos de $\underline{\varphi}$ é dado por:

$$\underline{\hat{\beta}} = (\underline{\underline{\chi}}^T\underline{\underline{\chi}})^{-1}\underline{\underline{\chi}}^T\underline{\varphi} \tag{3.71}$$

Para o modelo simplificado foram consideradas funções das composições como variáveis dependentes e funções das propriedades reduzidas como variáveis independentes. Foram ajustados dois modelos: (i) o primeiro englobando dados contendo apenas a composição da fase líquida; (ii) o segundo englobando dados contendo as composições das duas fases. Para o primeiro:

$$\underline{\varphi} = ln(\underline{X}) \tag{3.72}$$

O outro modelo foi ajustado para dados contendo composições das fases líquida e vapor. Como variável dependente foi utilizado o logaritmo da razão de equilíbrio, K:

$$\underline{\varphi} = ln(\underline{K}) \tag{3.73}$$

Para os dois modelos:

$$\underline{\underline{\chi}} = \underline{\underline{\chi}}(T_r, P_r) \tag{3.74}$$

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Primeiramente, foram obtidos os dados de propriedades críticas para os componentes puros, e os parâmetros das equações de estado foram estimados, para otimizar a reprodução da curva de pressão de vapor.

Após obter esses dados, partiu-se para a estimação dos parâmetros de interação binária. As variações de equações de estado selecionadas são as da Tabela 4.1. São baseadas nas equações RK e PR, com modificações no termo α. Primeiro foi estimado apenas um k_{ij} constante para cada mistura, e, em seguida, foram analisados dois casos: k_{ij} dependente da temperatura e presença do parâmetro l_{ij}

4.1 Parâmetros dos componentes puros

As propriedades críticas dos componentes foram obtidas do DIPPR (2008). Conforme descrito no 3.1, os fatores acêntricos e parâmetros L, M e N da equação de Twu foram otimizados.

As equações SRK, PR e Twu reproduzem bem a curva de saturação dos compostos puros, sem grandes diferenças entre elas. A Tabela 2.3 mostra os parâmetros obtidos para cada componente. A Figura 4.1 mostra o exemplo da curva do fenantreno, com os dados experimentais e as curvas ajustadas para as três EdE.

Foram encontrados alguns dados discrepantes para os componentes puros na literatura. Para o pireno, por exemplo, aqui foi obtido $\omega_{SRK} = 0,4722$. O DIPPR reporta $\omega = 0,5074$ e (PARK *et al.*, 1996) utilizaram $\omega = 0,830$. A Figura 4.2

Tabela 4.1: Lista das equações comparadas

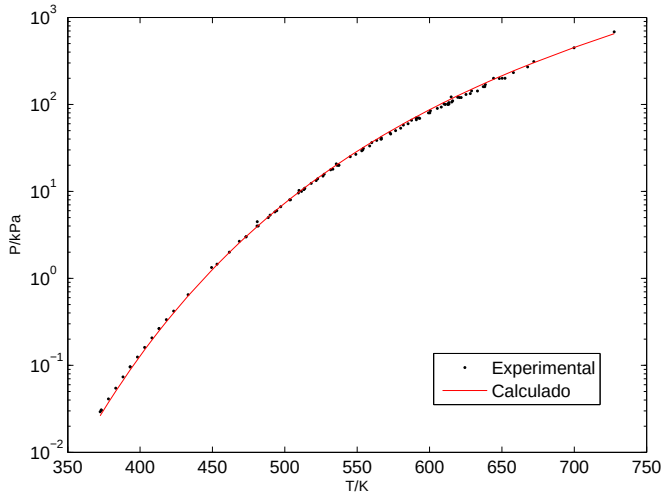
	Equação	Descrição
1	SRK	Equação de SOAVE (1972)
2	PR	Equação de PENG e ROBINSON (1976)
3	TWU	Equação RK com modificação de TWU *et al.* (1996) no termo α
4	FT	Equação PR com modificação de FU e TAN (1994) para o termo α do H_2
5	GD	Equação SRK com modificação de GRABOSKI e DAUBERT (1978) no termo α do H_2

mostra a curva de pressão de saturação calculada pela equação SRK, com estes 3 diferentes valores de ω.

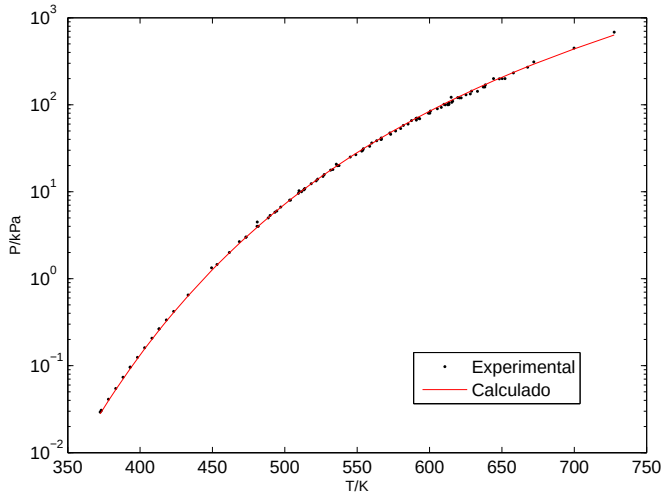
Para o hidrogênio, o valor de fator acêntrico utilizado para as equações de SRK e PR foi o de -0,218, valor citado em várias publicações (FERRANDO e UNGERER, 2007; PARK *et al.*, 1996).

Tabela 4.2: Parâmetros para os componentes puros, para as diferentes equações de estado.

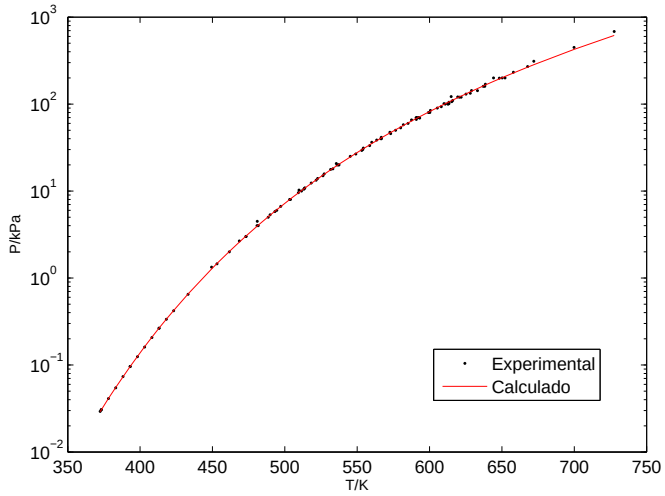
Componente	ω_{SRK}	ω_{PR}	L_{Twu}	M_{Twu}	L_{Twu}
Alcanos normais					
n-hexano	0,3007	0,3180	0,1282	0,8937	4,8824
n-octano	0,3974	0,4136	0,4696	0,8306	1,9586
n-decano	0,4885	0,5108	0,3165	0,8285	2,9040
n-hexadecano	0,7240	0,7633	0,7993	0,8193	1,8065
n-hexatriacontano	1,5580	1,9335	1,0668	0,7817	2,3020
Alcanos ramificados					
i-butano	0,1910	0,2078	0,3382	0,8416	1,7280
2,3-dimetilbutano	0,2451	0,2526	0,1874	0,8645	3,0776
2,2,4-trimetilpentano	0,3061	0,3199	0,5483	0,8399	1,5082
Cicloalcanos					
cicloexano	0,2109	0,2203	0,3784	0,8337	1,6596
metilcicloexano	0,2359	0,2484	0,4742	0,8395	1,4892
1,1-bicicloexil	0,4050	0,4221	2,8244	13,1460	0,0434
Alcenos					
cicloexeno	0,3918	0,4016	0,1729	0,8867	4,8039
1-octeno	0,2232	0,2381	2,6086	2,6086	0,0897
Monoaromáticos					
benzeno	0,2110	0,2110	0,1637	0,8600	2,9850
tolueno	0,2532	0,2974	0,0774	0,9039	5,8200
m-xileno	0,3184	0,3288	0,2432	0,8585	2,9918
α-metilestireno	0,3181	0,3315	1,1566	1,0573	0,8400
cumeno	0,3243	0,3346	0,1275	0,9012	5,5017
Poliaromáticos					
naftaleno	0,2979	0,3087	0,4797	0,8495	1,7102
1-metilnaftaleno	0,3484	0,3639	1,6754	1,3129	0,5190
fenantreno	0,4399	0,4557	0,3224	0,8579	3,0610
pireno	0,4722	0,4881	2,3567	2,6276	0,2590



(a) SRK

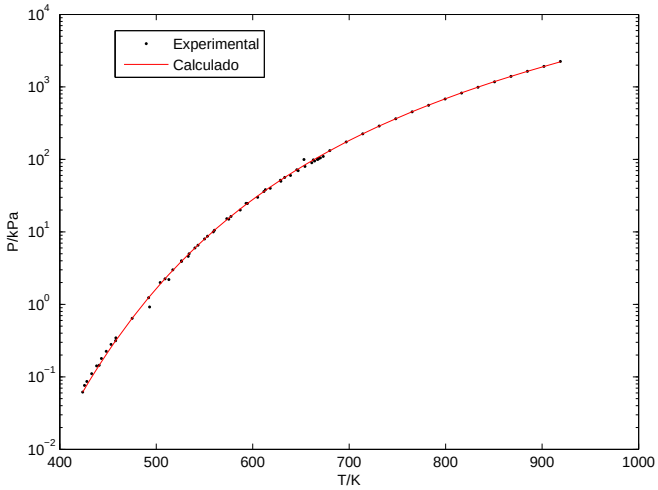


(b) PR

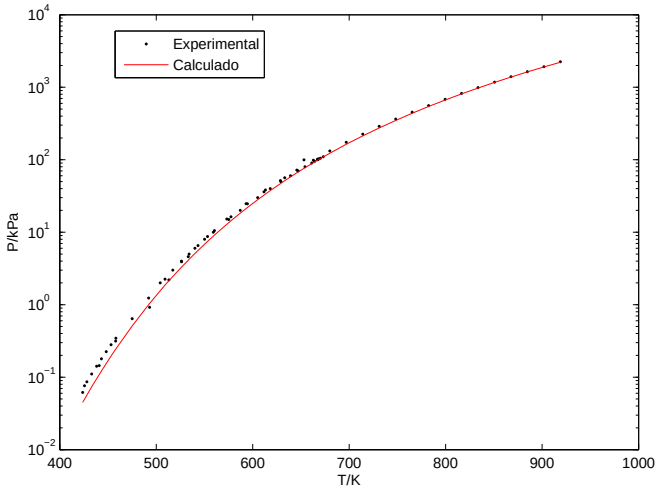


(c) TWU

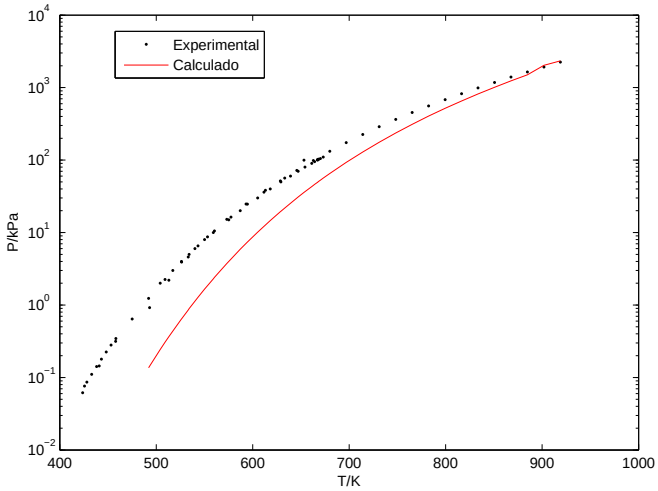
Figura 4.1: Pressão de vapor em função de temperatura para as 3 equações de estado, para o fenantreno.



(a) $\omega = 0,4722$, ajustado



(b) $\omega = 0,5074$ (DIPPR)



(c) $\omega = 0,830$ (PARK *et al.*, 1996)

Figura 4.2: Pressão de vapor em função de temperatura para o pireno, utilizando a equação SRK, para 3 diferentes valores de ω

4.2 Parâmetros de interação binária

Tendo-se os parâmetros dos componentes puros para as diferentes equações de estado, foi possível efetuar a estimação dos parâmetros binários. Muitas alternativas poderiam ser testadas, para as diferentes equações de estado, em relação ao termo α, ou parâmetros binários, etc. Primeiramente, foram estimados os parâmetros para as equações clássicas, e suas modificações, apenas em relação ao termo α.

Para todos os casos da Tabela 4.1, foi estimado o parâmetro binário k_{ij}, via MDE, considerando-o simétrico e independente da temperatura. Os resultados dos parâmetros binários obtidos estão na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Valores obtidos de k_{ij} por estimação, de misturas binárias com hidrogênio, para as 5 equações de estado.

componente 2	k_{ij}				
	SRK	PR	TWU	FT	GD
Alcanos normais					
n-hexano	0,2617	0,4241	-0,4122	-0,6724	-0,3471
n-octano	0,3494	0,3444	-0,0974	-0,3866	0,1543
n-decano	0,4726	0,4036	0,0353	-0,4574	0,3041
n-hexadecano	0,3986	0,3604	-0,1210	-0,5697	0,1011
n-hexatriacontano	-0,2037	-0,0832	-1,3307	-1,8741	-1,4385
Alcanos ramificados					
i-butano	0,6428	0,5610	0,4020	0,0406	0,5524
2,3-dimetilbutano	0,5694	0,4729	0,1396	-0,3711	0,4208
2,2,4-trimetilpentano	0,4804	0,4676	0,0739	-0,2765	0,2094
Cicloalcanos					
cicloexano	0,5169	0,4532	0,0032	-0,5619	0,2551
metilcicloexano	0,4837	0,4948	-0,0251	-0,5912	-0,1154
1,1-bicicloexil	0,8422	0,6731	0,4161	-1,0180	0,8706
Alcenos					
cicloexeno	0,4212	0,4093	0,5792	-0,2861	0,3918
1-octeno	0,4361	0,3846	-0,2013	-0,8032	0,0858
Monoaromáticos					
benzeno	0,4136	0,4139	-0,0817	-0,4011	0,3364
tolueno	0,5514	0,4788	0,0115	-0,4771	0,3924
m-xileno	0,8057	0,6067	0,4228	-0,4198	0,8939
α-metilestireno	0,5603	0,5193	0,2455	-0,0149	0,7010
cumeno	0,4563	0,4394	0,0617	-0,2189	0,4479
Poliaromáticos					
naftaleno	0,4107	0,4102	-0,1436	-0,6032	0,3443
1-metilnaftaleno	0,6727	0,5362	0,2047	-1,2305	0,6749
fenantreno	0,8696	0,7178	0,7941	0,2451	1,5022
pireno	1,1138	0,8718	1,2925	0,5993	2,2328

Nota-se que não há padrões tão claros nos valores de k_{ij} ajustados. Pode-se observar que em algumas séries homólogas, o k_{ij} varia de forma monotônica com o tamanho da cadeia. Mas ainda assim é difícil obter uma função para o k_{ij} em função das propriedades dos componentes.

Muitas das misturas tratadas neste trabalho apresentam valores publicados para os parâmetros k_{ij}, especialmente para as equações clássicas, SRK e PR. PARK *et al.* (1995) ajustaram os parâmetros para alcanos lineares, a partir de n-decano. O k_{ij} obtido para o n-decano foi de 0,4523 para SRK e 0,4082 para PR. Os mesmos autores (PARK *et al.*, 1996) ajustaram os parâmetros para aromáticos, encontrando, para benzeno valores de 0,3818 e 0,3861, e para naftaleno, 0,3865 e 0,3971, para as equações SRK e PR, respectivamente. Nestas mesmas publicações, os valores reportados para os compostos mais pesados (fenantreno, pireno e n-hexatriacontano) apresentam diferenças significativas em relação aos calculados aqui. Para estes, os autores encontraram $k_{ij} = 0,3376$, $k_{ij} = 0,4309$ e $k_{ij} = 0,0425$, respectivamente. No entanto 2 pontos devem ser ressaltados: (i) as propriedades que constam para os componentes puros são diferentes das utilizadas aqui, conforme mostrado para o pireno no item 4.1; e (ii) o presente trabalho utilizou mais dados, abrangendo uma maior faixa de temperatura e pressão, como foi o caso do fenantreno e n-hexatriacontano.

Observa-se que há casos em que a estimação leva a valores ilógicos, por exemplo, $k_{ij} > 1$. Esses valores não tem significado físico, mas a literatura mostra que esse resultado pode acontecer (GRABOSKI e DAUBERT, 1978; MAIA e MOURA, 1987).

A proposta de GRABOSKI e DAUBERT (1978) para uma fórmula específica para o α do hidrogênio visa representar bem o equilíbrio sem a necessidade de parâmetros binários. Para alguns casos, percebe-se que esse parâmetro fica mais próximo de zero, em comparação com a equação SRK. No entanto, a regra não é geral. Para um número significativo de componentes, o parâmetro binário ajustado para a equação GD é bem diferente de 0. O mesmo ocorreu para as equações FT e TWU.

Para avaliar a qualidade do ajuste de cada EdE, com cada sistema H_2-hidrocarboneto, em cada contexto de estimação - (a) k_{ij} constante e simétrico; (b) k_{ij} simétrico dependente de T; (c) k_{ij} e l_{ij} constantes e simétricos - foi utilizada a estatística S_R^2, dada na Equação 3.63, que é o melhor estimador (não tendencioso e coerente) da Variância Fundamental do processo e também corresponde, a menos de um fator constante, à função objetivo otimizada da regressão na Equação 3.23. A Tabela 4.4 e a Figura 4.3 apresentam os valores de S_R^2 para cada ajuste. Teoricamente, quanto menor S_R^2, melhor o ajuste. Todavia não há sentido em comparar-se S_R^2 para situações de regressão com hidrocarbonetos muito diferentes fazendo par com H_2 ou entre regressões com hidrocarbonetos fazendo par com H_2 oriundos de séries homólogas muito diferentes entre si (ex. alcanos lineares e triaromáticos). Também deve-se evitar comparações de S_R^2 entre regressões que utilizaram dados experimentais caracterizados por condições muito diferentes de coordenadas experimentais (temperatura, pressão), de equipamento e de tecnologia analítica.

Como pode ser visto na Figura 4.3, para a maior parte dos componentes, a equação FT apresentou melhores resultados. Com exceção dos componentes naftaleno e n-hexatriacontano, os resultados para a equação foram superiores ou próximos às outras.

As Figuras 4.4 a 4.25 mostram os diagramas $P - X - Y$ para todos os componentes, e as 5 variações de EdE testadas. Cada cor representa pontos de mesma temperatura, as curvas superiores representam as composições de hidrogênio no vapor (y_1) e as inferiores, no líquido (x_1). Os pontos são os dados experimentais e as

curvas representam os valores calculados na estimação. Os gráficos foram limitados a 8 níveis de temperatura, para não dificultar a visualização. Foram selecionados valores epaçados de temperaturas, pelo mesmo algoritmo mostrado no Apêndice B.

Tabela 4.4: Valores de S_R^2 obtidos nas estimações dos parâmetros binários, de misturas binárias com hidrogênio, para as 5 equações de estado, e EdE que melhor se ajusta para cada componente.

componente 2			S_R^2			melhor
	SRK	PR	TWU	FT	GD	EdE
Alcanos normais						
n-hexano	116,78	85,47	115,84	69,77	207,75	FT
n-octano	2,35	1,18	0,86	2,67	0,79	GD
n-decano	98,59	35,24	33,49	95,21	30,27	GD
n-hexadecano	40,34	37,38	29,53	48,09	27,17	GD
n-hexatriacontano	143,30	207,39	336,37	1234,72	473,94	SRK
Alcanos ramificados						
i-butano	342,14	294,86	330,59	273,26	359,68	FT
2,3-dimetilbutano	100,29	70,91	72,77	15,73	67,64	FT
2,2,4-trimetilpentano	123,82	98,98	118,12	97,27	145,92	FT
Cicloalcanos						
ciclo-hexano	119,18	71,09	85,98	17,59	115,47	FT
metilcicloexano	624,45	620,49	633,46	616,88	614,80	GD
1,1-bicicloexil	267,71	191,48	256,47	112,66	288,20	FT
Alcenos						
ciclo-hexeno	2,79	1,91	0,72	1,87	1,36	TWU
1-octeno	27,49	16,81	16,82	10,85	19,59	FT
Monoaromáticos						
benzeno	755,37	362,59	264,12	562,41	399,73	TWU
tolueno	67,56	52,54	100,47	53,33	102,97	PR
m-xileno	157,81	103,88	129,91	26,90	139,31	FT
α-metilestireno	4,15	3,05	2,46	1,47	2,96	FT
cumeno	6,81	6,40	6,08	6,51	6,11	TWU
Poliaromáticos						
naftaleno	155,22	85,05	59,63	663,00	64,37	TWU
1-metilnaftaleno	187,71	108,03	169,05	87,37	236,66	FT
fenantreno	196,20	105,53	150,52	35,06	222,05	FT
pireno	330.27	323.00	282.06	150.02	255.42	FT

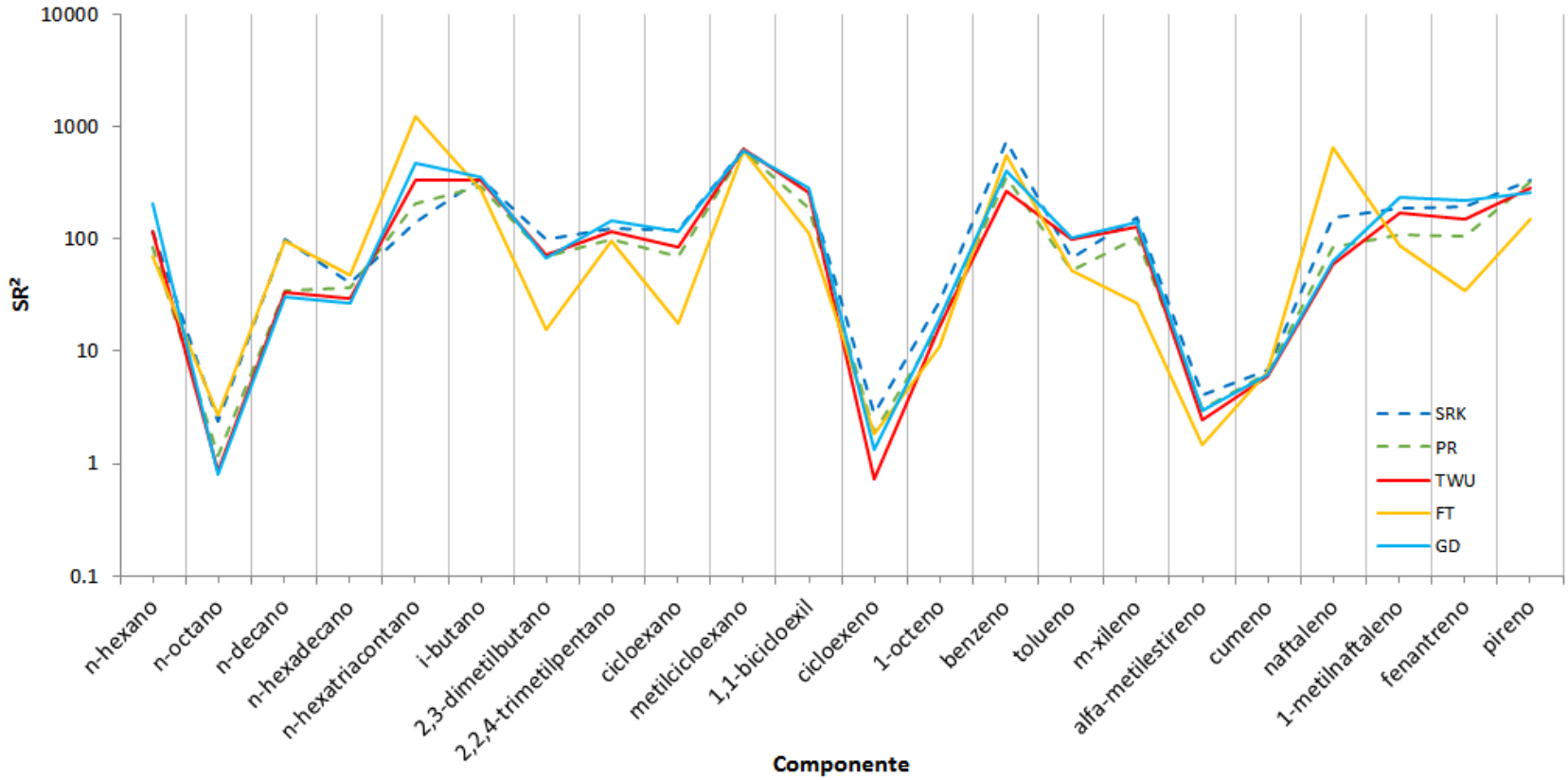
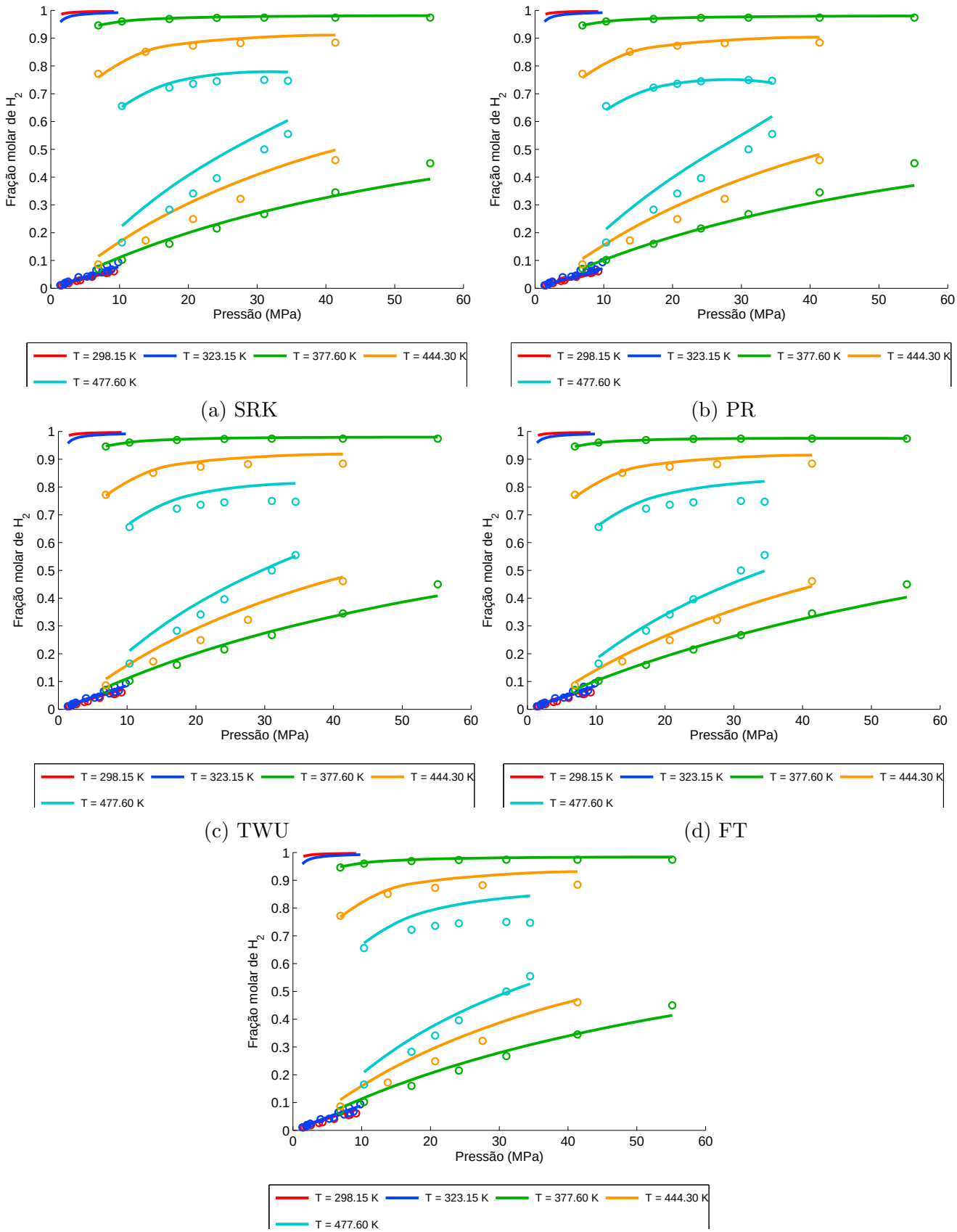


Figura 4.3: Valores de S_R^2 para cada componente em cada EdE.



(a) SRK

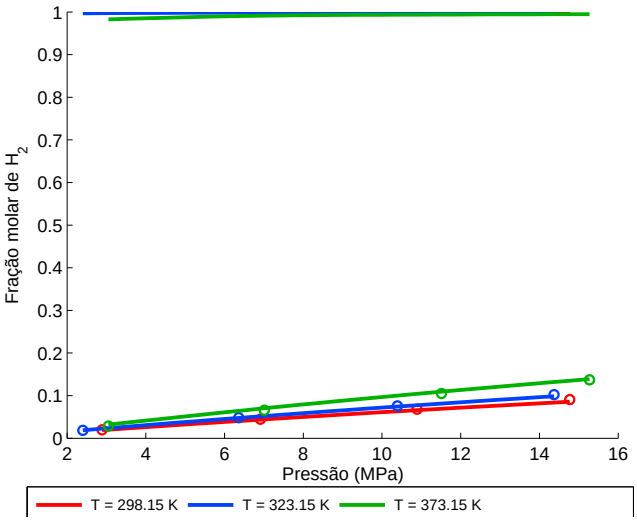
(b) PR

(c) TWU

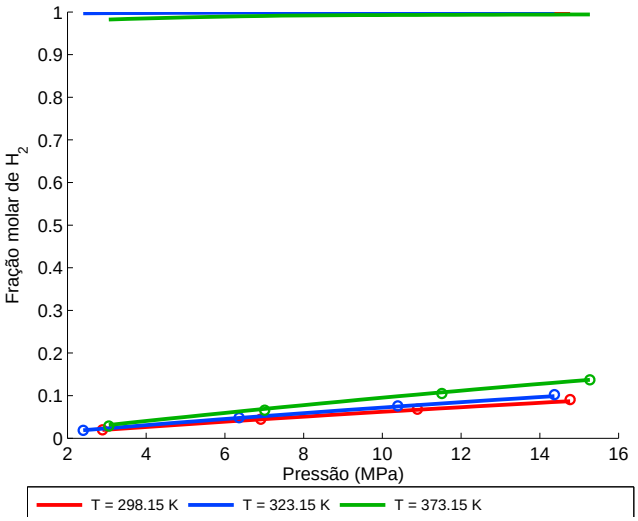
(d) FT

(e) GD

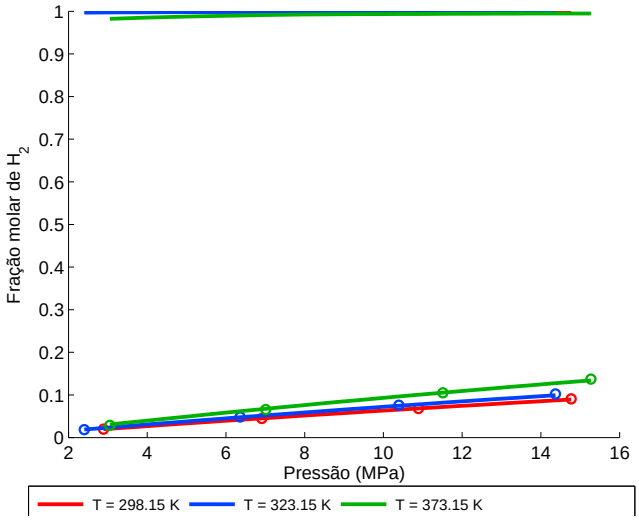
Figura 4.4: Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - n-hexano. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados.



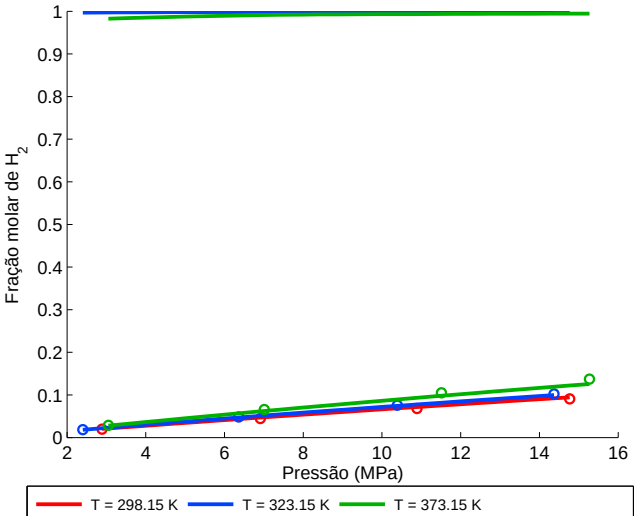
(a) SRK



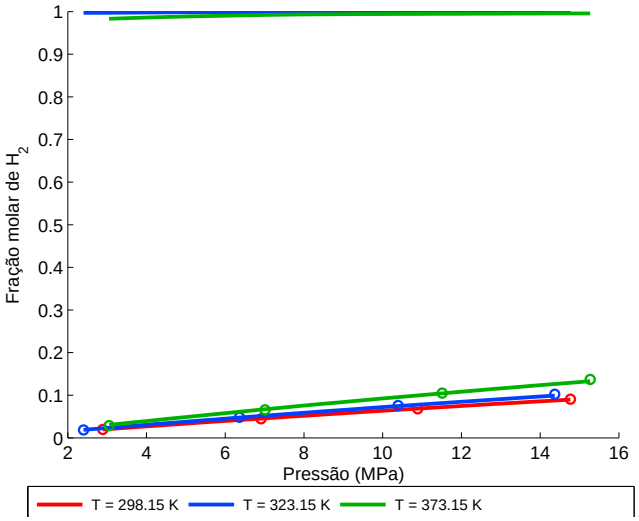
(b) PR



(c) TWU

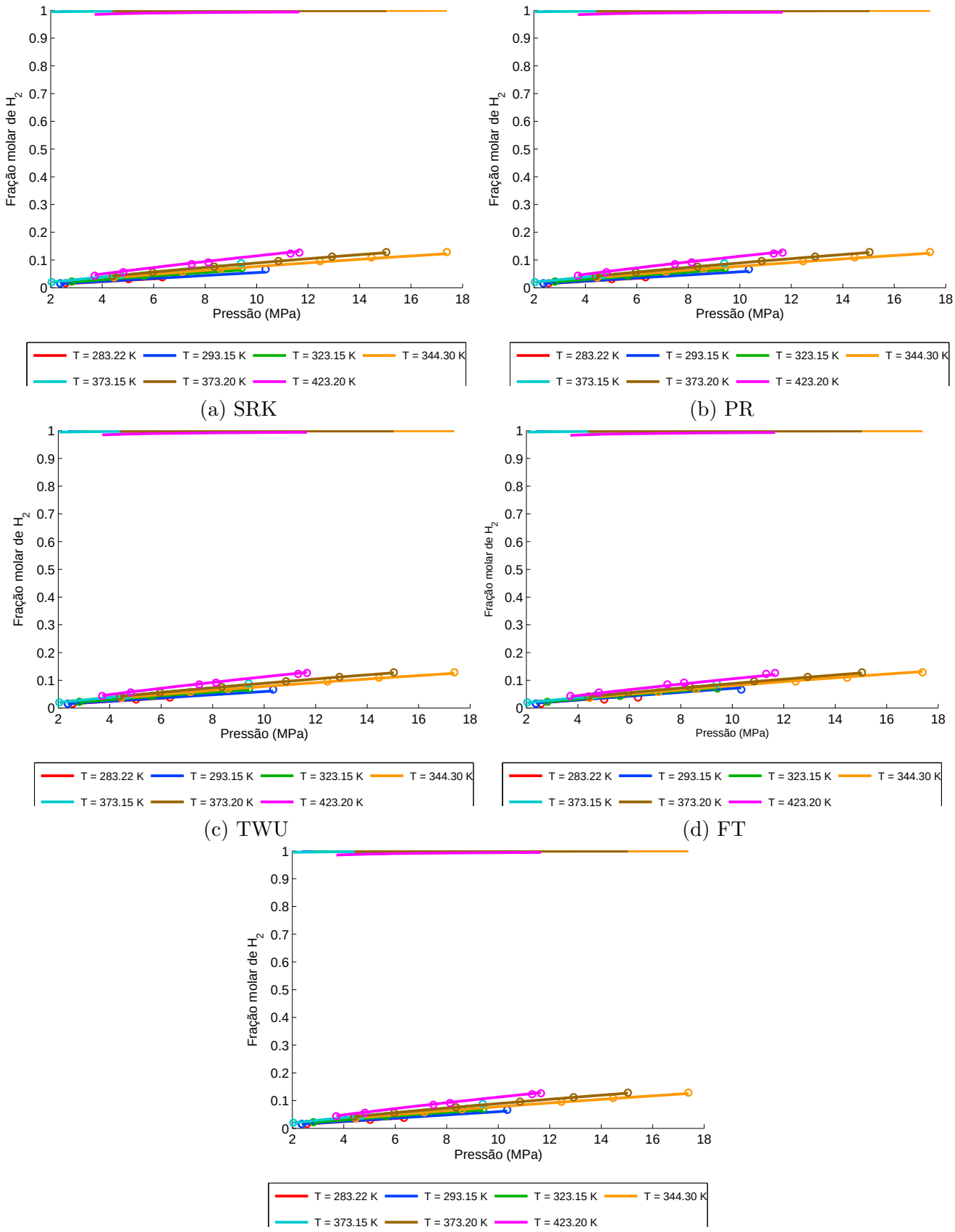


(d) FT



(e) GD

Figura 4.5: Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - n-octano. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados.



(a) SRK

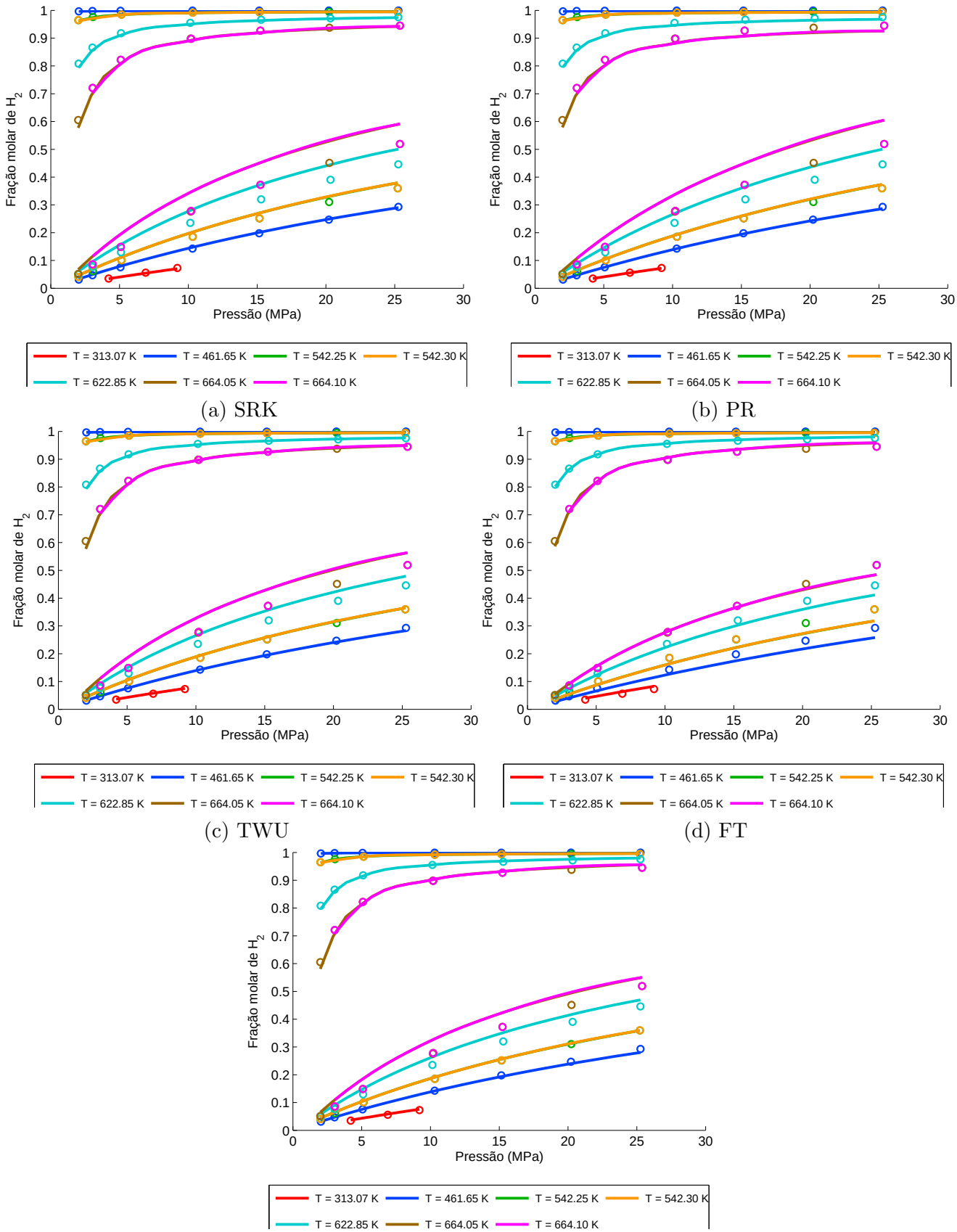
(b) PR

(c) TWU

(d) FT

(e) GD

Figura 4.6: Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - n-decano. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados.



(a) SRK

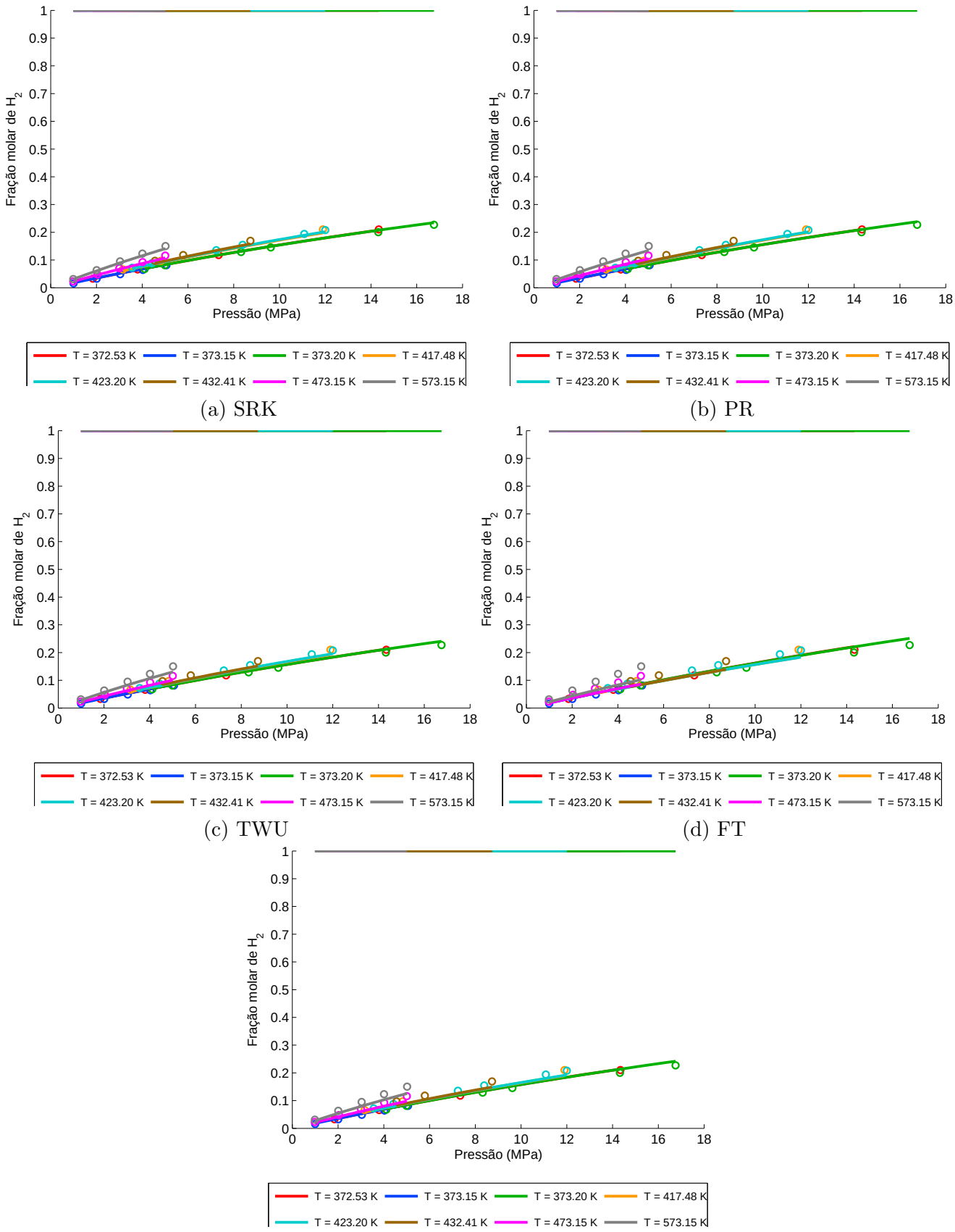
(b) PR

(c) TWU

(d) FT

(e) GD

Figura 4.7: Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - n-hexadecano. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados.



(a) SRK

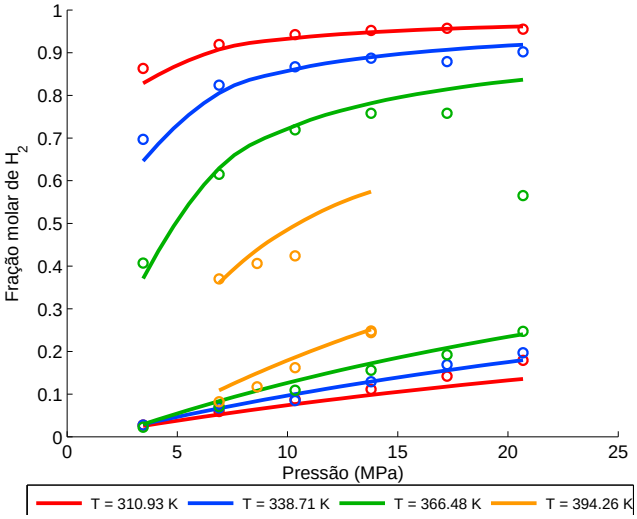
(b) PR

(c) TWU

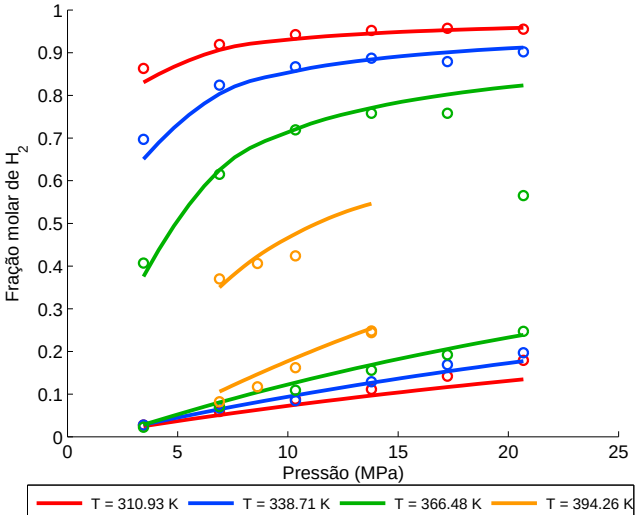
(d) FT

(e) GD

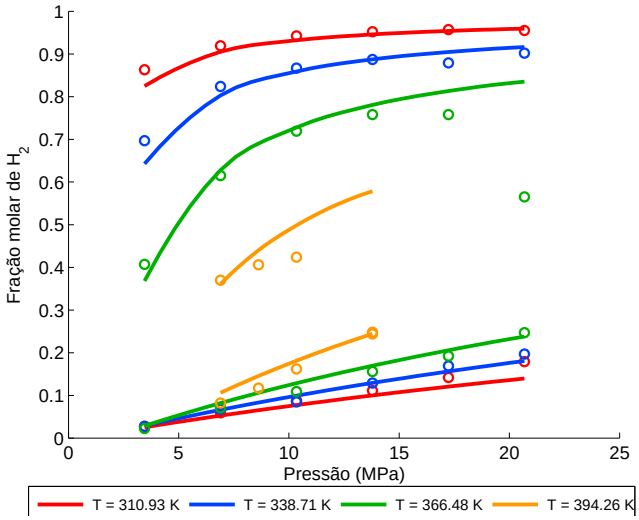
Figura 4.8: Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - n-hexatriacontano. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados.



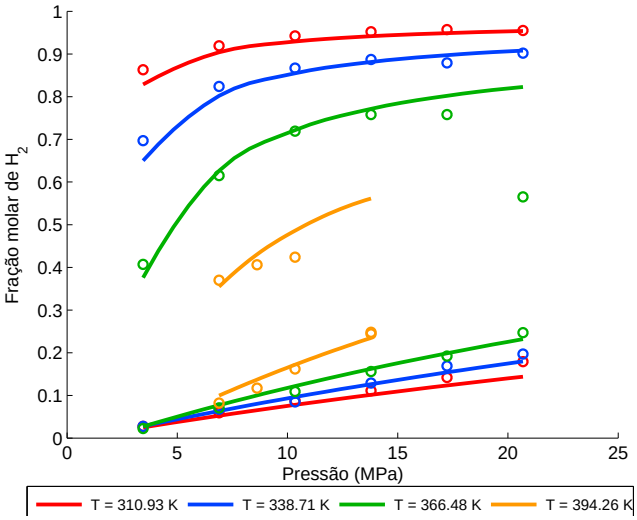
(a) SRK



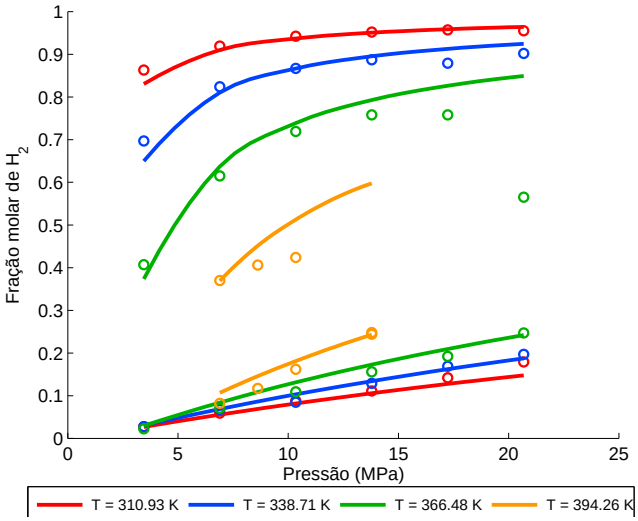
(b) PR



(c) TWU

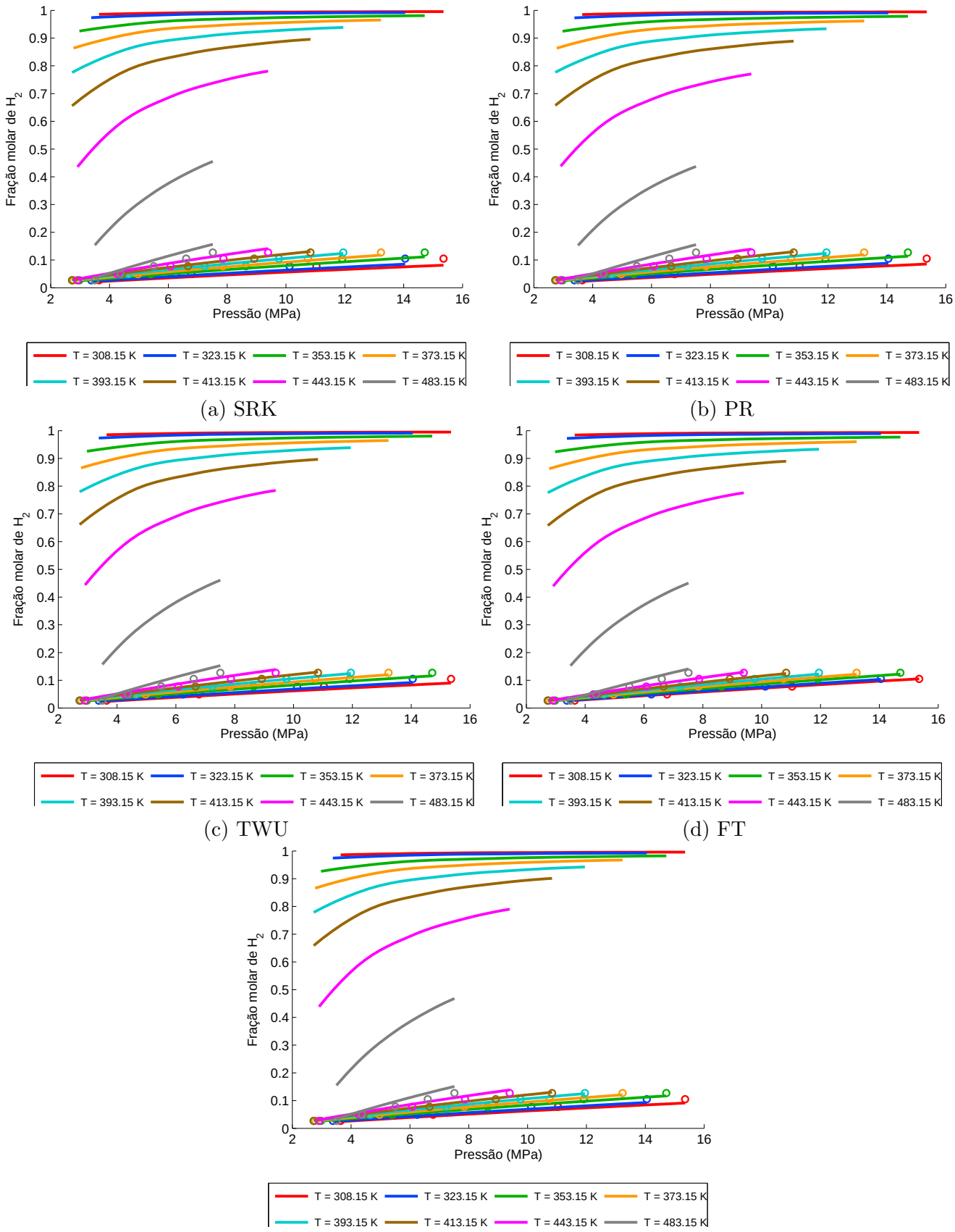


(d) FT



(e) GD

Figura 4.9: Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - iso-butano. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados.



(a) SRK

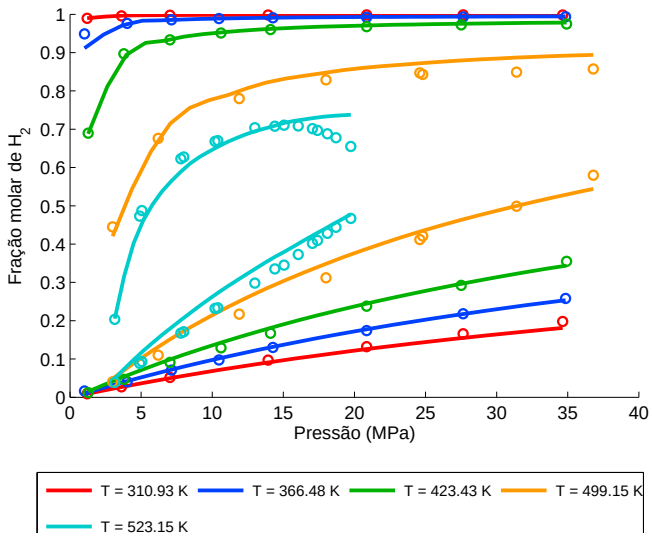
(b) PR

(c) TWU

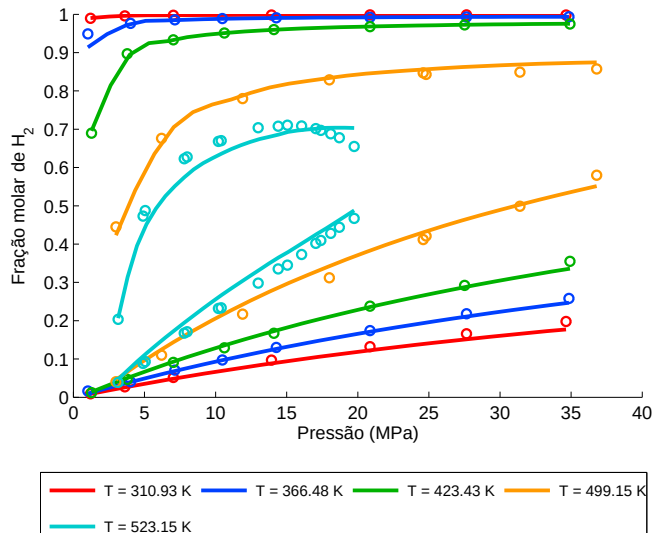
(d) FT

(e) GD

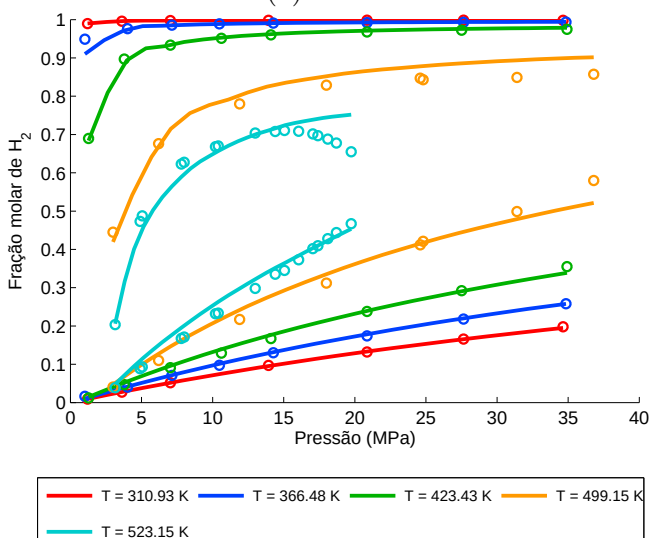
Figura 4.10: Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - 2,3-dimetilbutano. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados.



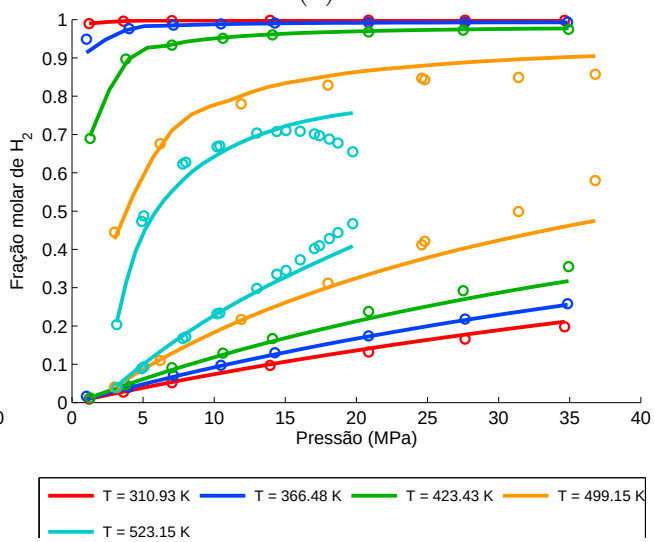
(a) SRK



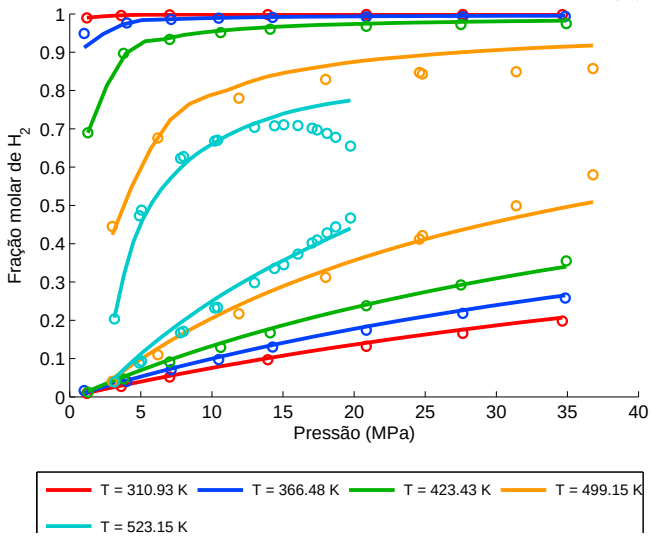
(b) PR



(c) TWU

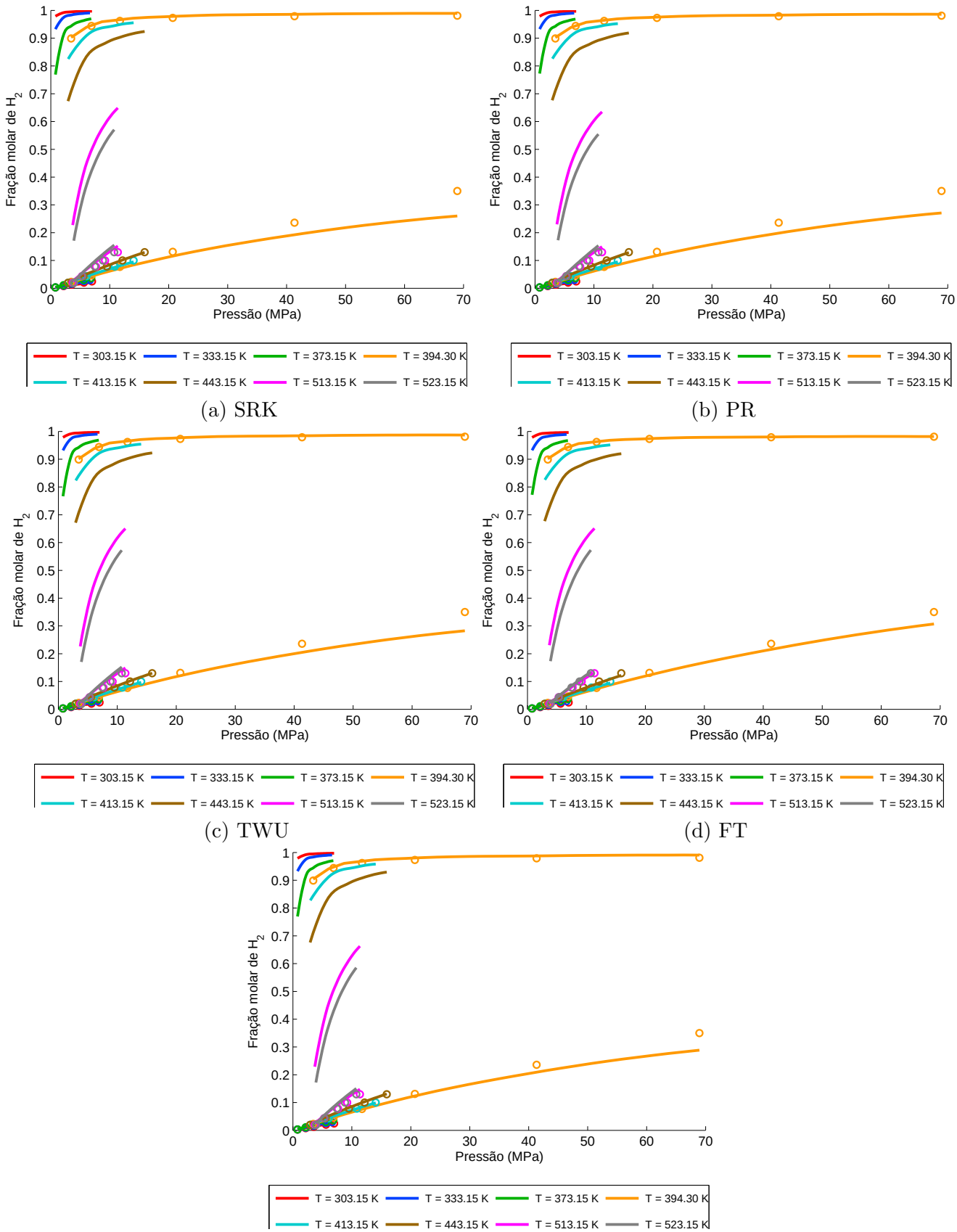


(d) FT



(e) GD

Figura 4.11: Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - 2,2,4-trimetilpentano. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados.



(a) SRK

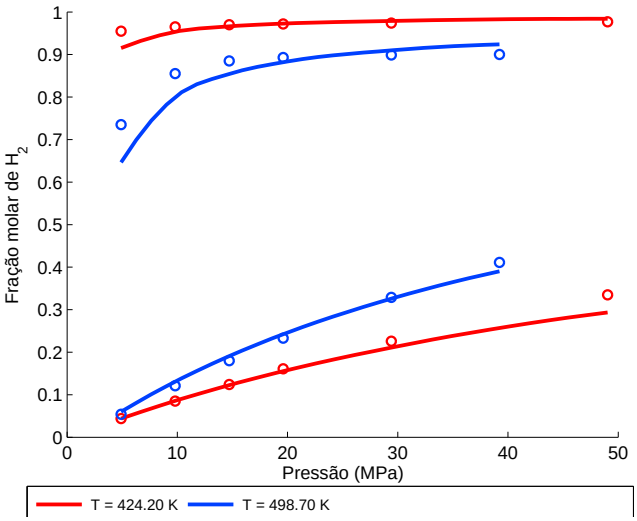
(b) PR

(c) TWU

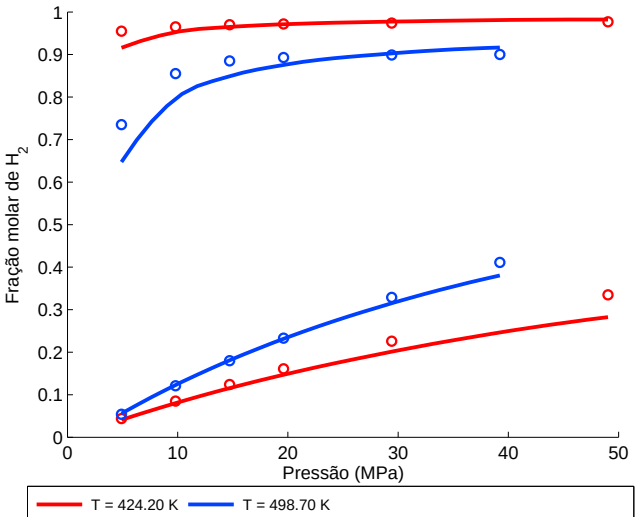
(d) FT

(e) GD

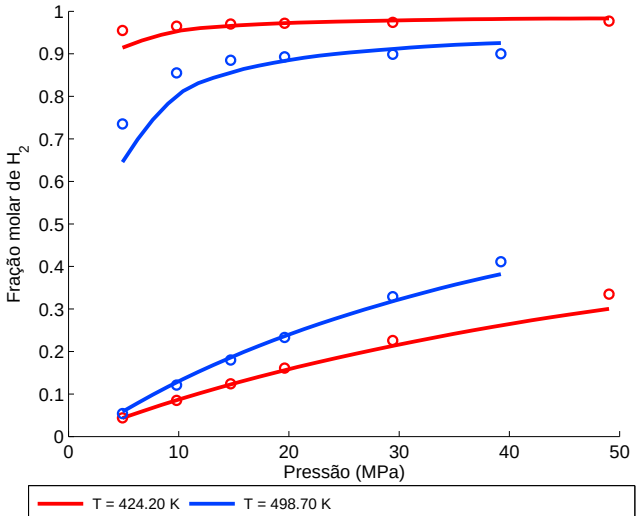
Figura 4.12: Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - cicloexano. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados.



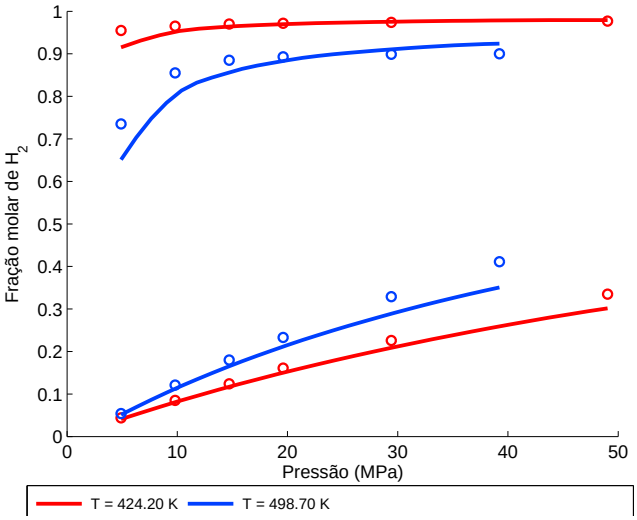
(a) SRK



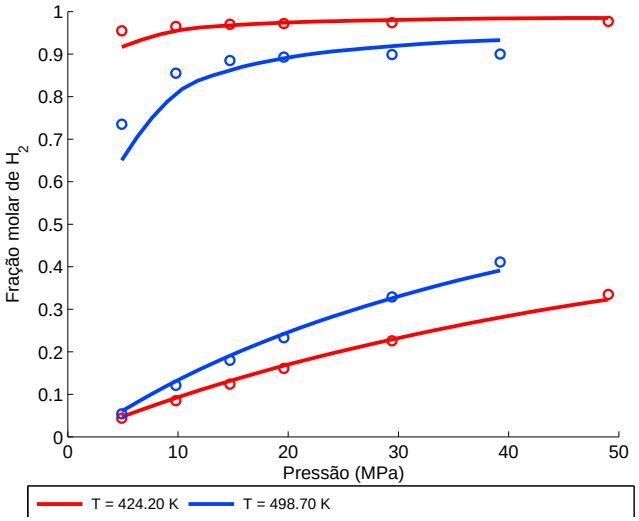
(b) PR



(c) TWU

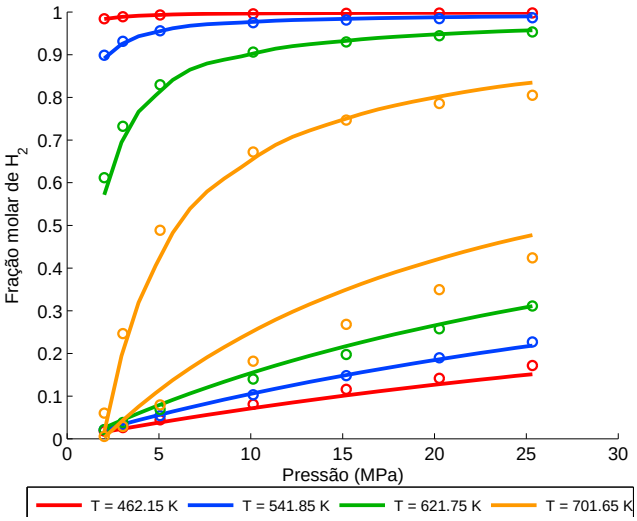


(d) FT

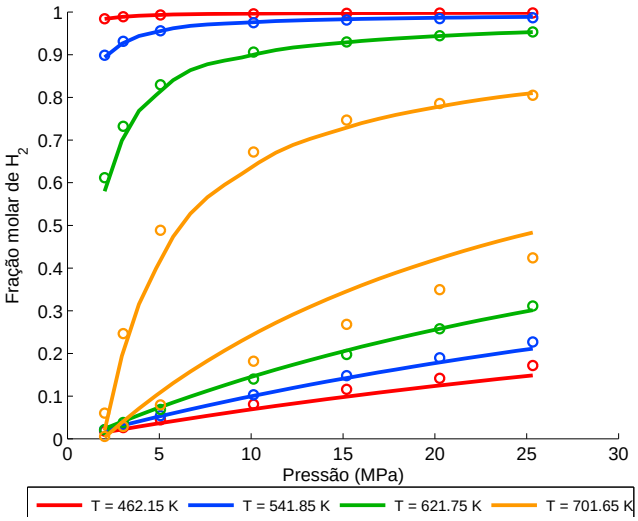


(e) GD

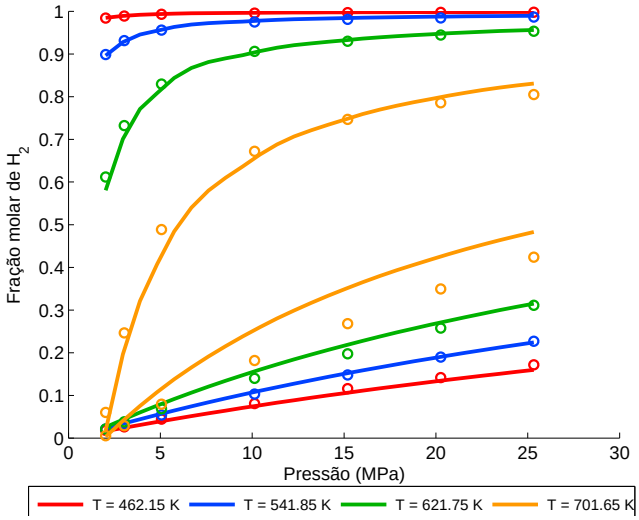
Figura 4.13: Diagrama $P-x-y$ para mistura hidrogênio - metil-cicloexano. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados.



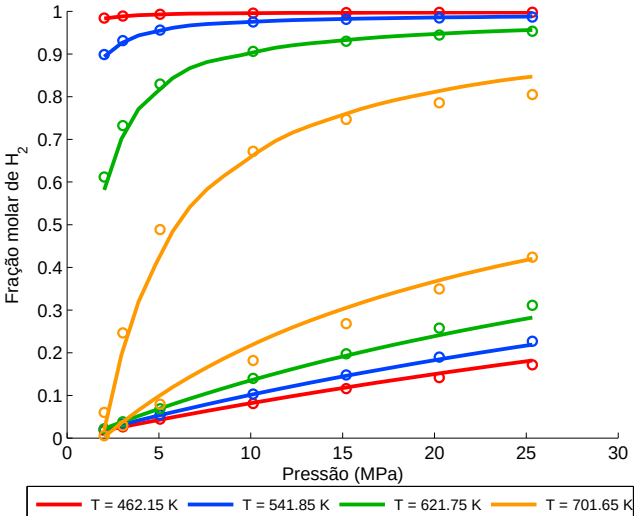
(a) SRK



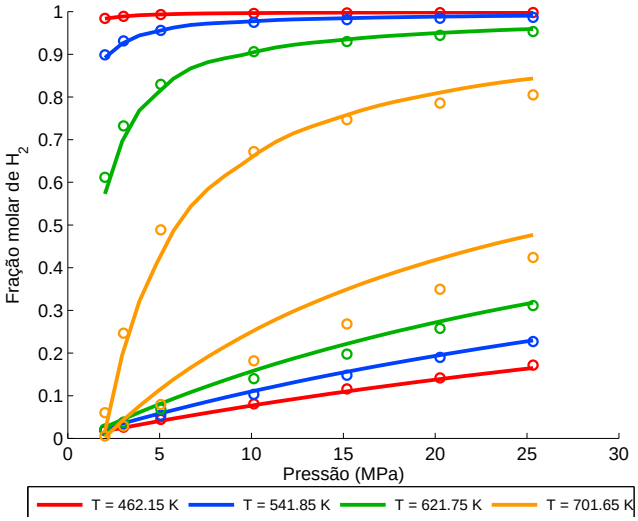
(b) PR



(c) TWU

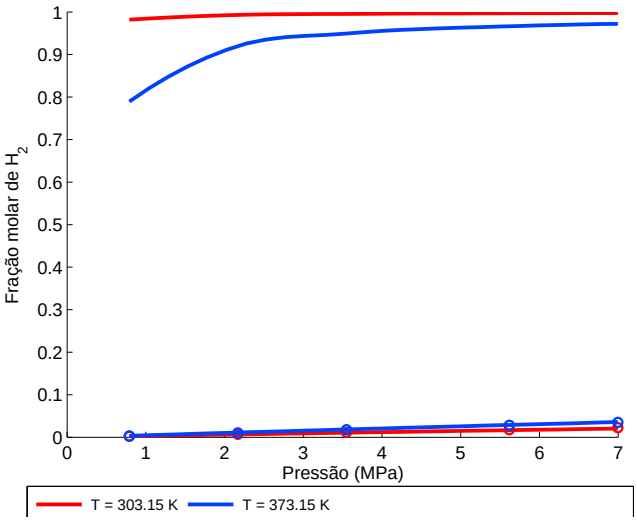


(d) FT

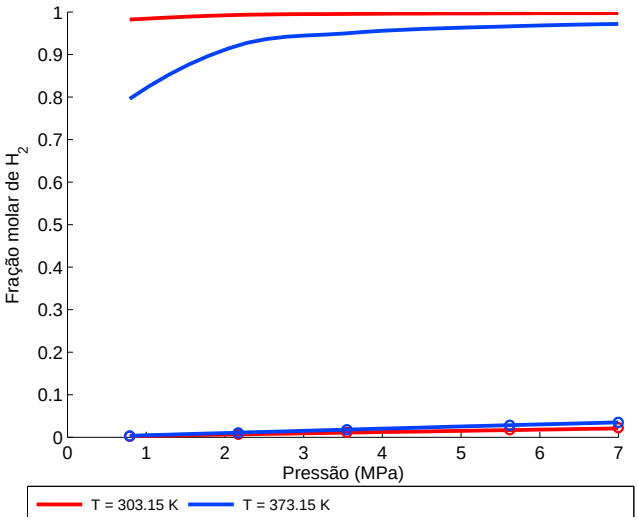


(e) GD

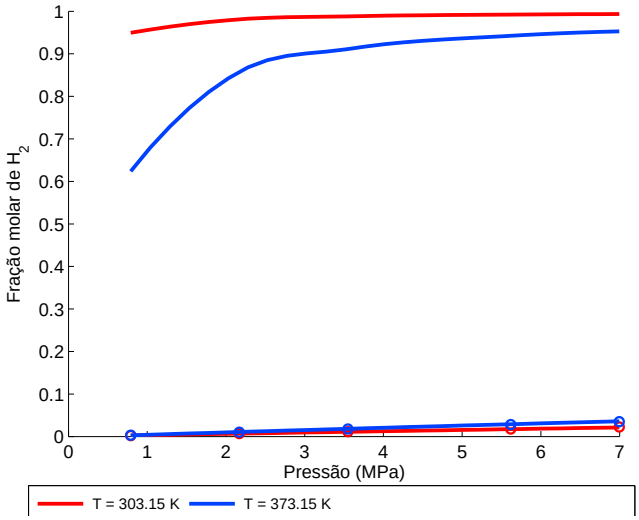
Figura 4.14: Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - 1,1-bicicloexil. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados.



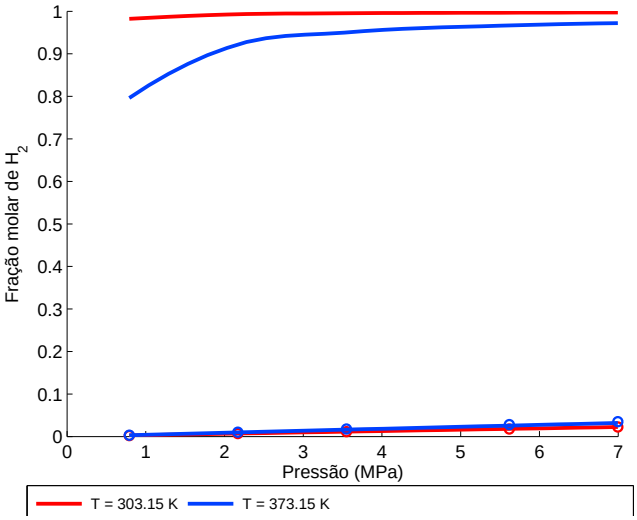
(a) SRK



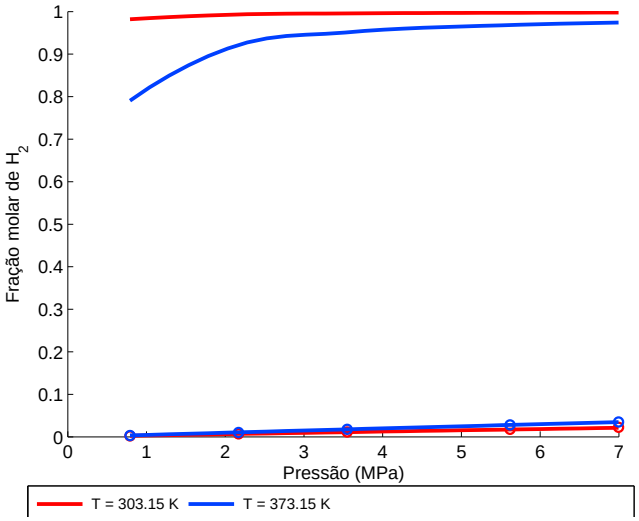
(b) PR



(c) TWU

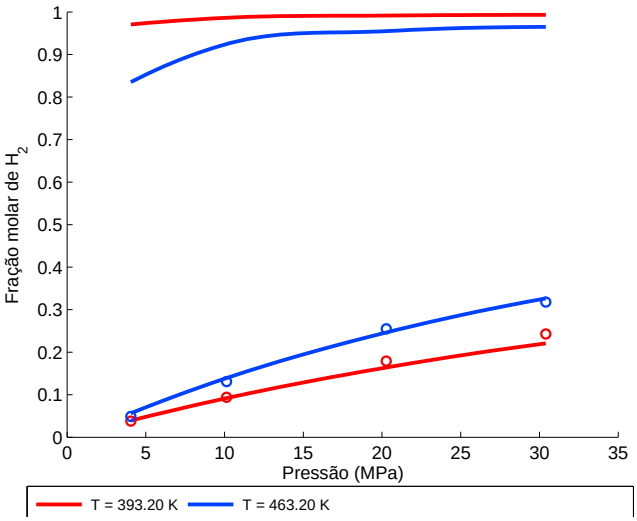


(d) FT

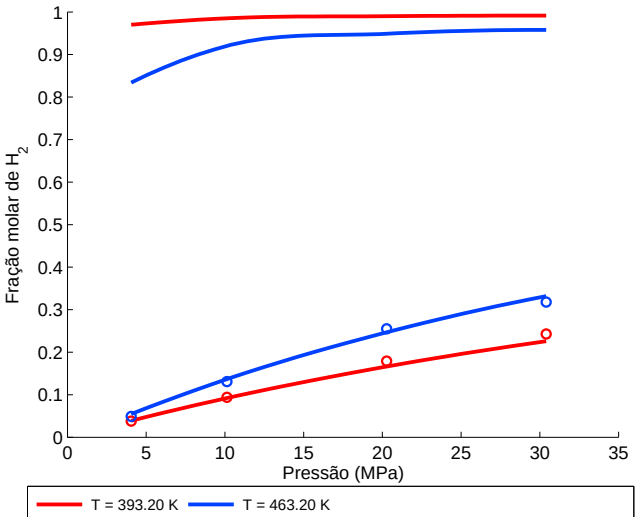


(e) GD

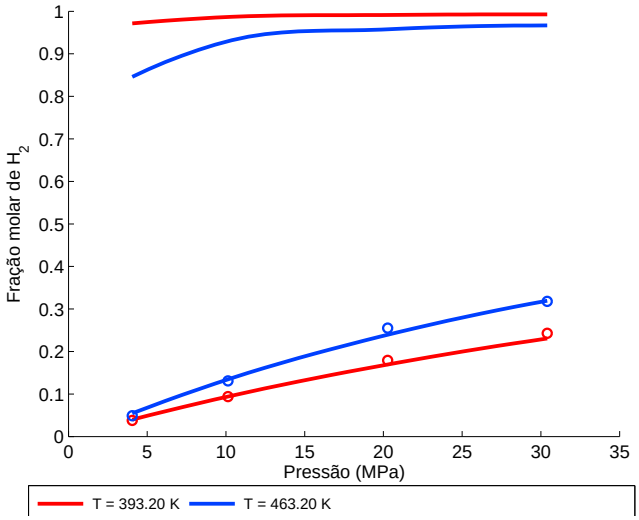
Figura 4.15: Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - ciclo-hexeno. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados.



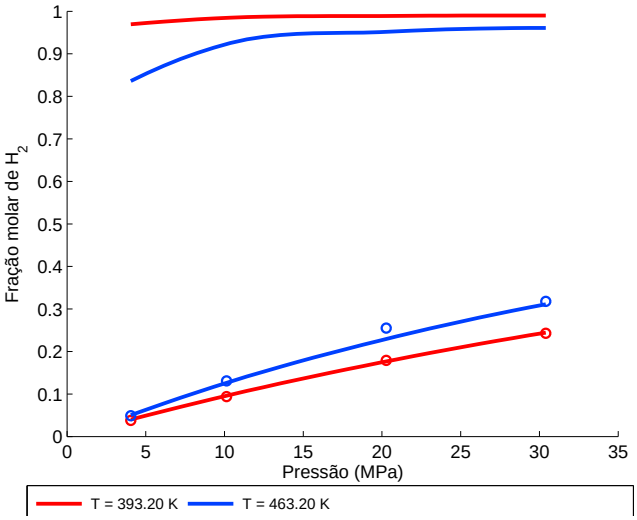
(a) SRK



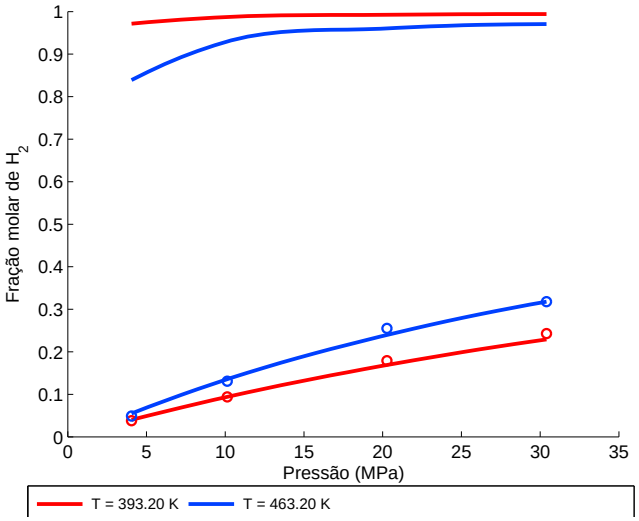
(b) PR



(c) TWU

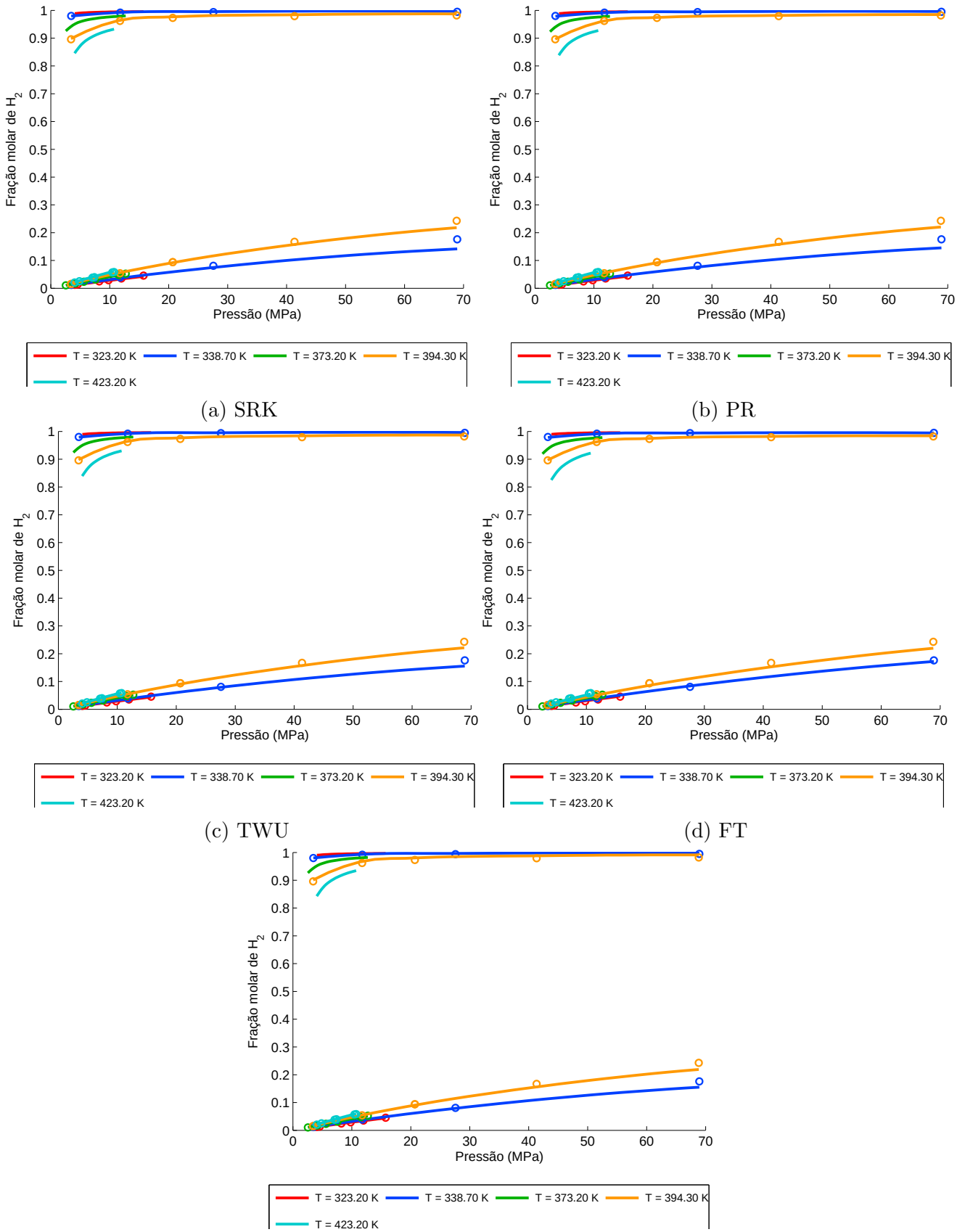


(d) FT



(e) GD

Figura 4.16: Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - 1-octeno. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados.



(a) SRK

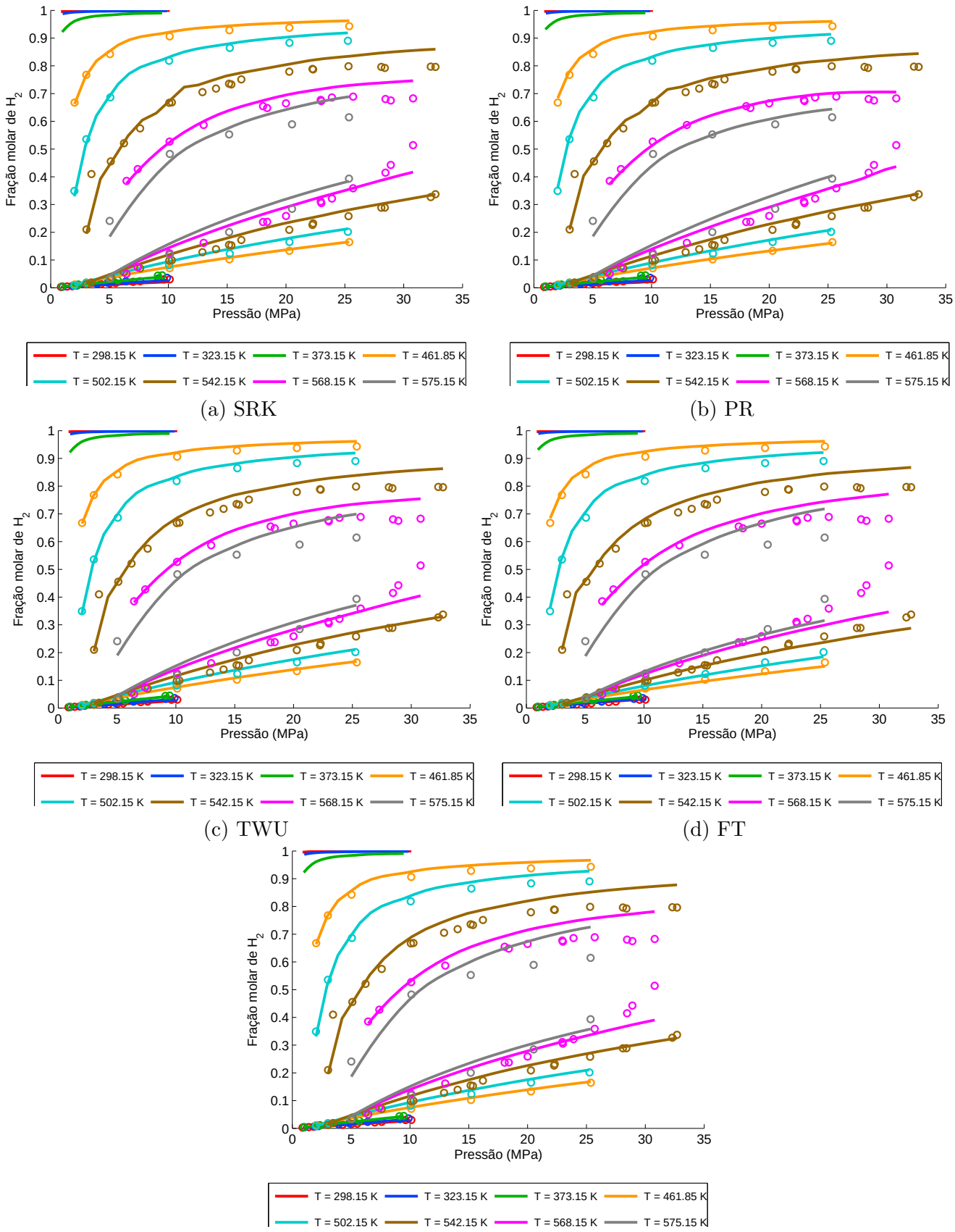
(b) PR

(c) TWU

(d) FT

(e) GD

Figura 4.17: Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - benzeno. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados.



(a) SRK

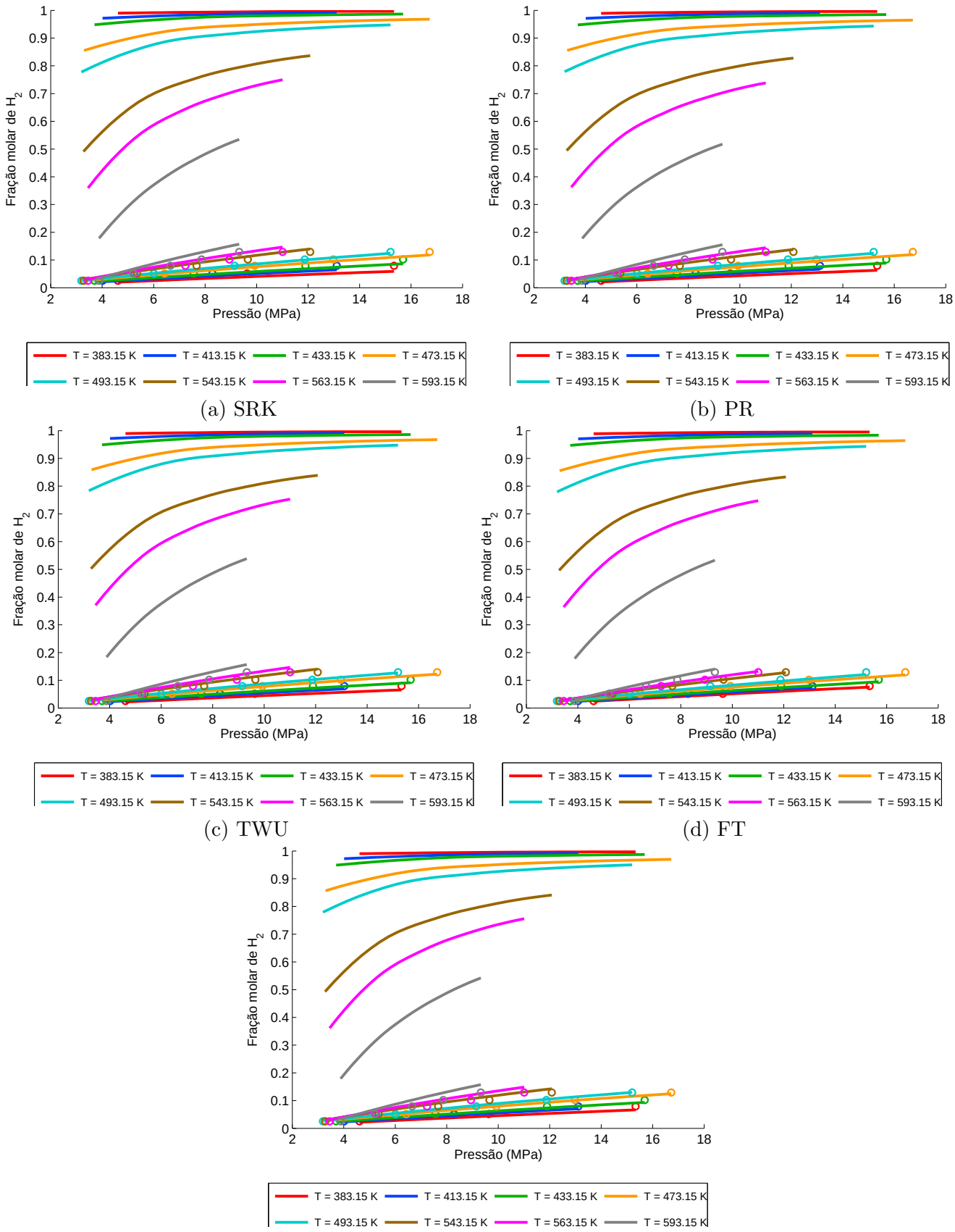
(b) PR

(c) TWU

(d) FT

(e) GD

Figura 4.18: Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - tolueno. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados.



(a) SRK

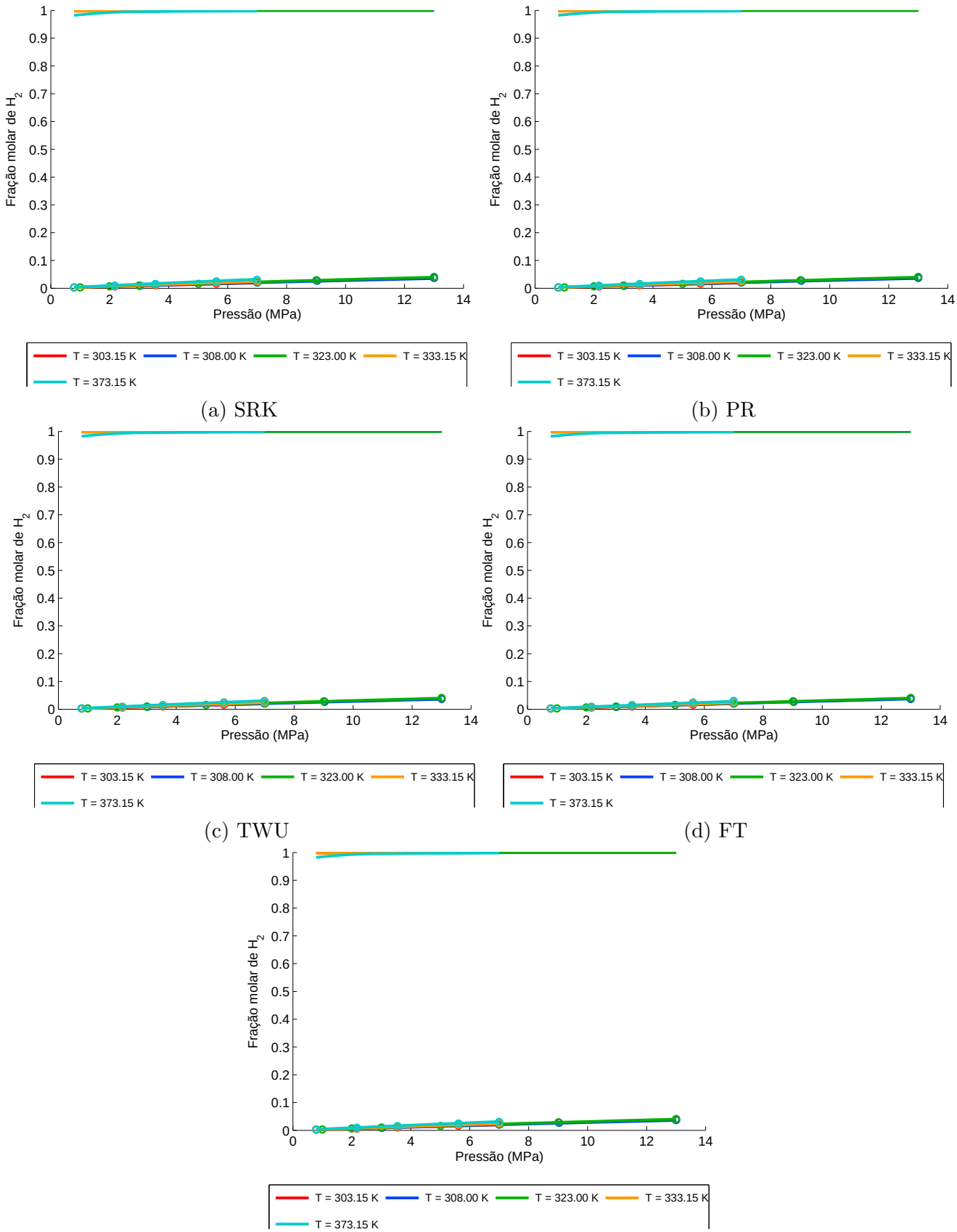
(b) PR

(c) TWU

(d) FT

(e) GD

Figura 4.19: Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - m-xileno. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados.



(a) SRK

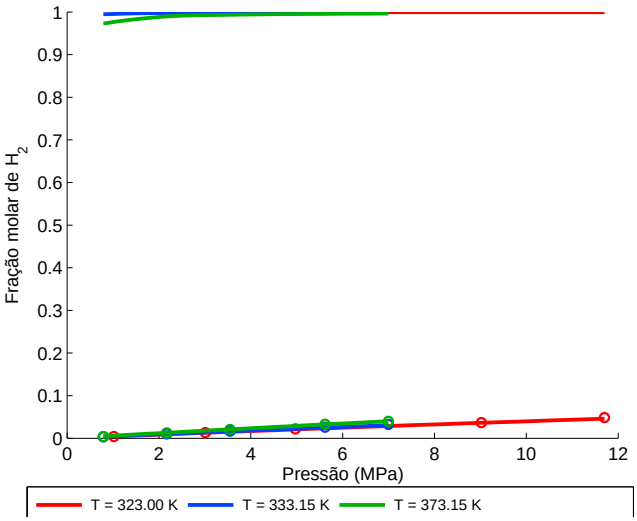
(b) PR

(c) TWU

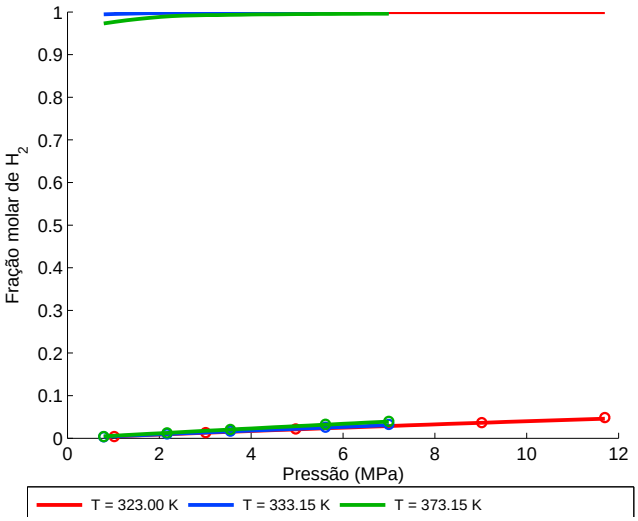
(d) FT

(e) GD

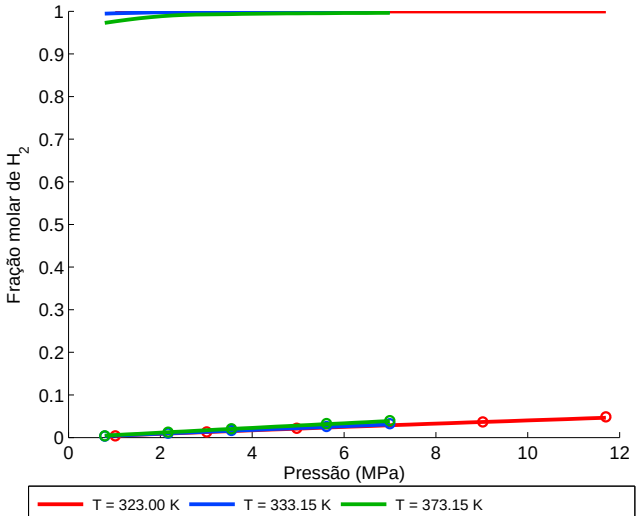
Figura 4.20: Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - alfa-metilestireno. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados.



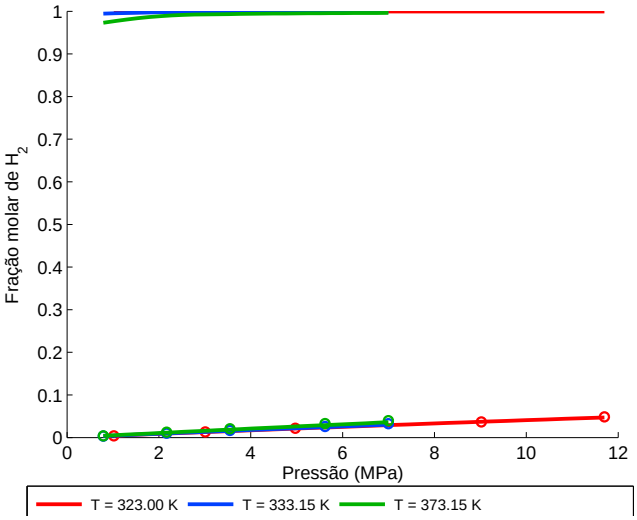
(a) SRK



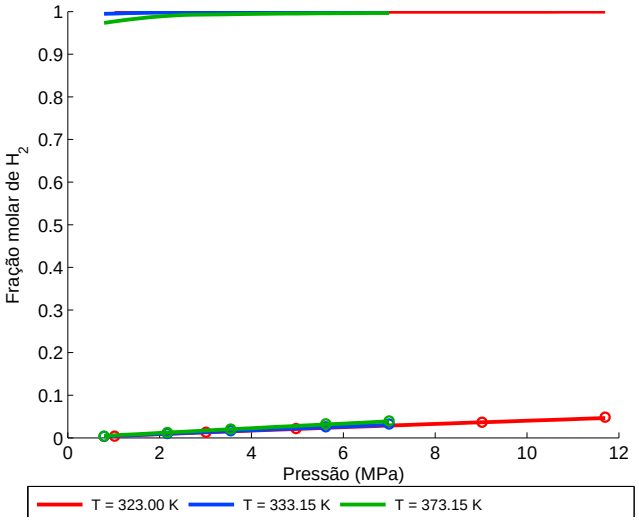
(b) PR



(c) TWU

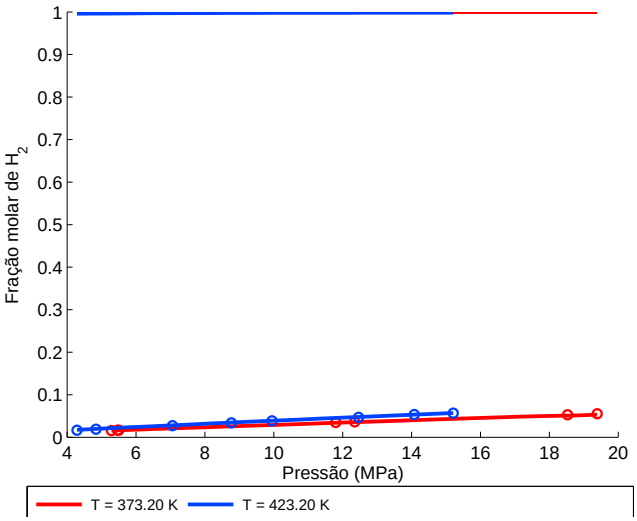


(d) FT

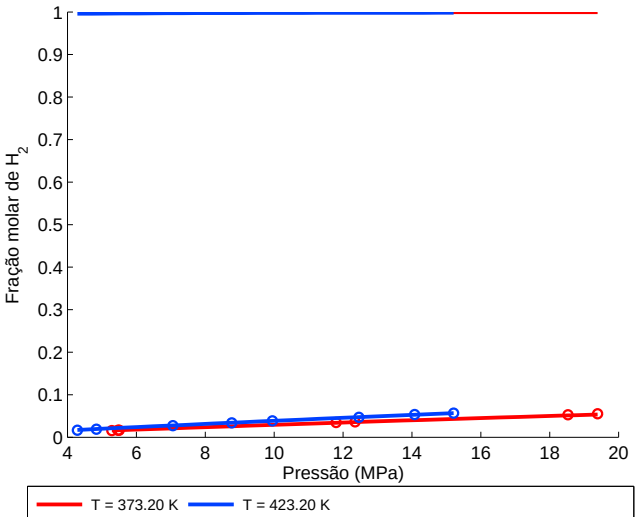


(e) GD

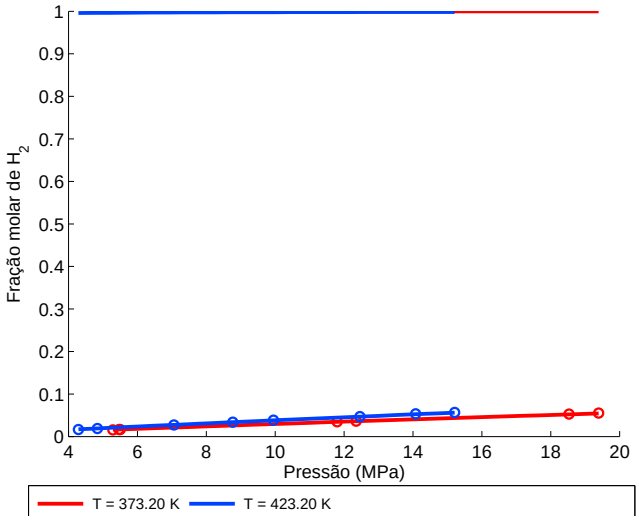
Figura 4.21: Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - cumeno. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados.



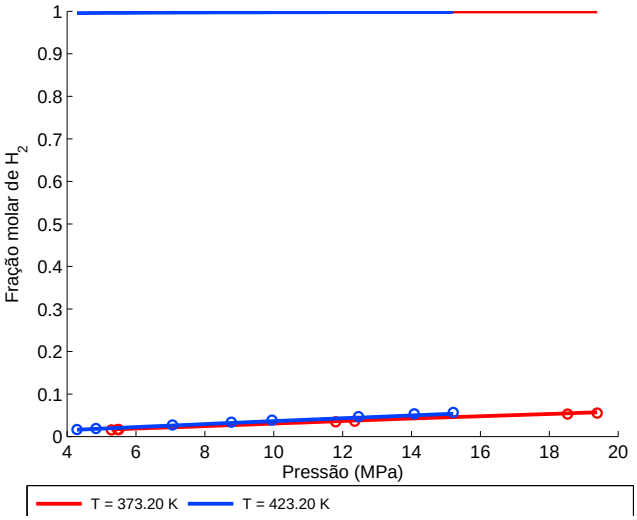
(a) SRK



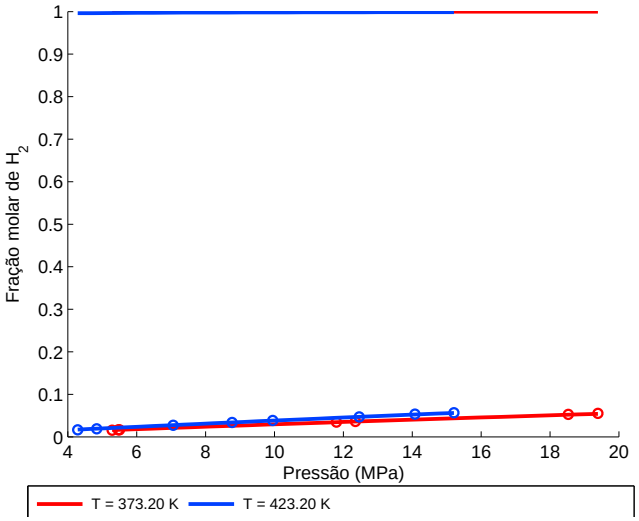
(b) PR



(c) TWU

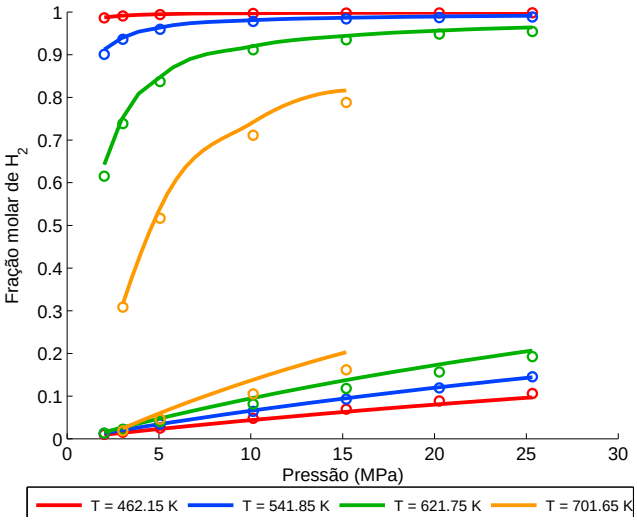


(d) FT

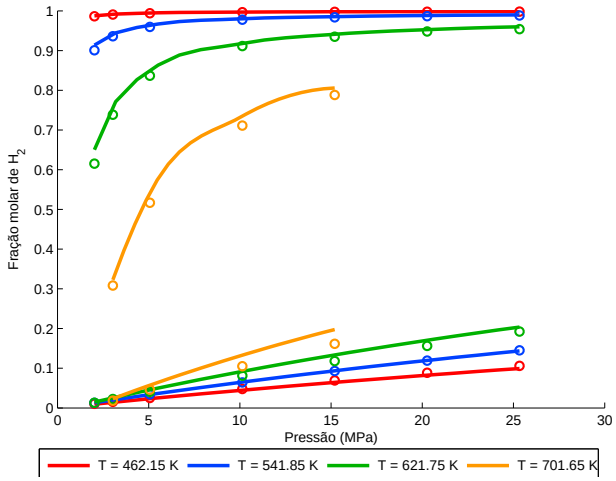


(e) GD

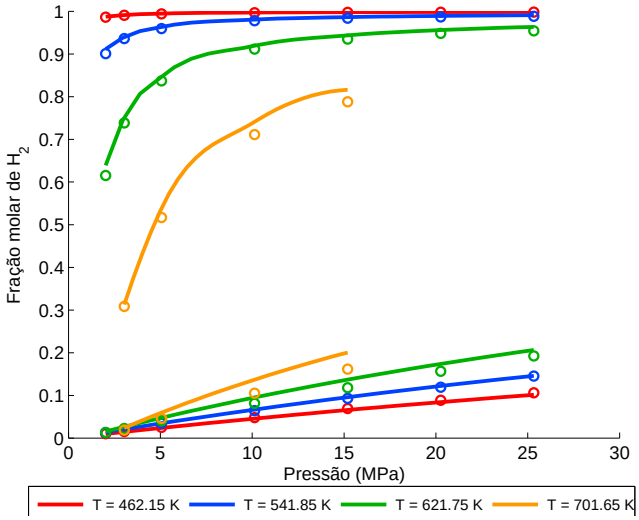
Figura 4.22: Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - naftaleno. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados.



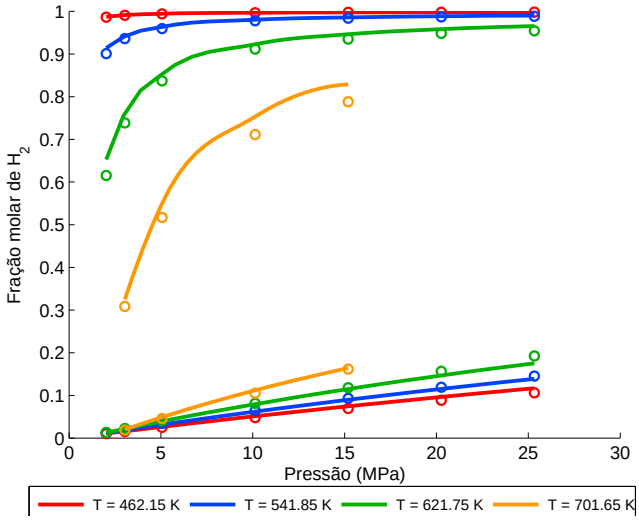
(a) SRK



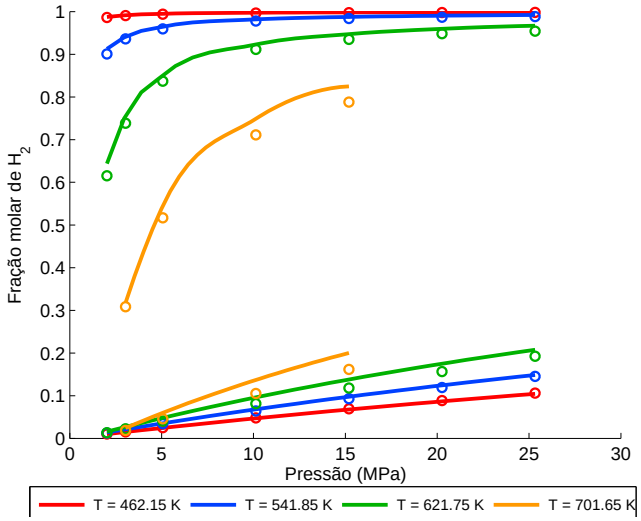
(b) PR



(c) TWU

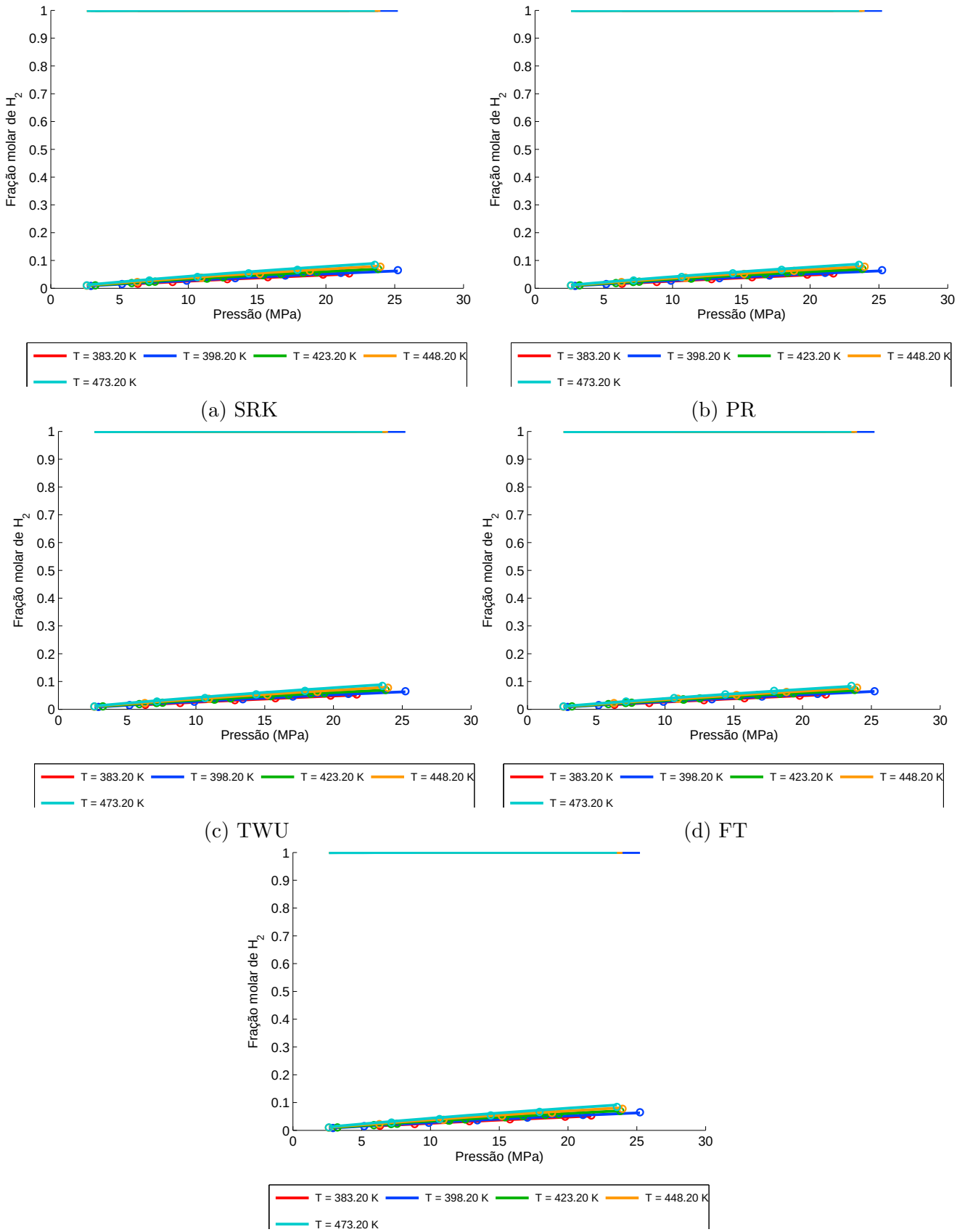


(d) FT



(e) GD

Figura 4.23: Diagrama $P-x-y$ para mistura hidrogênio - 1-metilnaftaleno. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados.



(a) SRK

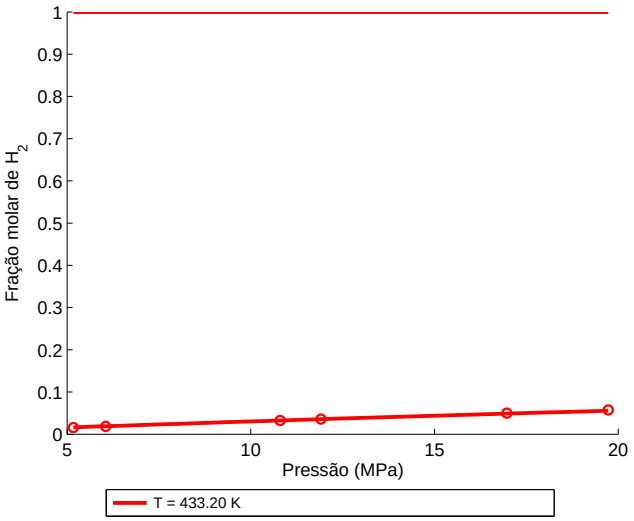
(b) PR

(c) TWU

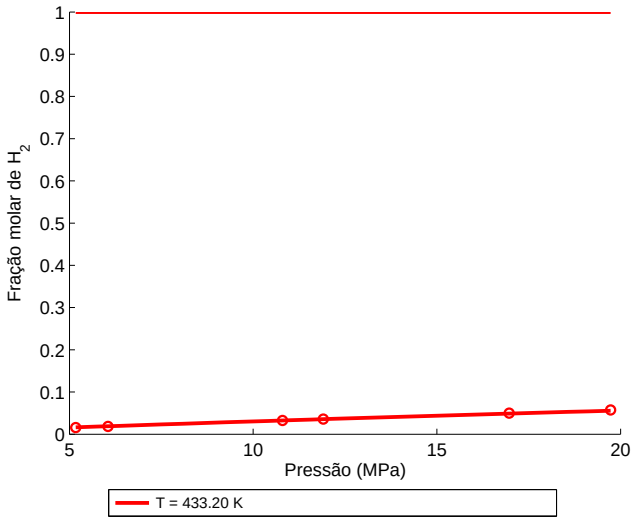
(d) FT

(e) GD

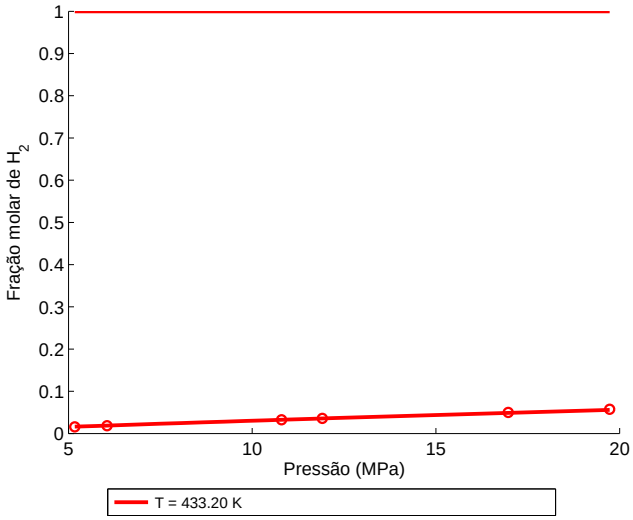
Figura 4.24: Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - fenantreno. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados.



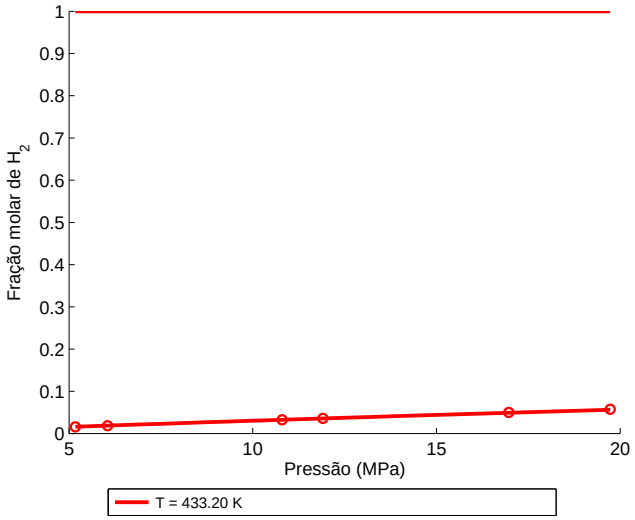
(a) SRK



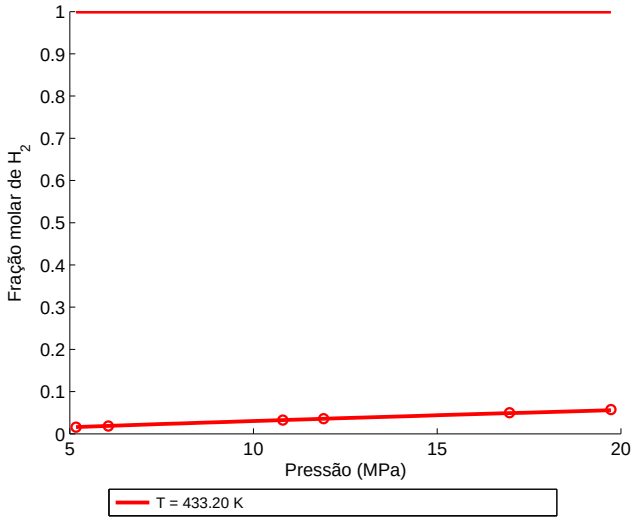
(b) PR



(c) TWU



(d) FT



(e) GD

Figura 4.25: Diagrama $P - x - y$ para mistura hidrogênio - pireno. Círculos correspondem a pontos experimentais e linhas, a valores calculados.

Na Seção 3.2.4 foram apresentadas expressões de Intervalos de Confiança com probabilidade $(1-\alpha) \times 100\%$ para valores corretos de parâmetros (eq. 3.68) e para valores corretos de variáveis de experimento (eq. 3.69), intervalos estes que são centrados, respectivamente, nos valores dos parâmetros estimados ($\hat{\theta}_n$) e nos valores estimados de variáveis de experimento ($\hat{Z}_{lk}$).

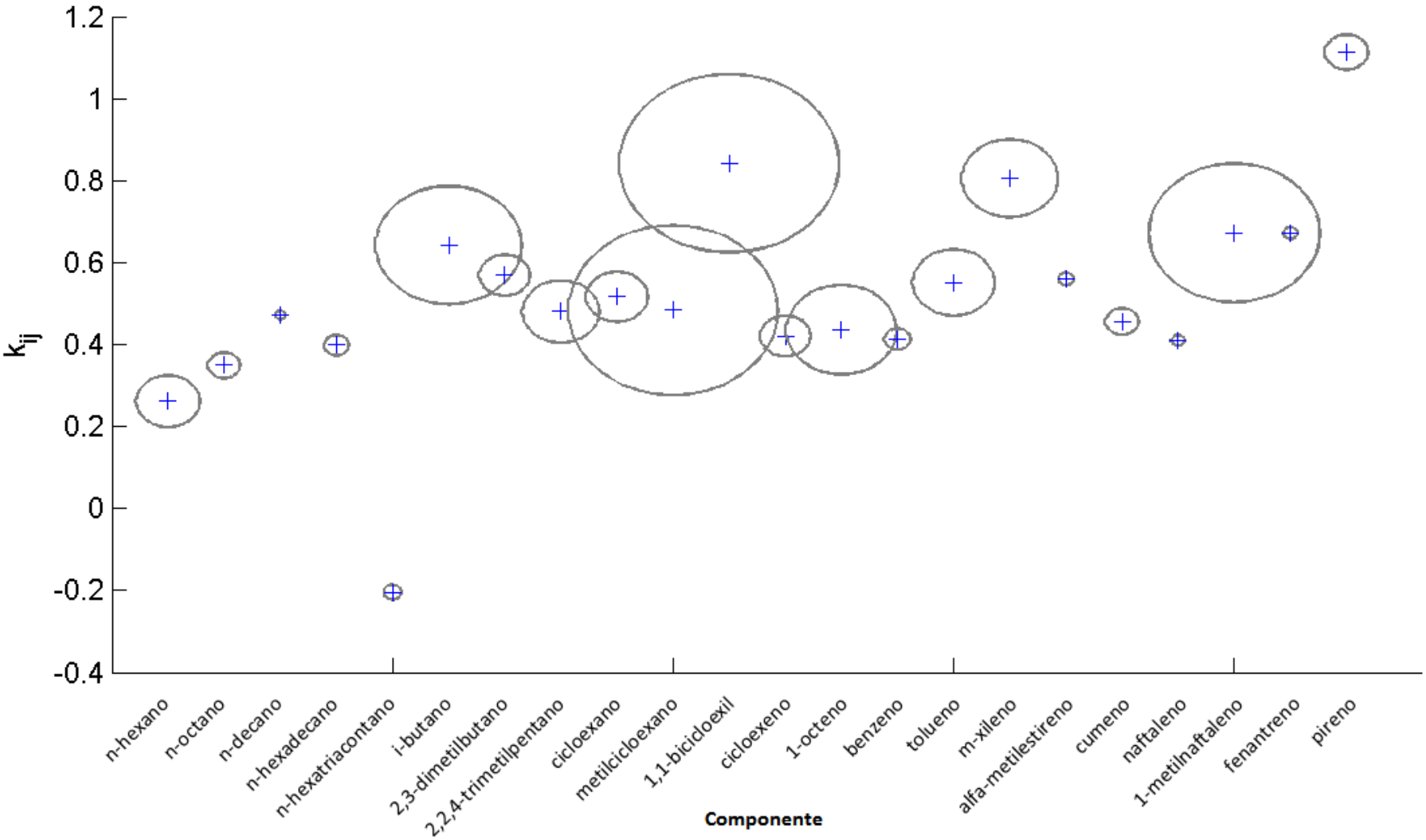


Figura 4.26: Intervalos de confiança para os k_{ij} obtidos para equação SRK.

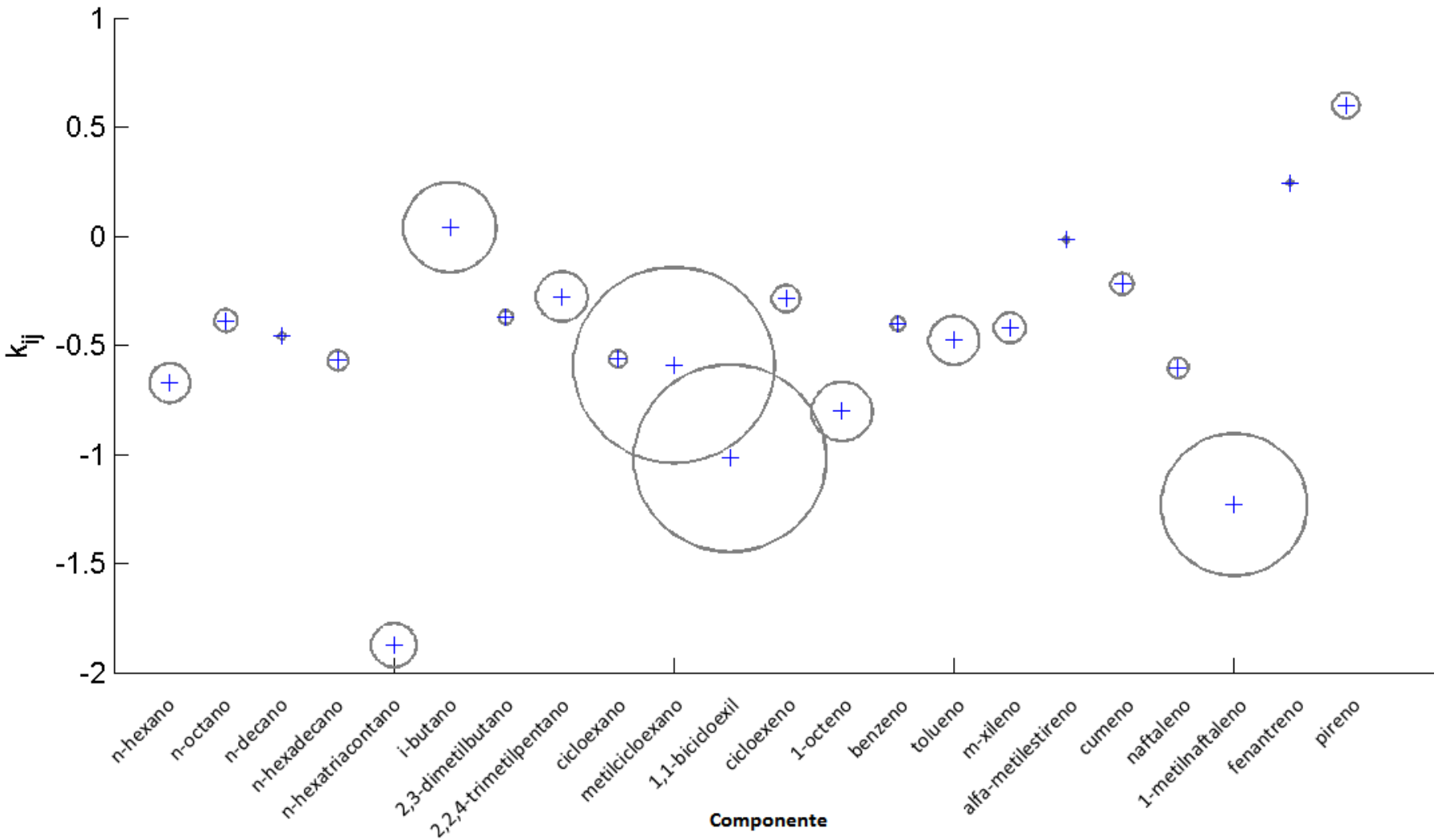


Figura 4.27: Intervalos de confiança para os k_{ij} obtidos para equação FT.

As Figuras 4.29 e 4.28 mostram os gráficos diagonais de variáveis calculadas × variáveis experimentais, para o sistema hidrogênio-2,2,4-trimetilpentano. Os círculos tem o diâmetro do intervalo de confiança de 99 % do valor das variáveis. Como era de se esperar, os intervalos para temperaturas e pressões são pequenos, em relação aos das composições, dado que o desvio-padrão para aquelas variáveis é menor. Observa-se, também, intervalo de confiança mais largo na região mais difícil de se ajustar: próximo aos pontos críticos. E nesses gráficos pode ser visto que os intervalos de confiança previstos para a EdE SRK, nesse sistema são ligeiramente maiores que os previstos pela EdE FT. Isso está coerente com o que foi mostrado através dos parâmetros S_R^2. Esse sistema está mais bem descrito pela equação FT, exceto em poucos pontos: os de maior valor de x_1.

A Figura 4.30 mostra para o mesmo gráfico para o n-octano. Para este componente, o ajuste foi melhor que o 2,2,4-trimetilpentano, devido principalmente às condições de temperatura e pressão. Os intervalos de confiança são muito mais estreitos.

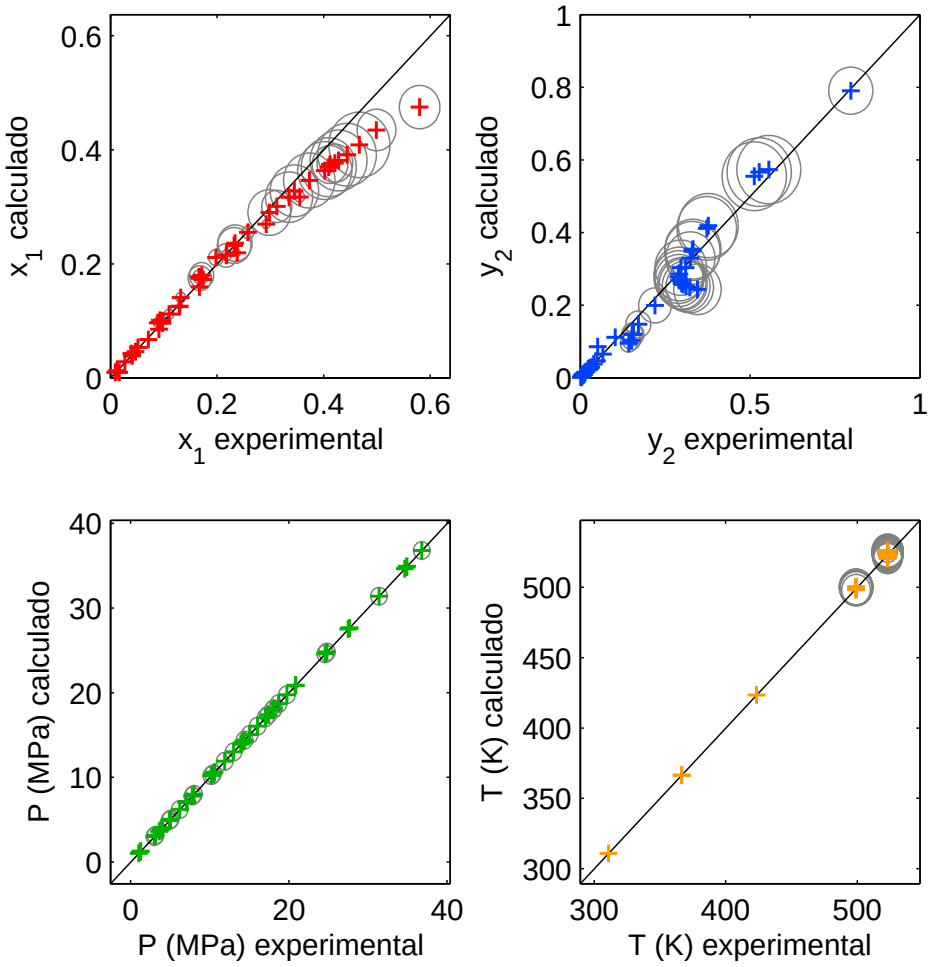


Figura 4.28: Variáveis calculadas em relação às experimentais, e intervalos de confiança de 99%, para o sistema hidrogênio-2,2,4-trimetilpentano, com EdE FT.

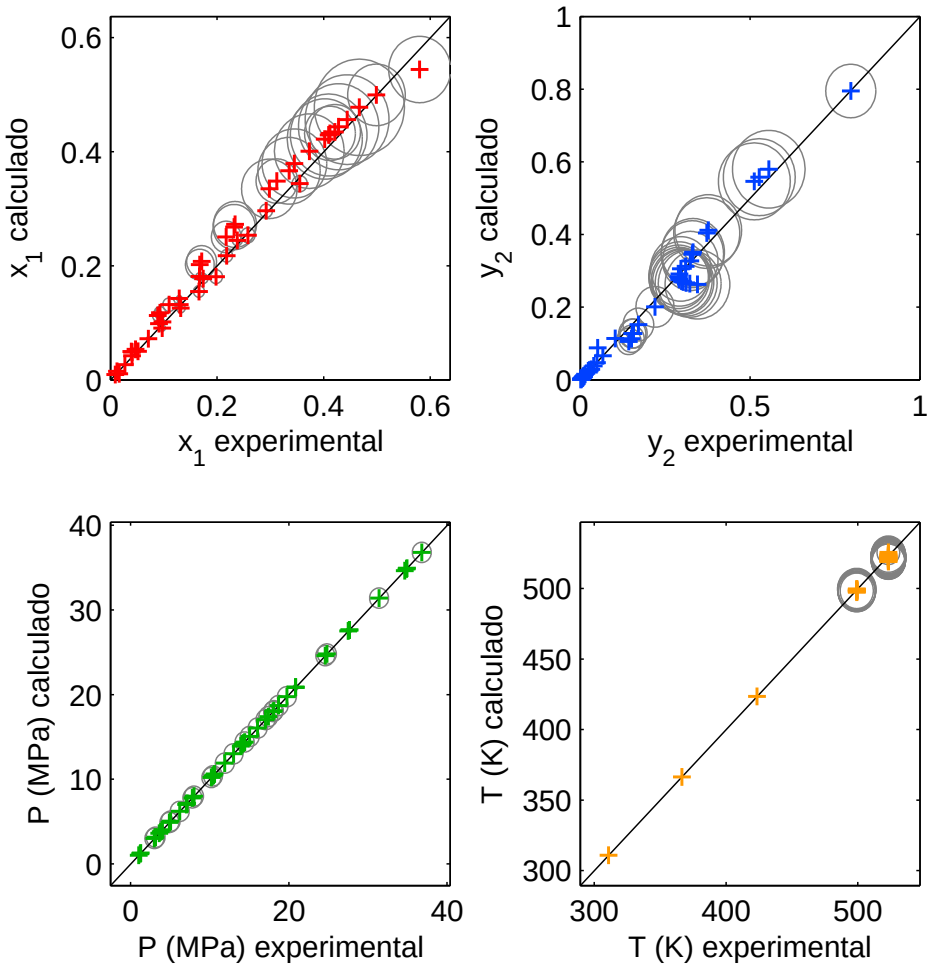


Figura 4.29: Variáveis calculadas em relação às experimentais, e intervalos de confiança de 99%, para o sistema hidrogênio-2,2,4-trimetilpentano, com EdE SRK.

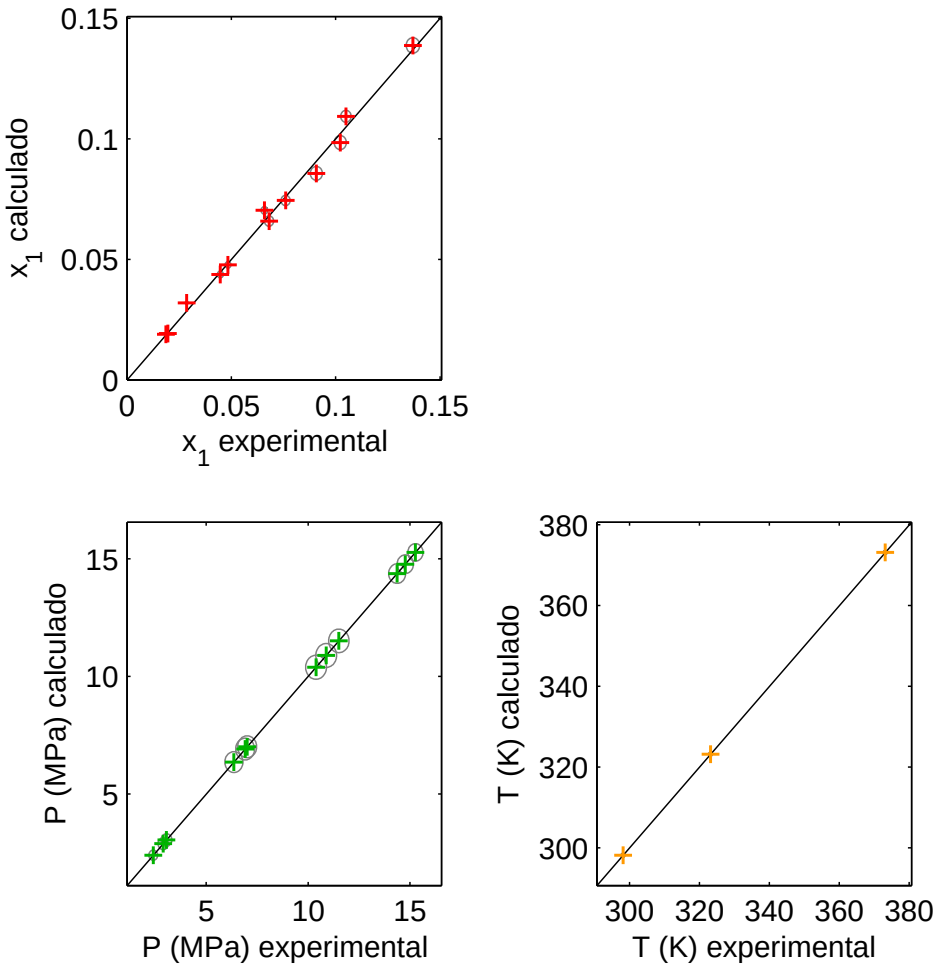


Figura 4.30: Variáveis calculadas em relação às experimentais, e intervalos de confiança de 99%, para o sistema hidrogênio -n-octano, com EdE SRK.

4.3 Inclusão de um segundo parâmetro binário

Após se obter os valores ótimos para os parâmetros binários simétricos e constantes em cada sistema H_2-hidrocarboneto, foi testada uma possibilidade de melhoria nos resultados, através da introdução de um segundo parâmetro. Dois casos foram avaliados:

(i) utilização de dois parâmetros para representar a variação de k_{ij} com a temperatura, como na Equação 3.14;

(ii) utilização de parâmetro binário k_{ij} para termo a e l_{ij} não-nulo para termo b na EdE;

Como a equação FT foi a que apresentou melhores resultados para o caso de k_{ij} constante, a avaliação da inclusão do segundo parâmetro foi realizada com ela. Foi feita nova estimação para esses novos casos. Os resultados dos parâmetros obtidos estão na Tabela 4.5, e, na Figura 4.31 estão os valores da estatística S_R^2.

Tabela 4.5: Valores obtidos de parâmetros binários, para os casos de estimação de dois parâmetros, para a equação FT.

componente 2	$k_{ij}^{(I)}$	$k_{ij}^{(II)}$	k_{ij}	l_{ij}
Alcanos normais				
n-hexano	-0,0923	-1,0892	-0,7698	-0,0226
n-octano	-0,2617	-0,9042	1,5692	0,1279
n-decano	-0,2545	-1,0007	1,3638	0,0865
n-hexadecano	-0,7053	-2,0739	0,9987	0,0456
n-hexatriacontano	-2,8384	-6,3902	5,1085	0,0821
Alcanos ramificados				
i-butano	-0,1346	0,0912	0,0847	0,0107
2,3-dimetilbutano	-0,5986	-0,1961	-1,5783	-0,1102
2,2,4-trimetilpentan	0,0047	-0,6390	-0,2413	0,0037
Cicloalcanos				
ciclo-hexano	-0,3391	-0,7695	-0,5479	0,0017
metilcicloexano	0,7152	-1,1707	-0,4025	0,0356
1,1-bicicloexil	-0,0692	-1,9681	-1,3630	-0,0137
Alcenos				
ciclo-hexeno	-0,1767	-0,6550	0,9488	0,1139
1-octeno	-0,1205	-1,2432	-0,2647	0,0329
Monoaromáticos				
benzeno	-0,1390	-0,8524	0,3827	0,0737
tolueno	0,7127	-0,3887	-0,0089	0,8436
m-xileno	-0,3503	-0,5830	-0,5991	-0,0109
α-metil-estireno	-0,0198	-0,0983	0,3912	0,0254
cumeno	-0,1688	-0,9906	1,9045	0,1346
Poliaromáticos				
naftaleno	-0,5155	-1,6613	1,4310	0,0978
1-metilnaftaleno	0,5118	-3,9203	-1,8886	-0,0233
fenantreno	0,9134	0,2155	0,0111	1,5385

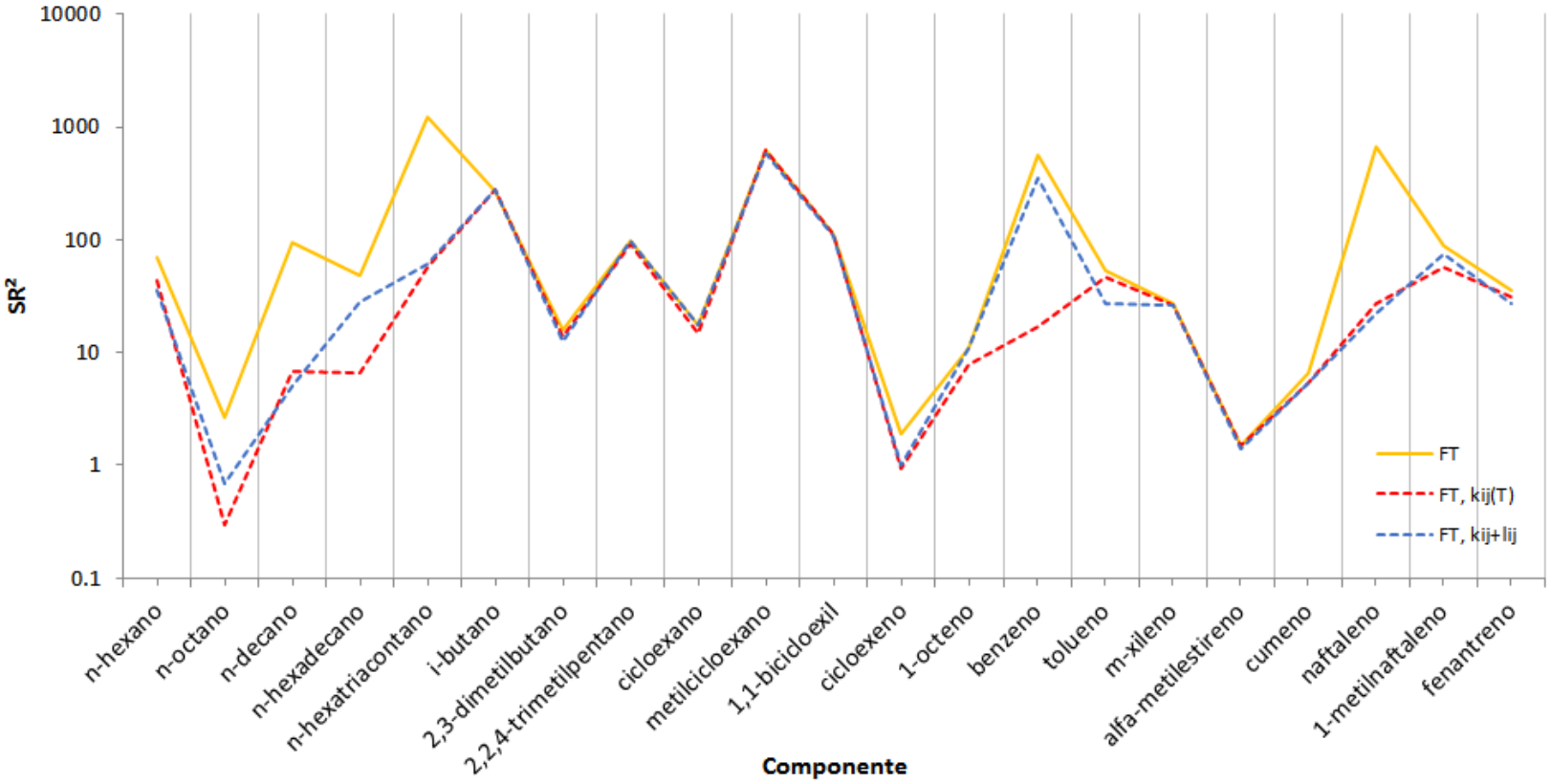


Figura 4.31: Valores de S_R^2 para a EdE FT, comparando os casos em que se emprega k_{ij} constante, k_{ij} dependente da temperatura e k_{ij}+l_{ij}.

Observa-se que, em alguns casos, ocorre uma queda significativa do valor de S_R^2 com a inclusão de um novo parâmetro, o que quer dizer que o modelo passa a aderir melhor aos dados experimentais. Em geral, o efeito causado pela dependência com a temperatura foi igual ou superior ao efeito de se incluir o l_{ij}.

4.4 Efeito dos parâmetros binários

Além de escolher a melhor equação e os melhores parâmetros, é interessante se realizar uma análise de sensibilidade, para verificar o efeito de se utilizar ou não esses parâmetros otimizados.

As Figuras 4.32 a 4.38 mostram o erro relativo na fração molar prevista para o hidrogênio na fase líquida. Para isso, foram realizadas sequências de cálculos de *flash*, especificando-se temperatura e pressão experimentais.

A Figura 4.32 mostra o erro na fração molar calculada para o hidrogênio na fase líquida, em mistura com n-decano, nas temperaturas e pressões de todos os dados experimentais. Foi utilizada a equação de estado SRK, e o valor ótimo ajustado para k_{ij}. Para fins de comparação, a Figura 4.33 mostra o erro na fração molar do hidrogênio, porém calculado com k_{ij}=0. A diferença é bastante significativa. Quando se zera o parâmetro binário, a diferença percentual entre valores calculados e respectivos experimentais aumenta muito para esse sistema.

A melhoria proposta por GRABOSKI e DAUBERT (1978), visa diminuir a necessidade dos parâmetros binários. Para testar isso, a mesma comparação é feita com a equação GD, nas Figuras 4.34 e 4.35. Observa-se que, embora o parâmetro calculado para esta mistura não seja tão próximo de 0, seu efeito é significativo mas não tanto quanto na equação SRK.

Para a equação FT, cuja proposta é semelhante à GD, pode-se perceber diferença significativa, para esse mesmo sistema, em função do k_{ij}. As Figuras 4.36, 4.38 e 4.37 mostram a diferença que ocorre quando se usa um k_{ij} ótimo constante, k_{ij} ótimo dependente da temperatura, ou $k_{ij} = 0$.

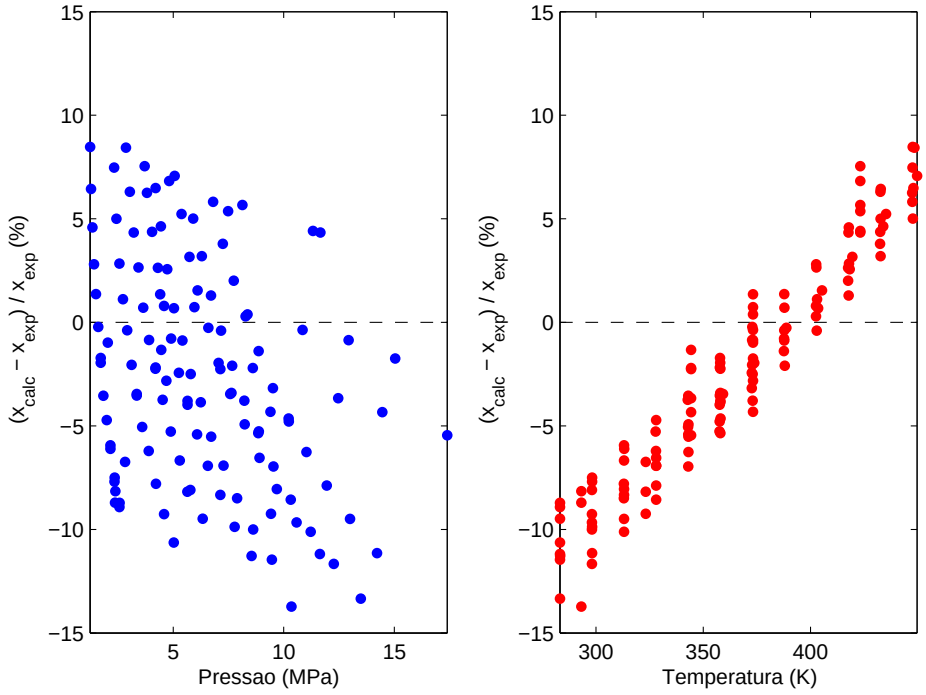


Figura 4.32: Erros em x_1 em função de temperatura e pressão, para a mistura hidrogênio - n-decano, com equação de estado SRK, com k_{ij} ótimo.

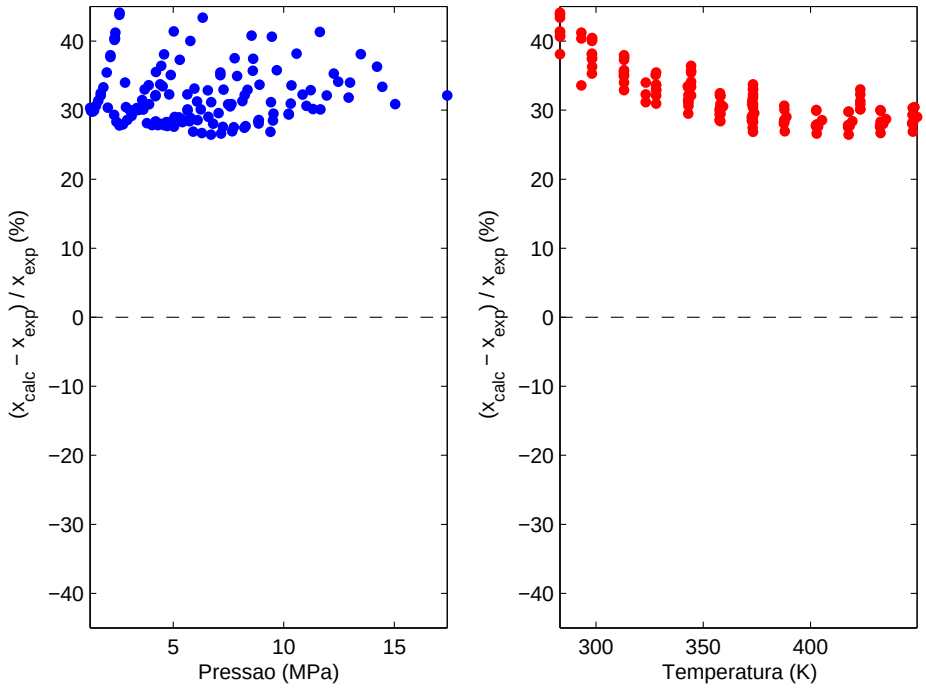


Figura 4.33: Erros em x_1 em função de temperatura e pressão, para a mistura hidrogênio - n-decano, com equação de estado SRK, para k_{ij}=0.

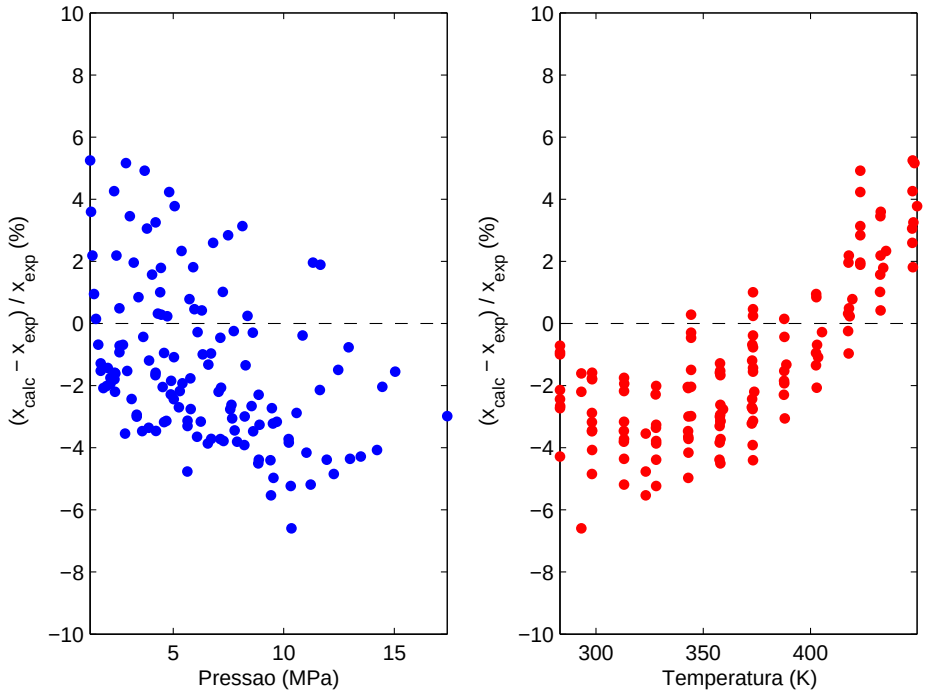


Figura 4.34: Erros em x_1 em função de temperatura e pressão, para a mistura hidrogênio - n-decano, com equação de estado GD, com k_{ij} ótimo.

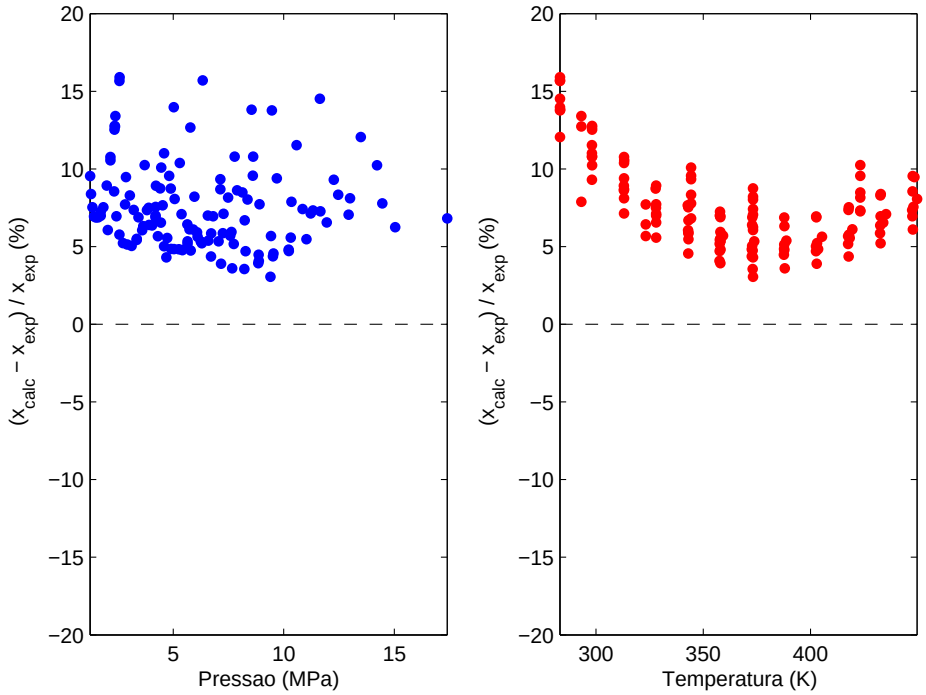


Figura 4.35: Erros em x_1 em função de temperatura e pressão, para a mistura hidrogênio - n-decano, com equação de estado GD, para k_{ij}=0.

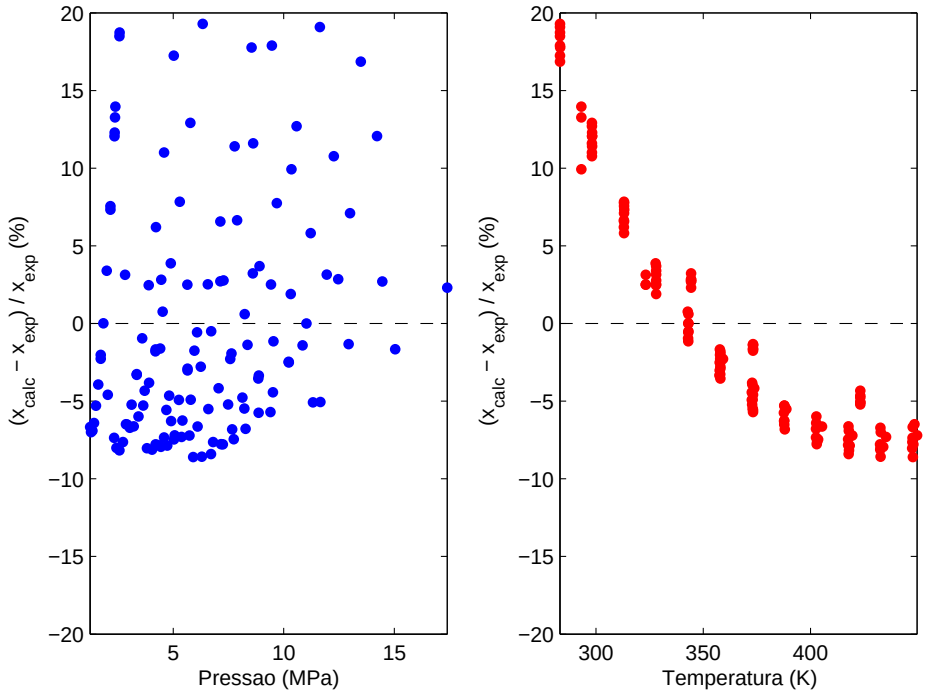


Figura 4.36: Erros em x_1 em função de temperatura e pressão, para a mistura hidrogênio - n-decano, com equação de estado FT, com k_{ij} ótimo.

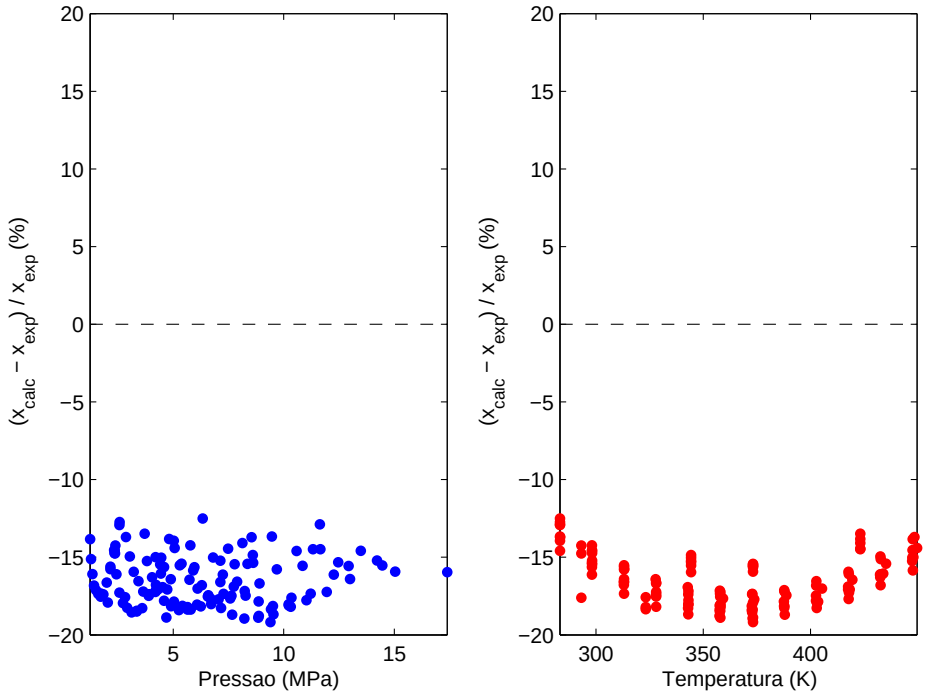


Figura 4.37: Erros em x_1 em função de temperatura e pressão, para a mistura hidrogênio - n-decano, com equação de estado FT, com $k_{ij} = 0$.

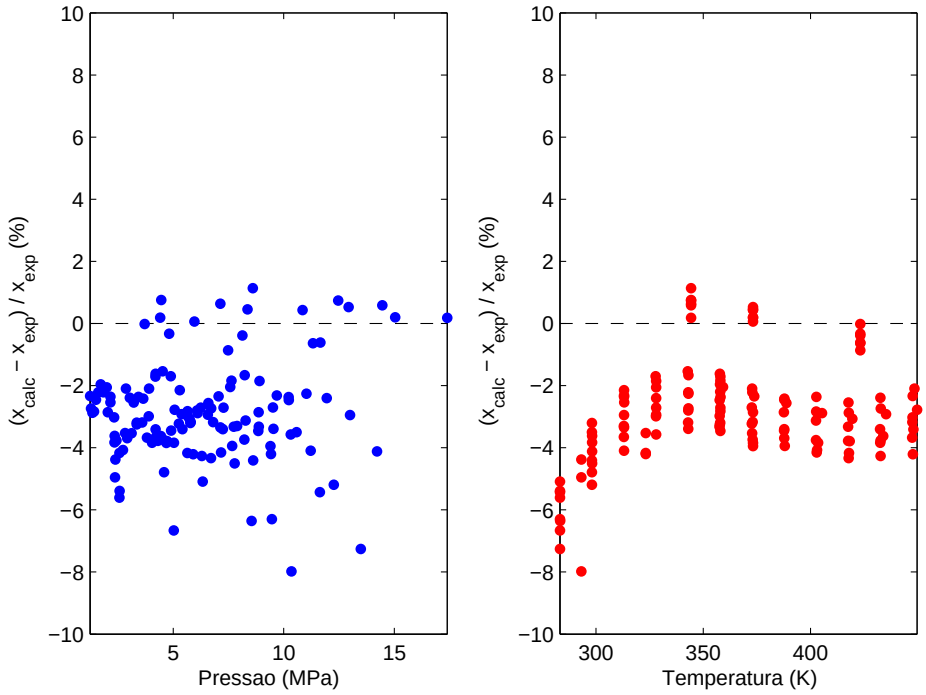


Figura 4.38: Erros em x_1 em função de temperatura e pressão, para a mistura hidrogênio - n-decano, com equação de estado FT, com k_{ij} função da temperatura.

4.5 Modelo Simplificado

A partir da tendência observada entre as composições e as coordenadas reduzidas do componente em mistura com o hidrogênio, foram gerados modelos simplificados baseados em regressão linear múltipla, correlacionando estas variáveis. Foram obtidos modelos explícitos, baseados em minimização dos quadrados dos erros das variáveis de saída:

$$\ln(x_1) = \mathrm{f}(T_r, P_r) \tag{4.1}$$

$$\ln(K_1) = \ln\left(\frac{y_1}{x_1}\right) = \mathrm{f}(T_r, P_r) \tag{4.2}$$

Através de uma inspeção na Figura 2.3, percebe-se que no semi-plano em que $T_r > 0,8$ e $P_r > 5$, as variações nas composições são mais acentuadas e alguns pontos se mostram fora de tendência. Portanto, as regressões foram feitas fora desta região.

Foram testadas diferentes combinações de funções de T_r e P_r. As equações 4.4 e 4.5 a seguir foram as que apresentaram melhor ajuste em termos de estatísticas de soma de quadrados de resíduos.

As Tabelas 4.6 e 4.7 mostram o teste de significância para os parâmetros dos dois modelos. Conforme MONTGOMERY e RUNGER (2003), utiliza-se a estatística t-Student e calcula-se, para cada parâmetro,

$$t_0 = \frac{\hat{\beta}_n}{ep(\hat{\beta}_n)} \tag{4.3}$$

sendo $ep(\hat{\beta}_n)$ o erro padrão estimado de $\hat{\beta}_n$, conforme definição de MONTGOMERY e RUNGER (2003). Para um nível de significância $(1-\alpha)$, testa-se se um parâmetro pode ser retirado do modelo. Se $|t_0| > t_{\alpha/2, n_E - n_\beta}$, para um número de parâmetros n_β, rejeita-se a hipótese de que o regressor correspondente a esse parâmetro possa ser retirado do modelo.

As Tabelas 4.6 e 4.7 apresentam os valores t_0 calculados, e o *valor P*, para cada parâmetro dos modelos. Os parâmetros apresentam valor P muito baixo, com exceção do correspondente ao regressor P_r para o modelo para $\ln(K_1)$. A conclusão disso é que, para um nível de significância maior que $96,65\%$, o regressor P_r poderia ser retirado do modelo. Para os outros, os regressores podem ser mantidos até para nível de significância bem maior.

$$\ln(x_1) = 1,10794\ln(P_r) - 2,87582 \times 10^{-2} P_r - \frac{5,15674}{T_r} + \frac{2,12148}{T_r^{1,5}} \tag{4.4}$$

$$\ln(K_1) = -0,972900\ln(P_r) + 1,26072 \times 10^{-2} P_r - 4,95818 T_r + \frac{9,80057}{T_r^{0,5}} - \frac{2,66481}{T_r^{1,5}} \tag{4.5}$$

A Figura 4.39 mostra a comparação dos pontos experimentais e calculados na faixa de T_r e P_r em que foram feitas as regressões. A Figura 4.40 mostra os valores

Tabela 4.6: Estatística dos parâmetros para o modelo simplificado para x.

Parâmetro	Valor	t_0	valor P
$\hat{\beta}_1$	1,10794	94,0128	$< 10^{-6}$
$\hat{\beta}_2$	$-2,87582 \times 10^{-2}$	-9,4071	$< 10^{-6}$
$\hat{\beta}_3$	-5,15674	-176,1097	$< 10^{-6}$
$\hat{\beta}_4$	2,12148	96,3414	$< 10^{-6}$

Tabela 4.7: Estatística dos parâmetros para o modelo simplificado para K.

Parâmetro	Valor	t_0	valor P
$\hat{\beta}_1$	$-0,972900$	-36,3542	$< 10^{-6}$
$\hat{\beta}_2$	$1,26072 \times 10^{-2}$	2,1421	0,0335
$\hat{\beta}_3$	$-4,95818$	-13,2433	$< 10^{-6}$
$\hat{\beta}_4$	$9,80057$	15,7959	$< 10^{-6}$
$\hat{\beta}_5$	$-2,66481$	-9,6332	$< 10^{-6}$

na faixa em que $T_r > 0,8$ e $P_r > 5$. Para obter os parâmetros, as regressões foram realizadas com todos os dados disponíveis. Cabe lembrar que a geração de preditores empíricos para x_1 e K_1 nas Equações 4.4 e 4.5, a partir de duas coordenadas independentes T e P apenas (i.e. colocadas sob forma reduzida) encontra justificativa na Regra das Fases que aponta exatamente 02 graus de liberdade para determinação de qualquer propriedade intensiva de equilíbrio em um sistema binário com duas fases coexistentes (ELV).

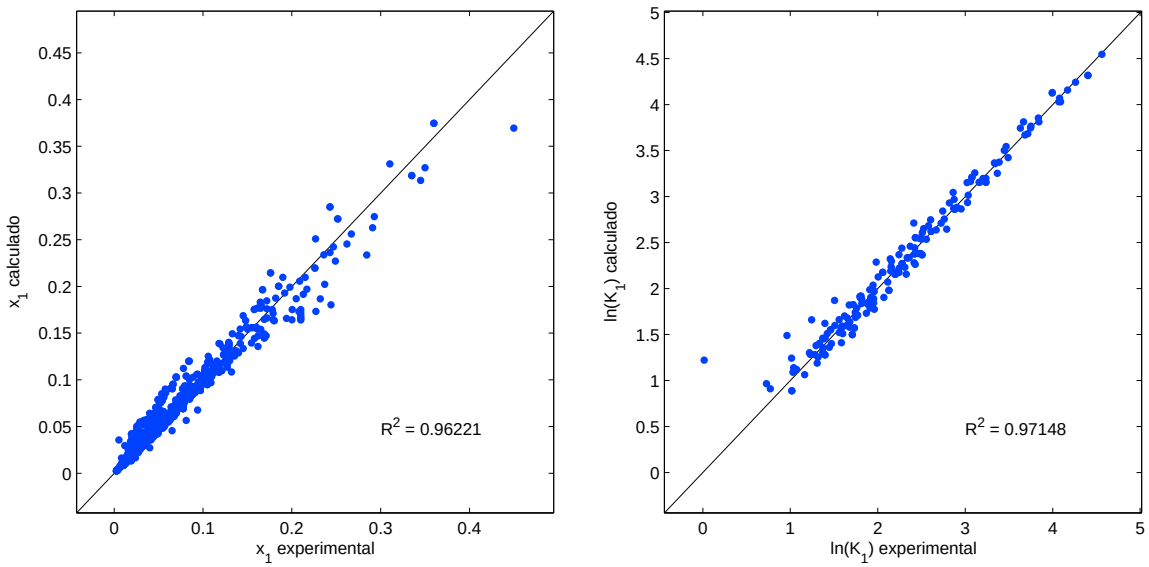


Figura 4.39: Comparação entre pontos experimentais e calculados, para os modelos simplificados, na faixa de ajuste.

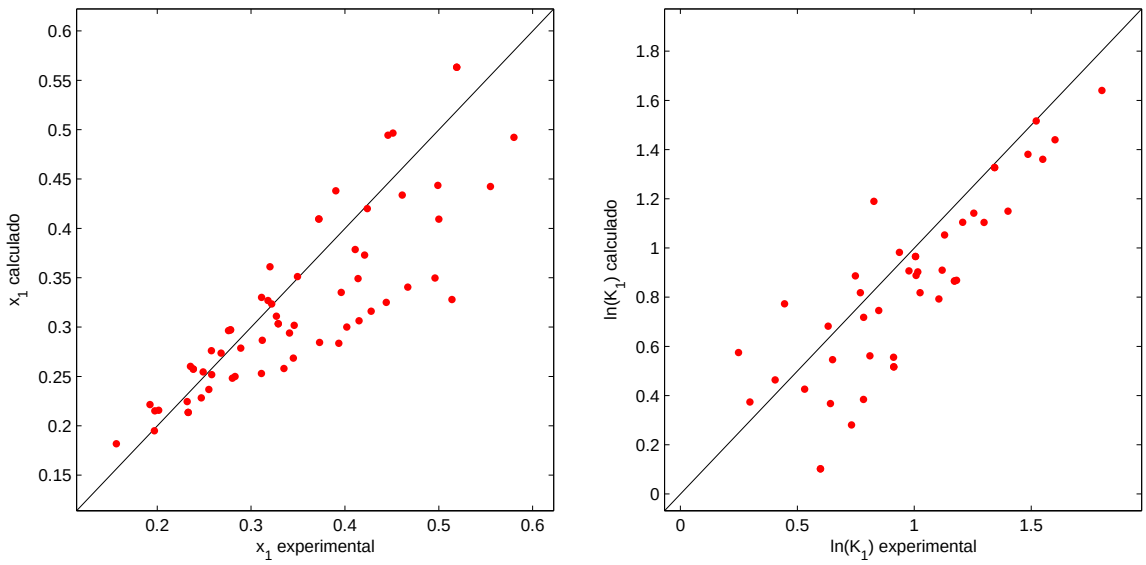


Figura 4.40: Comparação entre pontos experimentais e calculados, para os modelos simplificados, na faixa $T_r > 0,8$ e $P_r > 5$.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho, foi reunido um conjunto de dados de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) em média e alta pressão envolvendo hidrogênio e hidrocarbonetos de diferentes naturezas tamanhos de cadeia. Com estes dados, foram ajustados os parâmetros de interação binária para equações de estado cúbicas clássicas (SRK e PR) e variações delas, GD, Twu e FT, que apresentam alterações no termo α. Através do Princípio de Máxima Verossimilhança (MV), foram obtidos valores ótimos para os parâmetros de interação do termo atrativo k_{ij}.

Ao comparar as diferentes equações, foi observado que a equação FT apresentou melhor aderência aos dados de ELV para a maior parte dos componentes. Com o objetivo de obter um aprimoramento na aderência aos dados de ELV, foram realizadas duas tentativas de melhoria: (i) incluir um parâmetro no modelo original, de forma que k_{ij} passasse a ser dependente da temperatura; (ii) incluir um parâmetro no modelo original, de forma que a regra de mistura para o co-volume passe a ter um parâmetro de interação, l_{ij}. Para os dois casos, foi observada melhoria que, para alguns compostos, foi significativa. A primeira modificação foi igual ou superior à segunda, na maioria dos casos.

Os resultados obtidos nas estimações não mostraram haver uma correlação clara entre os valores de parâmetros binários estimados para sistemas H_2-hidrocarboneto e propriedades de caracterização destes hidrocarbonetos como Massa Molar, Temperatura Normal de Ebulição, etc. Há apenas algumas tendências em algumas séries homóloga de hidrocarbonetos.

Com o conjunto de dados experimentais compilados, foi analisado o comportamento das composições de ELV em função de temperatura e pressão. Observou-se que as composições podem ser colocadas como função das coordenadas reduzidas do componente em mistura com o hidrogênio. Foram estimados preditores simplificados lineares para propriedades de ELV que se ajustam bem aos dados numa grande faixa.

Como sugestão para trabalhos futuros, recomenda-se obter uma melhor e mais ampla generalização dos resultados. É interessante se obter uma relação entre os parâmetros binários e as propriedades dos componentes, de forma que se tenha um modelo mais preditivo, mais adequado para tratar de componentes desconhecidos ou pseudocomponentes. Já foram feitas propostas, como os modelos para α, discutidos no Capítulo 2, para tornar as EdE mais preditivas para misturas com hidrogênio, no entanto foi visto aqui que há possibilidades de melhoria em relação a estes modelos. É provável que se possa ajustar uma função α para o hidrogênio, e obter resultados

melhores que os obtidos com os métodos disponíveis, utilizando-se para isto uma base de dados de equilíbrio mais ampla do que as publicações disponíveis utilizaram.

Referências Bibliográficas

BRASIL, N. I., ARAÚJO, M. A. S., SOUSA, E. C. M., 2014, *Processamento de Petróleo e Gás - Petróleo e seus Derivados, Processamento Primário, Processos de Refino, Petroquímica e Meio Ambiente*. Rio de Janeiro, LTC.

BRITT, H. I., LUECKE, R. H., 1973, "The Estimation of Parameters in Nonlinear, Implicit Models", *Technometrics*, v. 15, n. 2, pp. 233–247.

BRUNNER, E., 1985, "Solubility of Hydrogen in 10 Organic Solvents at 298.15, 323.15, and 373.15 K", *J. Chem. Eng. Data*, v. 30, n. 3, pp. 269–273.

CHAO, K. C., SEADER, J. D., 1961, "A general correlation of vapor-liquid equilibria in hydrocarbon mixtures", *AIChE Journal*, v. 7, n. 4, pp. 598–605.

CHAPRA, S. C., 2012, *Applied Numerical Methods with Matlab for Engineers and Scientists*. 3 ed. New York, McGraw-Hill.

CONNOLLY, J. F., KANDALIC, G. A., 1986, "Gas Solubilities, Vapor-Liquid Equilibria, and Partial Molal Volumes in Some Hydrogen-Hydrocarbon Systems", *J. Chem. Eng. Data*, v. 31, pp. 396–406.

DEAN, M. R., TOOKE, J. W., 1946, "Vapor-Liquid Equilibria in Three Hydrogen-Paraffin Systems", *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 38, n. 4, pp. 389–393.

DIPPR, 2008. "DIPPR 801 Thermophysical Property Database". .

EL-TWATY, A. I., PRAUSNITZ, J. M., 1979, "Correlation of K-factors for mixtures of hydrogen and heavy hydrocarbons", *Chem. Eng. Sci.*, v. 35, pp. 1765–1768.

FERRANDO, N., UNGERER, P., 2007, "Hydrogen/hydrocarbon phase equilibrium modelling with a cubic equation of state and a Monte Carlo method", *Fluid Phase Equilibria*, v. 254, pp. 211–223.

FLORUSSE, L. J., PETERS, C. J., PÀMIES, J. C., et al., 2003, "Solubility of Hydrogen in Heavy n-Alkanes: Experiments and SAFT Modeling", *AIChE Journal*, v. 49, n. 12, pp. 3260–3269.

FU, M., TAN, C., 1994, "Solubility of hydrogen in a mixture of n-hexane and dicyclopentadiene from 313 to 363 K and from 2.0 to 5.5 MPa", *Fluid Phase Equilibria*, v. 93, pp. 233–247.

GRABOSKI, M. S., DAUBERT, T. E., 1978, "A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. 3. Systems Containing Hydrogen", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 18, n. 2, pp. 300–306.

GRAYSON, H. G., STREED, C. W., 1963, "Vapor-liquid equilibria for high temperature, high pressure hydrogen-hydrocarbon systems". In: *6th World Petroleum Congress, Frankfurt am Main, Germany*, pp. 169–181, 6.

GUNDERSEN, T., 1982, "Numerical Aspects of the Implementation of Cubic Equations of State in Flash Calculation Routines", *Computers and Chemical Engeneering*, v. 6, n. 3, pp. 245–255.

HERSKOWITZ, M., WISNIAK, J., SKLADMAN, L., 1983, "Hydrogen Solubility in Organic Liquids", *J. Chem. Eng. Data*, v. 28, n. 2, pp. 164–166.

HUANG, S. H., LIN, H. M., CHAO, K. C., 1987, "Experimental Investigation of Synthesis Gas Solubility in Fischer-Tropsch Reactor Slurry", *Fluid Phase Equilibria*, v. 36, pp. 141–148.

J. YAO, H.M. SEBASTIAN, H. L., CHAO, K., 1977, "Gas-Liquid Equilibria in Misxtures of Hydrogen and 1-Methylnaphthalene", *Fluid Phase Equilibria*, v. 1, n. 3, pp. 293–304.

JAUBERT, J. N., QIAN, J., PRIVAT, R., et al., 2013, "Reliability of the correlation allowing the kij to switch from an alpha function to another one in hydrogen-containing systems", *Fluid Phase Equilibria*, v. 1, n. 338, pp. 23–29.

JI, S., WANG, Z., GUO, A., et al., 2013, "Determination of Hydrogen Solubility in Heavy Fractions of Crude Oils by a Modified Direct Method", *J. Chem. Eng. Data*, v. 58, pp. 3453–3457.

LAUGIER, S., RICHON, D., RENON, H., 1980, "Vapor-Liquid Equilibria of Hydrogen-2,2,4-Trimethylpentane and Hydrogen-Toluene Systems at High Pressures and Temperatures", *J. Chem. Eng. Data*, v. 25, n. 3, pp. 274–276.

LAUGIER, S., RICHON, D., RENON, H., 1986, "Representation of Hydrogen-Hydrocarbon Vapour-Liquid Equilibria and Saturated Densities at High Pressures and Temperatures", *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 9, pp. 2407–2417.

LIN, H. M., SEBASTIAN, H. M., CHAO, K. C., 1980, "Gas-Liquid Equilibrium in Hydrogen + n-Hexadecane and Methane + n-Hexadecane at Elevated Temperatures and Pressures", *J. Chem. Eng. Data*, v. 25, n. 3, pp. 252–254.

LUO, H., LING, K., ZHANGA, W., et al., 2010, "A model of solubility of hydrogen in hydrocarbons and coal liquid", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, v. 33, n. 1, pp. 38–48.

MAIA, P. R. C., MOURA, C. A. D., 1987, "Coeficientes de interação binária para equações de estado", *Boletim Técnico Petrobras*, v. 30, n. 4, pp. 229–238.

MALONE, P. V., KOBAIASHI, R., 1990, "Light Gas Solubility in Phenanthrene: The Hydrogen-Phenanthrene and Methane-Phenanthrene Systems", *Fluid Phase Equilibria*, v. 55, pp. 193–205.

MATHWORKS, 2014, *fminsearch*. http://www.mathworks.com/help/matlab/ref/fminsearch.html, Matlab R2014b Documentation. Acessado em 18/01/2015.

MEDEIROS, J. L., BARBOSA, L. C., ARAÚJO, O. Q., 2013, "Equilibrium Approach for CO2 and H2S Absorption with Aqueous Solutions of Alkanolamines: Theory and Parameter Estimation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 52, pp. 9203–9226.

MEYERS, R. A., 2003, *Handbook of Petroleum Refining Processes*. 3 ed. , McGraw-Hill.

MONTGOMERY, D. C., RUNGER, G. C., 2003, *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*. LTC.

MULLER, E. A., FUENTES, C. O., ESTEVEZ, L. A., 1989, "General expressions for multicomponent fugacity coefficients and residual properties from cubic equations of state", *Latin American Applied Research*, v. 19, pp. 99–109.

ORBEY, H., SANDLER, S. I., 1998, *Modeling Vapor-Liquid Equilibria: Cubic Equations of State and Their Mixing Rules*. 1 ed. United Kingdom, Cambridge University Press.

PARK, J., ROBINSON JR., R. L., GASEM, K. A. M., 1995, "Solubilities of Hydrogen in Heavy Normal Paraffins at Temperatures from 323.2 to 423.2 K and Pressures to 17.4 MPa", *J. Chem. Eng. Data*, v. 40, n. 1, pp. 241–244.

PARK, J., ROBINSON JR., R. L., GASEM, K. A. M., 1996, "Solubilities of Hydrogen in Aromatic Hydrocarbons from 323 to 433 K and Pressures to 21.7 MPa", *J. Chem. Eng. Data*, v. 41, n. 1, pp. 70–73.

PENG, D. Y., ROBINSON, D. B., 1976, "A New Two-Constant Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 15, pp. 59.

PHIONG, H. S., LUCIEN, F. P., 2002, "Solubility of Hydrogen in alpha-Methylstyrene and Cumene at Elevated Pressure", *J. Chem. Eng. Data*, v. 47, n. 3, pp. 474–477.

POLING, B. E., GRENS, E. A., PRAUSNITZ, J. M., 1981, "Thermodynamic Properties from a Cubic Equation of State: Avoiding Trivial Roots and Spurious Derivatives", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 20, n. 1, pp. 127–130.

RIAZI, M. R., ROOMI, Y. A., 2007, "A method to predict solubility of hydrogen in hydrocarbons and their mixtures", *Chem. Eng. Sci.*, v. 62, pp. 6649–6658.

SEBASTIAN, H. M., YAO, J., LIN, H.-M., et al., 1978, "Gas-Liquid Equilibrium of the Hydrogen/Bicyclohexyl System at Elevated Temperatures and Pressures", *J. Chem. Eng. Data*, v. 23, n. 2, pp. 167–170.

SIMNICK, J. J., SEBASTIAN, H. M., LIN, H. M., et al., 1978, "Solubility of Hydrogen in Toluene at Elevated Temperatures and Pressures", *J. Chem. Eng. Data*, v. 23, n. 4, pp. 339–340.

SOAVE, G., 1972, "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", *Chem. Eng. Sci.*, v. 27, pp. 1197.

SOLBRAA, E., 2002, *Equilibrium and Non-Equilibrium Thermodynamics of Natural Gas Processing.* Tese de Doutorado, Norwegian University of Science and Technology, 12.

TORRES, R., DE HEMPTINNE, J. C., MACHIN, I., 2013, "Improving the Modeling of Hydrogen Solubility in Heavy Oil Cuts Using an Augmented Grayson Streed (AGS) Approach", *Oil & Gas Science and Technology*, v. 68, n. 2, pp. 217–233.

TWU, C. H., BLUCK, D., COON, J. E., et al., 1991, "A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule", *Fluid Phase Equilibria*, v. 69, pp. 33–50.

TWU, C. H., COON, J. E., CUNNINGHAM, J. R., 1995, "A new generalized alpha function for a cubic equation of state. Part 2. Redlich-Kwong equation", *Fluid Phase Equilibria*, v. 105, pp. 61–69.

TWU, C. H., COON, J. E., HARVEY, A. H., et al., 1996, "An Approach for the Application of a Cubic Equation of State to Hydrogen-Hydrocarbon Systems", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, pp. 905–910.

VALDERRAMA, J. O., 2003, "The State of the Cubic Equations of State", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, pp. 1603–1618.

WALAS, S. M., 1985, *Phase Equilibria in Chemical Engineering.* Stoneham, MA, Butterworth Publishing.

Apêndice A

Cálculo das derivadas

Da definição de derivada, tem-se:

$$\frac{df(x)}{dx} = \lim_{h \to 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \tag{A.1}$$

Sendo o passo um valor finito, um erro de truncamento está inerente. Com isto, a derivada pode não ser estimada com precisão, e a direção inadequada obtida para o vetor de busca pode levar o sistema a ter dificuldade ou demora de convergência. Na aproximação linear unilateral:

$$\frac{df(x)}{dx} \approx \frac{\Delta f}{\Delta x} = \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \tag{A.2}$$

o erro de truncamento é da ordem de h, $O(h)$, e decresce ao se reduzir o valor de h, ou ao se empregar mais pontos.

Por outro lado, se h for muito pequeno, corre-se o risco de se subtrair números muito próximos, o que leva a resultados com poucas casas decimais corretas, ou seja, contaminado com um "lixo numérico". Este é o chamado erro de arredondamento, que também pode produzir um vetor de busca inadequado, levando a problemas de convergência. A Figura A.1 mostra o efeito do tamanho do passo no erro numérico gerado.

Foi implementado um algoritmo para refinamento do passo. O passo é reduzido até um ponto em que a precisão da subtração não fique inferior à metade da precisão do Matlab. A precisão do Matlab, ou ϵ (epsilon), é de 2^{-52}, ou cerca de $2,22 \times 10^{-16}$, o que quer dizer que este é o menor valor que pode ser somado a uma unidade, gerando um número diferente de uma unidade. Portanto, considerou-se que um passo razoável seria tal que a diferença (entre as duas avaliações da função) representasse cerca de $1/10^8$ do valor da função. Assim, esta diferença teria a precisão de cerca de metade das casas decimais.

$h = h_0$
repete
  reduz h
  $\Delta f = |f(x+h) - f(x)|$
enquanto $\Delta f / f > 10^{-8}$

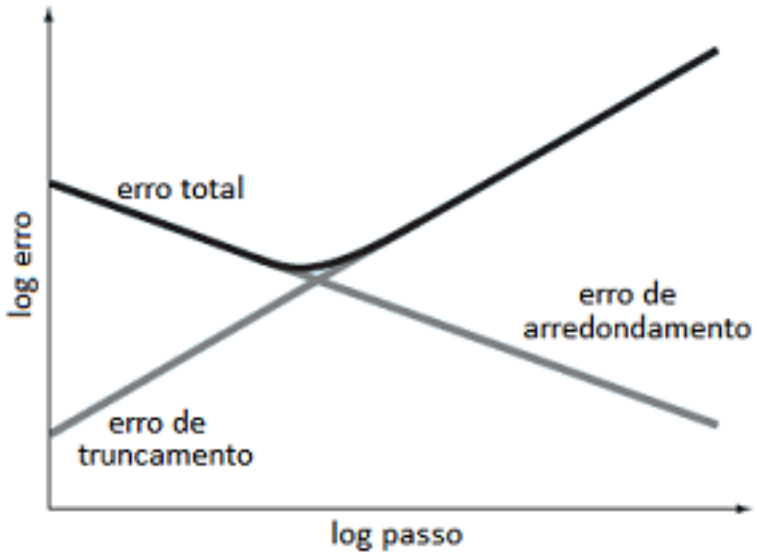


Figura A.1: Ilustração do comportamento dos erros de truncamento e arredondamento. (Traduzida de CHAPRA (2012))

Apêndice B

Processamento dos dados em etapas

Para evitar problemas de convergência, e reduzir o tempo de cálculo, foi interessante aplicar o algoritmo de estimação em etapas. Para isto foi implementado um algoritmo de seleção de dados representativos em um conjunto maior.

Utiliza-se uma heurística, que visa selecionar os dados de forma que se cubra bem as faixas de valores. Com base nas variáveis de um conjunto de dados (no caso, foi aplicado a temperatura e pressão), segue-se o procedimento:

1. Aplica-se uma normalização destas variáveis, subtraindo-se a média e dividindo-se pelo desvio padrão.

2. Em seguida, monta-se uma matriz de distâncias entre cada par de pontos.

3. Encontra-se o menor valor na matriz.

4. Para o par de pontos que apresente a menor distância, remove-se aquele ponto que for menos distante dos pontos restantes, ou seja, aquele que tiver a menor soma nos valores de sua coluna (ou linha) na matriz.

5. Retorna-se ao passo 3 até que reste um número de dados previamente definido, considerado reduzido, mas ainda representativo do total.