PROGRAMA EQ-ANP

Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural

Estudo do Equilíbrio de Fases de Hidrocarbonetos e CO_2 Supercrítico

Ana Mehl

Orientador(es)

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, DSc.

Prof.ª Silvia Maria Cruzeiro da Silva, DSc.

Dezembro de 2009

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES DE HIDROCARBONETOS E CO_2 SUPERCRÍTICO

Ana Mehl

Tese submetida ao Corpo Docente do Curso 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 a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Aprovado por:

_____
Fernando L. Pellegrini Pessoa, DSc.
(orientador – presidente da banca)

_____
Silvia Maria Cruzeiro da Silva, DSc.
(orientador)

_____
Caetano Moraes, PhD.

_____
Erika C. Asthon N. Chrisman, DSc.

_____
Lucio Cardozo Filho, DSc.

_____
Jorge Navaes Caldas, DSc.

_____
Marco A. Teixeira Gomes, DSc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Dezembro de 2009

Mehl, Ana

Estudo do equilíbrio de fases de hidrocarbonetos e CO_2 supercrítico/ Ana Mehl.

Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2009.

xx, 210 p.; il.

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Escola de Química, 2009. Orientador(es): Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Silvia Maria Cruzeiro da Silva

1. equilíbrio de fases. 2. método visual. 3. método acústico. 4. Curva do ponto de bolha – Teses, (Doutorado – UFRJ/EQ). 5. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Silvia Maria Cruzeiro da Silva I. Estudo do equilíbrio de fases de hidrocarbonetos e CO_2 supercrítico.

Ao João pelo nosso amor,
Às minhas filhas Beatriz e Gabriela
que tornam todos os meus dias lindos,
Aos meus pais, simplesmente por tudo.

"Pensamos demasiadamente
Sentimos muito pouco
Necessitamos mais de humildade
Que de máquinas.
Mais de bondade e ternura
Que de inteligência.
Sem isso,
A vida se tornará violenta e
Tudo se perderá."

Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores: Professora Silvia Maria Cruzeiro da Silva e o Professor Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, não existem palavras que expressem meu agradecimento pela oportunidade, orientação, ensinamentos e amizade.

Aos meus alunos de Iniciação Científica Fábio, Tayná e Leonardo e pela valiosa colaboração e pela oportunidade de orientar.

Aos técnicos Renan, Monique e Alex pelo fundamental apoio na realização da parte experimental deste trabalho.

Ao Professor Flavio Feiteira pela amizade e apoio na área de ultra-som

Ao Professor Lucio Cardozo Filho pela colaboração, esclarecimentos e disposição em sempre ajudar.

Ao Reinaldo e ao Rafael Tini pelo apoio sempre recebido.

Ao Pedro por todas as discussões.

A todos os amigos do GIPQ, Joana Borges, Sara, Bruno, Alcides, Claudia, Raquel, Cauê, Shayane, pela amizade.

Aos professores e funcionários da Escola de Química, em especial aos Professores Caetano Moraes.

À Alzirene secretária do PRH-13, à Roselee ao Júlio e a Marlene da secretária da pós-graduação.

Ao João, a Beatriz e a Gabriela que compreenderam o meu humor, minha falta de tempo e que principalmente acreditam na importância deste trabalho para mim.

Aos meus pais e irmãos por todo apoio e amor.

Ao CNPq e a FAPERJ por viabilizar a realização de todos os experimentos através dos seus projetos de pesquisa.

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo** – ANP – e da **Financiadora de Estudos e Projetos** – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Resumo da Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Ciências, com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural.

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES DE HIDROCARBONETOS E CO_2 SUPERCRÍTICO

Ana Mehl
Dezembro, 2009

Orientadores: Prof. Fernando L. Pellegrini Pessoa, DSc.
Prof. Silvia Maria Cruzeiro da Silva, DSc.

O estudo do comportamento das fases em equilíbrio de sistemas relacionados ao petróleo e seus resíduos é de grande importância para o desenvolvimento de novas tecnologias que viabilizem o seu melhor aproveitamento.

As metodologias utilizadas para determinação da composição das fases em equilíbrio dos sistemas foram avaliadas tendo sido validadas duas metodologias experimentais: método visual e método acústico.

As medidas experimentais das composições em equilíbrio foram realizadas pelo método visual que apesar de simples só é aplicável a sistemas transparentes, portanto não aplicável a sistemas opacos. Em sistemas opacos, para a realização de medidas de equilíbrio, é indicada o uso do método acústico, pois o mesmo independe da visualização das mudanças que ocorrem no sistema.

Foram determinadas as curvas de ponto de bolha de sistemas multicompostos formados por hidrocarbonetos geralmente encontrados no petróleo e o CO_2 supercrítico. As misturas destes hidrocarbonetos podem apresentar características de comportamento similares ao do petróleo.

A modelagem termodinâmica também é uma importante ferramenta no desenvolvimento dos processos de separação. É apresentada uma avaliação sobre a capacidade de correlacionar dados experimentais aos dados calculados pelo modelo termodinâmico formado pela equação de estado cúbica de Peng-Robinson e algumas regras de mistura do tipo de van der Walls. Os parâmetros de interação binária foram estimados.

O uso da tecnologia de extração com fluido supercrítico na recuperação de resíduos de petróleo foi avaliada a partir de simulação computacional com o uso de solventes de composição variada.

Abstract of a Thesis presented to Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - EQ/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science with emphasis on Petroleum and Natural Gas.

PHASE BEHAVIOR STUDY OF HYDROCARBONS AND SUPERCRITICAL CO_2

Ana Mehl
December, 2009

Supervisors: Prof. Fernando L. Pellegrini Pessoa, DSc.
Prof. Silvia Maria Cruzeiro da Silva, DSc.

The study of the phase equilibrium of systems containing crude oil and its residua is of great importance for developing new technologies for recovering other fractions.

The experimental methodologies adopted for determining the composition of the phases in equilibrium were analyzed and the visual and acoustic methods were validated against literature datas.

The compositions of the phases in equilibrium were measured through the visual technique, which is simple but only applicable to transparent mixtures. To dark systems, the acoustic method is indicated since its independent on the visualization of changing in the system.

Bubble point curves for multicomponent formed by supercritical CO_2 and hydrocarbons usually found in crude oil were obtained. These mixtures can show some behaviors similar to crude oil.

The thermodynamic modeling is also an important tool in the evaluation of separation process. An investigation of the capability of correlating experimental data is presented by means of Peng-Robinson cubic equation and some mixing rules of van der Waals type. Binary interaction parameters were estimated.

The use of the supercritical fluid extraction technology in petroleum residuum recovery was analyzed though computational simulation using propane, carbon dioxide, LGP and their mixtures as solvent.

ÍNDICE

Capítulo 1 – Introdução 1

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica 4

2.1 – Estudo do equilíbrio de fases à alta pressão de sistemas formados por CO_2 e hidrocarbonetos 6

2.2 – Estudo do equilíbrio de fases através do método acústico 17

2.3 – Modelagem termodinâmica relativa ao estudo do equilíbrio de fases à alta pressão em sistemas de interesse 24

2.4 – Extração com fluido supercrítico de petróleo e frações de petróleo 31

2.5 - Conclusões parciais 38

Capítulo 3 – Determinação Experimental de Dados de Equilíbrio de Fases a Alta Pressão 40

3.1 – Materiais 40

3.2 – Medidas dos dados de equilíbrio de fases 41

3.2.1 – Método visual 41

3.2.1.1 - Aparato experimental 42

3.2.1.2 - Procedimento experimental 48

3.2.1.3 - Validação do experimento 50

3.2.1.4 – Resultados e discussão 51

3.2.2. Método acústico 73

3.2.2.1 - Relação entre a velocidade do som e propriedades PVT do meio 74

3.2.2.2 - Aparato experimental 75

3.2.2.3 – Procedimento Experimental 79

3.2.2.4 – Testes Preliminares 81

3.2.2.5 – Validação do Experimento 83

Capítulo 4 – Seleção do Modelo Termodinâmico e Estimação dos Parâmetros de Interação Binária 85

4.1 – Introdução 85

4.2 – Modelagem do equilíbrio líquido – vapor 86

4.3 – Resultados obtidos no software PE 2000 91

4.3.1- Dióxido de carbono - *n*-hexadecano 93

4.3.2 - Dióxido de carbono - tetralina 116
4.3.3 - Dióxido de carbono - *trans*-decalina 128
4.3.4 - Dióxido de carbono - decalina 138
4.3.5 - Dióxido de carbono - *n*-decano 140
4.3.6 - Regra de Mistura Quadrática – Parâmetro Único 150
4.4 - Construção dos Envelopes de Fases 152
4.5 - Conclusões Parciais 160
Capítulo 5 – Simulação do Processo de Extração do RAT com Solvente em Condição Supercrítica 162
5.1 – Introdução 162
5.2 – Descrição da Simulação 163
5.3 – Resultado 166
5.3.1 – Solvente: Propano 166
5.3.2 - Solvente: Dióxido de Carbono/Propano e Dióxido de Carbono/GLP 172
5.4 – Conclusões Parciais 175
Capítulo 6 – Conclusões e Sugestões 176
Referências Bibliográficas 178
Apêndice A1 – Resultados das Corridas Experimentais 189
Apêndice A2 – Cálculo da Composição da Decalina 196
Apêndice A3 – Cuidados na Montagem da Célula de Equilíbrio 198
Apêndice A4 – Resultados experimentais utilizadas na estimação dos parâmetros de interação binária 199
Apêndice A5 – Planilha para Preparação da Mistura 209
Apêndice A6 – Artigos Publicados 210

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Fluxograma do aparato experimental - método visual 42
Figura 3.2 – Bomba seringa ISCO modelo 260 D 43
Figura 3.3 – Célula de equilíbrio – vista superior 44
Figura 3.4 – Célula de equilíbrio – vista do visor frontal de safira 44
Figura 3.5 – Célula de equilíbrio – vista do interior da célula através de foto tirada pela *web-cam* (Equilíbrio Líquido-Vapor) 45
Figura 3.6 – Célula de equilíbrio – vista do interior da célula através da foto tirada pela *web-cam* (Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor) 45
Figura 3.7 – Pistão com 2 anéis de viton 45
Figura 3.8 – Montagem do visor frontal de safira – anel de teflon - janela de safira - anel de cobre - rosca para fechamento 46
Figura 3.9 – Curva de pressão versus composição da fase líquida - CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ – T=40ºC 50
Figura 3.10 – Curva de pressão do ponto de bolha versus composição da fase líquida - CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ – T=40ºC e T=50ºC 53
Figura 3.11 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ (39 % massa)– T=40ºC – P=144,8 bar – Equilíbrio LLV 54
Figura 3.12 – Ponto de bolha do sistema CO_2 - n-$C_{16}H_{34}$ (75% massa) - T=40ºC 55
Figura 3.13 – Ponto de bolha do sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ (39% massa) - T=40ºC 55
Figura 3.14 – Curva de pressão do ponto de bolha versus composição da fase líquida CO_2 - $C_{10}H_{18}$ – T=40ºC e T=50ºC 56
Figura 3.15 – Ponto de bolha do sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ (15% massa) – T= 40ºC 57
Figura 3.16 – Ponto de bolha do sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ (40% massa) – T= 40ºC 57
Figura 3.17 – Ponto de bolha do sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ (60% massa) - T= 40ºC 58
Figura 3.18– Curva de pressão do ponto de bolha versus composição da fase líquida - CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - *n*-$C_{16}H_{34}$ – T=40ºC e T=50ºC 59
Figura 3.19 – Ponto de bolha do sistema CO_2 (15 % massa) - *n*-$C_{16}H_{34}$ - $C_{10}H_{18}$ - T= 40ºC 60
Figura 3.20 – Ponto de bolha do sistema CO_2 (50 % massa) - *n*-$C_{16}H_{34}$ - $C_{10}H_{18}$ - T=50ºC 60
Figura 3.21 – Ponto de bolha do sistema CO_2 (60 % massa) - *n*-$C_{16}H_{34}$ - $C_{10}H_{18}$ - T=50ºC 60
Figura 3.22 – Curva de pressão do ponto de bolha versus composição da fase líquida - CO_2 - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{18}$ - *n*-$C_{16}H_{34}$ – T=40ºC e T=50ºC 62
Figura 3.23 – Ponto de bolha do sistema CO_2 (15 % massa) - *n*-$C_{16}H_{34}$ - $C_{10}H_{18}$ - $C_{10}H_{12}$ – T=40ºC 62
Figura 3.24 – Ponto de bolha do sistema CO_2 (60 % massa) - *n*-$C_{16}H_{34}$ - $C_{10}H_{18}$ - $C_{10}H_{12}$ – T=40ºC 63
Figura 3.25 - Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - $C_{10}H_{18}$ - $C_{10}H_{12}$ 63
Figura 3.26 – Curva de pressão do ponto de bolha versus composição da fase líquida - CO_2 - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{18}$ - *n*-$C_{10}H_{22}$ – T=40ºC e T=50ºC 64
Figura 3.27 – Ponto de bolha do sistema CO_2 (15 % massa) - *n*-$C_{10}H_{22}$ - $C_{10}H_{18}$ - $C_{10}H_{12}$ – T=40ºC 65

Figura 3.28 – Ponto de bolha do sistema CO_2 (50% massa) - *n*-$C_{10}H_{22}$ - $C_{10}H_{18}$ - $C_{10}H_{12}$ – T=40ºC 65
Figura 3.29– Curva de pressão do ponto de bolha versus composição da fase líquida -T=40ºC - CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{16}H_{34}$ e CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{22}$ 66
Figura 3.30 – Curva de pressão do ponto de bolha versus composição da fase líquida - T=50ºC - CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{16}H_{34}$ e CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{22}$ 66
Figura 3.31– Curva de pressão versus composição da fase líquida T=40ºC - CO_2 - $C_{16}H_{34}$ e CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - $C_{16}H_{34}$e CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{16}H_{34}$ 67
Figura 3.32 – Curva de pressão versus composição da fase líquida CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{22}$ - $C_{16}H_{34}$ – T=40ºC e T=50ºC 68
Figura 3.33 – Curva de pressão versus composição da fase líquida - T = 40ºC - Influência do alcano 69
Figura 3.34 - Curva de pressão versus composição da fase líquida - T = 50ºC - Influência do alcano 69
Figura 3.35 – Ponto de bolha do sistema CO_2 (15% massa) - *n*-$C_{10}H_{22}$ - n-$C_{16}H_{34}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{18}$ - T=40ºC 70
Figura 3.36 – Ponto de bolha do sistema CO_2 (50% massa) - *n*-$C_{10}H_{22}$ - *n*-$C_{16}H_{34}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{18}$ - T=40ºC 70
Figura 3.37 – Mistura RAT - CO_2 (80% massa) - P = 138 bar - T=60ºC 71
Figura 3.38 – Mistura RAT - CO_2 (90% massa) - P = 195 bar - T=60ºC 72
Figura 3.39 – Fluxograma do aparato experimental - método acústico 76
Figura 3.40 – Vista superior da parte frontal da célula de equilíbrio para US 77
Figura 3.41 – Célula de equilíbrio para US 77
Figura 3.42 – Osciloscópio Tektronix modelo 1001B 78
Figura 3.43 - Sinal de US com o sistema todo na fase líquida 82
Figura 3.44 - Sinal de US no ponto de bolha 82
Figura 3.45 – Sistema CO_2 - C_2H_5OH - Curva de pressão versus composição da fase líquida - T = 298 K 84
Figura 3.46 – Sistema CO_2 - C_2H_5OH - Curva de pressão versus composição da fase líquida - T = 298 K 84
Figura 4.1 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura de Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Tanaka et al. (1993)) –T = 313,15 K 95
Figura 4.2 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Quadrática x composição da fase líquida experimental (Tanaka et al. (1993)) –T = 313,15 K 95
Figura 4.3 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ –T = 313,15 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 na fase líquida (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Tanaka et al. (1993)) 96
Figura 4.4 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ –T = 313,15 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 na fase líquida (regra de mistura Quadrática e experimental por Tanaka et al. (1993)) 97
Figura 4.5 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura de Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Spee et al. (1991)) –T = 393,2 K

98
Figura 4.6 – Sistema CO_2 - n-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase vapor calculada via regra de mistura de Stryjek-Vera x composição da fase vapor experimental (Spee et al. (1991)) –T = 393,2 K 99
Figura 4.7 – Sistema CO_2 - n-$C_{16}H_{34}$ –T = 393,2 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 na fase líquida (regra de mistura Stryjek-Vera e experimental por Spee et al. (1991)) 100
Figura 4.8 – Sistema CO_2 - n-$C_{16}H_{34}$ –T = 393,2 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 na fase vapor (regra de mistura Stryjek-Vera e experimental por Spee et al. (1991)) 100
Figura 4.9 – Sistema CO_2 - n-$C_{16}H_{34}$ –T = 393,2 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 na fase líquida (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Spee et al. (1991)) 101
Figura 4.10 – Sistema CO_2 - n-$C_{16}H_{34}$ –T = 393,2 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 na fase vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Spee et al. (1991)) 101
Figura 4.11 – Sistema CO_2 - n-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura de Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (D'Souza et al. 1988) –T = 314,15 K 103
Figura 4.12 – Sistema CO_2 - n-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura de Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (D'Souza et al. 1988) –T = 333,15 K 104
Figura 4.13 – Sistema CO_2 - n-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Quadrática x composição da fase líquida experimental (D'Souza et al. 1988) –T = 353,15 K 104
Figura 4.14 – Sistema CO_2 - n-$C_{16}H_{34}$ –T = 314,15 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por D'Souza et al. (1988)) 105
Figura 4.15 – Sistema CO_2 - n-$C_{16}H_{34}$ –T = 333,15 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por D'Souza et al. (1988)) 105
Figura 4.16 – Sistema CO_2 - n-$C_{16}H_{34}$ –T = 353,15 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Quadrática e experimental por D'Souza et al. (1988)) 106
Figura 4.17 – Parâmetros da regra de mistura x temperatura 106
Figura 4.18 – Sistema CO_2 - n-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Brunner et al. 1994) –T = 473,15 K 108
Figura 4.19 – Sistema CO_2 - n-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Brunner et al. 1994) –T = 573,15 K 109
Figura 4.20 – Sistema CO_2 - n-$C_{16}H_{34}$ –T = 473,15 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Brunner et al. (1994)) 109
Figura 4.21 – Sistema CO_2 - n-$C_{16}H_{34}$ –T = 573,15 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Brunner et al. (1994)) 110
Figura 4.22 – Sistema CO_2 - n-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Mathias-Klotz-Prausnitz x composição da fase líquida experimental (Nieuwoudt et al. 2002) –T = 313,2 K 112
Figura 4.23 – Sistema CO_2 - n-$C_{16}H_{34}$ –T = 313,2 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 na fase líquida (regra de mistura Mathias-Klotz-Prausnitz e experimental por Nieuwoudt et al. (2002)) 112

Figura 4.24 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Melhem x composição da fase líquida experimental (Nieuwoudt et al. 2002) –T = 323,2 K 113
Figura 4.25 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ –T = 323,2 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 na fase líquida (regra de mistura Melhem e experimental por Nieuwoudt et al. (2002)) 113
Figura 4.26 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Stryjek-Vera x composição da fase líquida experimental –T = 313 K 115
Figura 4.27 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ –T = 313 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 na fase líquida (regra de mistura Stryjek-Vera e experimental 115
Figura 4.28 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Inomata et al. 1986) –T = 345,9 K 118
Figura 4.29 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Inomata et al. 1986) –T = 415,3K 118
Figura 4.30 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Inomata et al. 1986) –T = 521,2K 119
Figura 4.31- Variação dos parâmetros de interação binária com a temperatura 119
Figura 4.32 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ –T = 345,9 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Inomata et al. (1986)) 120
Figura 4.33 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ –T = 415,3 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Inomata et al. (1986)) 120
Figura 4.34 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ –T = 521,2 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Inomata et al. (1986)) 121
Figura 4.35 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Kim et al. 1989) –T = 343,6 K 122
Figura 4.36 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Melhem x composição da fase líquida experimental (Kim et al. 1989) –T = 343,6 K 122
Figura 4.37 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental - (Kim et al. 1989) –T = 373,1 K 122
Figura 4.38 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ – T = 343,6 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Kim et al. (1989)) 124
Figura 4.39 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ – T = 373,1 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Kim et al. (1989)) 124
Figura 4.40 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Chou et al. 1990) –T = 344,1 K 126
Figura 4.41 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Chou et al. 1990) –T = 377,4 K 126
Figura 4.42 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ – T = 344,1 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Chou et al. (1990)) 127
Figura 4.43 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ – T = 377,4 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Chou et al. (1990)) 127
Figura 4.44 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie e Panagiotopoulos-Reid x composição da fase líquida experimental - (Tiffin et al. 1978) –T = 348,15 K 129

Figura 4.45 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie e Panagiotopoulos-Reid x composição da fase líquida experimental - (Tiffin et al. 1978) –T = 323,15 K 130
Figura 4.46 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie e Panagiotopoulos-Reid x composição da fase líquida experimental - (Tiffin et al. 1978) –T = 298,15 K 130
Figura 4.47 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ –T = 348,15 K, 323,15 K e 298,15 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Tiffin et al. (1978)) 131
Figura 4.48 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Mathias-Klotz-Prausnitz x composição da fase líquida experimental (Inomata et al. 1986) –T = 345,4 K 134
Figura 4.49 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Mathias-Klotz-Prausnitz x composição da fase líquida experimental (Inomata et al. 1986) –T = 399,7 K 135
Figura 4.50 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Mathias-Klotz-Prausnitz x composição da fase líquida experimental (Inomata et al. 1986) –T = 523,6 K 135
Figura 4.51 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ –T = 345,4 K, 399,7 K e 523,6 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Inomata et al. (1986)) 136
Figura 4.52 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Mathias-Klotz-Prausnitz x composição da fase líquida experimental – T = 323 K 139
Figura 4.53 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ –T = 323 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 na fase líquida (regra de mistura Mathias-Klotz-Prausnitz e experimental 139
Figura 4.54 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Jennings et al. 1996) –T = 344,15 K 141
Figura 4.55 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ –T = 344,15 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Jennings et al. (1986)) 142
Figura 4.56 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Chou et al. 1990) –T = 344,25 K 143
Figura 4.57 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Chou et al. 1990) –T = 377,55 K 144
Figura 4.58 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ –T = 344,25 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Chou et al. (1990)) 144
Figura 4.59 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ –T = 377,55 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Chou et al. (1990)) 145
Figura 4.60 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Inomata et al. 1986) –T = 342,9 K 147

Figura 4.61 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ –T = 342,9 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Inomata et al. (1986)) 148
Figura 4.62 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Inomata et al. 1986) –T = 411,2 K 148
Figura 4.63 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ –T = 411,2 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Inomata et al. (1986)) 149
Figura 4.64 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Inomata et al. 1986) –T = 520,4 K 149
Figura 4.65 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ –T = 520,4 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Inomata et al. (1986)) 150
Figura 4.66 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura – CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ 153
Figura 4.67 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura - CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ 154
Figura 4.68 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura – CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ 154
Figura 4.69 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura – CO_2 - $C_{10}H_{18}$ 155
Figura 4.70 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura – CO_2 - $C_{10}H_{18}$ 156
Figura 4.71 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura – CO_2 - $C_{10}H_{18}$ 156
Figura 4.72 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura - CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - $C_{10}H_{18}$ 157
Figura 4.73 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura - CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{18}$ 157
Figura 4.74 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura - CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{18}$ 158
Figura 4.75 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura - CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{18}$ 158
Figura 4.76 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura - CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{18}$ 159
Figura 4.77 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura - CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - *n*-$C_{10}H_{22}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{18}$ 159
Figura 4.78 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura - CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - *n*-$C_{10}H_{22}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{18}$ 160
Figura 4.79 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura - CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - *n*-$C_{10}H_{22}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{18}$ 160
Figura 5.1 – Fluxograma simplificado do processo de EFSC 166
Figura 5.2 - Influência da relação solvente - carga no percentual recuperado (pressão = 60 bar, temperatura de alimentação do propano= 100°C) 168
Figura 5.3 - Influência da relação solvente - carga no percentual recuperado (pressão = 75 bar, temperatura de alimentação do propano= 100°C) 168
Figura 5.4 - Influência da relação solvente - carga no percentual recuperado (pressão = 90 bar, temperatura de alimentação do propano= 100°C) 169
Figura 5.5 Influência da pressão no percentual recuperado (temperatura de alimentação do propano= 100°C) 169

Figura 5.6 Influência da pressão no percentual recuperado (relação propano/RAT=15 - 1 - temperatura de entrada do propano= 100°C) 170
Figura 5.7 Influência da temperatura de alimentação do propano (relação propano/RAT=15 - 1 e pressão = 130 bar) 171
Figura 5.8 Influência da temperatura de alimentação do propano (relação propano/RAT=15 - 1 e pressão = 150 bar) 171
Figura 5.9 Influência da temperatura de alimentação do propano(relação propano/RAT=15 - 1 e pressão = 200 bar) 172
Figura 5.10 – Influência do teor de dióxido de carbono no solvente na eficiência da separação 174
Figure 5.11 – Influência da relação solvente/RAT 174
Figure 5.12 – Influência da pressão no percentual recuperado (solvente = 100% GLP, razão solvente - RAT=15 - 1, temperatura de alimentação do GLP=120ºC) 175

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Sistemas avaliados por referência 16

Tabela 2.2 – Sistemas avaliados pela técnica acústica por referência 23
Tabela 2.3 – Modelo termodinâmico por referência 30
Tabela 2.4 – Solvente supercrítico e carga na EFSC por referência 38
Tabela 3.1 - Composição da decalina 41

Tabela 3.2 - Pressão de bolha x composição global - CO_2 - n-$C_{16}H_{34}$ 49

Tabela 3.3 - Pressão de bolha x composição global - CO_2 – decalina 53

Tabela 3.4 - Pressão de bolha x composição global - CO_2 - n-hexadecano – decalina 55

Tabela 3.5 - Pressão de bolha x composição global - CO_2 - *n*-hexadecano - decalina - tetralina 58

Tabela 3.6 – Pressão de bolha x composição global - CO_2 - *n*-decano - decalina – tetralina 60

Tabela 3.7 – Pressão de bolha x composição global - CO_2 - *n*-decano - *n*-hexadecano - decalina – tetralina 65

Tabela 3.8 – Resultados para o sistema dióxido de carbono - etanol – T=298 K 80

Tabela 4.1 – Propriedades dos componentes puros (Base de dados do PE 2000) 90

Tabela 4. 2 – Referências do sistema dióxido de carbono - *n*-hexadecano 91

Tabela 4.3 – Desvios médios nos cálculos da composição da fase líquida 91

Tabela 4.4 – Parâmetros das regras de mistura 92

Tabela 4.5 - Desvios médios nos cálculos da composição das fases 95

Tabela 4.6 – Parâmetros das regras de mistura 96

Tabela 4.7 - Desvios médios nos cálculos da composição das fases – T = 314,15 K 99

Tabela 4.8 - Desvios médios nos cálculos da composição das fases – T = 333,15 K 100

Tabela 4.9 - Desvios médios nos cálculos da composição das fases – T = 353,15 K 100

Tabela 4.10 – Parâmetros da regra de mistura Adachi-Sugie 104

Tabela 4.11 - Desvios médios nos cálculos da composição das fases – T = 473,15 K 104

Tabela 4.12 - Desvios médios nos cálculos da composição das fases – T = 573,15 K 105

Tabela 4.13 – Parâmetros da regra de mistura Adachi-Sugie 107

Tabela 4.14 - Desvios médios nos cálculos da composição da fase líquida 108

Tabela 4.15 - Desvios médios nos cálculos da composição da fase líquida 111

Tabela 4.16 – Referências do sistema dióxido de carbono - tetralina 113

Tabela 4.17 - Desvios médios absoluto nos cálculos da composição das fases (Método A x100) 114

Tabela 4.18 - Desvios médios relativo nos cálculos da composição das fases (Método B, %) 114

Tabela 4.19 - Desvios médios absoluto nos cálculos da composição das fases (Método A x100) 120

Tabela 4.20 - Desvios médios relativo nos cálculos da composição das fases (Método B, %)120

Tabela 4.21 - Desvios médios absoluto nos cálculos da composição das fases (Método A x100) 122

Tabela 4.22 - Desvios médios relativo nos cálculos da composição das fases (Método B, %) 122

Tabela 4.23 – Parâmetros da regra de mistura Adachi-Sugie para CO_2 – tetralina 124

Tabela 4.24 – Referências do sistema dióxido de carbono - *trans*-decalina 125

Tabela 4.25 - Desvios médios absoluto nos cálculos da composição da fase líquida 126

Tabela 4.26 - Dependência dos parâmetros de interação com a temperatura 129

Tabela 4.27 - Desvios médios absoluto nos cálculos da composição das fases (Método A x100) 130

Tabela 4.28 - Desvios médios relativo nos cálculos da composição das fases (Método B, %) 131

Tabela 4.29 - Dependência dos parâmetros de interação com a temperatura 134

Tabela 4.30 - Desvios médios nos cálculos da composição da fase líquida 135

Tabela 4.31 – Referências do sistema dióxido de carbono - *n*-decano 137

Tabela 4.32 - Desvios médios nos cálculos da composição das fases 138

Tabela 4.33 - Desvios médios absoluto nos cálculos da composição das fases 140

Tabela 4.34 - Desvios médios absoluto nos cálculos da composição das fases 140

Tabela 4.35 - Parâmetros da regra de mistura de Adachi-Sugie 142

Tabela 4.36 - Desvios médios absoluto nos cálculos da composição das fases 143

Tabela 4.37 - Desvios médios absoluto nos cálculos da composição das fases 143

Tabela 4.38 - Desvios médios absoluto nos cálculos da composição das fases 144

Tabela 4.39 - Parâmetros da regra de mistura de Adachi-Sugie 147

Tabela 4.40 - Parâmetro de interação binária para regra de mistura quadrática 148

Tabela 4.41 - Parâmetros de interação binária (k_{ij}) usados no UNISIM 149

Tabela 5.1 - Caracterização de RAT oriundo de petróleo com 35,6 ºAPI 161

Tabela 5.2 – Propriedades dos pseudo-componentes 162

Tabela 5.3 – Condições e resultados das simulações com propano 164

Tabela 5.4 – Condições das simulações 169

Tabela 5.5 - Percentual da fração leve recuperado 170

NOMENCLATURA

Símbolo	**Descrição**
a	parâmetro da equação de estado
b	parâmetro da equação de estado
c	velocidade do som
C_p	capacidade calorífica isobárica
f	fugacidade
FL	fase líquida
FV	fase vapor
k_{ij}	parâmetro de interação binária
K_s	coeficiente de compressibilidade isentrópica
K_T	coeficiente de compressibilidade isotérmica
l_{ij}	parâmetro de interação binária
m	parâmetro da equação de estado
MM	massa molecular
n	número de moles
R	constante universal dos gases ideais
P	pressão
T	temperatura
V	volume molar
x	fração molar
w	fração mássica
z	composição global da mistura
z	fator de compressibilidade
α_P	coeficiente de expansão isobárica
ϕ	coeficiente de fugacidade
ρ	densidade
ω	fator acêntrico
λ_{ij}	parâmetro de interação binária

SUBSCRITOS

Símbolo	**Descrição**
c	parâmetro ou variável relativa ao estado crítico
i	parâmetro ou variável relativa ao componente i
j	parâmetro ou variável relativa ao componente j
L	parâmetro ou variável relativa à fase líquida
V	parâmetro ou variável relativa à fase vapor

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Durante o processamento convencional do petróleo são separados vários cortes de interesse comercial e alguns resíduos. O óleo pesado apresenta uma composição rica em substâncias de alto peso molecular que resultam em um alto rendimento em resíduo durante o seu refino. Desta forma, um dos desafios do processamento do petróleo pesado é a recuperação de produtos com maior valor agregado dos resíduos obtidos. Assim, novas tecnologias aplicadas ao refino estão em desenvolvimento para: (i) melhorar a eficiência de separação destas cargas pesadas e (ii) conversão das moléculas presentes nos resíduos obtidos ao longo do processamento em produtos de interesse. No que diz respeito à conversão das moléculas pesadas é indicado uma etapa prévia de separação capaz de encaminhar para a etapa de conversão apenas os compostos de interesse à mesma.

No processo de refino convencional, o óleo bruto é submetido a um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a sua transformação em derivados. A primeira etapa do esquema de refino convencional de qualquer refinaria é a destilação atmosférica. Pelo fundo da coluna de destilação atmosférica é obtido um subproduto denominado de resíduo atmosférico: o RAT. É o primeiro resíduo obtido no processamento do petróleo e, por isto, o volume obtido em relação ao volume de petróleo processado é significativo.

O desenvolvimento de tecnologias capazes de aproveitar o potencial destes resíduos, ou seja, de recuperação de produtos de interesse presente nestas frações pesadas, deve ser investigada.

Neste contexto, a extração com fluido supercrítico (EFSC) se apresenta como uma alternativa vantajosa frente aos processos tradicionais de separação devido aos seguintes fatores: (i) as crescentes restrições impostas por órgãos governamentais/ambientais ao uso de grande parte dos solventes envolvidos nos métodos tradicionais de extração quando comparado com a EFSC que permite o uso

de solvente não inflamável, em condições onde a recuperação deste solvente é simples e praticamente completa, (ii) a necessidade de se evitar a degradação térmica de componentes da carga. A ESFC permite o trabalho numa faixa de temperatura que evita a degradação térmica do produto e (iii) a presença de substâncias desejadas em baixas concentrações nas cargas, o que requer solventes com alto poder seletivo e de solubilização.

A motivação desta tese é o estudo da viabilidade técnica do processo de separação por extração com fluido supercrítico dos compostos leves presentes no RAT.

O dióxido de carbono (CO_2) é o solvente mais usado para extração supercrítica devido a algumas de suas características como: (i) propriedades críticas aceitáveis, (ii) atoxicidade, (iii) não inflamável e (iv) baixo custo. Além disto, o CO_2 é um excelente solvente para extração de compostos apolares como os alcanos (RUDZINSKI, 2000).

A base para o conhecimento dos fenômenos que ocorrem a altas pressões, como no caso da extração em fluido supercrítico, é obtida a partir de dados de equilíbrio de fases. Porém a composição do petróleo torna o trabalho experimental extremamente difícil e por esta razão a literatura, por várias vezes, lança mão do uso de misturas sintéticas para representar o comportamento do petróleo ou das frações do mesmo. Estas misturas são preparadas a partir da mistura de hidrocarbonetos puros.

Em vista disso, o objetivo geral desta tese é o estudo do comportamento das fases em equilíbrio em sistemas formados por: CO_2 supercrítico e hidrocarbonetos encontrados no petróleo ou nos seus resíduos. Os objetivos específicos são: (i) montagem e operação de um aparato experimental (ii) determinação experimental dos dados de equilíbrio de fases dos sistemas formados por dióxido de carbono supercrítico e hidrocarbonetos, (iii) seleção de modelo termodinâmico para representar o comportamento dos sistemas estudados e (iv) simulação do processo de EFSC de um resíduo do petróleo.

Este trabalho encontra-se estruturado da seguinte forma:

No Capítulo II, é apresentada a Revisão Bibliográfica, onde temos uma descrição atualizada a cerca da literatura nos seguintes itens: (i) Estudo do equilíbrio de fases a alta pressão de sistemas de interesse, (ii) Equilíbrio de fases através do método acústico, (iii) Modelagem termodinâmica para o estudo do comportamento

de fases de sistemas de interesse e (iv) Uso da extração com fluido supercrítico para tratamento de óleo cru ou frações pesadas.

No Capítulo III, Determinação experimental de dados de equilíbrio de fases a alta pressão, estão apresentadas descrições das metodologias empregadas dos equipamentos, instrumentos, procedimentos operacionais e materiais envolvidos bem como os resultados obtidos, sua análise e discussão.

No Capítulo IV, os dados encontrados na literatura aliados aos obtidos na etapa experimental são utilizados para estimação de parâmetros para o modelo termodinâmico selecionado. Várias regras de mistura são utilizadas e avaliadas. Os envelopes de fases dos sistemas estudados no laboratório são apresentados, fruto da simulação no simulador de processo UNISIM da HONEYWELL utilizando os parâmetros de interação binária entre o dióxido de carbono e os hidrocarbonetos foram estimados com o programa PE 2000.

No Capítulo V, são apresentados os resultados obtidos na simulação da extração do RAT com fluido supercrítico.

Finalmente, o Capítulo VI apresenta as conclusões obtidas ao longo do estudo e as sugestões para continuidade da linha de pesquisa.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O conhecimento exato das relações no equilíbrio de fases é vital para a análise quantitativa do processo de extração. As quantidades necessárias de solvente são determinadas por estes dados. Além disto, a determinação experimental de dados de equilíbrio de fases é necessária para o ajuste de um modelo termodinâmico representativo do processo, o que é necessário para um melhor projeto do processo de extração.

Além disto, a capacidade de solvência de um fluido supercrítico tem um ajuste fino através de pequenas mudanças de temperatura e pressão e por esta razão os processos com fluidos supercríticos são sempre limitados a uma estreita região dos diagramas de fases, o que leva à necessidade de estudar os envelopes de fases e os pontos críticos das misturas complexas usadas nestes processos (AGUIAR-RICARDO, 2006). O estudo dos diagramas de fases e dos pontos críticos de misturas complexas é essencial para a otimização das condições operacionais (RIBEIRO et al., 2001).

Para a determinação das condições operacionais de processos que envolvem extração com gases em condições supercríticas, ou próximas às mesmas, se faz necessário o conhecimento do equilíbrio de fases das substâncias envolvidas, em particular com temperatura, pressão e composição das fases em equilíbrio. A obtenção destes diagramas de fases pode ser realizada experimentalmente. A literatura apresenta algumas técnicas experimentais para tais determinações.

Medidas de envelopes de fases são geralmente realizadas pelos métodos visuais ou por amostragem. No trabalho de Vieira (1997), alguns métodos experimentais encontrados na literatura são descritos, destacando-se as suas características, vantagens, aplicações e limitações e apresentando uma classificação para tais métodos.

Para substâncias puras, os parâmetros críticos são encontrados na literatura, porém no caso de sistemas multicompostos os dados experimentais são escassos. A falta destas informações é devida à dificuldade existente na determinação experimental. O equilíbrio de fases de misturas contendo CO_2 é extremamente complexo e a determinação destes dados em sistemas formados por CO_2 e petróleo ou seus resíduos não é simples.

A técnica experimental mais utilizada para a determinação do equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes consiste na determinação da composição química de cada fase em equilíbrio, por meio de amostragem, para cada condição de temperatura e pressão. Porém, quando o processo de obtenção dos dados de equilíbrio termodinâmico é longo e difícil, quando a amostragem pode comprometer o equilíbrio, ou quando a amostra não é representativa da fase em questão, este método não é adequado (KORDIKOWSKI et al, 1998). Nesta situação, o método de visualização da transição de fases é preferido.

Em sistemas transparentes certas mudanças de fase (ponto de bolha, separação líquido-líquido, início da cristalização,...) podem ser diretamente detectadas tanto visualmente como através de instrumento ótico pela observação direta do aparecimento de bolhas, gotículas ou microcristais na fase homogênea. O método visual utiliza a observação direta do aparecimento e desaparecimento de uma interface entre as fases como meio de determinar tanto a transição de fases, como as propriedades críticas para sistemas multicomponentes (KORDIKOWSKI et al, 1998).

O método visual é superior às técnicas analíticas empregadas para a obtenção de dados críticos por não perturbar a condição de equilíbrio, mas a determinação dos pontos críticos é limitada pela observação subjetiva do analista. Por outro lado, amostragens em sistemas à alta pressão não são triviais.

Se as fases em equilíbrio apresentam pequena diferença de densidade, a medição da transição de fases por técnica ótica pode envolver erros significativos que invalidam a metodologia. No caso de sistemas opacos nos quais os métodos óticos não podem ser utilizados, ou em sistemas a alta pressão onde a amostragem é complexa, a transição de fases deve ser determinada indiretamente através da identificação de descontinuidades ou rupturas em certas propriedades físicas quando pressão, composição ou temperatura do sistema sofre alguma perturbação (CARRIER et al., 2000). As medidas da velocidade ou atenuação da onda de ultra-

som podem ser utilizadas na detecção de mudanças nas fases ou na determinação dos pontos críticos (LU et al., 1999).

Em casos onde a diferença de densidades entre fases é pequena, as técnicas volumétricas não são sensíveis para determinar, de forma precisa, a separação de fases do tipo líquido-líquido. De acordo com Orr et al. (1984) as misturas de CO_2 e óleo pesado em condições de alta pressão e alta concentração de CO_2 dão origem à formação de duas fases densas, com densidades semelhantes que se separam lentamente.

Segundo a literatura, o método acústico supera as desvantagens dos métodos analítico e visual. É aplicável a praticamente todos os tipos de comportamentos de fase. Todas as medidas podem ser realizadas em frascos opacos além de ser uma medida totalmente objetiva, não dependendo da interpretação visual e subjetiva do analista. Além disto, a transição da fase líquida para a fase vapor pode ser facilmente reconhecida pela mínima velocidade do som observada neste ponto (KORDIKOWSKI et al, 1998).

A velocidade do som em um fluido é determinada pelas propriedades termodinâmicas do fluido e pode ser um útil indicador destas propriedades. De fato, quando medidas da velocidade do som são realizadas em uma faixa de temperatura e de pressão é possível se obter a superfície PVT do fluido em questão naquela região (TRUSLER, 1991).

A propriedade chave das medidas acústicas é a compressibilidade isotérmica, que atinge um máximo sempre que ocorre uma transição de fase. A compressibilidade isotérmica é relacionada com a velocidade do som, de forma que medindo as variações da velocidade do som num dado sistema, o diagrama de fase deste sistema pode ser obtido (KORDIKOWSKI et al, 1998).

2.1 – Estudo do equilíbrio de fases à alta pressão de sistemas formados por CO_2 e hidrocarbonetos

A literatura apresenta uma grande quantidade de estudos relativos ao estudo experimental do equilíbrio de fases à alta pressão. Esta revisão bibliográfica se limitará a encontrar o estado atual da arte relativa aos resultados experimentais relativos a misturas envolvendo: (i) dióxido de carbono e o petróleo ou seus

resíduos, (ii) dióxido de carbono e misturas sintéticas de hidrocarbonetos e (iii) dióxido de carbono e hidrocarbonetos que podem ser usados para a preparação das misturas. Neste contexto, os hidrocarbonetos considerados de interesse para o presente estudo são o *n*-decano e *n*-hexadecano representando os hidrocarbonetos alifáticos, a decalina representando os hidrocarbonetos naftênicos e a tetralina representando os hidrocarbonetos aromáticos. Uma vez que hidrocarbonetos muito leves como o propano já tem seu papel como solvente no processo de refino convencional, as vantagens de seu uso como co-solvente no processo de EFSC são conhecidas, dados experimentais envolvendo o propano e cargas pesadas como o petróleo, betumem ou seus resíduos também fazem parte desta revisão bibliográfica.

Em 1963 já se realizavam estudos experimentais para conhecer o comportamento das fases em equilíbrio. Reamer e Sage (1963) conduziram uma série de medidas baseadas na amostragem das fases em equilíbrio para estudar o sistema binário composto de *n*-decano e dióxido de carbono. São apresentadas as composições das fases nos pontos de bolha e de orvalho para as temperaturas de 444 K, 477 K e 511 K além de diversos diagramas relacionando os resultados obtidos.

Com o objetivo de investigar o comportamento das fases dos sistemas binários formado por: (i) CO_2 e trans-decalina e (ii) CO_2 e *n*-butil-benzeno, Tiffin et al. (1978) apresentaram dados de pressão, composição e volume molar da fase líquida em quatro isotermas de 0 a 75ºC até a formação de uma 2º fase líquida representando o diagrama L_1-L_2-V.

Sebastian et al. (1980a e 1980b) mediram dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema binário CO_2 - tetralina, CO_2 - *n*-decano e CO_2 - *n*-hexadecano em quatro temperaturas dentro da faixa 190 a 390ºC na pressão de 20 a 50 atm.

Inomata et al. (1986) apresentaram a descrição do aparato experimental baseado no método dinâmico no qual foi analisada, via cromatografia, a composição das fases líquida e vapor em equilíbrio para cada pressão e temperatura. O autor sugere que a metodologia empregada evita a possível degradação térmica que a mistura pode sofrer quando um longo intervalo de tempo é requerido para garantir o equilíbrio. São apresentados os resultados do tipo pressão, temperatura e composição das fases líquida e vapor para alguns sistemas como CO_2 - *n*-decano, CO_2 - *trans*-decalina, CO_2 - tetralina na faixa de 340 K a 590 K em pressões de até 23 MPa.

Anderson et al. (1986) mediram a solubilidade do CO_2 em *trans*-decalina e em ciclohexano na faixa de temperatura de 323 K a 423 K e em pressão de até 10,7 MPa. Os dados foram usados para estimação de dois dos parâmetros de interação binária usados nas equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong obtendo bons resultados.

A descrição do procedimento utilizado para a medida da composição das fases em equilíbrio é apresentada no estudo de D'Souza et al. (1988). São determinadas, através da metodologia dinâmica com amostragem das duas fases em equilíbrio as curvas de pressão versus composição das fases nas temperaturas de 314,5 K, 333,15 K e 353,15 K para o sistema binário composto de dióxido de carbono - *n*-hexadecano. Os resultados estão em concordância com outros disponíveis na literatura.

O artigo de Brennecke et al. (1989) apresenta uma revisão sobre equilíbrio de fase para projetos de processo de extração supercrítica com um panorama sobre os dados experimentais e métodos analíticos existentes na época do trabalho (até 1988) incluindo suas limitações e vantagens é encontrada. Também é discutida a necessidade de novos dados e as possíveis direções a serem tomadas para um melhor entendimento sobre os processos envolvendo a EFSC. As conclusões do trabalho continuam válidas nos dias de hoje uma vez que, por exemplo, poucos dados sobre sistemas envolvendo petróleo e seus resíduos são encontrados, apesar de muito importantes. Dando continuidade a este trabalho, Dohrn et al. (1995) descrevem e classificam os métodos experimentais utilizados para medidas de equilíbrio de fases a alta temperatura, além de atualizar a revisão sobre os dados dos sistemas cujos resultados de equilíbrio de fases a alta pressão foram publicados no período de 1988 a 1993.

Kim et al. (1989) investigaram o equilíbrio líquido-vapor a alta pressão de vários sistemas contendo um hidrocarboneto aromático (tetralina, metilnaftaleno, benzaldeído) e CO_2 ou etano supercríticos como solvente, através de um sistema dinâmico (célula de equilíbrio com recirculação) no qual ambas as fases (L e V) circulam. Os sistemas envolvendo CO_2 foram estudados em 343 K e 373 K em pressões de até 22 MPa. Para cada condição de pressão e temperatura foram determinadas experimentalmente as composições e densidades das fases. Uma conclusão obtida foi que, na fase vapor, a solubilidade do hidrocarboneto no CO_2

denso segue a mesma tendência que a pressão de vapor da saturação do hidrocarboneto puro.

Chou et al. (1990) reportaram dados do equilíbrio líquido-vapor a 71,1ºC e 104,4ºC a pressões próximas à pressão crítica dos seguintes sistemas: CO_2 - *n*-decano, CO_2 - tetralina e CO_2 - *n*-decano - tetralina. Além da temperatura e da pressão é medida, por cromatografia, a composição de cada uma das fases em equilíbrio. Em todas as condições estudadas, diferente ao esperado, o CO_2 apresentou-se mais solúvel no *n*-decano do que na tetralina fato que o autor justifica por possíveis efeitos entrópicos.

Spee et al. (1991) estudaram o equilíbrio de fases de sistemas binários e ternários compostos de CO_2, *n*-hexadecano, 1-dodecanol, 1,8-octanodiol e dotriacontano. Com relação à mistura binária CO_2 – *n*-hexadecano foi observado um aumento da miscibilidade mútua com o aumento da pressão. Os autores classificaram este sistema como tipo III de acordo com a classificação de van Konynenburg onde se observa uma linha crítica contínua da região L-L até a região L-V.

No trabalho de Han et al. (1992) é apresentada a descrição da aparelhagem montada e do procedimento experimental adotado para realização de medidas de solubilidade de gás em líquido ou de liquido e sólido em gás. O equipamento opera na faixa de temperatura de 20 a 70ºC e pressão até 150 bar, consistindo basicamente de três sistemas: sistema de equilíbrio a alta pressão, sistema de análise de amostra líquida e sistema de análise de amostra gasosa. O procedimento experimental adotado considera que o estado de equilíbrio é atingido quando a pressão do sistema permanece constante por pelo menos 24 horas. São apresentados resultados dos experimentos preliminares com CO_2 e naftaleno que foram conduzidos para validar a técnica de amostragem e de análise da fase vapor. Analogamente, foram feitos experimentos com CO_2 e *n*-decano para a fase líquida. Em ambos os casos os resultados foram satisfatórios quando comparados aos dados da literatura. O sistema CO_2 + betume Peace River foi estudado entre 45 e 55ºC e os dados indicaram que o CO_2 supercrítico extrai uma quantidade significativa de compostos leves presentes na carga. Os resultados indicaram que a solubilidade de alguns componentes no dióxido de carbono aumenta de forma moderada com aumento da pressão a partir da pressão crítica do solvente. Finalmente os autores concluíram que na faixa de 45 a 55ºC e com uma razão

mássica entre o dióxido de carbono e o betumem igual a 2,5, cerca de 6% da carga pode ser extraída com o solvente na pressão de 13,9 MPa

Kordikowski et al. (1993) dando continuidade ao trabalho de Spee et al. (1991) estudaram o equilíbrio de fases de sistemas binários e ternários compostos de CO_2 e substâncias orgânicas de baixa volatilidade como o *n*-hexadecano. O experimento isotérmico envolveu amostragem das fases em equilíbrio em pressão até 100 MPa.

No estudo de Tanaka et al. (1993) são apresentados dados de equilíbrio do tipo temperatura, pressão, fração molar da fase líquida e densidade das fases líquida e vapor em equilíbrio para alguns sistemas incluindo CO_2 – *n*-hexadecano.

Breman et al. (1994) desenvolveram um extenso trabalho experimental sobre a solubilidade do gás no líquido de um grande número de sistemas numa faixa de temperatura de 293 a 555K e em pressão até 5,5 MPa (55 bar). Neste trabalho são apresentados resultados dos seguintes sistemas de interesse: CO_2 - *n*-hexadecano, propano - *n*-hexadecano, pentano - *n*-hexadecano, CO_2 - octacosano, propano - octacosano, pentano - octacosano. Com relação ao sistema CO_2 - *n*-hexadecano são apresentados resultados das composições das fases líquida e vapor em equilíbrio na pressão de até cerca de 32 bar e temperatura correspondente a 512 K. Segundo o autor, em geral, a solubilidade do gás no líquido diminui com o aumento da temperatura.

Para estudar o comportamento das fases em equilíbrio a alta pressão de sistemas ternários, a partir dos resultados relativos ao sistema binário dióxido de carbono / *n*-hexadecano, foram realizados experimentos deste sistema binário e dos ternários obtidos pelo binário anterior com adição de hidrogênio ou água. Brunner et al. (1994) concluíram que a solubilidade do *n*-hexadecano na fase vapor é muito maior na temperatura de 573 K do que na temperatura de 473 K.

O objetivo do estudo de Jennings et al. (1996) foi a comparação do comportamento das fases em equilíbrio de misturas binárias e ternárias formadas por dióxido de carbono e hidrocarbonetos com nove átomos de carbono por molécula e pelos sistemas formados por propano e os mesmos hidrocarbonetos. No entanto, para validação dos experimentos utilizados (método sinético visual e método com amostragem) foram realizadas medidas com os sistemas binários compostos de CO_2 - *n*-decano e propano - *n*-decano. Para o sistema CO_2 - *n*-decano são disponibilizados resultados das composições das fases em equilíbrio a 71ºC em pressões variando de 4 MPa a cerca de 11 MPa. O autor concluiu que a solubilidade

do hidrocarboneto na fase vapor, tanto para o dióxido de carbono como para o propano, deve estar mais relacionada à volatilidade do hidrocarboneto do que a sua estrutura química.

Shariati et al. (1998a) utilizaram o aparato de Cailletet para visualizar a transição de fases e assim determinar a pressão do ponto de bolha de seis misturas sintéticas com 3 ou 4 hidrocarbonetos (octano, nonano, *n*-decano, undecano, dodecano, etil-benzeno, m-xileno e metil-ciclohexano) e dióxido de carbono mantendo sempre uma composição de 0,25 molar de dióxido de carbono, numa faixa de temperatura que variou de 312 K a 470 K. A definição da composição de cada mistura modelo foi feita de forma que as seis misturas apresentassem pontos de ebulição diferentes entre si. Em continuidade a este trabalho e usando o mesmo aparato experimental, Shariati et al. (1998b) determinaram a pressão de bolha de misturas preparadas com frações de petróleo e de dióxido de carbono ou metano. As seis frações de petróleo utilizadas apresentaram faixa de ebulição de no máximo 40ºC, densidade variando de 690 a 790 kg/m^3 e massa molecular média (calculado por correlação) variando de 101 a 160. O erro relativo à composição global da mistura expressa em termos de fração molar é função do erro associado à determinação da massa molecular média de cada fração.

Werner et al. (1998) apresentaram os resultados obtidos em um estudo sobre o equilíbrio de fases e sobre a viscosidade de misturas sintéticas preparadas de frações de petróleo de forma a representar vários crus na sua origem. As misturas eram compostas de: CO_2, C_1 + C_3 representando o gás leve, hidrocarbonetos lineares de cadeia até C_{20} + hidrocarbonetos cíclicos incluindo os naftênicos e os aromáticos até C_{20}, de hidrocarbonetos com cadeia maior que C_{20} (Saturados, Aromáticos e Resinas) e um percentual do resíduo de vácuo de um determinado cru representando os asfaltenos. Os experimentos de equilíbrio de fases foram realizados numa célula com visor de safira: a mistura sintética inserida na célula de equilíbrio era mantida nas condições do experimento (35 MPa e 100 ºC) e o CO_2 era adicionado lentamente e as mudanças de fases eram observadas. Os resultados indicaram o surgimento simultâneo ou em separado de uma fase sólida ou de uma segunda fase fluida. O surgimento desta fase, além de estar relacionado à condição de precipitação dos asfaltenos, está condicionado a concentração de dióxido de carbono maior que 28% em massa e de aromáticos menor que 25% em massa.

Han et al. (1998) estudaram o equilíbrio líquido-vapor do sistema composto por propano supercrítico e o betume Fengcheng. Foram medidas as densidades das duas fases, a viscosidade da fase líquida e o peso molecular médio do extrato. A aparelhagem utilizada foi a mesma do trabalho anterior (HAN et al. 1992) com algumas adaptações que permitiram a medida simultânea do equilíbrio líquido-vapor, viscosidade e densidade da fase líquida. Os experimentos foram conduzidos na faixa de temperatura variando dentro de 1,01 a 1,1 da temperatura crítica e na faixa de pressão entre 1,01 a 1,5 da pressão crítica. Os resultados obtidos levaram às seguintes conclusões: (i) a dissolução do propano no betume pode reduzir significantemente a viscosidade e a densidade do mesmo; (ii) dentro das faixas de pressão e temperatura estudadas a solubilidade do propano supercrítico aumenta com a pressão e diminui com a temperatura (iii) a massa molecular média dos compostos extraídos do betume é menor do que o massa molecular média do betume original. Enfim o propano nas condições supercríticas tem grande capacidade de extrair frações deste betume.

O comportamento das fases em equilíbrio do sistema formado pelo óleo cru Jiangsu e o CO_2 supercrítico e subcrítico foi estudado por Liu et al. (1999). Os resultados obtidos indicaram que a solubilidade do dióxido de carbono no óleo cru aumenta com a pressão e diminui com a temperatura. Já a solubilidade dos componentes do óleo no solvente supercrítico aumenta com a pressão e com a temperatura. Verificou-se que a precipitação de componentes pesados é induzida pela adição do dióxido de carbono tendo uma relação direta com a pressão e inversa com a temperatura

Bessières et al. (2001) avaliaram o comportamento volumétrico de várias misturas do sistema binário CO_2 - *n*-decano em pressões de 20, 30 e 40 MPa na faixa de temperatura entre 308 e 368 K. São apresentados resultados do tipo pressão, temperatura e densidade da fase líquida para todas as misturas avaliadas. A variação da densidade apresentou o fenômeno de *"crossover"* com a composição para uma dada condição de temperatura e pressão.

Com o objetivo de investigar as condições ótimas de temperatura e pressão para a extração do *n*-octadecano com CO_2 supercrítico, Eustáquio-Rincon et al. (2001) apresentaram resultados experimentais de equilíbrio de fases em condições supercríticas do sistema composto de CO_2 - *n*-octadecano na temperatura entre 310 e 353 K e pressão na faixa de 10 a 20 MPa. A solubilidade do *n*-octadecano em CO_2

supercrítico aumentou com o aumento da pressão, mas com relação à temperatura a solubilidade apresentou um ponto ótimo na temperatura de 313 K. Para a validação do experimento foram avaliadas misturas de CO_2 - *n*-decano a 344 K e CO_2 - *n*-hexadecano a 308 K, sendo fornecidos resultados do tipo pressão, temperatura e composição da fase vapor. Os resultados foram satisfatórios quando comparados aos disponíveis pela literatura.

Nieuwoudt et al. (2002) mediram o equilíbrio de fases a alta pressão do sistema binário composto por CO_2 supercrítico e *n*-alcano com comprimento de cadeia entre C_{12} e C_{28} na faixa de temperatura de 313 K a 367 K. Foi utilizado o método sintético visual com célula de volume variável. Uma vez que a posição do pistão no interior da célula é conhecida o volume ocupado pela mistura em cada condição de pressão e temperatura é calculado e assim a densidade também. O autor ressaltou que em todos os sistemas estudados foi observada uma inversão na densidade das fases para o soluto e para o solvente. Isto faz com que em certas pressões e concentrações, a fase rica em dióxido de carbono apresenta maior densidade que a fase rica no alcano.

Licence et al. (2004) descreveram detalhadamente uma célula de equilíbrio de volume variável com visão total de todo o interior da célula a qualquer instante durante o experimento em função da existência de um pistão de safira. O sistema se mostrou adequado para estudo de sistema com fluido supercritico tendo sido usado em pressão de até 400 bar.

Tsuji et al. (2004) construíram dois aparatos experimentais com objetivo de determinar a pressão do ponto de bolha de mistura formada por óleo lubrificante e dióxido de carbono. Um baseado no método sintético visual e o segundo baseado no método de recirculação. Para validar os experimentos foi determinada a pressão do ponto de bolha do sistema binário constituído de *n*-decano e dióxido de carbono a 344,3 K para várias composições da mistura. Os resultados foram comparados com outro já disponível na literatura e correlacionados através da equação de estado de Peng-Robinson com resultados satisfatórios.

Zhao et al. (2006a) estudaram o comportamento e o equilíbrio de fases de sistemas formados por óleos pesados (ex. resíduo de petróleo) e hidrocarbonetos leves (propano, iso-butano e pentano). As condições de coexistência de fases (L-L-V, L-L e L-V) foram determinadas e a influência da temperatura, pressão e razão de óleo na composição das fases foi determinada através de técnica de amostragem

tendo-se concluído que: alta pressão, baixa temperatura e baixa relação solvente óleo favorecem a total miscibilidade entre carga e solvente enquanto que altas temperatura e pressão aliadas ao valor ótimo da relação solvente/óleo garantem uma separação clara; isto é, fase leve constituída de óleo desasfaltado e resina e fase pesada constituída de asfalto. Dando continuidade a este estudo, Zhao et al. (2006b) determinaram a influência da temperatura, pressão e razão de solvente/óleo na composição das fases. A tecnologia de extração com fluido supercritico combinada à análise SARA foram as técnicas usadas para a caracterização do óleo pesado na modelagem do equilíbrio de fases do complexo sistema formado por óleo pesado e hidrocarboneto leve que pôde ser adequadamente modelado pela equação de estado de Soave-Redlich-Kwong ou Peng-Robinson usando um novo método para estimação de propriedades críticas. No cálculo dos parâmetros de interação binária o autor considerou a mistura como uma mistura pseudo-binária.

Abdulagatov et al. (2007) apresentou uma revisão sobre os resultados experimentais encontrados na literatura relativos a determinação das propriedades críticas de sistemas binários que contem o dióxido de carbono. São descritas, de forma resumida, as metodologias empregadas pelos diversos autores nas suas determinações. Uma tabela com os sistemas já estudados, respectivas metodologias, erros e autor é disponibilizada. No caso de misturas binárias compostas de dióxido de carbono e alcanos lineares, os autores ressaltam a pequena quantidade de dados disponíveis para misturas com alcanos com mais de 5 átomos de carbono na molécula.

Vitu et al. (2008a) utilizaram uma célula de alta pressão e volume variável através do método visual e sem amostragem para medir os pontos de bolha e de orvalho de sistemas binários formados por CO_2 e metil-ciclopentano e CO_2 e iso-propilciclohexano, em temperaturas dentro da faixa de 292,75 K a 373,45 K. A fração molar de CO_2 variou de 0,1021 a 0,9700. Os dados foram correlacionados pela equação de estado cúbica PPR78, que é uma modificação a equação de estado de Peng-Robinson.

Naidoo et al. (2008) apresentaram a descrição de um novo aparato experimental projetado para medidas de equilíbrio líquido-vapor a alta pressão. É composto de célula de volume variável dotada de janela de safira e esquema de amostragem via válvula de cromatografia gasosa, que permite a amostragem sem perturbar a condição de equilíbrio.

Schwarz et al. (2008) utilizaram os resultados de ponto de bolha e ponto de orvalho obtidos experimentalmente e os encontrados na literatura para estudar o efeito dos grupos funcionais terminais presentes nos hidrocarbonetos de cadeias longas na solubilidade em propano supercrítico. Concluiu-se que o alcano (sem grupo terminal funcional) é o mais solúvel enquanto que ácido carboxílico é o menos solúvel. Os resultados podem ser explicados pela polaridade e pela estrutura dos grupos terminais.

Vitu et al. (2008b) estudaram o comportamento de fases do sistema binário composto por CO_2 e *cis*-decalina no intervalo de temperatura de 293 K a 373 K e de pressão de 15,9 a 490,5 bar. Foi utilizada uma célula de equilíbrio de volume variável dotada de janela de safira para visualização da transição de fases de sistema com composição global constante e conhecida. Os resultados revelaram a ocorrência de transição de fases do tipo L-V, L-L e L-L-V no intervalo de temperatura investigado. Em continuidade a este estudo, Vitu et al. (2008b) investigaram o comportamento de fases do sistema multicomposto formado por dióxido de carbono e uma mistura sintética formulada com cinco compostos puros: *n*-octano, *n*-hexadecano, metilciclohexano, cis-decalina e tolueno. Foram determinados o ponto de bolha ou o ponto de orvalho dos sistemas com fração molar de dióxido de carbono variando de 0,2 a 0,96 na faixa de temperatura de 293 a 373 K. Os resultados obtidos foram comparados com os obtidos com o modelo PPR78 e permitiram confirmar a capacidade preditiva do modelo.

Com objetivo de conhecer o comportamento no escoamento bifásico (L-L), a alta pressão, da mistura binária CO_2 - *n*-hexadecano, Lin et al. (2009) desenvolveram um procedimento baseado na visualização. É apresentado o diagrama de fases para a mistura a 25ºC que mostra o significante impacto da pressão na solubilidade mútua dos dois componentes da mistura. De acordo com o autor, a solubilidade do dióxido de carbono no *n*-hexadecano aumenta com o aumento da pressão e a diminuição da temperatura enquanto que a solubilidade do *n*-hexadecano no dióxido de carbono na fase líquida é tão pequena que pode ser desprezada.

A Tabela 2.1 correlaciona os sistemas estudados por cada autor de forma que fica evidente a escassez de dados experimentais relativos a sistemas multicompostos envolvendo os hidrocarboonetos selecionados para o presente estudo e o dióxido de carbono.

Tabela 2.1 – Sistemas avaliados por referência

Referência	**Sistemas**
Tiffin et al (1978)	CO_2- *trans*-decalina
Sebastian et al. (1980)	CO_2- tetralina, CO_2- decano, CO_2- *n*-hexadecano
Inomata et a. (1986)	CO_2- tetralina, CO_2- decano, CO_2- *trans*-decalina
Anderson et al. (1986)	CO_2- *trans*-decalina
D'Souza et al. (1988)	CO_2- *n*-hexadecano
Kim et al. (1989)	CO_2- tetralina
Chou et al. (1990)	CO_2- tetralina, CO_2- decano, CO_2-tetralina- decano
Spee et al. (1991)	CO_2- *n*-hexadecano, CO_2- *n*-hexadecano-alcoois
Han et al. (1992)	CO_2- decano
Breman et al. (1994)	CO_2- *n*-hexadecano, propano- *n*-hexadecano
Kordikowski et al. (1993)	CO_2- *n*-hexadecano
Tanaka et al. (1993)	CO_2- *n*-hexadecano
Brunner et al. (1994)	CO_2- *n*-hexadecano-H_2, CO_2- *n*-hexadecano-H_2O
Jennings et al (1996)	CO_2- decano, propano-decano
Shariati et al. (1998)	CO_2 - mistura de HC (até C_{12})
Werner e al. (1998)	CO_2 - mistura de HC - RV
Han et al. (1998)	propano-betume
Bessieres et al. (2001)	CO_2- decano
Eustáquio-Rincon (2001)	CO_2- $C_{18}H_{38}$
Nieuwoudt et al. (2002)	CO_2- *n*-alcano (C_{12} a C_{28})
Tsuji et al. (2004)	CO_2- óleo lubrificante
Zhao et al. (2006)	HC leve (ex. propano) – RV
Vitu et al. (2008)	CO_2- ciclopentano, CO_2- isopropilciclohexano

2.2 – Estudo do equilíbrio de fases através do método acústico

O uso do método acústico para a determinação de propriedades termodinâmicas teve início na década de 60 por pesquisadores da Shell que tinham como objetivo verificar a influência de hidrocarbonetos na velocidade de propagação sonora (TELES, 2004).

Inicialmente, Williamson (1968) utilizou a técnica baseada na comparação da fase do sinal de eco para medir a velocidade do som na água na temperatura de 23 a 75ºC. A precisão dos resultados da velocidade de propagação da onda de US foi muito satisfatória tendo apresentado excelente concordância com os dados então disponíveis na literatura.

Ye et al. (1990) descrevem detalhadamente o aparato experimental desenvolvido para medida da atenuação e da velocidade da onda de ultra-som em líquidos a alta pressão (até 100 MPa). Os resultados experimentais da água, *n*-decano e *n*-hexadecano puros são apresentados e comparados com os dados da literatura.

Colgate et al. (1990) apresentam uma metodologia acústica baseada no uso de uma célula esférica operada por controle computacional capaz de identificar qualquer mudança física ou química que ocorra num sistema fluido à volume constante no qual a temperatura é lentamente alterada. São apresentados os resultados que foram utilizados para encontrar o ponto crítico do CO_2.

Daridon (1994) apresenta um equipamento projetado para a medida da velocidade do som em fluidos compostos de líquidos e gases sobre pressão. A medida da velocidade é baseada na medida do tempo entre a emissão e a captação da onda ultra-sônica.

Alguns pesquisadores utilizam em seus estudos com dióxido de carbono a alta pressão cilindro de CO_2 pressurizado com hélio. Com objetivo de determinar a pressão crítica de misturas de CO_2 e He com composição conhecida, Kordikowski et al. (1996) utilizaram a técnica acústica. Os resultados indicaram que o CO_2 e o hélio presentes nos cilindros testados não estavam necessariamente em equilíbrio termodinâmico. A não reprodutibilidade, muitas vezes observadas, nos experimentos de extração e cromatografia com fluido supercrítico pode ser justificada pelo efeito

do conteúdo de hélio na densidade do fluido. Desta forma o uso deste tipo de cilindro deve ser evitado.

Kordikowski et al. (1996, 1997 e 1998) utilizaram a técnica acústica para determinar o equilíbrio de fases de alguns fluidos próximos aos seus pontos críticos. O aparato experimental utilizado é descrito. Inicialmente, com objetivo de validar a técnica, foram realizadas medidas acústicas de alguns componentes puros. Para cada componente, foram medidas várias isotermas em torno do ponto crítico. Foram realizadas medidas em várias misturas contendo CO_2, C_2H_6 e fluidos refrigerantes.

Vários trabalhos encontrados na literatura se baseiam no uso da medida da velocidade do som na determinação de propriedades termodinâmica a altas pressões.

Daridon et al. (1998a) apresentaram um estudo no qual, propriedades termofísicas de dois sistemas sintéticos representativos de cortes de destilação do petróleo foram determinadas. Um sistema era composto de uma mistura de hidrocarbonetos com 13 átomos de carbono na cadeia e o outro sistema era composto de uma mistura de hidrocarbonetos com 16 e 17 átomos de carbono por cadeia. Através das medidas da velocidade de propagação do ultra-som e das medidas de densidades realizadas à pressão atmosférica foram calculados a densidade e os coeficientes de compressibilidade isotérmica e isentrópica sob pressão. O experimento, realizado a altas pressões utilizou a técnica pulso-eco.

Daridon et al. (1998-b) determinaram a velocidade de propagação do ultra-som em amostras de três fluidos de reservatórios, sob pressão, com composições diferentes.

Lu et al. (1999) apresentaram um método baseado na comparação da fase de oscilação da onda de ultra-som para determinar a transição da fase líquida (L) para fase composta por dois líquidos (L_1-L_2) em equilíbrio de sistemas binários. Os resultados obtidos foram satisfatórios e as vantagens deste método são a sua aplicabilidade a sistemas opacos e a facilidade de ser usado a alta pressão.

Lagourette et al. (1999a) realizaram a caracterização termofísica (velocidade do som, densidade, coeficientes de compressibilidade isotérmico e isobárico em amplas faixas de pressão e temperatura) de dois cortes da destilação do petróleo: um sintético e um real com temperaturas do ponto de ebulição semelhantes. A velocidade do ultra-som foi medida através da técnica pulso-eco com freqüência de 3 MHz. A comparação entre os resultados da mistura sintética e da fração de

petróleo real mostrou que misturas sintéticas podem ser usadas em simulações envolvendo cortes pesados quando os mesmos são de difícil caracterização. Dando continuidade ao estudo, Lagourette et al. (1999b) mediram a velocidade do ultra-som em dois cortes da destilação do petróleo em várias temperaturas e sob pressão, sendo o primeiro corte com faixa de destilação entre 423 K e 448 K e o segundo corte com faixa de destilação entre 573 K e 598 K. Novamente foi utilizado o método acústico através da técnica pulso-eco com freqüência de 3 MHz para a realização das medidas experimentais. Densidades em várias temperaturas a pressão ambiente também foram medidas.

Nikitin et al. (1999) descrevem uma técnica baseada na metodologia acústica para determinar as propriedades críticas de substâncias termicamente instáveis. São apresentados os resultados experimentais obtidos para algumas substâncias puras (*n*-hexano, *n*-heptano, *n*-decano, benzeno, docosano e tetracosano) e para o sistema binário *n*-hexadecano - benzeno.

Carrier et al. (2000) utilizaram a técnica acústica de comparação de fase para determinar as condições operacionais nas quais a floculação dos asfaltenos presentes no petróleo se inicia. Os resultados obtidos indicaram que a floculação de asfaltenos causa uma significativa alteração na saída do sinal da fase, confirmando o uso da técnica acústica como uma boa ferramenta para este tipo de investigação.

Ribeiro et al. (2000) utilizaram a técnica acústica para investigar o comportamento do sistema Xe-CO_2 e os resultados sugeriram a existência de um comportamento azeotrópico. Os resultados foram correlacionados através da equação de estado de Peng-Robinson e regra de mistura de van der Waals.

Ribeiro et al. (2001) utilizaram técnicas acústicas para investigar o comportamento crítico da mistura de CO_2 e $N(C_2H_5)_3$. Medidas da temperatura crítica e da pressão crítica se restringiram a misturas ricas em CO_2. A equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura convencional foi utilizada para correlação dos dados experimentais. O trabalho também apresenta uma revisão dos métodos experimentais para a determinação das propriedades críticas.

Dutour et al. (2001) utilizaram a técnica acústica pulso-eco na frequência 3MHz para medir a velocidade de propagação do ultra-som em hidrocarbonetos *n*-parafínicos de cadeias longas sob pressão em várias temperaturas. Neste trabalho são apresentados os resultados relativos as parafinas normais C_{23} e C_{24}. Este trabalho faz parte de um projeto de caracterização de óleos pesados para a

construção de um banco de dados de propriedades termofísicas de hidrocarbonetos de alto peso molecular. Seguindo a mesma metodologia vários trabalhos foram conduzidos: Dutour et al. (2002) determinaram a velocidade do ultra-som em parafinas normais de alto peso molecular (C_{28} e C_{36}). Os experimentos foram realizados nas faixas de 353,15 a 403,15 K e em pressão de até 150 MPa. Medidas de densidade a pressão atmosférica foram realizadas para a determinação de propriedades termofísicas como densidade, compressibilidade isentrópica e isobárica. No estudo de Dutour et al. (2004) foram feitas medidas da velocidade do som no pentadecil-ciclohexano e no nonadecil-ciclohexano, ambos hidrocarbonetos naftênicos, em temperatura de 303 K a 383 K e em pressão de até 150 MPa. As medidas de velocidade do som e de densidade foram utilizadas para o cálculo da compressibilidade isentrópica. Dutour et al. (2004) realizaram medidas da velocidade do som em heptadecilbenzeno e octadecilbenzeno líquidos em pressão de até 150 MPa e temperatura entre 303 K e 383 K através da técnica pulso-eco na freqüência de 3 MHz. Este trabalho é de grande importância para indústria de petróleo uma vez que hidrocarbonetos do tipo alquil-benzenos pesados estão presentes em quantidades significativas nas frações pesadas do petróleo. Plantier et al. (2005) apresentaram medidas da velocidade do ultra-som na fase líquida comprimida de três hidrocarbonetos alcanos ramificados na faixa de temperatura de 293,15 K a 373,17 K e em pressões de até 150 MPa. Os resultados foram utilizados para estimar várias propriedades termofísicas como densidade, compressibilidade isotérmica e isobárica nas mesmas faixas de temperatura e pressão. Este trabalho se diferenciou dos demais por ter trabalhado com alcanos ramificados.

Ke et al. (2001) utilizaram a técnica acústica para estudar os pontos críticos de duas misturas dos componentes de reações de hidroformilação em CO_2 (CO_2 + CO + H_2 + propeno) e (CO_2 + CO + H_2 + 1-hexeno). O efeito do soluto em sistemas ricos em CO_2 é discutido. O autor concluiu que a técnica acústica é uma boa alternativa para medidas dos pontos críticos de sistemas multicompostos.

Ball et al. (2002) construíram uma aparelhagem para medidas da velocidade do som em líquido e em gases comprimidos através do uso do ultra-som. O equipamento foi testado tanto para água como para petróleo. A velocidade de propagação do ultra-som no óleo foi medida em três temperaturas e em pressão de até 70 MPa. As medidas feitas ao longo de isotermas partindo de uma região de uma única fase e seguindo com a diminuição da pressão, mostraram a capacidade

de determinação precisa do ponto de bolha do fluido. Discussões sobre a determinação da densidade e da viscosidade do fluido a partir de medidas acústicas são apresentadas.

Xiangyang et al. (2002) determinaram a velocidade do som em fluidos *vivos* (óleos com gás dissolvido) acima dos seus pontos de bolha. Foi utilizada a técnica de pulso-eco na determinação das velocidades. Para comparação, os experimentos também foram realizados nos óleos *mortos* (sem gás dissolvido) correspondentes. Tipicamente, a velocidade nos fluidos *vivos* diminui com a diminuição da pressão acima do ponto de bolha, mas aumenta com a diminuição da pressão abaixo do ponto de bolha, enquanto que para os óleos *mortos*, apenas diminui monotonicamente com a diminuição da pressão. Gases dissolvidos têm grande efeito na velocidade do som nos óleos *vivos* supercríticos.

Oag et al. (2004) utilizaram em seu estudo sobre o equilibrio de fases e pontos críticos de sistemas puros, binários e multicompostos uma abordagem baseada em três técnicas simultâneas: visual, acústico e baseado na taxa de cisalhamento. Os autores concluíram que uma medida com uma melhor acurácia é alcançada quando técnicas complementares são utilizadas.

Teles (2004), ao trabalhar com recuperação avançada de petróleo, procurou um método que não interferisse no equilíbrio e permitisse avaliar a variação de alguma propriedade dos fluidos em equilíbrio, principalmente no momento da transição de fases. Sob este enfoque, a partir de informações disponíveis na literatura, foi definida uma metodologia experimental com o uso do ultra-som onde se verificou a relação entre velocidade do som e as propriedades termodinâmicas do meio, confirmando o uso do ultra-som como uma técnica viável para a determinação do equilíbrio de fases de misturas de CO_2 e petróleo a alta pressão. No seu trabalho foi utilizado o método acústico com a técnica denominada pulso-eco. Devido a limitações experimentais, não foi realizada a medida direta da velocidade do som.

Lago et al. (2006) realizaram medidas da velocidade do som no *n*-nonano (fase líquida) em seis isotermas entre 293,15 K e 393,15 K e pressão até 100 MPa. O experimento foi realizado com base no método pulso-eco de duplo refletor.

González-Salgado et al. (2006) determinaram a velocidade do som em três álcoois não primários entre 303,15 e 373,15 K e em pressão de 0,1 a 100 MPa. O experimento foi realizado através do método acústico por duas diferentes técnicas pulso-eco. Uma utiliza o método pulso eco de caminho fixo e a outra de caminho

variável. Foi verificado que os fluidos estudados não apresentam nenhum fenômeno de dispersão no domínio de baixa freqüência o que permitiu que os experimentos a alta pressões fossem realizados na freqüência de 2 MHz.

Aguiar-Ricardo et al. (2006) realizaram um trabalho experimental para avaliar o comportamento crítico de uma mistura de CO_2 e um material polimérico polidispersivo (PFPE). Uma célula de alta pressão foi projetada para incluir dois transdutores piezelétricos e duas janelas de safira, de modo que as medidas pelos métodos visual e acústico fossem realizadas simultaneamente. Foram realizadas medidas de temperatura crítica e pressão crítica para a mistura binária restrita à região rica em CO_2 (fração mássica de CO_2 dentro do intervalo de 1 - 0,9636).

Reis et al. (2006) discutem os fundamentos teóricos do uso do ultra-som para estudos termodinâmicos e concluem que o método acústico é adequado para determinar, na maior parte, a superfície crítica de misturas de fluidos.

Zevnik et al. (2006) descreveram a montagem de um conjunto de sensores de ultra-som para determinação precisa da velocidade e atenuação do som em fluidos densos. O conjunto foi construído com transdutores piezelétricos comerciais e montado de forma que a distancia entre o transdutor emissor e o receptor possa variar sem modificações na célula de alta pressão. Foram feitas medidas satisfatórias do CO_2 entre 298 e 343 K e entre 6 e 14 MPa.

Plantier et al. (2007) propôs uma metodologia que combina medidas acústicas, volumétricas e calorimétricas com o objetivo de caracterizar o comportamento termofísico de óleos pesados em condições similares daquelas encontradas na sua produção e/ou transporte. Medidas da velocidade do ultra-som, via método acústico pela técnica pulso-eco na freqüência de 2 MHz, e de densidade foram realizadas em dois óleos pesados entre 283,15 K e 373,15 K e em pressões de até 20 MPa. A capacidade calorífica foi determinada entre 300,15 K e 373,15 K a pressão atmosférica. Foram realizadas comparações entre os valores de velocidade do ultra-som medidas diretamente e as velocidades do som calculadas pela definição termodinâmica que envolve as medidas volumétricas e calorimétricas. Os valores apresentaram uma forte divergência abaixo de 320 K.

Os sistemas avaliados através da técnica acústica são correlacionados as suas referências na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Sistemas avaliados pela técnica acústica por referência

Referência	Sistemas
Ye et al. (1990)	decano, hexadecano e àgua
Colgate et al. (1990)	CO_2
Kordikowski et a. (1996)	CO_2- He
Kordikowski et a. (1996, 1997 e 1998)	CO_2- etano – fluidos refrigerantes
Daridon et al. (1988)	Mistura de HC
Daridon et al. (1988)	Fluido de reservatório
Lagourette et al. (1999a)	Fração de petróleo
Nikitin et al. (1999)	benzeno- n-hexadecano, HC puros
Carrier et al. (2000)	CO_2- decano
Ribeiro et al. (2000)	Xe-CO_2
Ribeiro et al. (2001)	CO_2 -$N(C_2H_5)_3$
Dutour et al. (2001, 2002, 2004)	HC puros
Plantier et al. (2005)	HC puros
Ke et al. (2001)	CO_2 - CO - H_2 - propeno,
	CO_2 - CO - H_2 - 1-hexeno
Ball et al. (2002)	água e petróleo
Xiangyang et al. (2002)	óleos vivos
Lago et al. (2006)	N-nonano
González-Salgado et al. (2006)	Alcoóis não primários
Plantier et al. (2005)	Óleos pesados
Aguiar-Ricardo et al. (2006)	CO_2 - PPFE

2.3 – Modelagem termodinâmica relativa ao estudo do equilíbrio de fases à alta pressão em sistemas de interesse

A solubilidade de solutos no fluido supercrítico é um importante parâmetro no projeto de processos de extração com fluido supercrítico. Este parâmetro pode ser predito por um modelo termodinâmico que represente o equilíbrio de fases. A literatura apresenta vários trabalhos: uns utilizam modelos já existentes e avaliam a capacidade preditiva destes modelos, outros desenvolvem novos modelos com objetivo de representar de forma mais eficiente o equilíbrio de fases envolvendo o CO_2 na condição supercrítica.

No trabalho de Hong (1981) o diagrama de fases do sistema binário dióxido de carbono - *n*-hexadecano é calculado através da equação de estado de Peng-Robinson e regra de mistura quadrática com um único parâmetro de interação binária constante e igual a 0,081 que segundo o autor fornece o melhor ajuste aos dados experimentais de Schneider et al. (1967). O envelope de fases desta mistura, calculado pelo modelo, apresenta uma linha crítica superior que se inicia no ponto crítico do *n*-hexadecano, aumenta até uma pressão máxima e cai para uma pressão mínima aumentando novamente a uma taxa pequena até uma pressão muito alta. A linha crítica inferior parte do ponto crítico do dióxido de carbono com uma variação da pressão com a temperatura positiva e cruza, após uma curta distância, uma curva de equilíbrio LLV. São apresentados os seguintes diagramas: (i) Temperatura-Composição para várias pressões (70 a 300 bar), (ii) Logaritmo da fugacidade–Composição, (iii) Pressão-Composição para várias temperaturas. Finalmente o autor conclui que a equação de estado de Peng-Robinson com um parâmetro de interação binária constante permite uma excelente avaliação qualitativa global do comportamento das fases em equilíbrio numa ampla faixa de temperatura, pressão e composição.

Os resultados relativos ao comportamento das fases em equilíbrio do sistema dióxido de carbono - *n*-hexadecano em três isotermas obtidos no trabalho de D'Souza et al. (1988) foram correlacionados por duas equações de estado: Peng-Robinson e Patel-Teja. O valor calculado para o parâmetro de interação binária para uso em cada equação de estado foi de 0,05 para a equação de estado de Patel-Teja e de 0,09 para a equação de Peng-Robinson. Os desvios absolutos médios obtidos

pelas duas equações são similares e ambas apresentaram desempenho satisfatório. O autor destaca que para correlacionar dados de equilíbrio de fases do mesmo sistema na mesma temperatura obtido por outro autor, valores diferentes para o parâmetro de interação binária foram calculados.

No estudo de Brunner et al. (1994), para correlacionar os resultados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de sistemas envolvendo dióxido de carbono e *n*-hexadecano, foram utilizados três equações de estado simples: (i) Peng-Robinson, (ii) Redlich-Kwong modificada por Hederer, Peter e Wenzel em 1976 e (iii) esfera rígida de cadeia perturbada desenvolvida por Dohrn e Prausnitz em 1990. A equação de estado de Redlich-Kwong modificada por Hederer, Peter e Wenzel apresentou melhor resultado para correlacionar os dados de equilíbrio. Os valores do parâmetro de interação binária calculados para cada temperatura foram k_{ij}=0,122 (473,15 K) e k_{ij}=0,113 (573,15 K). O autor concluiu que apesar da diferença de tamanho e de polaridade, uma equação de estado simples com uma regra de mistura convencional é capaz de correlacionar com acurácia resultados experimentais deste sistema. Destaca-se que os resultados utilizados se limitavam a faixa de 0,4 a 0,8 de concentração de CO_2 na fase líquida (fração molar).

Jaubert et al. (1995) definiram um parâmetro para a classificação do petróleo com relação a sua modelagem termodinâmica por modelo preditivo. Um parâmetro com valor baixo indica que as propriedades PVT deste óleo podem ser satisfatoriamente preditas. No entanto alto valor deste parâmetro indica que um ajuste no modelo deve ser realizado de forma a diminuir o desvio entre os valores preditos e os valores reais.

Avaullee et al. (1997) propuseram um método de contribuição de grupos para a estimação de propriedades críticas e fatores acêntricos de hidrocarbonetos parafinicos, naftênicos e aromáticos com ênfase na extrapolação para compostos muito pesados. Com este método foi possível correlacionar resultados de temperatura normal de ebulição de uma grande quantidade de hidrocarbonetos e compostos sulfurados com boa precisão. Além disto, usando a equação de estado de Peng Robinson foi possível predizer as pressões de vapor experimentais.

Ghosh et al. (1998) utilizaram a equação de estado cúbica de Peng-Robinson modificada por Strijek-Vera com regra de mistura de Wong-Sandler para predizer o equilíbrio líquido-vapor de vários sistemas binários formados por hidrocarbonetos de

diversas funções. O autor destaca que a regra de mistura de Wong-Sandler é inadequada para o cálculo com sistemas altamente assimétricos ou a alta pressão.

A partir dos resultados obtidos por Shariati et al. (1998a), para sistemas multicompostos formados por hidrocarbonetos e CO_2, utilizando a equação de estado de Peng-Robinson foram estimados os parâmetros de interação binária entre o dióxido de carbono e os constituintes de cada mistura. O maior desvio observado foi de 2,1% que demonstra a capacidade da equação de Peng-Robinson para representar tais sistemas. Vale destacar que as misturas avaliadas continham apenas 25% molar de dióxido de carbono na sua composição.

A velocidade de propagação do ultra-som em amostras de três fluidos de reservatórios, sob pressão, com composições diferentes, determinadas por Daridon et al. (1998b) foram utilizadas para comparar a eficiência no cálculo de propriedades termofísicas por diferentes modelos termodinâmicos. Foram avaliadas cinco equações de estado: Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Peng-Robinson com translação de volume (PR-VT), Simonet-Behar-Rauzy-Julian e a equação de Kesler-Lee. Cada equação de estado foi combinada a cinco diferentes regras de mistura. A equação de Kesler- Lee apresentou bons resultados inclusive nas maiores pressões.

A partir dos resultados obtidos por Lagourette et al. (1999b) foram calculados os coeficientes de compressibilidade isotérmica e isobárica e a densidade dos cortes em função da pressão. O objetivo do trabalho foi comparar os resultados obtidos através de algumas equações de estados na predição de propriedades termofísicas com os resultados calculados através dos dados obtidos experimentalmente através de técnica do ultra-som. Foram avaliadas as seguintes equações de estado: duas equações de estado cúbicas (Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK); duas equações derivadas da equação de Virial (Nishiumi-Saito (NS) e Kesler- Lee (LK)) e a equação de estado de Simonet-Behar-Rauzy (SBR) que combina um fator do tipo Virial e o fator de atração da SRK. Como o uso de equação de estado para misturas multicomponentes requer a utilização de regras de misturas, algumas também foram avaliadas: Pedersen, Spencer-Danner, Hankinson-Thomson, Plöcker. Os resultados mostraram que os modelos testados não são capazes de simular a velocidade do som e propriedades termoelásticas, além da densidade de frações pesadas da destilação do petróleo com um grau de confiança aceitável.

Bordet et al. (2001) apresentaram uma revisão sobre os modelos matemáticos para o cálculo de solubilidade de hidrocarbonetos em dióxido de carbono

supercrítico. A escolha de uma equação de estado para previsão da solubilidade de *n*-alcanos em CO_2 supercrítico é feita com base nos desvios encontrados entre os valores experimentais e os preditos por modelo e a facilidade de implementação do modelo. A equação de Peng-Robinson apresentou bom resultado para o cálculo da solubilidade de *n*-C_{28} com relação ao resultado experimental, mas quando se objetiva estudar a solubilidade de uma mistura de alcanos deve-se levar em conta a interação entre cada molécula de *n*-alcano presente na mesma. O autor destaca que o valor do parâmetro de interação binária válido para um sistema binário pode não ser válido para predizer o equilíbrio de fases de um sistema ternário composto pelo binário mais um novo componente

As medidas de densidade dos fluidos obtidas por Bessières et al. (2001) para o sistema binário CO_2 - *n*-decano foram comparadas às preditas por duas equações de estado (Benedict-Webb-Rubin modificada por Nishiumi e por Kesler-Lee) combinadas a várias regras de mistura. As estimativas de densidade obtidas com a equação de estado de Benedict-Webb-Rubin modificada por Nishiumi junto com regra de mistura de Plocker ou Kesler-Lee foram satisfatórias com desvio absoluto médio máximo de 2,33%.

Virnau et al. (2002) investigaram o comportamento de fases do sistema n-hexadecano-CO_2 com o modelo "*Coarse-grained off-lattice*". Os parâmetros de interação foram derivados dos pontos críticos do *n*-hexadecano e CO_2 puros usando a regra de mistura de Lorentz-Berthelot modificada. A análise do modelo incluiu a simulação dos diagramas de fases e da tensão interfacial para os dois compostos puros e em misturas. Foram encontradas evidências que mostram que pequenas mudanças nos parâmetros de interação entre espécies diferentes levam a comportamentos de fases qualitativamente diferentes.

Jaubert et al. (2004) propuseram um método de contribuição de grupos para estimação do parâmetro de interação binária (k_{ij}) utilizado pela equação de estado cúbica Peng-Robinson. O ponto chave da metodologia proposta é considerar que o parâmetro de interação binária (k_{ij}) entre os componentes *i* e *j* é função da temperatura e das temperaturas críticas, pressões críticas e fatores acêntricos dos componentes *i* e *j* puros. Neste artigo são definidos os seguintes grupos: CH_3, CH_2, CH, C, CH_4 e C_2H_6 de forma que é possível estimar o k_{ij} para uma mistura de quaisquer hidrocarbonetos saturados em função da temperatura. Os resultados mostraram que este modelo fornece melhores resultados do que modelos baseados

na energia livre de Gibbs em excesso (G^E) e que sistemas assimétricos podem ser preditos com acurácia pela equação de estado cúbica denominada, pelos autores, PPR78. Em Jaubert et al. (2005) o modelo é ampliado através da adição dos grupos CH_{aro} e C_{aro}, de forma a contemplar misturas envolvendo compostos aromáticos. Em Vitu et al. (2005) os grupos $CH_{2ciclico}$ e $CH_{ciclico}$=$CH_{cíclico}$ foram incluídos ao modelo de forma a estendedo-o a sistemas envolvendo compostos naftênicos. Em Vitu et al. (2008a) o grupo CO_2 finalmente foi adicionado ao PPR78 de forma que os sistemas formados por CO_2 e hidrocarbonetos possam ser modelados. Em Privat et al. (2008) o grupo SH foi adicionado ao modelo PPR78. Os autores destacam que o modelo termodinâmico PPR78 pode ser utilizado através dos programas computacionais comerciais *PROSimPlus* (simulador de processos) e *Simulis Thermodynamics* (cálculos termodinâmicos).

O modelo PPR78 foi utilizado no estudo de Vitu et al. (2008b) onde os valores preditos foram comparados aos obtidos experimentalmente para o sistema binário formado de dióxido de carbono e cis-decalina. O modelo, que usa um parâmetro de interação binária dependente da temperatura, conseguiu prever o comportamento qualitativo do sistema, que é classificado como tipo III segundo o critério de Scoot e van Konynenburg com desvio de cerca de 19 % entre os valores preditos e determinados no laboratório.

Numa série de trabalhos desenvolvidos por Polishuk et al. (2001, 2003a 2003b, 2004) é apresentada uma metodologia denominada GPDA (diagrama de fases global baseado em metodologia semi-preditiva) que necessita de 2 ou 3 pontos chaves de um homólogo para predizer o completo comportamento das fases em equilíbrio de toda a série homóloga correspondente. O GPDA é baseado numa equação de estado com 4 parâmetros. A capacidade da metodologia proposta para predizer o comportamento das fases em equilíbrio de sistemas formados por dióxido de carbono e alcanos de alto peso molecular é comparada aos resultados obtidos com as equações de estado de LCVM e PSRK. Segundo o autor, estes dois modelos falham ao predizer o comportamento de fases de sistemas para os quais os seus parâmetros não tenham sido particularmente calculados. Já na metodologia GPDA é possível prever o comportamento das fases em equilíbrio com acurácia mesmo do homólogo mais pesado da série.

Para modelagem dos resultados experimentais obtidos para os sistemas binários compostos de dióxido de carbono e parafinas Nieuwoudt et al. (2002)

avaliaram o uso de quatro equações de estado: SRK, PR modificada por Stryjek-Vera, Patel-Teja representando as equações de estado do tipo de van der Waals e a CSPHC representando uma equação de estado baseada na mecânica estatística. Foi utilizada uma regra de mistura quadrática com dois parâmetros. Os valores dos parâmetros de interação binária foram ajustados aos dados experimentais através de um pacote computacional. O trabalho concluiu que o uso da equação CSPHC não oferece nenhuma vantagem frente às demais. O ajuste dos parâmetros a dados experimentais na região longe do ponto crítico da mistura apresentou-se como uma tarefa simples. No entanto, foi observada dificuldade no ajuste de dados experimentais obtidos em temperatura próxima à temperatura crítica do dióxido de carbono. Para a maioria dos sistemas avaliados a equação de Patel-Teja forneceu o melhor ajuste aos dados experimentais e apresentou o resultado satisfatoriamente consistente. Cabe ressaltar que nenhum dos modelos investigados foi capaz de representar o comportamento tipo III da classificação de van Konynenburg, observado experimentalmente.

Tendo em vista a dificuldade encontrada por alguns autores de descrever, por modelos baseados em equação de estado cúbica, o comportamento de misturas binárias formadas por dióxido de carbono supercrítico próximo ao ponto crítico Zhiyi et al. (2004) aplicou a teoria da perturbação utilizando a equação PHSC para descrever o comportamento das fases de sistemas binários formados por CO_2 supercrítico. O modelo foi testado para os sistemas octano/CO_2, ciclohexano/CO_2 e benzeno/CO_2 comparando os resultados do cálculo da composição da fase líquida e da fase vapor com resultados experimentais disponíveis na literatura. Foi observado para o cálculo da composição da fase líquida um erro relativo menor do que 5% e para o cálculo da composição da fase vapor um erro um pouco maior (menor que 7%).

Jha et al. (2005) utilizaram a equação de estado de Peng Robinson e regras de mistura quadrática com dois parâmetros para modelagem de sistemas binários, à alta pressão, formados por CO_2 e alguns hidrocarbonetos líquidos como benzeno, tolueno. A conclusão deste trabalho foi que os dois parâmetros ajustáveis (k_{ij} e l_{ij}) variam linearmente com a adição de grupos funcionais, sendo possível o uso destes para predizer o equilíbrio de fases a alta pressão de séries homologas e que são praticamente independentes da temperatura dentro da faixa de temperatura estudada.

López et al. (2006) utilizaram a equação de estado Peng-Robinson modificada por Styjek-Vera acoplada a regra de mistura de Wong-Sandler para a realização de cálculos relativos ao equilíbrio de fases de sistemas binários assimétricos formados por dióxido de carbono e alcanos com comprimento de cadeia variando de 1 a 10 átomos de carbonos. O modelo NRTL foi usado para calcular a energia livre de Helmholtz. Segundo o autor, o modelo mostrou-se capaz de representar o equilíbrio de fases a alta pressão dos referidos sistemas com erros inferiores ao encontrados por outros autores com outros modelos.

Corazza et al. (2007) apresentaram um algoritmo para cálculos termodinâmicos a alta pressão. O algoritmo proposto é capaz de encontrar a raiz (ou raízes) do problema independente do valor inicial utilizado no cálculo o que representa uma vantagem frente aos métodos convencionais.

A Tabela 2.3 demonstra que modelos baseados na equação de estado de Peng-Robinson são os mais utilizados na modelagem termodinâmica dos sistemas de interesse deste estudo.

Tabela 2.3 – Modelo termodinâmico por referência

Referência	Sistemas
Hong (1981)	Peng-Robinson / Quadrática
D'Souza et al. (1988)	Peng-Robinson / Patel-Teja
Brunner et a. (1994)	Redlich-Kwong
Avaulee et a. (1997)	Peng-Robinson – contribuição de grupos
Gosh et al. (1998)	Peng-Robinson-SV / Wong-Sandler
Shariati et al. (1998)	Peng-Robinson
Daridon et al. (1998)	PR, SRK, PR-VT, SBRJ, Patel-Teja
Lagourette et al. (1999)	PR, SRK, NS, KL, SBR
Bordet et al. (2001)	Peng-Robinson
Bessieres et al. (2001)	BWR - Nishiumi , Kesler-Lee
Jaubert et al. (2004/2005), Vitu(2008), Privat (2008)	PPR78
Polishuk et al. (2001/2003a/2003b/2004)	GPDA
Nieuwoudt et al. (2002)	SRK, PR - SV, Patel-Teja, CSPHC
Zhiyi et al. (2004)	PHSC
Jha et al. (2005)	Peng-Robinson / Quadrática
López et al. (2006)	PR-SV/Wong-Sandler

2.4 – Extração com fluido supercrítico de petróleo e frações de petróleo

A extração por fluido supercrítico (EFSC) pode ser uma alternativa viável aos processos de separação convencional de hidrocarbonetos pesados na indústria de refino de petróleo. A *performance* da extração por fluido supercrítico no fracionamento de misturas multicompostas depende de vários fatores: densidade do solvente, diferenças de solubilidade e forças intermoleculares entre soluto e o solvente supercrítico (HWANG et al., 1996).

Utilizando a técnica de extração por fluido supercrítico para tratar cargas pesadas, podem ser obtidos produtos menos viscosos do que a carga usando uma tecnologia mais limpa, não sendo necessário o uso de solventes tóxicos enquanto que os cortes finais, que contêm a maioria dos contaminantes e asfaltenos, podem ser adequadamente descartados (ZHAO, 2005).

Deo et al. (1994) verificaram o uso da extração com propano supercrítico para separar asfaltenos de carga betuminosa. Foi utilizado um extrator contínuo em várias condições de temperatura e pressão. O máximo de asfaltenos obtido no resíduo da extração foi na condição vizinha à temperatura crítica do propano. Compostos saturados e aromáticos foram preferencialmente extraídos enquanto a relação entre asfaltenos e resinas aumentou no resíduo da extração em relação à carga original. O percentual de asfaltenos separado no resíduo foi maior do que o existente inicialmente na carga (betume). Através da análise podemos concluir que durante o processo de EFSC alguns compostos que inicialmente não eram separados como asfaltenos sofrem alterações e passam a ser classificados como tais.

Hwang et al. (1995) desenvolveram um trabalho experimental utilizando CO_2 supercrítico como solvente e óleo cru como carga. O objetivo do trabalho foi verificar a influência da densidade e do ponto crítico do solvente (como variáveis de processo) nos resultados da extração, tendo-se concluído que: (i) a *performance* da extração é dependente da densidade do solvente. O aumento da pressão leva ao aumento da densidade do CO_2 que leva ao aumento do rendimento da extração; (ii) na vizinhança da temperatura crítica do CO_2 as extrações foram mais eficientes, de forma que neste ponto, a densidade não é a única variável a governar a extração; (iii) a extração de compostos pesados aumenta com o tempo do processo e com a pressão da extração. Esse fato é evidenciado pela variação da cor dos produtos

obtidos que mostraram que mais compostos parafínicos e menos compostos aromáticos e naftênicos foram extraídos ao longo da extração. Para a modelagem da extração com fluido supercrítico de uma mistura complexa de hidrocarbonetos como o óleo cru, foram utilizados: equação de estado Soave-Redlich-Kwong (SRK), procedimento de agrupamento de grupos tendo sido selecionados seis pseudocompostos e as correlações de Kesler-Lee para estimação das propriedades críticas dos pseudocomponentes. O modelo forneceu bons resultados comparados aos experimentais tendo em vista a complexidade e as incertezas envolvidas.

Em continuidade ao trabalho anterior, Hwang et al. (1995) estudaram o comportamento da extração supercrítica do petróleo e do seu resíduo de vácuo utilizando como solventes CO_2 e propano. Os objetivos deste trabalho foram: (i) verificar o efeito do uso de solventes com afinidades diferentes no rendimento de extração de cargas pesadas; (ii) conhecer o comportamento de fases sob uma faixa de temperatura e pressão próxima ao ponto crítico dos solventes usados; (iii) determinar a performance da extração como função da densidade do solvente e da volatilidade da carga. Verificou-se que: (i) a medida que a pressão aumenta, a densidade do solvente aumenta e a performance da extração também aumenta; (ii) a eficiência global da extração é governada por uma relação complexa entre eficiência do processo de extração e a volatilidade da carga; (iii) para o resíduo de vácuo a extração com CO_2 não apresentou bons resultados, diferente do que se observou quando se usou propano.

O trabalho de Shi et al. (1997) teve como objetivo o desenvolvimento de um novo método de separação do resíduo de vácuo diferente do usual SARA. A extração e fracionamento com fluido supercrítico foi empregada para separar 4 amostras de resíduo de vácuo oriundo da China (densidade na faixa de 0,94 a 0,99) em 15 a 17 cortes com rendimento de extração de 71,7 a 87,8% em peso. Propriedades físico-químicas como viscosidade, densidade, resíduo de carbono foram determinados para cada corte.

Bondar et al. (1998) estudaram a viabilidade da aplicação da extração com fluido supercrítico em cinco óleos de xisto. O solvente usado foi o CO_2. Verificou-se que o uso de metanol como modificador foi capaz de dobrar o rendimento da extração para uma das cargas, e que a eficiência da extração depende da composição da matriz mineral e da microestrutura do óleo de xisto.

Subramanian et al. (1998) empregaram o propano supercrítico como solvente em um estudo cujo objetivo era a extração de betumes de areia oleosa. Foram usadas quatro cargas com diferentes características químicas e físicas. Os experimentos foram conduzidos em cinco condições operacionais diferentes (combinação de três pressões e duas temperaturas). O rendimento cumulativo das extrações aumentou com o aumento da densidade do solvente para todas as condições e para as 4 cargas. Concluiu-se que a polaridade do soluto tem um importante papel no rendimento da extração para as quatro cargas. Cabe ressaltar que o estudo demonstrou que a *performance* da extração depende não só das condições operacionais, mas também, das características físicas e químicas da carga. Além disto, o processo de extração foi modelado para duas cargas através da equação de estado cúbica Peng-Robinson (PR), de um esquema de agrupamento de pseudocomponentes e as propriedades críticas dos pseudocomponentes foram estimadas via correlações de Kesler-Lee. Os resultados obtidos pelo modelo matemáticos foram razoáveis quando comparados aos resultados experimentais.

Sabe-se que a capacidade de solubilização da solução de um solvente aumenta com o aumento da densidade do solvente próxima a região crítica do mesmo. Desta forma, se o resíduo do petróleo é colocado em contato com um solvente em condição supercrítica, certo percentual do resíduo será solubilizado no solvente. Com a redução da pressão do sistema, esta parte do resíduo será separada do solvente por precipitação. Yang et al. (1999) utilizaram-se deste conhecimento para propor uma metodologia para o fracionamento de óleos pesados e resíduos de petróleo. Esta nova metodologia, que utiliza a extração com fluido supercrítico, seria uma alternativa à curva de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) utilizada na caracterização do petróleo e alguns de seus cortes. Vários hidrocarbonetos leves podem ser usados como solvente (propano, butano e pentano) e a maior temperatura usada na extração depende do solvente usado. A nova metodologia apresentou resultados satisfatórios uma vez que foi possível o fracionamento de 90% do cru chinês Daqing a 230ºC com pentano enquanto que o mesmo cru quando destilado segundo a curva PEV tinha apenas 55% recuperado a temperatura de 350ºC.

O resultados do trabalho de Liu et al. (1999) mostraram que o dióxido de carbono supercrítico é capaz de induzir a precipitação de componentes pesados presentes no óleo cru. A quantidade de material precipitado aumenta com a pressão

e diminui com a temperatura. Por outro lado, a solubilidade de óleo cru no CO_2 nas condições supercríticas aumenta com a pressão e com a temperatura.

Crause et al. (2000) desenvolveram um trabalho experimental para a separação de parafina oriunda da parafina oleosa utilizando CO_2 como solvente supercrítico. Neste estudo foram realizadas medidas para determinação dos dados de equilíbrio para a construção do diagrama de Janecke, que foi usado no cálculo do número de estágios teóricos da coluna. Os resultados obtidos indicaram que a extração por fluido supercrítico utilizando CO_2 como solvente quando comparado ao processo de destilação SPD (*short path destilation*) não foi vantajoso. È apresentado um algoritmo para a simulação de casos de EFSC e, como os resultados de simulação foram promissores, o autor sugeriu o estudo do uso de outros solventes. Desta forma, Crause et al. (2002) desenvolveram um novo trabalho experimental para a separação de parafinas oriunda da parafina oleosa a partir da extração por fluido supercrítico, utilizando desta vez etano como solvente. O trabalho envolveu as seguintes etapas: modelagem matemática do processo de extração por fluido supercrítico, estudo experimental e avaliação econômica com comparação com outros processos para essa separação. Os autores concluíram que em função dos custos de investimento, custos operacionais e considerando os impactos ambientais o melhor método para a extração de parafinas de cargas contendo quantidades significativas de material mais pesado do que *n*-C_{45} é a extração por fluido supercrítico.

Pode-se dizer que os asfaltenos correspondem à fração do petróleo insolúvel em *n*-heptano. No entanto outros compostos estão presentes nesta fração, pois também são insolúveis em *n*-heptano, mas não apresentam tendência à formação de coque. Estes compostos são principalmente as parafinas pesadas. De acordo com Teixeira et al. (2000a), a técnica indicada para a separação de parafinas pesadas de cargas asfaltênicas é a EFSC. Em seu trabalho experimental, foram utilizados CO_2 como solvente e massa de asfaltenos oriunda de resíduos atmosféricos variados. O procedimento consistiu na passagem de CO_2, a temperatura e pressão acima do seu ponto crítico, pela amostra. Para a avaliação dos resultados das extrações foi utilizada a calorimetria diferencial de varredura (DSC). O trabalho experimental além de muito laborioso apresentou diversas dificuldades na sua condução, mas os resultados confirmam a capacidade do processo em separar as parafinas de alto peso molecular desta fração do petróleo.

Teixeira et al. (2000b) ao realizarem estudos preparativos com o objetivo de utilizar a extração com CO_2 supercrítico para extração quantitativa de componentes parafínicos responsáveis por algumas características indesejadas do asfalto observaram alguns pontos interessantes: *n*-parafinas padrões são quimicamente instáveis nas condições de extração empregadas, o que torna qualquer medida de referência para frações de parafinas de asfalto inútil. Vale ressaltar que as reações observadas nas condições empregadas não acontecem em condições subcríticas.

Park et al. (2000) apresentaram um estudo no qual o hexano supercrítico foi o solvente escolhido para o fracionamento de um óleo aromático pesado. Foram investigados os efeitos da pressão e da temperatura no comportamento da extração e na sua seletividade. Observou-se que a distribuição dos pontos de ebulição das frações obtidas através de extração com comportamento de fases líquido-vapor é claramente diferente da distribuição de ponto de ebulição da carga o que não se observa quando da extração líquido-líquido. Além disto, verificou-se que o aumento da temperatura leva a um aumento da taxa de extração com a mesma seletividade. Já o aumento da pressão leva a um aumento da taxa de extração com queda da seletividade. Os asfaltenos foram separados apenas na extração líquido-vapor.

Waintraub et al. (2000), com o objetivo de diminuir o consumo energético e melhorar o rendimento em óleo desasfaltado, apresentaram um estudo sobre a conversão de uma unidade industrial de desasfaltação convencional em uma unidade de desasfaltação com recuperação supercrítica do solvente. A fim de melhor entender o comportamento das fases do sistema composto pelo óleo desasfaltado e propano foram feitos testes em uma célula PVT de forma a definir a melhor relação solvente/óleo. Foi então proposto um novo fluxograma para que a planta existente na refinaria RLAM da PETROBRAS passasse a operar com recuperação supercrítica de solvente e aumento da relação solvente óleo de 9:1 para 12:1 com aumento de 4% no rendimento em óleo lubrificante básico de grau “bright stock”.

No trabalho de Rudzinski et al. (2000) é realizada uma revisão completa da literatura até outubro de 1999 sobre separação e identificação de compostos presentes no petróleo através de técnicas convencionais e também baseadas em tecnologias com fluidos supercríticos destacando os resultados obtidos em cada trabalho.

Guiliano et al. (2000) realizaram um estudo experimental da extração de uma fração de asfaltenos precipitada do petróleo Árabe Leve usando como solvente o

CO_2 supercrítico. Foram analisadas várias condições operacionais (pressão, temperatura, tempo de extração e presença de co-solvente). A pressão e a presença de co-solvente se mostraram os principais parâmetros na eficiência do processo. Comparando a extração nas mesmas condições na presença ou não de co-solventes (tolueno ou diclorometano) verificou-se que com os mesmos o extrato apresenta alcanos mais pesados, mais ramificados e ciclo-alcanos mais complexos.

Zhuang et al. (2000) realizaram um trabalho experimental de extração de piche de petróleo com tolueno supercrítico nas temperaturas de 600, 620 e 640 K, pressão variando na faixa de 70 a 130 bar e relação tolueno/piche 2/1 e 3/1. A fração mássica de piche na fase rica e na fase pobre em tolueno foram medidas. Além disto, foi desenvolvido um modelo termodinâmico com bons resultados, com três parâmetros ajustáveis, que incorporou a equação de estado SAFT, dados de caracterização do piche e conceitos da termodinâmica do contínuo. Para os cálculos também foi necessária a geração de uma mistura de pseudo-componentes baseada na distribuição de peso molecular do piche.

Com o objetivo de caracterizar e quantificar resíduos oriundos do processamento do petróleo, Teixeira et al. (2001) apresentaram um novo trabalho no qual foi explorado o seguinte conceito: possibilidade do ajuste da seletividade e a capacidade de solvatação. Foi desenvolvido um procedimento geral no qual os alcanos de longas cadeias são seletivamente extraídos. O solvente usado foi o CO_2 e o extrato foi recolhido sobre esferas de vidro à pressão ambiente. As condições operacionais foram temperatura de 150ºC, pressão de 400 atm e vazão de solvente de 10 ml/min. Os resultados comprovaram a eficácia da extração com fluido supercrítico para a separação de materiais muito pesados. A capacidade de solvatação conseguida nas condições de extração, praticamente possibilitou a extração quantitativa de parafinas muito pesadas enquanto que a seletividade obtida garantiu que os asfaltenos não fossem solúveis no solvente.

Segundo Bordet et al. (2001) as parafinas com tamanho de cadeia até n-C_{28} são solúveis em CO_2 supercrítico a 40°C e sob alta pressão (> 25MPa). Porém a solubilidade diminui drasticamente com o aumento do número de carbonos na cadeia (n-C_{36} não é solúvel em CO_2 supercrítico).

Zhao et al. (2004) utilizaram a extração e fracionamento com fluido supercrítico para preparar cortes de uma variedade de resíduos de vácuo de petróleo. Os cortes foram caracterizados e separados em classes de solubilidades (saturados,

aromáticos, resinas e asfaltenos). Diferente do que se observa com as medidas de características médias do resíduo de vácuo, os dados da caracterização dos cortes mostram uma distribuição incomum de contaminantes chaves com aumento de concentração à medida que o corte se torna mais pesado. Os dados relativos à caracterização dos cortes foram utilizados para o desenvolvimento de um índice característico (K_R) que relaciona a composição em hidrocarbonetos da carga com a reatividade da carga e com a capacidade de processamento. De forma semelhante, em Zhao et al. (2005) foi utilizada a extração e o fracionamento supercrítico para separar uma variedade de resíduos de petróleo e outros óleos pesados em cortes mais estreitos. Cada corte foi analisado e separado entre: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. O solvente da extração foi o *n*-pentano supercrítico com temperatura de 200ºC. Quando o solvente usado foi o propano, a temperatura da extração foi de 100ºC. A pressão da extração foi iniciada em 4 MPa e aumentada até 12 MPa numa taxa de 1 MPa/h. Os teores de contaminantes (enxofre, nitrogênio, resíduo de carbono conradson, níquel e vanádio) aumentaram a medida que o mesmo ficava mais pesado

Edwards et al. (2005) utilizaram a extração com gás denso para o fracionamento e caracterização de resíduo de petróleo, utilizando tolueno como solvente. Neste tipo de processo, o solvente é um gás denso com temperatura próxima à sua temperatura crítica e com pressão suficientemente alta de forma que sua capacidade extrativa seja superior à do gás ideal. A pressão pode ser próxima à usada na extração com fluido supercrítico ou à pressão crítica do solvente, o que vai depender da solubilidade do soluto a ser extraído na fase solvente. Os resultados indicaram que esta técnica pode ser utilizada quando técnicas cromatográficas não são aplicáveis.

Uma vez que o CO_2 supercrítico é um potente solvente para a extração de hidrocarbonetos presentes no óleo cru, Al-Marzouqui et al. (2007) realizaram um estudo em escala laboratorial a fim de investigar a capacidade do CO_2 supercrítico extrair hidrocarbonetos de um solo saturado de óleo. Amplas faixas de temperatura e de pressão foram estudadas. De forma geral observa-se um aumento da eficiência da extração com o aumento da pressão e diminuição da temperatura. O aumento do rendimento da extração aumenta com a pressão para toda a faixa de temperatura investigada, no entanto, observa-se a aumento da extração com a queda de

temperatura para uma estreita faixa de pressão e para pressão moderada a variação da temperatura não influencia o rendimento da extração.

Através da Tabela 2.4 verifica-se que vários autores utilizaram com sucesso a tecnologia de extração com fluido supercrítico no tratamento de cargas pesadas como o petróleo e seus resíduos, muitos dos mesmos usando o dióxido de carbono como solvente.

Tabela 2.4 – Solvente supercrítico e carga na EFSC por referência

Referência	**Sistemas**
Deo et al. (1994)	Solv: Propano – Carga: Betume
Hwang et al. (1995)	Solv: CO_2 – Carga: Petróleo
Hwang et al. (1996)	Solv: CO_2 e Propano – Carga: Petróleo e RV
Bondar et al. (1998)	Solv: CO_2 – Carga: óleo de xisto
Subramanian et al. (1998)	Solv: Propano – Carga: areia oleosa
Yang et al. (1999)	Solv: Pentano – Carga: Petróleo
Liu et al. (1999)	Solv: CO_2 – Carga: Petróleo
Crause et al. (2000)	Solv: CO_2 – Carga: Parafina oleosa
Crause et al. (2002)	Solv: etano – Carga: Parafina oleosa
Teixeira et al. (2000)	Solv: CO_2 – Carga: RAT
Park et al. (2000)	Solv: hexano – Carga: aromático pesado
Guiliano et al. (2000)	Solv: CO_2 – Carga: Petróleo

2.5 - Conclusões parciais

Tendo em vista a revisão bibliográfica apresentada, alguns pontos devem ser ressaltados:

- Apesar das técnicas descritas e dos inúmeros trabalhos relacionados à determinação experimental do equilíbrio de fases a alta pressão envolvendo misturas binárias ainda são escassos os trabalhos com

misturas multicompostas de hidrocarbonetos e dióxido de carbono ou misturas formadas por resíduos ou frações de petróleo e o dióxido de carbono.

- Segundo a literatura, para o estudo experimental do comportamento de fases em equilíbrio de sistemas envolvendo petróleo e suas frações, o método acústico pode ser uma boa alternativa. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura, que utilizam a técnica acústica para estudo do comportamento de fases, reporta resultados de hidrocarbonetos puros, e em poucos casos de óleo cru ambos em alta temperatura e alta pressão. Poucos resultados de estudos de equilíbrio de fases de sistema constituído de hidrocarboneto ou petróleo ou fração do petróleo e solvente são encontrados.
- Quanto aos modelos termodinâmicos empregados para a predição do comportamento das fases em equilíbrio observam-se bons resultados relativos aos modelos baseados nas equações de estado como a de Peng-Robinson.
- Trabalhos apresentados na literatura demonstram a capacidade da extração com fluido supercrítico na separação de compostos presentes nas frações ou nos resíduos do petróleo.

CAPÍTULO III

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES A ALTA PRESSÃO

Este capítulo apresenta a descrição dos aparatos experimentais utilizados para a aquisição de dados de equilíbrio de fases a alta pressão, as metodologias usadas bem como os materiais utilizados, resultados obtidos, discussão dos resultados e discussão sobre as metodologias implantadas.

3.1. Materiais

Os reagentes usados nos experimentos foram: dióxido de carbono (CO_2) fornecido pela Lynde Gás com pureza mínima de CO_2 99,99% peso e concentrações máximas de: 80 ppm de nitrogênio, 5 ppm de água e 10 ppm de oxigênio, *n*-hexadecano fornecido pela VETEC Química com pureza de 99,0% peso, n-decano fornecido pela VETEC Química com pureza de 99,0% peso, 1,2,3,4 tetrahidronaftaleno (tetralina) fornecido pela VETEC Química com pureza de 98,0%, o decahidronaftaleno (decalina) fornecido pela VETEC Química com pureza de 99,0% peso e o etanol absoluto PA fornecido pela VETEC Química com pureza de 99,8% peso. Os produtos químicos usados não sofreram tratamento de purificação prévio.

A decalina ou decahidronaftaleno é uma mistura dos isômeros *cis*-decalina e *trans*-decalina. Não se conhecia a distribuição de isômeros na decalina usada. Foi realizada análise cromatográfica e medida de densidade em uma amostra desta decalina. A partir destas análises e de acordo com a metodologia descrita no Anexo 2, determinou-se a proporção dos isômeros na decalina utilizada, cujo resultado é apresentado na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 – Composição da decalina

Isômeros	Fração mássica
cis-decalina	0,4065
trans-decalina	0,5935

A amostra do resíduo atmosférico (RAT) utilizada no desenvolvimento deste trabalho de tese é oriunda do petróleo MARLIN cuja amostragem foi realizada em 2007.

3.2. Medidas dos dados de equilíbrio de fases

A seguir são apresentadas as descrições das metodologias adotadas para o estudo do comportamento das fases em equilíbrio pelos métodos visual e acústico.

3.2.1. Método visual

O método classificado pela literatura como estático sintético foi utilizado para a obtenção dos dados de equilíbrio de fases dos sistemas estudados. A sua principal característica é a realização do experimento em um sistema fechado conhecendo-se a composição inicial da amostra e a determinação do ponto de equilíbrio realizada indiretamente por técnicas não invasivas. Sua principal vantagem é que não necessita da retirada de amostra para análise, o que faz com que o experimento seja simples e seguro. No entanto, só é aplicável quando os índices de refração das fases em equilíbrio são diferentes, o que, garante a visualização nítida do aparecimento de uma nova fase.

Nesta metodologia, inicialmente, são introduzidas, no interior da célula de equilíbrio, as quantidades precisas das substâncias puras, fixando-se assim a composição global do sistema (z) que é mantida constante durante todo o experimento.

Para medidas em a uma temperatura constante é necessário ajuste e controle da mesma. O sistema é então pressurizado de forma que o mesmo esteja todo na

fase líquida. Realiza-se uma despressurização lenta do sistema até o aparecimento da segunda fase (1º bolha de vapor no caso da transição L→V) e determina-se a pressão de bolha para o sistema na composição aferida e temperatura controlada. Na transição de fases, a composição global do sistema é a composição da fase predominante (líquida). Desta forma, é possível obter a composição de uma das fases na temperatura e pressão do sistema. Os demais pontos do diagrama são determinados variando-se a temperatura e a composição global da mistura. Com as pressões medidas é possível construir a curva do ponto de bolha (P-T-x) ou a curva do ponto de orvalho (P-T-y).

3.2.1.1 - Aparato experimental

O fluxograma apresentado na Figura 3.1 representa o aparato experimental utilizado formado pelos seguintes equipamentos e instrumentos:

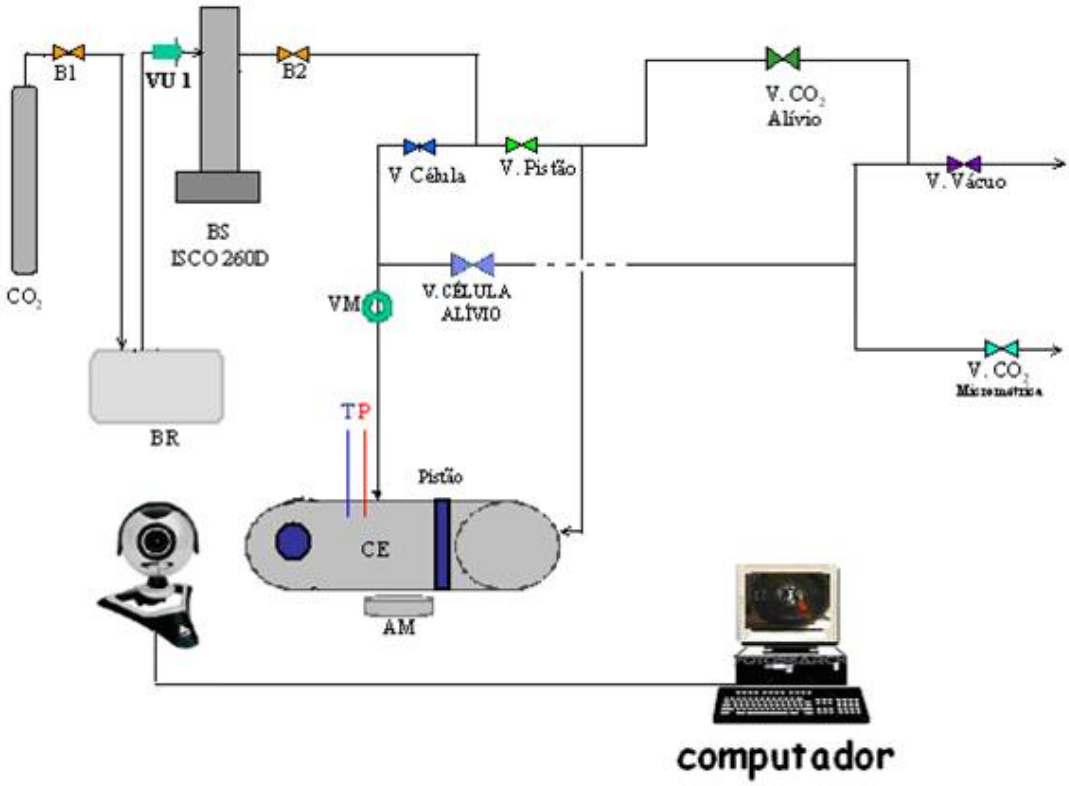


Figura 3.1 – Fluxograma do aparato experimental - método visual

- CO2 - Cilindro de CO_2: utilizado para armazenamento do solvente.

- BR - Banho Ultratermostático (Quimis – Modelo 02142): o banho utiliza uma mistura água/etanol na temperatura de 15°C. É utilizado para: (i) resfriar a corrente de dióxido de carbono antes que a mesma entre na bomba de alta pressão e (ii) circular na camisa de resfriamento em volta do cilindro da bomba mantendo o dióxido de carbono à temperatura constante.
- BS - Bomba de Alta Pressão (Bomba Seringa ISCO modelo 260D – Figura 3.2): possui um cilindro com volume de 260 mL, pressão de operação máxima de 500 atm e fluxo máximo de 107 mL/min. Permite a quantificação do volume de gás deslocado do cilindro da bomba para a célula de equilíbrio. Este equipamento permite operação com pressão constante além de permitir a programação do gradiente a ser utilizado, definindo-se pressão inicial, pressão final e taxa de variação da pressão.

Figura 3.2 – Bomba seringa ISCO modelo 260 D

- CE - Célula de equilíbrio de volume variável (Figuras 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6): construída em aço inox 316, com diâmetro interno de 17,9 mm e comprimento de 140,5 mm. Sua capacidade máxima é de 18 ml (água a 20 ^{o}C e 1 atm). No interior da célula existe um pistão, cujo movimento, é

responsável pelo controle do volume e, assim, da pressão do sistema. O pistão também é construído em aço inox 316, com diâmetro interno de 17,5 mm e comprimento de 41 mm. Em cada um dos dois lados do pistão, temos um anel de *viton* que são responsáveis pela perfeita vedação dos dois compartimentos da célula (Figura 3.7). A célula possui três orifícios na parte superior: (i) entrada do sensor de temperatura, (ii) entrada do transdutor de pressão e (iii) alimentação do CO_2. Na parte traseira da célula existe um orifício utilizado para a entrada do fluido (CO_2) responsável pelo movimento do pistão (Figura 3.3).

Figura 3.3 – Célula de equilíbrio – vista superior

Figura 3.4 – Célula de equilíbrio – vista do visor frontal de safira

Figura 3.5 – Célula de equilíbrio – vista do interior da célula através de foto tirada pela *web cam* (Equilíbrio Líquido-Vapor)

Figura 3.6 – Célula de equilíbrio – vista do interior da célula através da foto tirada pela *web cam* (Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor)

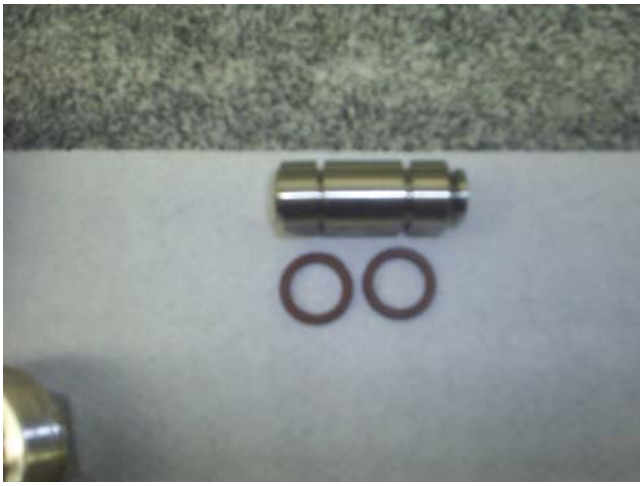


Figura 3.7 – Pistão com 2 anéis de viton

Figura 3.8 – Montagem do visor frontal de safira – anel de teflon/janela de safira/ anel de cobre/ rosca para fechamento

- Visores de Safira (Swiss Jewel Company): a célula de equilíbrio possui uma janela frontal (Modelo nº W26.90 com diâmetro = 0,995/1,005 in e espessura = 0,370/0,380 in) para a visualização do interior da célula e uma janela lateral, para a iluminação do interior da célula (modelo nº W16.00, diâmetro = 0,623/0,627 in e espessura = 0,1855/0,1895 in) (Figura 3.8) .
- AM - Placa de Agitação Magnética (IKA modelo GMAG-HS 7): o sistema de agitação é utilizado para que o equilíbrio seja atingido mais rapidamente. Uma pequena barra de ferro recoberta com teflon de 3 x 10 mm é inserida no interior da célula. A mesma é acionada pela placa de agitação utilizada na velocidade 2.
- Válvula de Via Única - *Check Valve* (HiP modelo SS-CHS2): a função desta válvula é permitir o fluxo em apenas um sentido, tendo sido colocada na entrada da bomba seringa, evitando que as altas pressões de trabalho fossem aplicadas a “cabeça” do cilindro.
- Válvula CO_2 Alívio – válvula esfera SS-4SKPS4: esta válvula é utilizada para retirar o CO_2 que está na parte traseira do pistão e não foi recuperado pela bomba.
- Válvula Célula – válvula agulha SS - 20KF4: sua abertura permite o fluxo de solvente da bomba para a parte frontal da célula de equilíbrio

- Válvula Pistão - válvula agulha SS-20VS4: através da manipulação desta válvula o solvente é alimentado para movimentar o pistão e pressurizar o sistema.
- VM – válvula micrométrica SS - 31RS4 – utilizada no carregamento da célula. Esta válvula garante um controle da vazão de alimentação permitindo uma alta confiabilidade na quantidade de solvente transferida para a célula.
- P - Sensor de Pressão (GEFRAN modelo TK-E-1-E-B35D-H-V): transmissor de pressão modelo TK, pressão de trabalho de 0 a 350 bar, sinal de saída de 4 a 20 mA e erro de 0,25%. O sensor de pressão foi colocado diretamente na célula evitando a ocorrência de volume morto. O mesmo foi calibrado no laboratório da CEG (credenciado junto ao INMETRO).
- T - Sistema de aquecimento/controle e indicação de temperatura, composto de:
    - Fita de aquecimento (FISATON com 60 mm de espessura e 1,3 m de comprimento – 110 Volts) enrolada em volta da célula de equilíbrio é responsável pelo aquecimento do sistema.
    - Termopar tipo J (ECIL modelo MS11 - TERMOPAR ISOL MINERCOM POTE) - termopar de isolação mineral com pote, tipo "J", simples, haste em inox 316, ∅1,5mm, comprimento "U"=100mm, pote liso em inox, com rabicho flexível de comprimento "R" = 1500mm) responsável pela medida da temperatura no interior da célula.
    - Indicador/Controlador de Temperatura Microprocessado (Novus modelo N 480D) e Relé de Estado Sólido c/ Dissipadores responsáveis pela indicação da temperatura da célula e controle do aquecimento através da fita de aquecimento.

O sistema de medição e indicação de temperatura foi aferido através de medidas simultâneas com termômetro ASTM 12C com certificado de calibração emitido por empresa credenciada junto a Rede Brasileira de Calibração.

- *Web cam* (Modelo Logitech Quickcam Orbit AF) – para visualização do interior da célula esta *web cam*, com excelente resolução, está ligada a um computador onde a visualização do experimento é realizada em tempo real e gravada para futuras observações.

Observações: Apesar de muitos autores realizarem a visualização da transição de fases diretamente através da safira observou-se que o uso da câmera torna o trabalho muito mais seguro e preciso. A câmera amplia o campo de visão e o zoom torna visíveis fenômenos imperceptíveis ao olho humano. Além disto, o analista minimiza a sua exposição a riscos.

3.2.1.2 – Procedimento experimental

De forma simplificada, o procedimento consiste das seguintes etapas:

1. A célula e todas as linhas são preenchidas com o solvente a ser utilizado (a baixa pressão) e depois evacuadas de forma a remover todo o ar remanescente.
2. Em função da composição global da mistura a ser estudada, uma determinada quantidade do hidrocarboneto é pesada, dentro de uma seringa, em uma balança analítica (Metler/Toledo – Modelo Adventurer Ohaus). O material é transferido para o interior da célula e a seringa é novamente pesada. A massa de hidrocarboneto realmente introduzida na célula é a diferença entre as duas pesagens. Este valor é utilizado para recalcular o volume de solvente a ser adicionado à célula para compor a composição global pré-definida. O formulário utilizado para registro dos dados relevantes de cada corrida experimental é apresentado no Anexo 5.
3. O solvente é carregado para dentro da célula de equilíbrio, sem que nenhuma pressão seja aplicada no fundo do pistão, garantindo que o experimento seja iniciado com a célula no seu volume máximo, de acordo como as etapas descritas a seguir:
    - Para cada condição de temperatura e pressão é conhecida, pela bomba seringa, o volume de solvente presente no seu

reservatório. Para que essa medida seja precisa é fundamental que o solvente seja mantido como líquido comprimido. A massa de CO_2 a ser adicionada é controlada pela queda do volume à medida que o mesmo é transferido da bomba para a célula de equilíbrio. Cabe ressaltar que se faz necessário o conhecimento da densidade do CO_2 como líquido comprimido nas condições de temperatura e pressão em questão para cálculo da massa de CO_2 (Ver Anexo 5). Durante a transferência do dióxido de carbono a sua densidade deve ser constante. Para isto, a etapa de transferência do solvente para a célula é realizada com a bomba seringa operando no modo pressão constante (100 bar) e com a temperatura do seu reservatório constante e controlada através da passagem de fluido refrigerante na sua camisa (15ºC).

4. O conteúdo da célula é mantido sob agitação através da ação do agitador magnético.
5. O aquecimento do sistema é iniciado até que o mesmo atinja a temperatura desejada.
6. É iniciada a pressurização do sistema até que o mesmo se encontre em uma única fase (por medida de segurança, a pressurização é feita gradualmente e com máximo cuidado garantindo que o pistão não ultrapasse a janela lateral de safira). Quando o sistema encontra-se em uma única fase é deixado estabilizar, sob agitação, por cerca de 30 minutos;
7. Após a estabilização, com a temperatura controlada, realiza-se uma despressurização lenta do sistema até que o mesmo volte a apresentar mais de uma fase, seja pela turvação ou pela formação de bolhas na solução (transição de fases). Nesta etapa determina-se a faixa de pressão onde ocorreu a transição de fases. A despressurização é programada na bomba seringa de forma que o solvente utilizado para movimentar o pistão é recuperado para o reservatório da bomba. São definidas: pressão inicial (pressão em que o sistema se encontra no início da despressurização), pressão final e taxa de despressurização. Foi utilizada uma taxa de -3 bar/minuto.

8. Conhecida a faixa de pressão da transição, o sistema é novamente pressurizado e o procedimento de despressurização realizado. Esta etapa é repetida pelo menos 2 vezes a fim de se determinar a repetibilidade do experimento.
9. A nova isoterma é estabelecida e o procedimento repetido. Desta forma para uma dada composição global a curva de pressão-temperatura é determinada.

O Anexo 3 apresenta uma lista com os cuidados a serem tomados na montagem da célula de equilíbrio.

3.2.1.3 – Validação do experimento

Os resultados do sistema dióxido de carbono - *n*-hexadecano na temperatura de 40ºC foram previamente publicados por Tanaka et al. (1993), Souza et al. (1988) e Nieuwdout et al. (2002) tendo sido utilizados para validar o aparato experimental montado em conjunto com o procedimento operacional adotado. A Figura 3.9 apresenta estes resultados comparativamente aos obtidos no presente trabalho onde se verifica a concordância entre os mesmos.

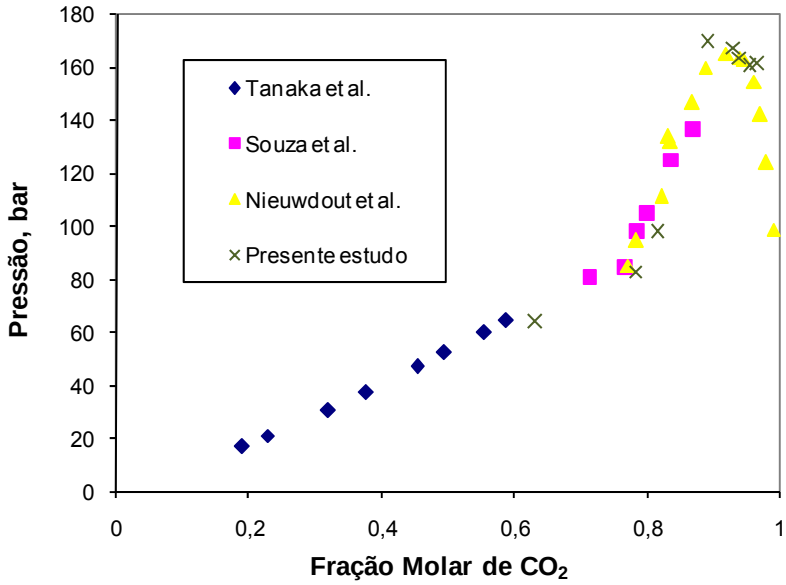


Figura 3.9 – Curva de pressão versus composição da fase líquida CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ – T=40ºC

3.2.1.4 – Resultados e discussão

Foi determinada, nas temperaturas de 40ºC e 50ºC, a curva da pressão de bolha das seguintes misturas: (i) dióxido de carbono - *n*-hexadecano (Tabela 3.2), (ii) dióxido de carbono - decalina (Tabela 3.3), (iii) dióxido de carbono - *n*-hexadecano - decalina (Tabela 3.4), (iv) dióxido de carbono - *n*-hexadecano – decalina - tetralina (Tabela 3.5), (v) dióxido de carbono - *n*-decano – decalina - tetralina (Tabela 3.6) e (vi) dióxido de carbono - *n*-decano - *n*-hexadecano - decalina - tetralina (Tabela 3.7). Os resultados são apresentados por tipo de sistema. Nos sistemas com mais de um hidrocarboneto a proporção mássica entre os hidrocarbonetos foi mantida aproximadamente igual entre os mesmos variando-se apenas a relação mássica entre o dióxido de carbono e a mistura de hidrocarboneto.

Durante as corridas experimentais verificou-se que a forma e a posição que a primeira bolha de vapor surgia dependiam da composição do sistema. Em alguns casos, a visualização do surgimento da primeira bolha de vapor é nítida e de fácil identificação pelo aparecimento de uma bolha bem característica. Em outros casos observa-se que o sistema, inicialmente transparente (é possível visualizar o pistão com seus detalhes), passa a apresentar uma aparência turva indicando que já existem pequeninas bolhas em equilíbrio com a fase líquida predominante. Nestes casos a identificação do ponto de bolha é difícil e a etapa de pressurização/despressurização deve ser repetida mais vezes para se determinar a pressão onde se inicia o turvação. À medida que os resultados forem apresentados e discutidos algumas fotos são apresentadas com o objetivo de identificar essas peculiaridades e destacar alguns pontos importantes identificados ao longo dos experimentos.

No Anexo 1, são apresentados todos os resultados obtidos para cada sistema bem como o desvio padrão para cada composição. Uma vez que não é possível repetir o carregamento da célula exatamente com a mesma composição as repetições foram feitas apenas na etapa de pressurização e despressurização do sistema para identificar a pressão de bolha.

Sistemas Binários:

Foram realizados experimentos com os seguintes sistemas binários: dióxido de carbono - *n*-hexadecano e dióxido de carbono - decalina.

- **Dióxido de Carbono - *n*-Hexadecano**

A Tabela 3.2 apresenta os resultados obtidos na determinação da curva de ponto de bolha para o sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ nas temperaturas de 40ºC e 50ºC. O diagrama pressão versus composição da fase líquida para o sistema dióxido de carbono - *n*-hexadecano nas temperaturas de 40ºC e 50ºC relativo aos resultados obtidos no desenvolvimento do presente estudo é apresentado na Figura 3.10.

Tabela 3.2 – Pressão de bolha x composição global
CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$

Fração mássica *n*-C_{16}	**Pressão, bar** T = 40 ºC	**Pressão, bar** T = 50ºC
0,15	161,1	164,1
0,20	160,1	164,8
0,25	163,8	166,3
0,28	167,5	172,1
0,30	169,5	-
0,39	169,4	171,0
0,54	97,7	109,4
0,59	83,2	104,8
0,75	63,8	68,1

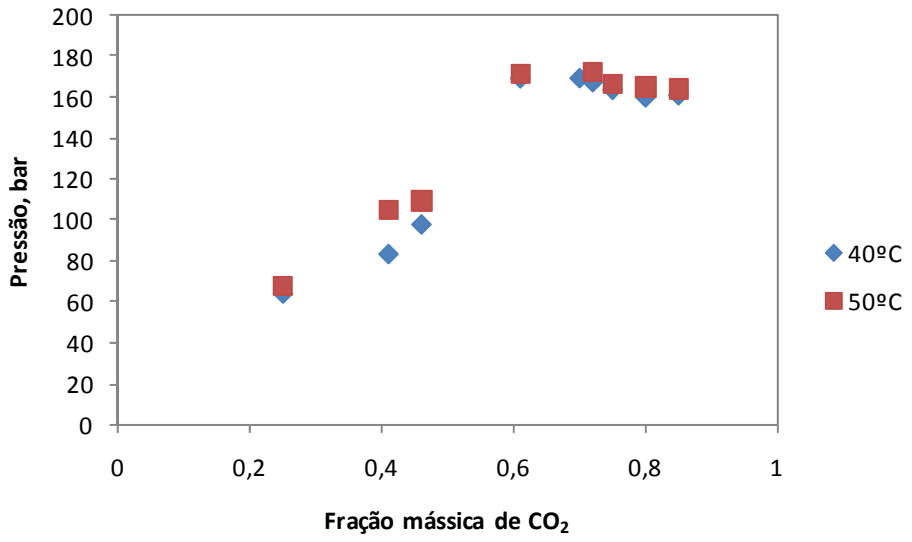


Figura 3.10 – Curva de pressão do ponto de bolha versus composição da fase líquida - CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ – T=40ºC e T=50ºC

Nas duas isotermas observa-se que inicialmente o aumento do teor de dióxido de carbono leva a um aumento da pressão de bolha do sistema e a partir de certo teor de dióxido de carbono a pressão de bolha passa a diminuir. Este comportamento, que também é observado no estudo de Nieuwdout et al. (2002), pode ser explicado pela existência de uma região do envelope de fases onde coexistem duas fases líquidas e uma fase vapor. Alguns autores como Schneider (1970) e Williams (1981) classificam o sistema CO_2 - *n*-hexadecano como tipo IV segundo o critério de Scoot e van Konynenburg. Já Spee et al. (1991), considera que este sistema apresenta as características do tipo III da mesma classificação. Em ambos os casos, o envelope de fases apresenta uma região onde coexistem duas fases líquidas em equilíbrio, uma mais rica em *n*-hexadecano e outra mais rica em dióxido de carbono e uma fase vapor mais rica em dióxido de carbono. A Figura 3.11 apresenta uma fotografia feita durante uma corrida experimental na temperatura de 40ºC de um sistema com 39% massa de *n*-hexadecano no instante em que a pressão era de 144,8 bar onde é possível identificar duas fases líquidas distintas e algumas bolhas da fase vapor correspondendo a região do envelope LLV.

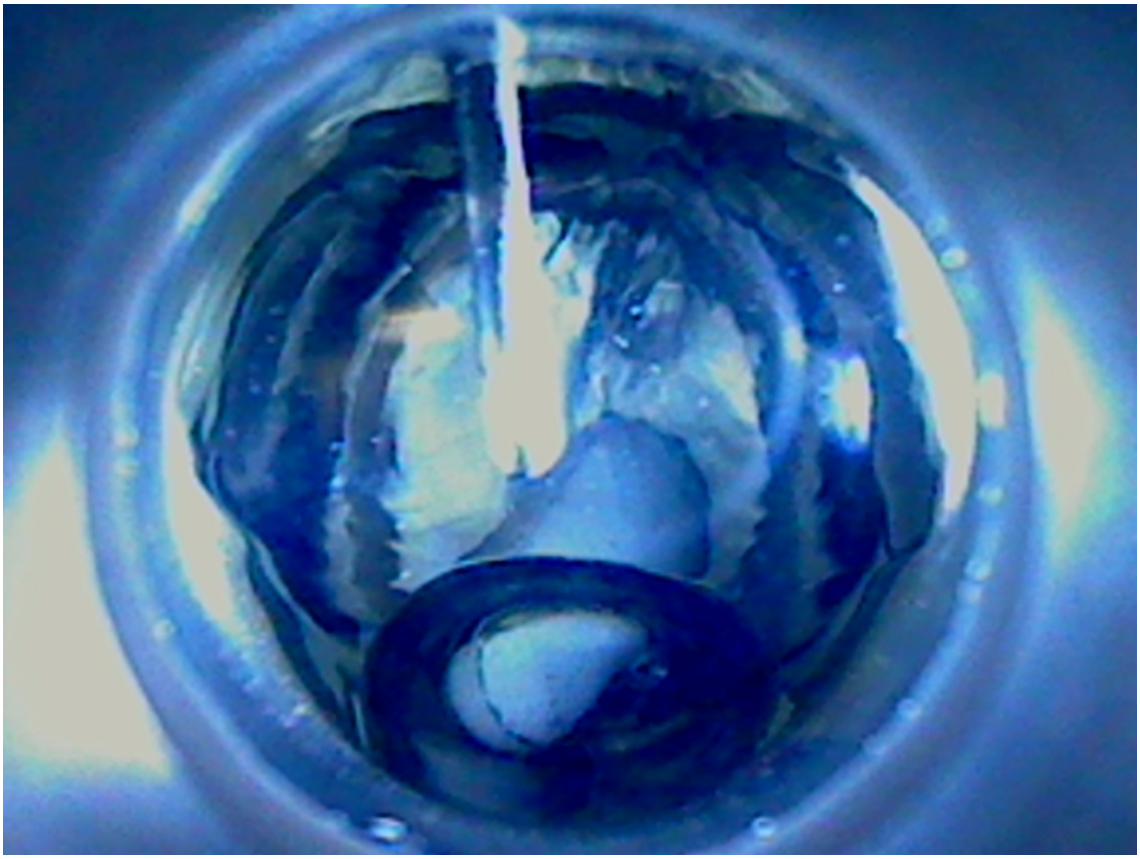
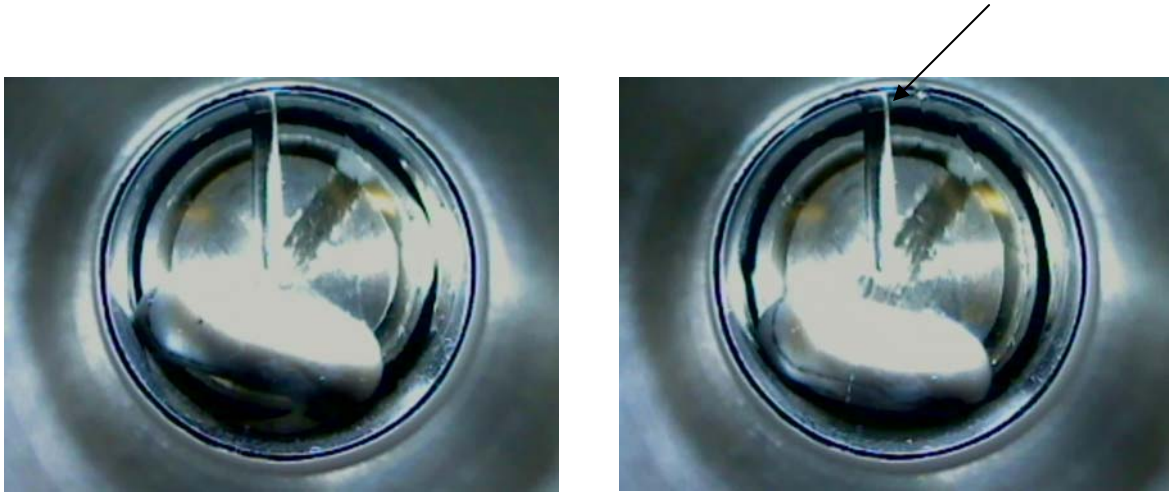


Figura 3.11 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ (39 % massa)– T=40ºC – P=144,8 bar – Equilíbrio LLV

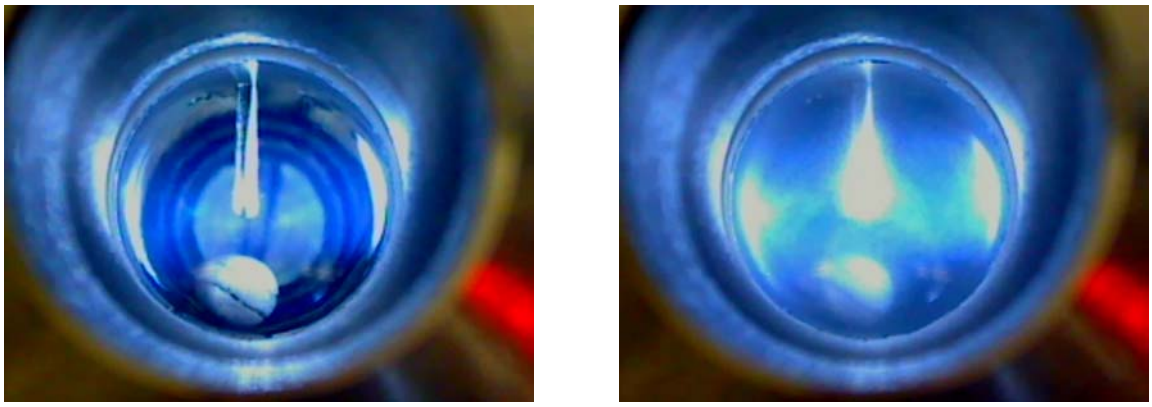
As Figuras 3.12 a 3.13 apresentam as fotos feitas antes do ponto de bolha (sistema todo na fase líquida) e no ponto de bolha para o sistema com fração mássica de *n*-hexadecano de 0,75 e 0,39 respectivamente; ambas na temperatura de 40ºC. Nas composições ricas em dióxido de carbono o ponto de bolha é caracterizado pela turvação do sistema. Já com as misturas ricas no *n*-hexadecano no ponto de bolha observa-se o surgimento de uma bolha que aparece inicialmente na base da célula e rapidamente ascende para parte superior como identificado pela seta na Figura 3.12.



Fase Líquida

Ponto de Bolha=63,8 bar

Figura 3.12 – Ponto de bolha do sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ (75% massa) - T=40ºC



Fase Líquida

Ponto de Bolha=169,4 bar

Figura 3.13 – Ponto de bolha do sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ (39% massa) - T=40ºC

- **Dióxido de Carbono - Decalina**

A Tabela 3.3 e a Figura 3.14 apresentam os resultados relativos ao sistema dióxido de carbono - decalina nas temperaturas de 40ºC e 50ºC.

Tabela 3.3 – Pressão de bolha x composição global CO_2 - decalina

Fração mássica decalina	Pressão de bolha, bar 40ºC	Pressão de bolha, bar 50ºC
0,151	111,2	128,9
0,200	132,2	138,9
0,249	137,5	142,0
0,320	140,0	144,6
0,400	113,4	121,6
0,470	78,7	90,5
0,598	70,1	85,7
0,751	66,5	69,5
0,870	30,0	33,7

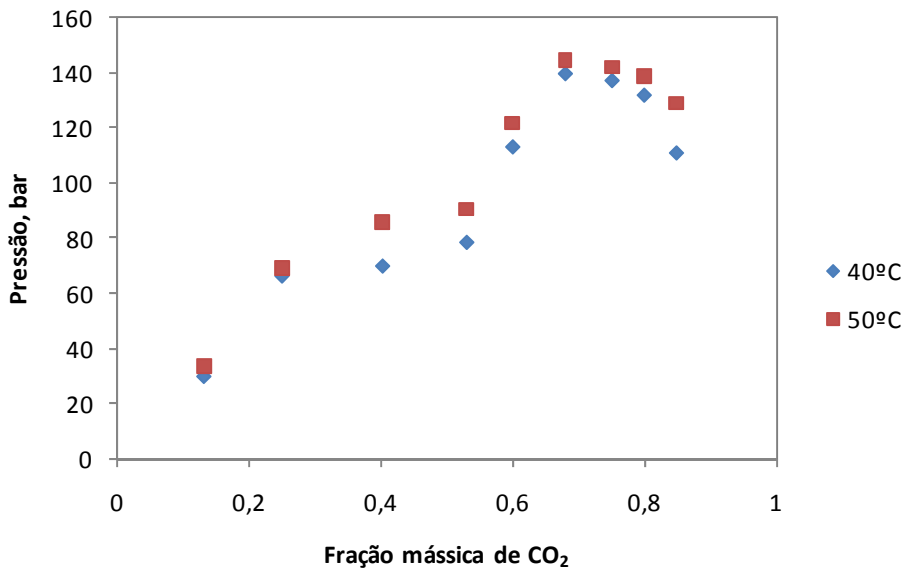


Figura 3.14 – Curva de pressão do ponto de bolha versus composição da fase líquida CO_2 - $C_{10}H_{18}$ – T=40ºC e T=50ºC

Em relação ao sistema dióxido de carbono - decalina, a mesma tendência é observada nas duas temperaturas medidas. Além disto, este sistema se comporta de forma semelhante ao sistema binário dióxido de carbono - *n*-hexadecano apresentando um ponto de máximo na curva de pressão de bolha correspondendo a uma fração mássica de dióxido de carbono de aproximadamente de 0,6. Esta semelhança não é surpresa uma vez que segundo Vitu et al. (2008) tanto o sistema binário composto por dióxido de

carbono e cis-decalina como o sistema binário formado de dióxido de carbono e trans-decalina são classificados como tipo III de acordo com o critério de van Konynenburg. Ainda segundo Vitu et al. (2008) o sistema dióxido de carbono - *cis*-decalina apresenta uma região do envelope do tipo LLV.

As Figuras 3.15, 3.16 e 3.17 mostram a transição observada na detecção da pressão do ponto de bolha em algumas composições determinadas previamente (fração mássica de decalina de 0,15; 0,40 e 0,60 na temperatura de 40ºC). Verifica-se que nas composições ricas em dióxido de carbono a identificação do ponto de bolha é feita pela turvação e nas composições ricas em decalina a primeira bolha é facilmente identificada de acordo com a Figura 3.17.

Fase Líquida Ponto de Bolha=111,2 bar

Figura 3.15 – Ponto de bolha do sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ (15% massa) – T= 40ºC

Fase Líquida Ponto de Bolha=113,4 bar

Figura 3.16 – Ponto de bolha do sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ (40% massa) – T= 40ºC

Fase Líquida

Ponto de Bolha=70,1 bar

Figura 3.17 – Ponto de bolha do sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ (60% massa) **-** T= 40ºC

Misturas ternárias:

- Dióxido de Carbono - *n*-Hexadecano - Decalina

Com o objetivo de estudar o comportamento de fases do sistema constituído de dióxido de carbono - *n*-hexadecano - decalina foram construídas as curvas do ponto de bolha deste sistema nas temperaturas de 40ºC e 50ºC. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.4 e na Figura 3.18.

Tabela 3.4 – Pressão de bolha x composição global
CO_2 - *n*-hexadecano - decalina

Composição, fração mássica			**Pressão de bolha (bar)**	
CO_2	**$C_{16}H_{34}$**	**$C_{10}H_{18}$**	**40ºC**	**50ºC**
0,1497	0,4183	0,4319	39,6	44,2
0,2500	0,3809	0,3689	58,9	70,7
0,3497	0,3303	0,3199	68,5	75,4
0,3994	0,3051	0,2954	69,8	81,3
0,4498	0,2794	0,2707	75,6	88,3
0,5000	0,2590	0,2410	79,3	88,5
0,6000	0,2075	0,1925	92,6	118,7
0,7000	0,1556	0,1444	154,4	161,1
0,7990	0,0993	0,1017	155,5	158,9

A Figura 3.18 apresenta o diagrama pressão versus composição da fase líquida para o sistema dióxido de carbono - *n*-hexadecano - decalina nas temperaturas de 40ºC e 50ºC. Em todas as composições observou-se que o aumento de 10ºC na temperatura do sistema leva a um pequeno aumento na pressão de transição da fase líquida para a fase vapor.

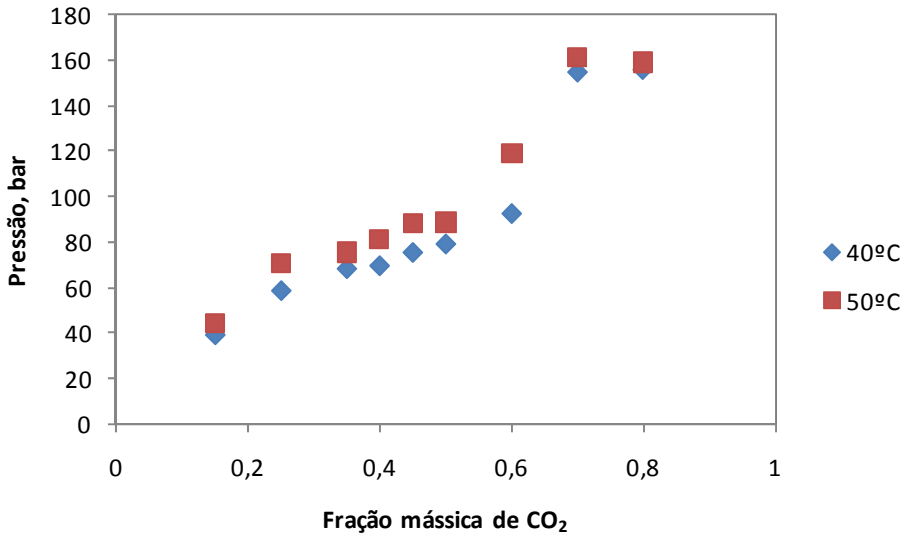


Figura 3.18– Curva de pressão do ponto de bolha versus composição da fase líquida - CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - *n*-$C_{16}H_{34}$ – T=40ºC e T=50ºC

As Figuras 3.19, 3.20 e 3.21 apresentam as imagens obtidas antes do ponto de bolha e no ponto de bolha. No sistema com a menor concentração de dióxido de carbono observa-se o surgimento de uma névoa na pressão de bolha. À medida que a concentração de dióxido de carbono aumenta é possível identificar o surgimento de micro bolhas na mistura. Finalmente na concentração de dióxido de carbono igual a 0,6 a primeira bolha é nitidamente identificada na parte superior da célula de equilíbrio.

Fase Líquida Ponto de Bolha=39,6 bar

Figura 3.19 – Ponto de bolha do sistema CO_2 (15 % massa) - *n*-$C_{16}H_{34}$ - $C_{10}H_{18}$
T= 40ºC

Fase Líquida Ponto de Bolha=79,3 bar

Figura 3.20 – Ponto de bolha do sistema CO_2 (50 % massa) - *n*-$C_{16}H_{34}$ - $C_{10}H_{18}$
T=50ºC

Fase Líquida Ponto de Bolha=92,6 bar

Figura 3.21 – Ponto de bolha do sistema CO_2 (60 % massa) - *n*-$C_{16}H_{34}$ - $C_{10}H_{18}$
T=50ºC

Misturas quaternárias:

Foram determinadas as curvas do ponto de bolha de dois sistemas formados por três hidrocarbonetos e o dióxido de carbono. Os sistemas eram compostos de um hidrocarboneto parafínico (alcano linear), um aromático e um naftênico: *n*-decano ou *n*-hexadecano, tetralina e decalina respectivamente.

- **Dióxido de Carbono - *n*-Hexadecano – Decalina - Tetralina**

Os resultados obtidos para o sistema dióxido de carbono – decalina - *n*-hexadecano/tetralina são apresentados na Tabela 3.5 e na Figura 3.22. As curvas do ponto de bolha nas duas isotermas apresentam comportamentos semelhantes sendo que na isoterma de 40ºC as pressões do ponto de bolha são menores do que as observadas a 50ºC

Tabela 3.5 - Pressão de bolha x composição global
CO_2 - *n*-hexadecano – decalina - tetralina

Composição, fração mássica				**Pressão de bolha (bar)**	
CO_2	**$C_{16}H_{34}$**	**$C_{10}H_{18}$**	**$C_{10}H_{12}$**	**T=40ºC**	**T=50ºC**
0,1525	0,3056	0,2573	0,2846	45,2	52,1
0,2511	0,2701	0,2273	0,2515	60,5	70,2
0,3515	0,2340	0,1969	0,2178	67,5	72,9
0,3993	0,2166	0,1823	0,2017	71,6	83,7
0,4496	0,1985	0,1671	0,1848	76,6	82,4
0,4988	0,1792	0,1615	0,1605	74,5	82,4
0,5995	0,1432	0,1291	0,1282	79,6	97,2
0,7002	0,1072	0,0966	0,0960	130,6	146,0
0,7999	0,0716	0,0645	0,0641	133,2	-

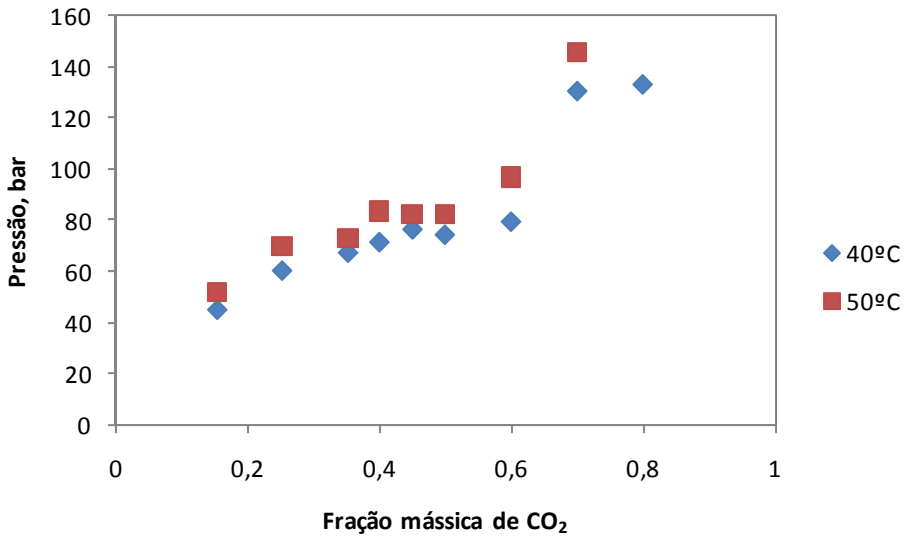
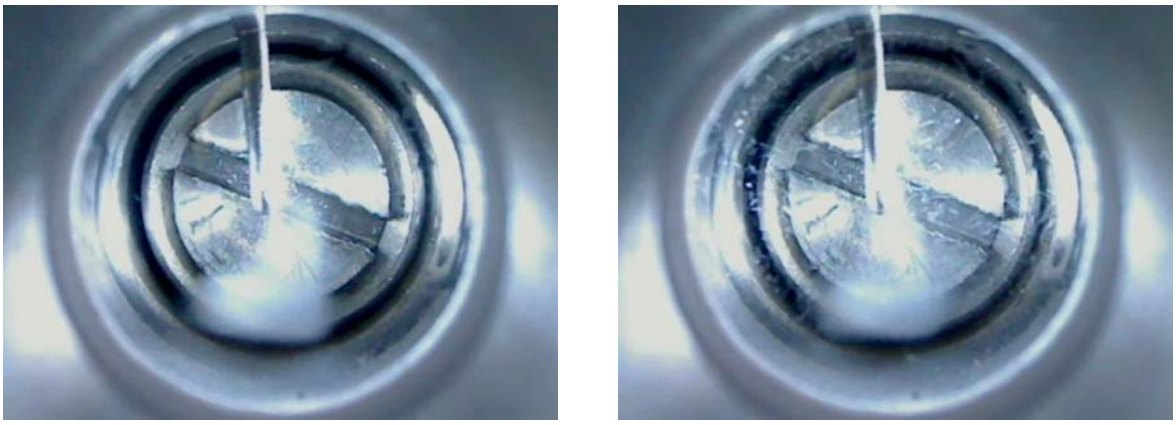


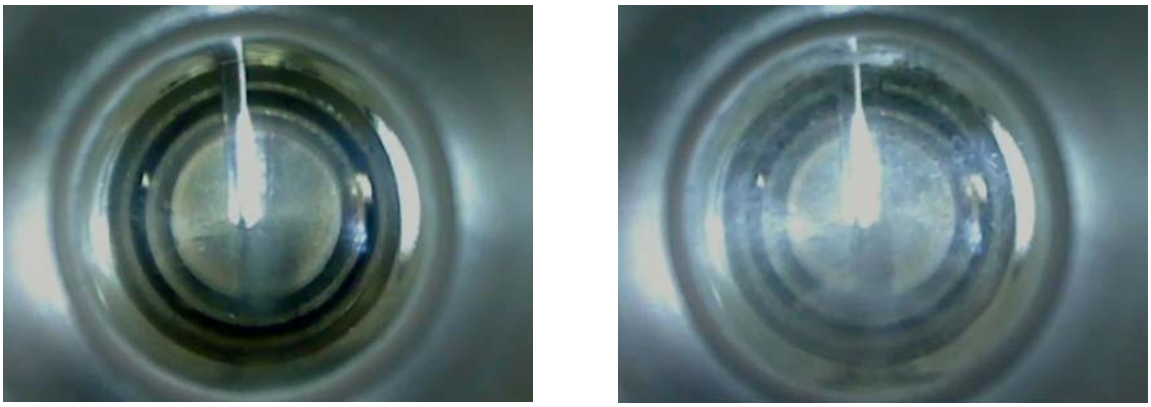
Figura 3.22 – Curva de pressão do ponto de bolha versus composição da fase líquida - CO_2 - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{18}$ - *n*-$C_{16}H_{34}$ – T=40ºC e T=50ºC

As Figuras 3.23 e 3.24 apresentam as fotos no ponto de ponto de bolha para as composições de 15% e 60% em massa de dióxido de carbono na temperatura de 40ºC.



Fase Líquida Ponto de Bolha=45,2 bar

Figura 3.23 – Ponto de bolha do sistema CO_2 (15 % massa) - *n*-$C_{16}H_{34}$ - $C_{10}H_{18}$ - $C_{10}H_{12}$ – T=40ºC



Fase Líquida Ponto de Bolha=79,6 bar

Figura 3.24 – Ponto de bolha do sistema CO_2 (60 % massa) - *n*-$C_{16}H_{34}$ - $C_{10}H_{18}$ - $C_{10}H_{12}$ – T=40ºC

Durante a realização das corridas experimentais relativas a esta mistura, observou-se o surgimento de uma fase líquida na forma de gotas muito pequenas espalhadas pelo sistema. Estas gotas muito estáveis, não se deslocavam nem sob ação de agitação nem com pressurização. Foi confirmado experimentalmente tratar-se de uma segunda fase líquida (Figura 3.25).

Figura 3.25 - Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - $C_{10}H_{18}$ - $C_{10}H_{12}$

- **<u>Dióxido de Carbono – Decalina -*n*-Decano - Tetralina</u>**

A Tabela 3.6 e a Figura 3.26 apresentam os resultados relativos ao sistema dióxido de carbono – decalina - *n*-decano - tetralina nas temperaturas de 40 e 50ºC.

Tabela 3.6 – Pressão de bolha x composição global

CO_2 - *n*-decano – decalina - tetralina

Fração Mássica				Pressão de bolha (bar)	
CO_2	**$C_{10}H_{22}$**	**$C_{10}H_{18}$**	**$C_{10}H_{12}$**	**T=40ºC**	**T=50ºC**
0,1475	0,2962	0,2727	0,2837	36,6	42,0
0,2500	0,2606	0,2399	0,2496	53,7	60,5
0,3500	0,2256	0,2077	0,2161	63,2	74,4
0,4200	0,2012	0,1852	0,1927	67,3	79,0
0,5007	0,1876	0,1409	0,1626	67,9	79,4
0,6002	0,1502	0,1193	0,1302	75,8	90,3
0,6993	0,1130	0,0898	0,0980	80,2	101,0

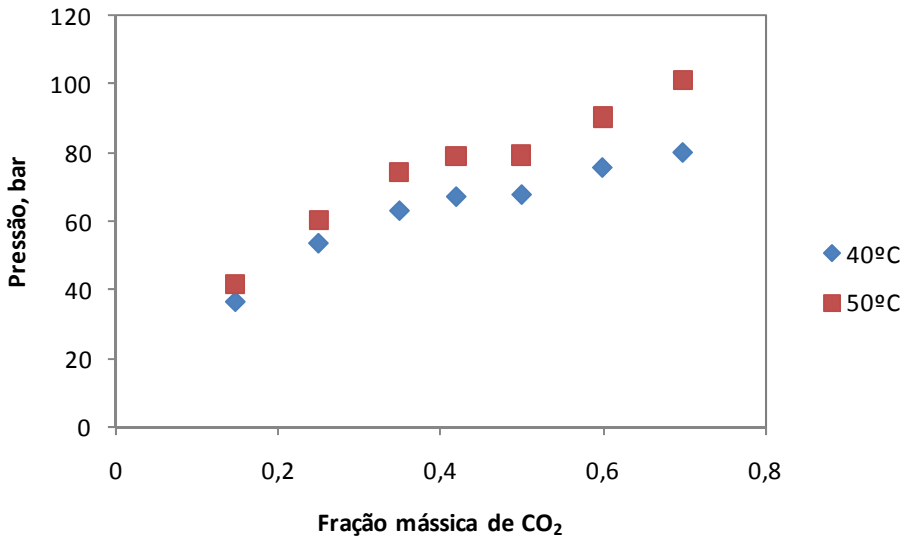


Figura 3.26 – Curva de pressão do ponto de bolha versus composição da fase líquida - CO_2 - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{18}$ - *n*-$C_{10}H_{22}$ – T=40ºC e T=50ºC

As Figuras 3.27 e 3.28 mostram as fotos do ponto de bolha nas composições de 15% em massa e 50% em massa de dióxido de carbono. Na menor concentração de dióxido de carbono a identificação do ponto de bolha foi realizada pelo surgimento de micro-bolhas por todo o sistema.

Fase Líquida Ponto de Bolha=36,6 bar

Figura 3.27 – Ponto de bolha do sistema CO_2 (15 % massa) - *n*-$C_{10}H_{22}$ - $C_{10}H_{18}$ - $C_{10}H_{12}$ – T=40ºC

Fase Líquida Ponto de Bolha = 67,9 bar

Figura 3.28 – Ponto de bolha do sistema CO_2 (50% massa) - *n*-$C_{10}H_{22}$ - $C_{10}H_{18}$ - $C_{10}H_{12}$ – T=40ºC

A influência do tamanho do alcano na pressão do ponto de bolha das misturas formadas por dióxido de carbono – *n*-alcano – tetralina - decalina pode ser avaliada de forma qualitativa nos gráficos das Figuras 3.29 e 3.30. Nestes gráficos verificamos que a partir da composição de 60% em massa de dióxido de carbono na mistura observa-se um aumento significativo na pressão de bolha da mistura que contem o alcano com maior comprimento de cadeia (*n*-$C_{16}H_{34}$) em relação à mistura com *n*-decano. Esta diferença ocorre, possivelmente, em função das diferenças no comprimento da cadeia do alcano e na sua estrutura molecular. O sistema formado por dióxido de carbono e *n*-

hexadecano apresenta o maior tamanho médio de molécula que corresponde à maior pressão de bolha.

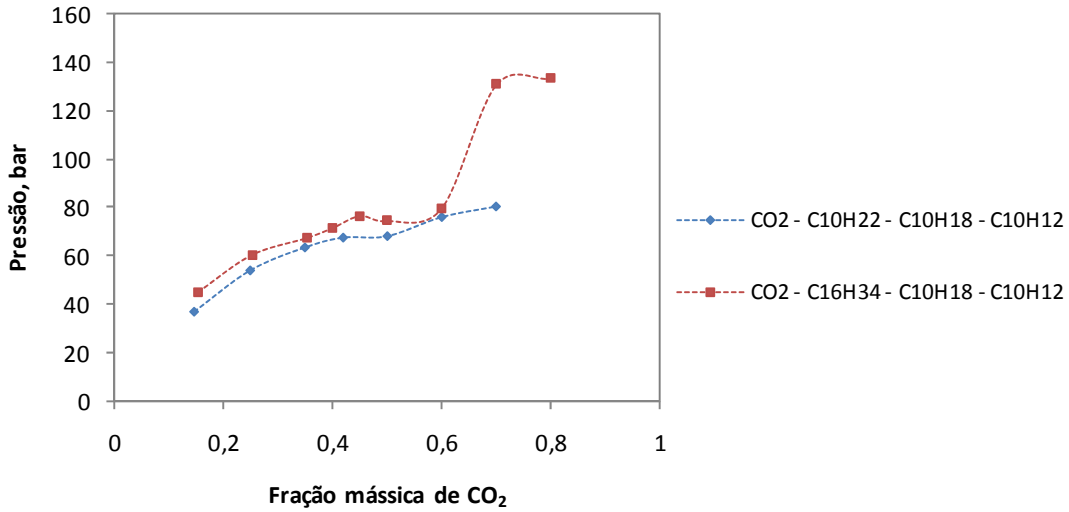


Figura 3.29– Curva de pressão do ponto de bolha versus composição da fase líquida - 40ºC - CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{16}H_{34}$ e CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{22}$

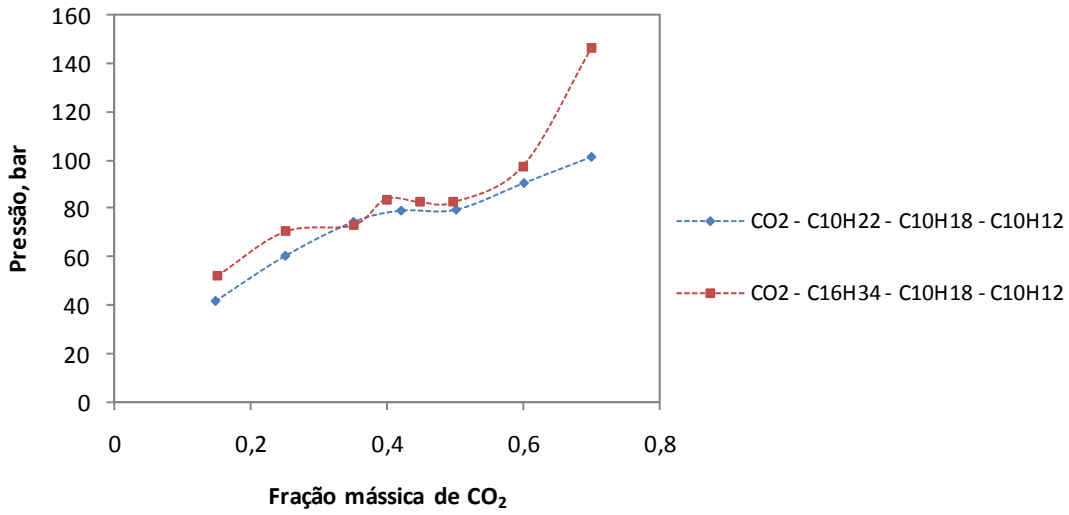


Figura 3.30 – Curva de pressão do ponto de bolha versus composição da fase líquida - 50ºC - CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{16}H_{34}$ e CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{22}$

O gráfico da Figura 3.31 apresenta a curva de pressão versus composição da fase líquida a 40ºC para os sistemas dióxido de carbono - *n*-hexadecano, dióxido de carbono - *n*-hexadecano - decalina e dióxido de carbono - *n*-

hexadecano – decalina - tetralina. Nas três misturas observa-se que existe uma região inicial, abaixo da pressão crítica do solvente, onde as pressões de bolha são muito semelhantes para uma mesma composição. A partir de um certo teor de dióxido de carbono (0,5 em massa) o sistema formado apenas por CO_2 e *n*-hexadecano apresenta os maiores valores de ponto de bolha em relação aos sistemas onde também estão presentes a decalina (anel naftênico) e a tetralina (anel aromático). Esta diferença pode ser explicada não só pelo tamanho médio das moléculas presentas na primeira bolha serem maiores para o primeiro sistema, mas como pela estrutura molecular e pelo momento quadropolar dos compostos que apresentam um anel na sua molécula.

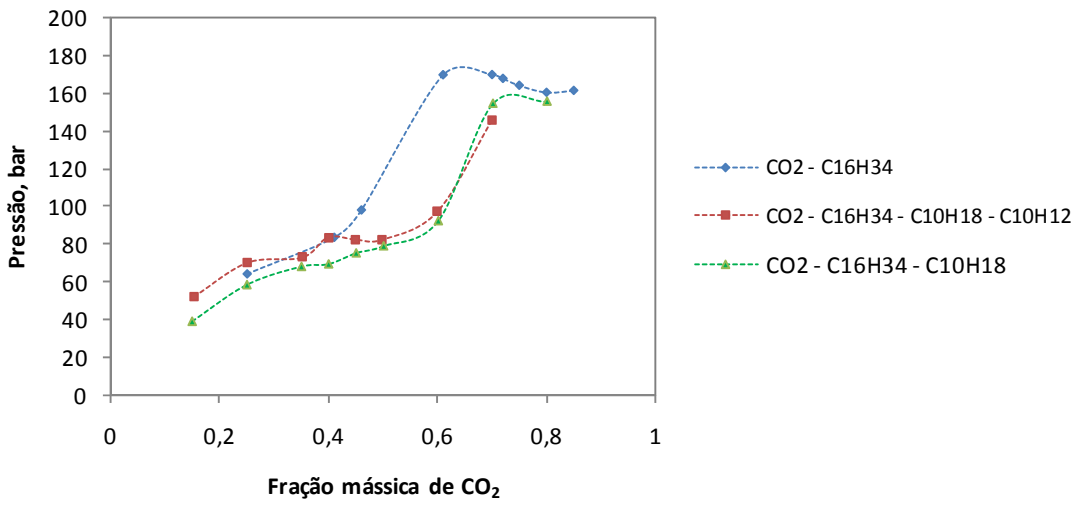


Figura 3.31– Curva de pressão versus composição da fase líquida T=40ºC CO_2 - $C_{16}H_{34}$ e CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - $C_{16}H_{34}$ e CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{16}H_{34}$

Misturas com 5 Componentes:

Os resultados obtidos para a curva do ponto de bolha do sistema dióxido de carbono - *n*-decano - *n*-hexadecano – decalina - tetralina são apresentados na Tabela 3.7 e no gráfico da Figura 3.32. Observa-se a mesma tendência nas duas isotermas sendo que o aumento da temperatura provoca um aumento na pressão do ponto de bolha para todas as composições avaliadas.

Tabela 3.7 – Pressão de bolha x composição global
CO_2 /*n*-decano/*n*-hexadecano/decalina/tetralina

Composição, fração mássica					Pressão de bolha (bar)	
CO_2	$C_{16}H_{34}$	$C_{10}H_{22}$	$C_{10}H_{18}$	$C_{10}H_{12}$	T=40ºC	T=50ºC
0,1517	0,2016	0,2227	0,2228	0,2011	39,8	44,9
0,2495	0,1784	0,1780	0,1971	0,1970	56,5	65,6
0,3492	0,1547	0,1543	0,1709	0,1709	69,1	81,2
0,4208	0,1377	0,1373	0,1521	0,1521	71,2	82,7
0,5003	0,1107	0,1019	0,1392	0,1480	71,9	85,2
0,6002	0,0886	0,0815	0,1113	0,1184	80,4	105,4
0,7008	0,0752	0,0707	0,0737	0,0796	90,3	114,1

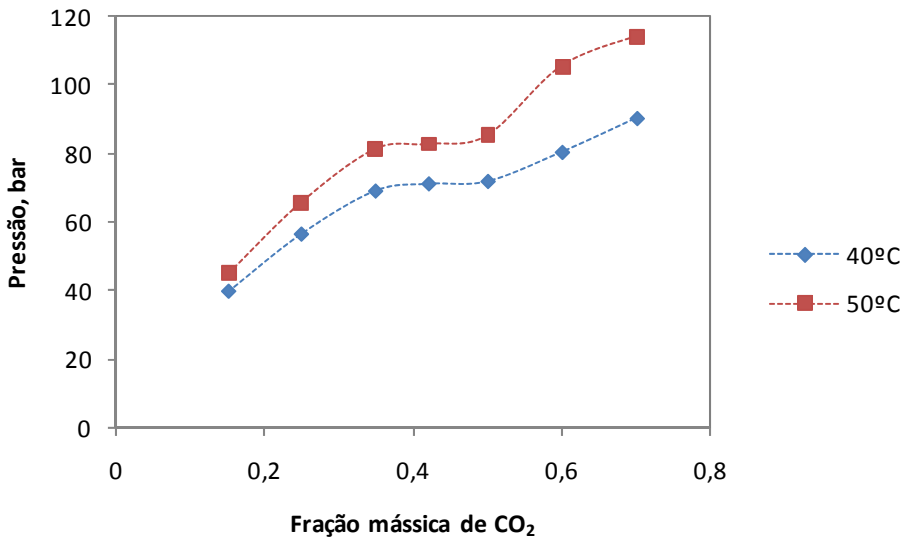


Figura 3.32 – Curva de pressão versus composição da fase líquida
CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{22}$ - $C_{16}H_{34}$ – T=40ºC e T=50ºC

Comparando a pressão do ponto de bolha entre os sistemas multicompostos formados por dióxido de carbono, hidrocarboneto parafínico, hidrocarboneto naftênico e hidrocarboneto benzênico sendo o hidrocarboneto parafínico o *n*-decano, o *n*-hexadecano e ambos observamos, de acordo com as Figuras 3.33 e 3.34, que quando da presença apenas do *n*-hexadecano a pressão de bolha para uma mesma composição é um pouco maior do que a observada para os demais sistemas. Esta diferença, novamente pode ser explicada pelo maior tamanho médio das moléculas que constituem a bolha.

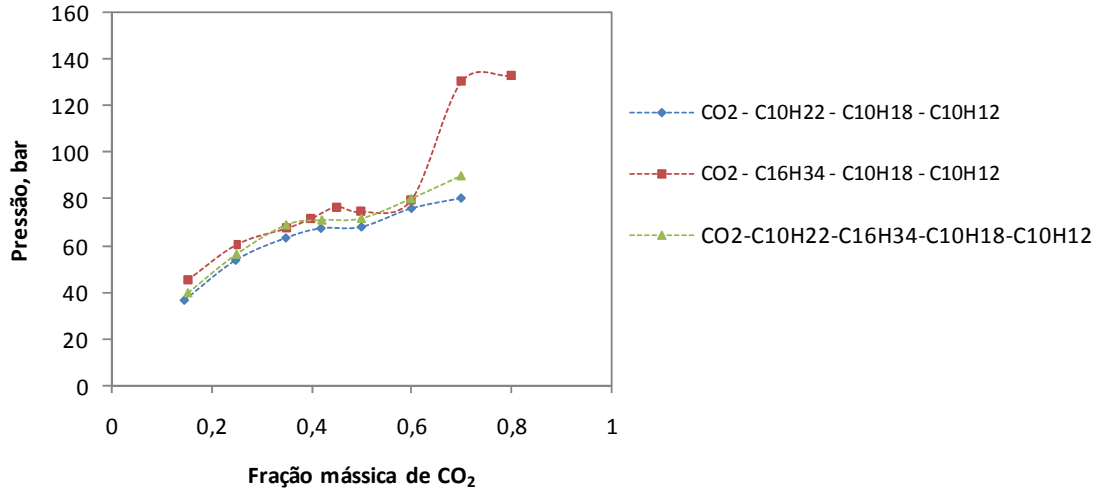


Figura 3.33 – Curva de pressão versus composição da fase líquida T = 40ºC
Influência do alcano

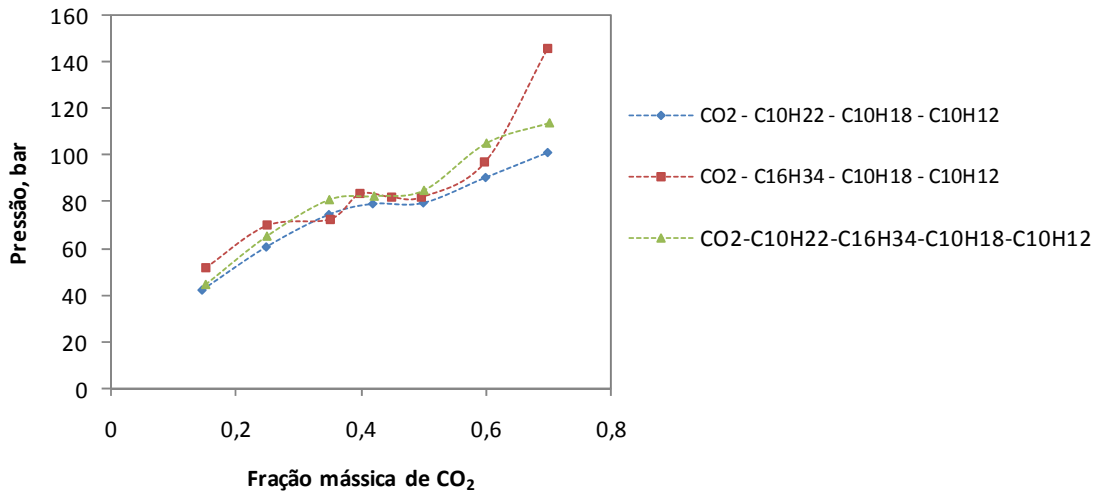
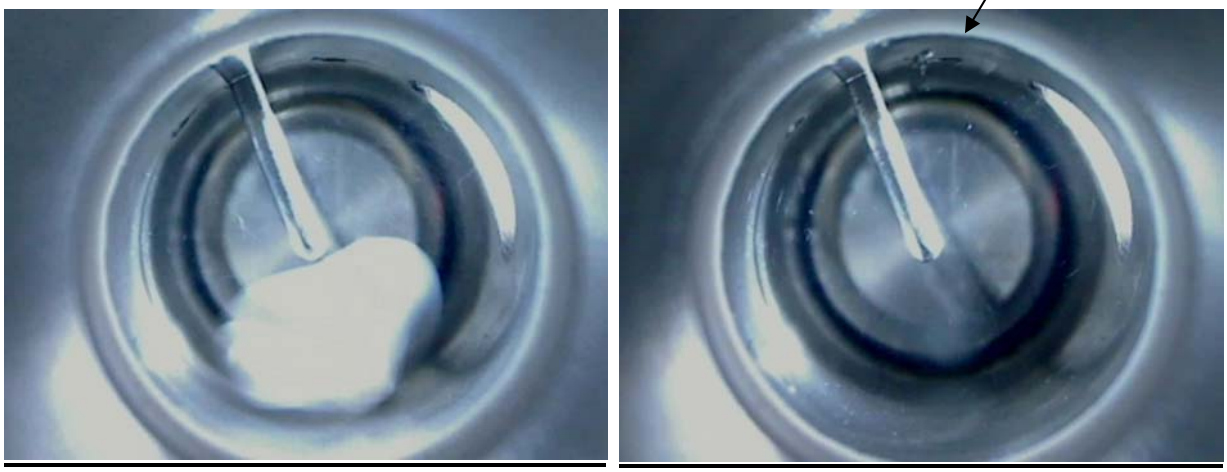


Figura 3.34 - Curva de pressão versus composição da fase líquida T = 50ºC
Influência do alcano

As Figuras 3.35 e 3.36 apresentam as fotos do ponto de bolha nas composições de 15% em massa e 50% em massa de dióxido de carbono. Na menor concentração de dióxido de carbono a identificação do ponto de bolha foi realizada pelo surgimento de micro-bolhas por todo o sistema enquanto que no sistema com uma maior concentração de dióxido de carbono a primeira bolha é identificada no topo da célula de equilíbrio.

Fase Líquida Ponto de Bolha

Figura 3.35 – Ponto de bolha do sistema CO_2 (15% massa) - *n*-$C_{10}H_{22}$ - n-$C_{16}H_{34}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{18}$ - T=40ºC



Fase Líquida Ponto de Bolha

Figura 3.36 – Ponto de bolha do sistema CO_2 (50% massa) - *n*-$C_{10}H_{22}$ - *n*-$C_{16}H_{34}$ -$C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{18}$ - T=40ºC

Resíduo atmosférico da destilação do petróleo (RAT):

Foram realizados alguns experimentos com objetivo de construir a curva do ponto de bolha com o sistema formado por dióxido de carbono e RAT.

O RAT é uma mistura muito viscosa e escura. Para transferir uma amostra do produto para o interior da célula foi necessário aquecer a amostra a 80ºC. A transferência foi feita de um becher que também estava a 80ºC para garantir que a mesma não endurecesse durante a transferência.

Como o RAT é escuro, a luz não passa através dele. Foram feitos experimentos com misturas compostas de 80% e de 90% em massa de dióxido de carbono ambas a 60ºC.

De acordo com as Figuras 3.37 e 3.38 é possível visualizar duas fases: uma fase líquida muito escura formada pelo RAT e por parte do dióxido de carbono que foi solubilizado no RAT e uma segunda fase vapor constituída aparentemente de dióxido de carbono.

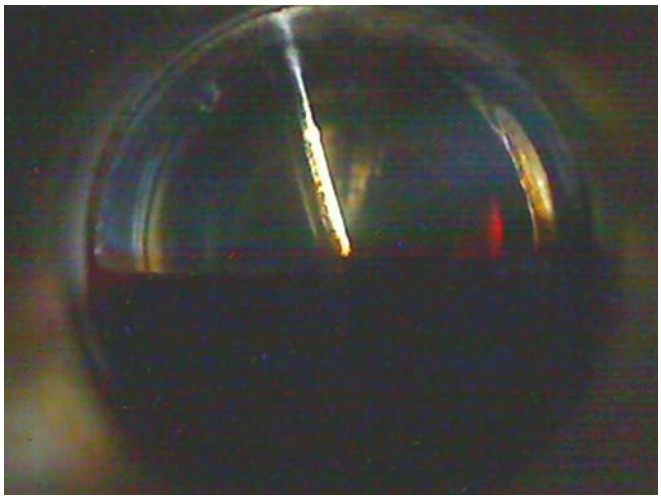


Figura 3.37 – Mistura RAT - CO_2 (80% massa) - P = 138 bar - T=60ºC

Figura 3.38 – Mistura RAT - CO_2 (90% massa) - P = 195 bar - T=60ºC

À medida que a pressão do sistema aumentou o nível da fase líquida aumentou até um momento que a janela lateral de safira estava totalmente ocupada por esta fase impedindo a passagem de luz e inviabilizando a visualização do interior da célula

A metodologia visual não se mostrou adequada para a realização das medidas de ponto de bolha deste sistema, pelo menos no aparato experimental disponível. Canzianni (2008) utilizou o método visual para determinar a pressão de transição de fases de sistemas formados de RAT e propano e de RAT e butano. No entanto o autor trabalhou com misturas compostas de apenas 1% em massa de RAT. Nenhum comentário foi apresentado acerca da dificuldade da visualização das transições que ocorrem no sistema mas também não se justificou o limite de composição estudado.

Com o objetivo de desenvolver uma metodologia capaz de estudar o comportamento das fases em equilíbrio de sistemas escuros como os resíduos do petróleo a metodologia acústica é apresentada a seguir.

3.2.2. Método acústico

O ultra-som (US) é uma onda mecânica que possui uma freqüência situada acima do limite da audição humana (20 KHz). Como qualquer onda, seja ela eletromagnética ou mecânica, a onda acústica transmite energia e pode ser descrita por vários parâmetros como, por exemplo, pressão. Diferentemente das ondas eletromagnéticas, as ondas sonoras ou acústicas precisam de um meio para se propagar, ou seja, não se propagam no vácuo. Dependendo do meio por onde a onda sonora se propague diversos fenômenos podem ocorrer (absorção, reflexão, espalhamento, refração,...). Esses fenômenos são funções das características do meio e de seus contornos (Andrrucci (2006)).

Com relação ao uso do ultra-som em estudos de equilíbrio de fases, o mesmo é baseado na diferença de impedância acústica observada na mudança de fase. A impedância acústica é o produto da velocidade sonora pela massa específica do meio.

Por esta razão, a transição da fase líquida para a fase vapor é facilmente identificada, pois a onda acústica excitada na amostra é fortemente atenuada na fase gasosa, quando comparada a uma atenuação na fase líquida. No instante da transição de fase a amplitude do sinal do ultra-som praticamente desaparece. Este princípio acústico baseia-se na diferença de impedância entre a bolha e o meio propriamente dito, da seguinte forma: a onda de ultra-som, gerada pelo transdutor propaga-se atravessando o meio. Quando o meio é constituído de líquido sob pressão, a amplitude do sinal é máxima. Quando uma bolha de vapor está presente no meio ocorre o espalhamento da onda em função da diferença de impedância entre a bolha e o meio, fazendo com que a amplitude do sinal de ultra-som atinja valores mínimos. Trabalhos experimentais demonstraram a forte dependência entre a velocidade de propagação da onda de ultra-som com as condições (temperatura e pressão) do meio por onde ela se propaga

3.2.2.1 Relação entre a velocidade do som e propriedades PVT do meio

A velocidade de propagação do ultra-som (US) num determinado meio pode ser determinada experimentalmente através da relação entre o intervalo de tempo decorrido (t) para que um pulso de US percorra a distância (d) entre o transdutor emissor e o transdutor receptor; de acordo com a seguinte equação:

$$U = \left(\frac{d}{t}\right) \tag{3.1}$$

A velocidade de propagação do ultra-som em um fluido é um parâmetro de interesse da termofísica se esta velocidade coincidir com a velocidade do som, o que é possível no limite de baixa freqüência. Neste caso, a velocidade do som (***c***) é uma propriedade puramente termodinâmica relacionada à densidade (ρ) e ao coeficiente de compressibilidade isentrópica ($\boldsymbol{k_s}$), através da equação de Newton – Laplace:

$$k_s = \frac{1}{\rho c^2} \tag{3.2}$$

em outras palavras, para que a medida da velocidade (U) do ultra-som corresponda à velocidade do som definida na equação 3.2 é necessário apenas que o fluido não apresente nenhum fenômeno dispersivo. De acordo com a literatura, geralmente os hidrocarbonetos não apresentam estes fenômenos nas condições estudadas (Daridon et al. (1998-a))

O coeficiente de compressibilidade isentrópico definido pela equação (3.3) é relacionado ao coeficiente de compressibilidade isotérmica ($\boldsymbol{k_T}$) pela equação (3.4):

$$k_T = \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T \tag{3.3}$$

$$k_T = k_s + \frac{T\alpha_p^2}{\rho C_p} \tag{3.4}$$

onde C_p é a capacidade calorífica a pressão constante, α_p é o coeficiente de expansão térmica isobárica e T é a temperatura.

Substituindo $\boldsymbol{k_s}$ definido pela equação (3.2), $\boldsymbol{k_T}$ definido pela equação (3.3) na equação (3.4) tem-se a variação da densidade com a pressão durante um processo isotérmico (Daridon, 1998):

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{c^2} + \frac{T\alpha^2}{C_p} \tag{3.5}$$

Integrando a equação acima em relação à pressão, temos uma equação que relaciona a densidade com a velocidade do som:

$$\rho(P,T) - \rho(P_{ref},T) = \int_{P_{ref}}^{P} 1/c^2\, dP + T\int_{P_{ref}}^{P} \left(\alpha_p{}^2/C_p\right)dP \tag{3.4}$$

$$\rho(P,T) = \rho_0(P_{0,},T) + \int_{P_0}^{P} c^{-2} dP + T\int_{P_0}^{P} \left(\frac{\alpha^2}{C_p}\right)dP \tag{3.6}$$

sendo P_0 a pressão atmosférica.

Desta forma, a partir da velocidade de propagação do ultra-som num determinado meio, é possível conhecer o comportamento da densidade e do coeficiente de compressibilidade isotérmico em função da pressão. Por esta razão a velocidade do som no meio é a propriedade mais acessível para avaliar o comportamento de sistemas à alta pressão.

Para o cálculo da densidade e dos coeficientes de compressibilidade isotérmica e isobárica, além da medida da velocidade do som no meio são necessários dados de densidade em diversas temperaturas na pressão de referência (pressão atmosférica).

3.2.2.2 - Aparato experimental

Para a realização de medidas de transição de fases através da metodologia acústica, o aparato experimental utilizado nas determinações pelo método visual foi adaptado através da construção de uma célula de equilíbrio adequada e complementação com alguns instrumentos. O fluxograma resultante é apresentado na Figura 3.39.

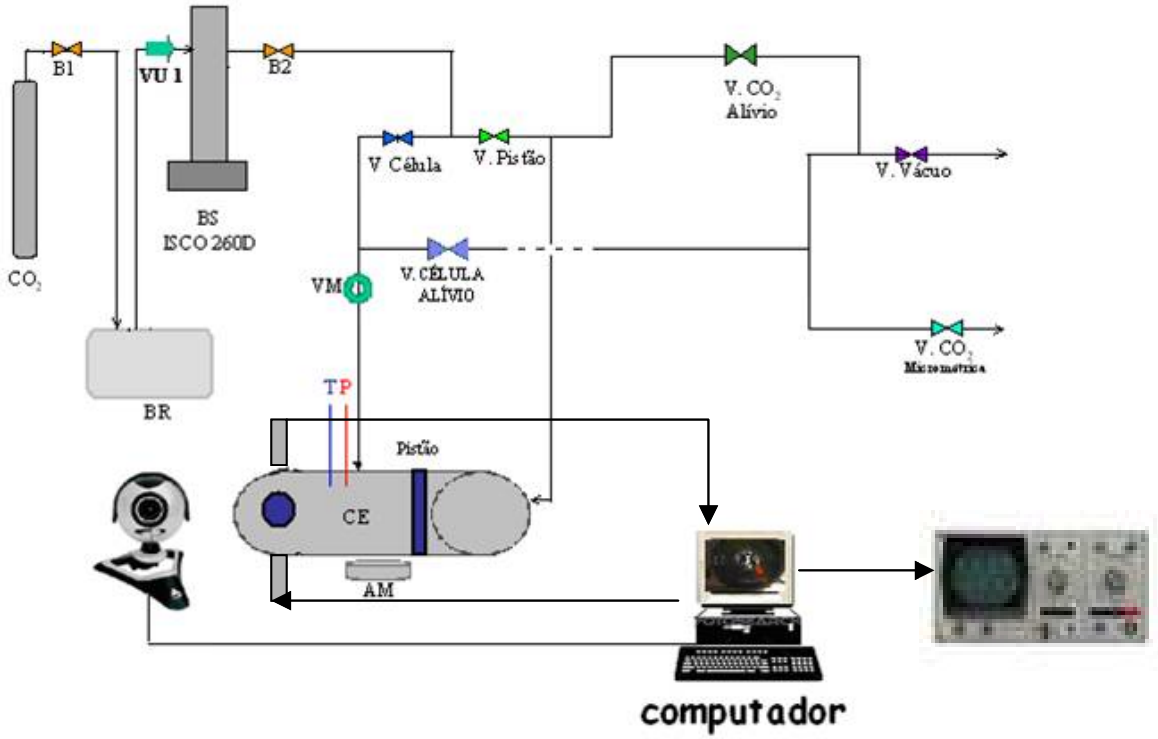


Figura 3.39 – Fluxograma do aparato experimental - método acústico

Os itens comuns aos utilizados nas medidas pelo método visual foram detalhados no item 3.2.1.1. Os instrumentos acoplados para a realização das medidas através do método acústico são:

- Célula de equilíbrio para uso com US (Figuras 3.40 e 3.41): construída em aço inox 316. Composta de duas partes: (i) parte frontal de geometria plana de forma a permitir que os dois transdutores fiquem localizados em duas paredes planas, paralelas, opostas e perfeitamente alinhados (Figura 3.40) e (ii) parte cilíndrica com um pistão móvel no seu interior responsável pela pressurização/despressurização da mistura; esta parte da célula possui um limitador no seu interior junto da conexão à parte frontal que impede que o pistão passe para a parte frontal. Possui três entradas, localizadas na parte superior da parte frontal, para: (i) sensor de temperatura, (ii) tubulação para injeção de solvente e (iii) transdutor de pressão, e dois visores de safira (um superior para iluminação e outro frontal para visualização do interior).

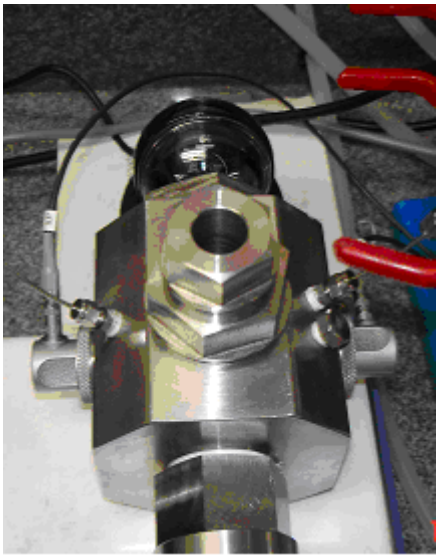


Figura 3.40 – Vista superior da parte frontal da célula de equilíbrio para US

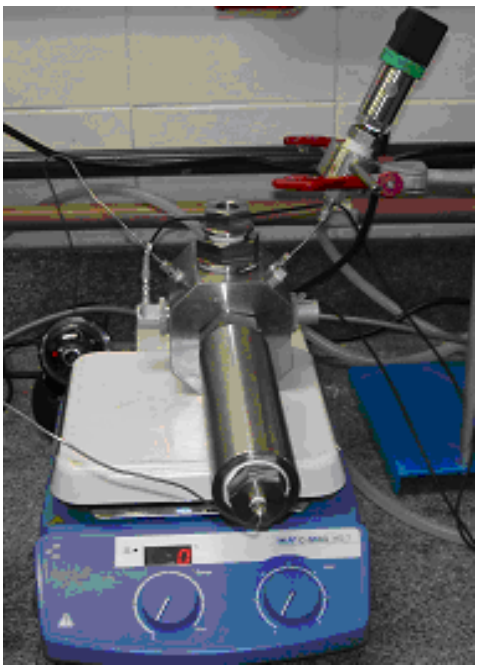


Figura 3.41 – Célula de equilíbrio para US

- Par de Transdutores de US da General Eletric modelo MB4S 57749 frequência de até 4MHz e diâmetro de 10 mm – acoplados externamente a célula através de uma rosca, são posicionados por fora de uma parede de aço inox de 8 mm entre os quais é colocado um acoplante. Cada transdutor está conectado a placa geradora e receptora de sinais (MATEC SR9000) instalada no microcomputador sendo responsáveis pela emissão e receptação da onda ultra-sônica. O

T_US_E recebe o sinal elétrico vindo do computador transformando-o em uma onda de ultra-som na freqüência de trabalho. O T_US_R recebe a onda de US que se propagou através do fluido em estudo e a transforma em sinal elétrico. Ambas as ondas são analisadas em tempo real no osciloscópio. À distância entre os dois transdutores de US é fixa e conhecida e corresponde ao caminho da onda de US.

- Placa Geradora de Sinais (MATEC Pulser/Receiver card SR9000) – faz a integração entre a geração dos pulsos através da excitação do transdutor e de um circuito temporizador;
- Osciloscópio digital Tektronix modelo 1001B (Figura 3.42) – osciloscópio digital com dois canais é utilizado para monitorar as ondas acústicas transmitidas e recebidas nos dois canais separadamente e simultaneamente. O atraso de tempo entre o início da transmissão do pulso e o início do recebimento do sinal no transdutor receptor é utilizado para calcular a velocidade do som no fluido nas condições de temperatura e pressão estabelecidas. O disparador externo do osciloscópio monitora a placa geradora de sinais de forma a garantir o sincronismo das ações.

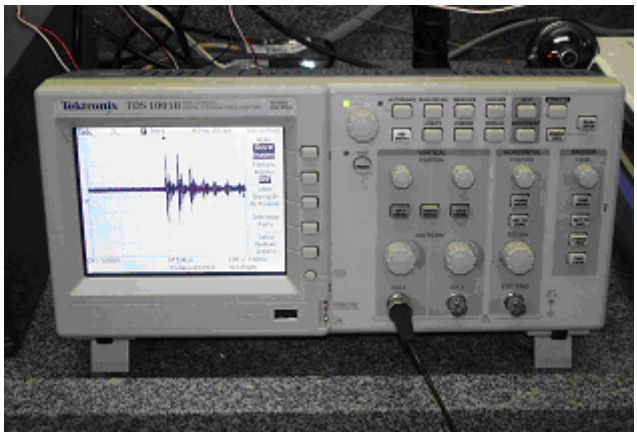


Figura 3.42 – Osciloscópio Tektronix modelo 1001B

Descrição Simplificada do Método:

A placa digitalizadora SR 9000 instalada em um microcomputador gera o sinal de excitação que é aplicado ao transdutor emissor. O sinal percorre o meio sendo recebido pelo transdutor receptor e enviado à mesma placa para amplificação do mesmo. O sinal de saída é enviado ao osciloscópio em tempo real para acompanhamento do mesmo.

A transição da fase líquida para a fase vapor é facilmente identificada, pois a onda acústica propagada na amostra é fortemente atenuada na fase gasosa, quando comparada a uma atenuação na fase líquida. Assim, no instante da transição de fase (no caso do sistema ser mantido a temperatura constante e a pressão ser variada gradualmente corresponde ao instante da pressão de transição) o sinal do eco praticamente desaparece.

Uma mistura de composição conhecida é inserida no interior da célula de equilíbrio. A mesma é mantida na temperatura desejada para a realização do estudo isotérmico. A pressão é aumentada até que a mistura esteja toda na fase líquida que corresponde a uma amplitude máxima do sinal acústico. O sistema é então mantido por pelo menos 30 minutos sob agitação para garantir o equilíbrio. A pressão é então reduzida gradualmente até que a queda do sinal seja observada. Como cada instante de tempo está relacionado a uma determinada pressão gerada pela bomba, o instante em que se observa o decaimento da amplitude da onda de ultra-som corresponde à pressão de bolha Para estudo de nova isoterma, a nova temperatura é ajustada e o procedimento reiniciado.

3.2.2.3 – Procedimento Experimental

O procedimento experimental é o mesmo ao descrito para a realização da medida pelo método visual. No entanto paralelamente a visualização da transição de fases observa-se a amplitude do sinal de ultra-som que atravessa o meio. De forma simplificada, o procedimento consiste das seguintes etapas:

1. A célula e todas as linhas são preenchidas com o solvente a ser utilizado (a baixa pressão) e depois evacuadas de forma a remover todo o ar remanescente.
2. Em função da composição global da mistura a ser estudada, uma determinada quantidade do hidrocarboneto é pesada, dentro de uma seringa, em uma balança analítica (Metler/Toledo – Modelo Adventurer Ohaus). O material é transferido para o interior da célula e a seringa é novamente pesada. A massa de hidrocarboneto realmente introduzida na célula é a diferença entre as duas pesagens. Este valor é utilizado para recalcular o volume de solvente a ser adicionado à célula para compor a composição global pré-definida.
3. O solvente é carregado para dentro da célula de equilíbrio, sem que nenhuma pressão seja aplicada no fundo do pistão, garantindo que o experimento seja iniciado com a célula no seu volume máximo, de acordo como as etapas descritas a seguir:
    - Para cada condição de temperatura e pressão é conhecida, pela bomba seringa, o volume de solvente presente no seu reservatório. Para que essa medida seja precisa é fundamental que o solvente seja mantido como líquido comprimido. A massa de CO_2 a ser adicionada é controlada pela queda do volume à medida que o mesmo é transferido da bomba para a célula de equilíbrio. Cabe ressaltar que se faz necessário o conhecimento da densidade do CO_2 como líquido comprimido nas condições de temperatura e pressão em questão para calculo da massa de CO_2 (Ver Anexo 5). Durante a transferência a densidade do solvente deve ser constante. Para isto, a etapa de transferência do solvente para a célula é realizada com a bomba seringa operando no modo pressão constante (100 bar) e com a temperatura do seu reservatório constante e controlada através da passagem de fluido refrigerante na sua camisa (15ºC).
4. O conteúdo da célula é mantido sob agitação através da ação do agitador magnético.

5. A placa geradora e receptora de sinais de US SR9000/MATEC colocado no computador excita o transdutor emissor que gera um sinal de US em sua freqüência de ressonância. A onda de US percorre o fluido e o sinal é então recebido pelo transdutor receptor sendo enviado à mesma placa para amplificação do mesmo. O sinal digitalizado é enviado ao osciloscópio para acompanhamento.
6. É iniciada a pressurização do sistema até que o mesmo se encontre todo na fase líquida. O sistema é deixado estabilizar, sob agitação, por cerca de 30 minutos;
7. Após a estabilização, com a temperatura controlada, realiza-se uma despressurização lenta do sistema até que o mesmo volte a apresentar mais de uma fase. Como cada instante de tempo está relacionado a uma determinada pressão gerada pela bomba, o instante em que se observa o decaimento da amplitude do sinal de US corresponde a pressão de bolha para a temperatura de trabalho. Nesta etapa determina-se a faixa de pressão onde ocorreu a transição de fases. A despressurização é programada na bomba seringa de forma que o solvente utilizado para movimentar o pistão seja recuperado para o reservatório da bomba. São definidas: pressão inicial (pressão em que o sistema se encontra no início da despressurização), pressão final e taxa de despressurização. Foi utilizada uma taxa de -3 bar/minuto.
8. Conhecida a faixa de pressão da transição o sistema é novamente pressurizado e o procedimento de despressurização realizado. Esta etapa é repetida pelo menos 2 vezes a fim de se determinar a repetibilidade do experimento.
9. A nova isoterma é estabelecida e o procedimento repetido. Desta forma para uma dada composição global a curva de pressão-temperatura é determinada.

3.2.2.4 – Testes Preliminares

Por se tratar de uma metodologia nova, para validação do aparato e do procedimento experimental foram realizados alguns testes preliminares.

Foi utilizada uma mistura etanol – dióxido de carbono (50% massa) por se tratar de um sistema no qual a identificação visual da transição de fases líquido-vapor é fácil e já existem muitos resultados na literatura. Os testes foram realizados na temperatura ambiente (25ºC).

A Figura 3.43 apresenta a imagem da onda de ultra-som quando o sistema estava todo na fase líquida.

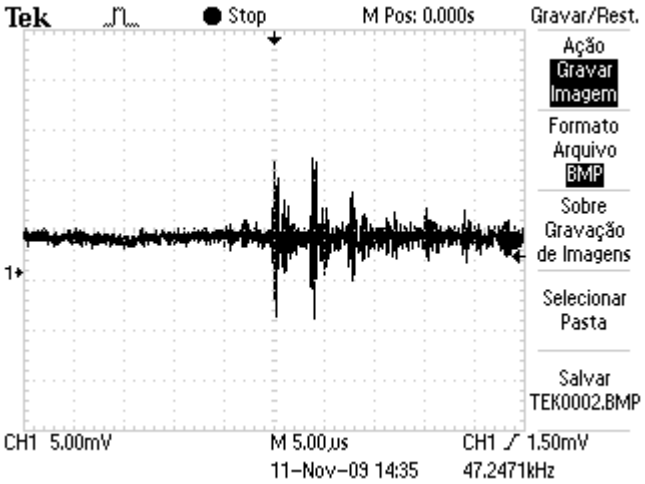


Figura 3.43 - Sinal de US com o sistema todo na fase líquida

No momento da transição de fases, acompanhada também visualmente, a amplitude do sinal de ultra-som diminuiu como pode ser observado na Figura 3.44

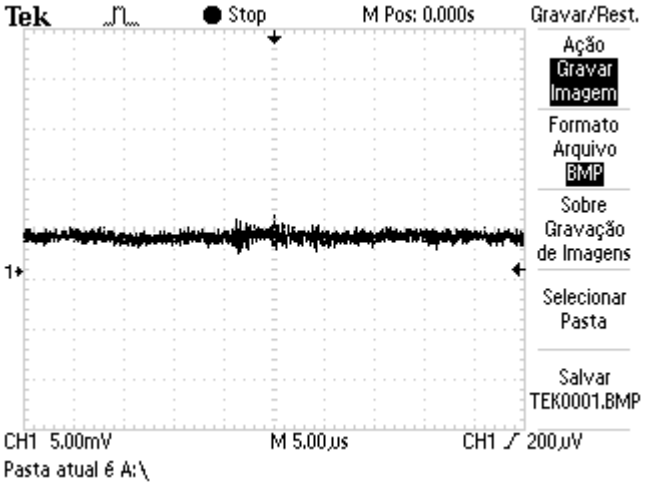


Figura 3.44 - Sinal de US no ponto de bolha

3.2.2.5 – Validação do Experimento

Para a validação do experimento baseado na metodologia acústica foi utilizado o sistema formado por dióxido de carbono - etanol na temperatura ambiente. Durante a realização do experimento a temperatura do laboratório era de 25ºC.

Uma vez que o aparato experimental montado permite a determinação da transição de fases simultaneamente pelos métodos visual e acústico, o mesmo foi realizado sempre com dois analistas de forma que cada uma utilizasse um dos métodos sem que o resultado de um influenciasse o outro.

A Tabela 3.8 apresenta os resultados obtidos pelas duas metodologias. Apesar dos inúmeros trabalhos experimentais encontrados na literatura para este sistema, poucos apresentaram dados na temperatura de 298 K. Os gráficos da Figura 3.45 (método acústico) e da Figura 3.46 (método visual) apresentam os resultados obtidos no presente trabalho frente aos encontrados na literatura e demonstram a excelente concordância entre os resultados obtidos pelas duas metodologias validando o experimento.

Tabela 3.8 – Resultados para o sistema dióxido de carbono - etanol – T=298 K

Fração molar de CO_2	**Pressão de Bolha, bar (Método visual)**	**Pressão de Bolha, bar (Método acústico)**
0,2078	27,9	27,9
0,3094	38,9	38,8
0,4117	46,7	46,7
0,5108	51,5	51,4
0,6110	54,4	54,4
0,7093	56,3	56,2
0,8074	56,4	56,4

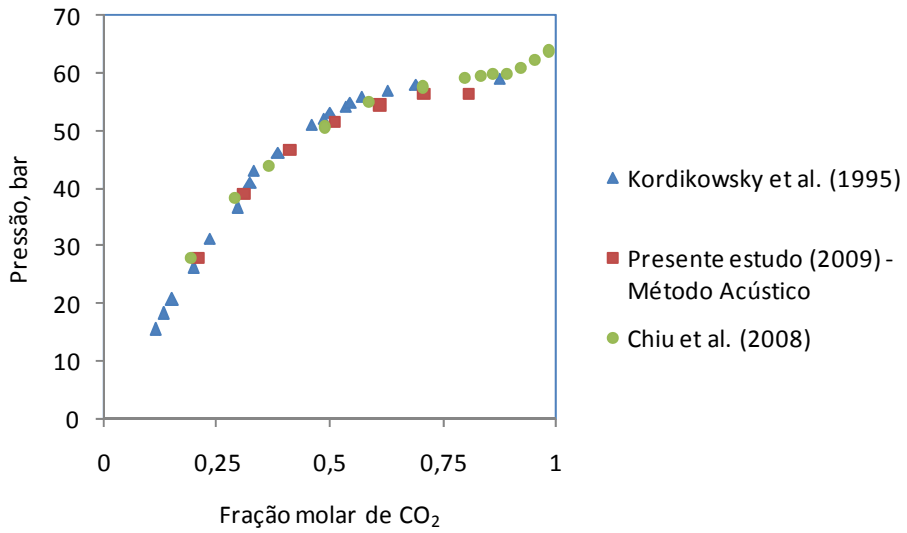


Figura 3.45 – Sistema CO_2 - C_2H_5OH - Curva de pressão versus composição da fase líquida - T = 298 K

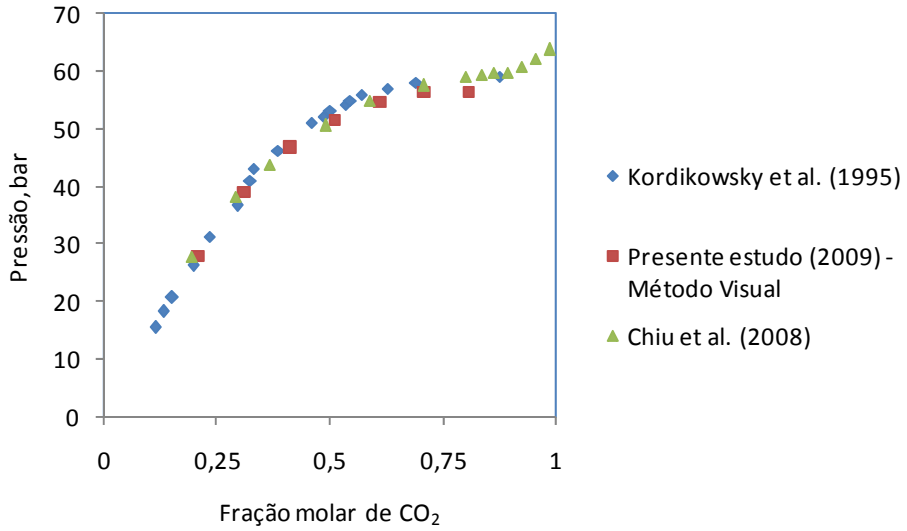


Figura 3.46 – Sistema CO_2 - C_2H_5OH - Curva de pressão versus composição da fase líquida - T = 298 K

CAPÍTULO IV

SELEÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO E ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA

4.1. Introdução

Nas indústrias químicas as misturas fluidas são separadas em seus componentes por operações como destilação, absorção e extração. O projeto destas operações de separação requer o conhecimento das propriedades parciais da mistura no equilíbrio. Sempre que possível, a estimativa destas propriedades devem ser realizadas através de experimentos, para a mistura em questão e nas condições de temperatura, pressão e composição de interesse ao objetivo do processo de separação. Em função das dificuldades inerentes à realização de tais experimentos, os dados experimentais nem sempre estão disponíveis ou às vezes estão disponíveis em outras condições, sendo necessárias interpolações ou extrapolações. Por isto, o desenvolvimento de modelos matemáticos capazes de descrever o comportamento das fases no equilíbrio é foco de muitas pesquisas.

Podemos dizer que a dificuldade encontrada na modelagem termodinâmica dos processos de extração com fluido supercrítico deve-se aos seguintes fatores principais: (i) proximidade do ponto crítico, (ii) grande assimetria entre os componentes que participam no processo (Brennecke e Eckert, 1989) e (iii) alta compressibilidade da fase fluida. Além disso, um objetivo da modelagem termodinâmica é a obtenção de um modelo matemático capaz de predizer as mudanças no comportamento de fases em função das variações nas propriedades do solvente, ou como uma função da estrutura do soluto a extrair, com um número mínimo de parâmetros ajustáveis. De uma forma geral o modelo termodinâmico deve ser capaz de representar as composições dos componentes que constituem a

mistura em todas as fases em equilíbrio para cada condição de temperatura e pressão.

4.2. – Modelagem do equilíbrio líquido - vapor

A condição de equilíbrio líquido-vapor pode ser expressa pela equação (4.1):

$$f_i^L(P,T,x_i) = f_i^V(P,T,y_i) \tag{4.1}$$

onde x_i e y_i são as frações molares do componente *i* nas fases líquida (L) e vapor (V) respectivamente, P é a pressão, T a temperatura e f_i é a fugacidade do componente *i* em cada fase que pode ser expressa pelas equações (4.2) e (4.3)

$$f_i^L(P,T,x_i) = x_i \cdot \phi_i^L \cdot P \tag{4.2}$$

$$f_i^V(P,T,x_i) = y_i \cdot \phi_i^V \cdot P \tag{4.3}$$

sendo ϕ_i o coeficiente de fugacidade expresso pelas equações (4.4) e (4.5), onde R é a constante dos gases ideais, n é o número de moles do componente *i* na mistura, *V* é o volume molar e z é o fator de compressibilidade:

$$R \cdot T \cdot \ln \phi_i^L = \int_{V_L}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{R \cdot T}{V} \right] dV - R \cdot T \cdot \ln z^L \tag{4.4}$$

$$R \cdot T \cdot \ln \phi_i^V = \int_{V_V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{R \cdot T}{V} \right] dV - R \cdot T \cdot \ln z^V \tag{4.5}$$

Para a modelagem de sistemas de soluções não ideais à alta pressão temos duas abordagens: (i) ϕ-ϕ ou (ii) γ-ϕ. Na abordagem ϕ-ϕ, utilizada neste trabalho, a equação de estado de Peng-Robinson foi escolhida em função da sua capacidade de representar o equilíbrio líquido-vapor com razoável acurácia.

Além disto, a partir da revisão bibliográfica fica claro a escolha da equação de estado cúbica de Peng-Robinson aliada à uma regra de mistura do tipo de van der Waals para a representação do equilíbrio de fases dos sistemas binários, ternários e multicompostos estudados. Cabe ressaltar que o desempenho da equação de

estado cúbica dependerá da regra de mistura associada à mesma e dos valores atribuídos a seus parâmetros.

Segundo Arce-Castilho (2002) as equações de estado já demonstraram a sua capacidade de predizer as propriedades volumétricas e termodinâmicas dos fluidos. Nos casos envolvendo fluido supercrítico as regras de mistura têm um papel determinante nos resultados.

A equação de estado cúbica de Peng-Robinson é representada pela equação (4.6):

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a(T)}{V \cdot (V - b) + b \cdot (V - b)} \tag{4.6}$$

Para componentes puros a função *a(T)* é calculada a partir das propriedades críticas do componente e da temperatura (equação 4.7 e 4.8), o parâmetro *b* é calculado a partir das propriedades críticas do componente (equação 4.10) e o parâmetro *m* é calculado a partir do fator acêntrico do mesmo (equações 4.9).

$$a(T) = 0{,}45724 \cdot \left(\frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \right)_i \cdot \alpha(T) \tag{4.7}$$

$$\alpha(T) = \left[1 + m \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \right]^2 \tag{4.8}$$

$$m = 0{,}37464 + 1{,}54226 \cdot \omega - 0{,}2699 \cdot \omega^2 \tag{4.9}$$

$$b = 0{,}07780 \cdot \left(\frac{R \cdot T_c}{P_c} \right) \tag{4.10}$$

sendo T_c a temperatura crítica, P_c a pressão crítica e ω o fator acêntrico.

As equações de estado são adaptadas para uso em misturas através das regras de misturas. Numa mistura multicomposta, os parâmetros a(T) e b dependem da composição da mistura e da interação entre os componentes desta mistura. Com o objetivo de considerar as diferenças de tamanho, estrutura e polaridade entre as moléculas dos diversos compostos que constituem a mistura, as regras de misturas apresentam parâmetros para este fim.

A regra de mistura quadrática, representada nas equações (4.11) a (4.14) combinadas com a equação de estado de Peng-Robinson e com as equações (4.4)

ou (4.5) resultam na expressão para o cálculo do coeficiente de fugacidade do componente *i* na mistura de *n* componentes, representada pela equação 4.15:

$$a = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \qquad \text{(i,j = 1,2,....,n)} \qquad (4.11)$$

$$a_{ij} = \left(1 - k_{ij}\right) \cdot \left(a_{ii} a_{jj}\right)^{1/2} \qquad (4.12)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot b_{ij} \qquad \text{(i,j = 1,2,....,n)} \qquad (4.13)$$

$$b_{ij} = \left(1 - l_{ij}\right) \cdot \frac{\left(b_{ii} + b_{jj}\right)}{2} \qquad (4.14)$$

onde k_{ij} e l_{ij} são parâmetros de interação binária.

$$\ln \phi = \ln\left(\frac{V}{V-b}\right) + \left(\frac{2 \cdot \sum_j x_j \cdot b_{ij} - b}{V-b}\right) + \ln\left(\frac{R \cdot T}{P \cdot V}\right) +$$

$$\left[2 \cdot \sum_j x_j \cdot a_{ij} \cdot \left(2 \cdot b \cdot \sqrt{2}\right) - \left(2 \cdot \sum_j x_j \cdot b_{ij} - b\right) \cdot \left(2 \cdot a \cdot \sqrt{2}\right)\right] \cdot \frac{1}{8 \cdot b^2 \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{V + b \cdot \left(1 - \sqrt{2}\right)}{V + b \cdot \left(1 + \sqrt{2}\right)}\right) +$$

$$+ \frac{a}{2 \cdot b \cdot R \cdot T \sqrt{2}} \cdot \left(\frac{\left(1 - \sqrt{2}\right) \cdot \left(2 \cdot \sum_j x_j \cdot b_{ij} - b\right)}{V + b \cdot \left(1 - \sqrt{2}\right)} - \frac{\left(1 + \sqrt{2}\right) \cdot \left(2 \cdot \sum_j x_j \cdot b_{ij} - b\right)}{V + b \cdot \left(1 + \sqrt{2}\right)}\right) ,$$

$$\text{(i,j = 1,2,....,n)} \qquad (4.15)$$

Calculados os coeficientes de fugacidade do componente *i* nas fases em equilíbrio, a razão entre os mesmos entre a fase líquida e a fase vapor, para cada componente, é dada pela equação (4.16).

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \qquad (4.16)$$

que é o coeficiente de distribuição ou constante de equilíbrio.

De forma análoga, outras regras de mistura podem ser combinadas com a equação de estado de Peng-Robinson para calcular o coeficiente de distribuição de cada componente *i* da mistura.

Com objetivo de escolher um modelo termodinâmico, baseado na equação de estado de Peng-Robinson e regra de mistura capaz de correlacionar os resultados

obtidos na etapa experimental deste estudo e, já apresentados no Capítulo 3, foi utilizado o programa computacional PE 2000 (PFOHL *et al*., 2000).

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários formados por dióxido de carbono e pelos hidrocarbonetos utilizados na formulação das misturas avaliadas no laboratório (*n*-hexadecano, *n*-decano, decalina e tetralina) foram correlacionados com a equação de estado cúbica de Peng-Robinson fazendo uso de seis diferentes regras de mistura. Foram utilizados dados encontrados na literatura e obtidos no presente trabalho.

As regras de mistura utilizadas (Adachi – Sugie (AS), Melhem, Quadrática, Stryek-Vera (SV), Panagiotopoulos-Reid (PR), Mathias-Klotz-Prausnitz (MKP) são melhores descritas a seguir.

- Regra de Mistura **Quadrática:**

Utiliza dois parâmetros independentes da temperatura e da concentração, Segundo diversos autores apresenta uma boa acurácia nos resultados. As equações (4.17 a 4.20) apresentam esta regra de mistura.

$$a = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \qquad \text{(i,j = 1,2,....,n)} \qquad (4.17)$$

$$a_{ij} = \left(1 - k_{ij}\right) \cdot \left(a_{ii} a_{jj}\right)^{1/2} \qquad (4.18)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot b_{ij} \qquad \text{(i,j = 1,2,....,n)} \qquad (4.19)$$

$$b_{ij} = \left(1 - l_{ij}\right) \cdot \frac{\left(b_{ii} + b_{jj}\right)}{2} \qquad (4.20)$$

- Regra de Mistura **Panagiotopoulos e Reid (1986):**

Foi a primeira regra de mistura a introduzir um 2º parâmetro a fim de se obter um ajuste mais fino no cálculo do parâmetro **a**. É uma modificação da regra de mistura de van der Waals para três parâmetros e é dependente da concentração (ver Equações 4.21 a 4.24).

$$a_{ij} = \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot \left[1 - k_{ij} + \lambda_{ij} \cdot x_i\right] \qquad (4.21)$$

$$\lambda_{ij} = -\lambda_{ji} = k_{ij} - k_{ji} \tag{4.22}$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} \cdot \left(1 - l_{ji}\right) \cdot \left(b_i + b_j\right) \tag{4.23}$$

$$l_{ij} = l_{ji} \tag{4.24}$$

- Regra de Mistura **Adachi-Sugie (1986):**

Esta regra de mistura foi proposta logo depois da regra de mistura **Panagiotopoulos e Reid.** É também uma regra de mistura dependente da concentração com três parâmetros ajustáveis e está representada pelas Equações (4.25 e 4.27).

$$a_{ij} = \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot \left[1 - k_{ij} - \lambda_{ij} \cdot \left(x_i - x_j\right)\right] \tag{4.25}$$

$$k_{ij} = k_{ji} \qquad \text{e} \qquad \lambda_{ij} = -\lambda_{ji} \tag{4.26}$$

$$b_{ij} = \left(1 - l_{ij}\right) \cdot \frac{\left(b_i + b_j\right)}{2} \tag{4.27}$$

- Regra de Mistura **Stryjek-Vera:**

As equações (4.28) a (4.31) descrevem esta regra.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot \left[1 - \frac{k_{ij} \cdot k_{ji}}{x_i \cdot k_{ij} + x_j \cdot k_{ji}}\right] \tag{4.28}$$

$$\lambda_{ij} = -\lambda_{ji} = k_{ij} - k_{ji} \tag{4.29}$$

$$b_{ij} = \left(1 - l_{ij}\right) \cdot \frac{\left(b_i + b_j\right)}{2} \tag{4.30}$$

$$l_{ij} = l_{ji} \tag{4.31}$$

- Regra de Mistura **Melhem:**

De acordo com o autor, a vantagem desta regra de mistura é que o aumento do número de componentes não influencia nos resultados (ver Equações 4.33 a 4.36).

$$a_{ij} = \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot \left[1 - k_{ij} + \lambda_{ij} \frac{x_i}{x_i + x_j}\right] \tag{4.33}$$

$$\lambda_{ij} = -\lambda_{ji} = k_{ij} - k_{ji} \tag{4.34}$$

$$b_{ij} = \left(1 - l_{ij}\right) \cdot \frac{\left(b_i + b_j\right)}{2} \tag{4.35}$$

$$l_{ij} = l_{ji} \tag{4.36}$$

- Regra de Mistura **Mathias-Klotz-Prausnitz:**

De acordo com o autor desta regra de mistura, ela apresenta as mesmas vantagens da regra de mistura de Melhem (ver equações 4.37 a 4.41).

$$a = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} x_i x_j \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot \left(1 - k_{ij}\right) + \sum_{i=1}^{n} x_i \left(\sum_{j=1}^{n} x_j \cdot \left(\sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot \lambda_{ij}\right)^{1/3} \right)^3 \tag{4.37}$$

$$\lambda_{ij} = -\lambda_{ji} \tag{4.38}$$

$$k_{ij} = k_{ji} \tag{4.39}$$

$$b_{ij} = \left(1 - l_{ij}\right) \cdot \frac{\left(b_i + b_j\right)}{2} \tag{4.40}$$

$$l_{ij} = l_{ji} \tag{4.41}$$

Para a construção dos envelopes de fases dos sistemas binários, ternários e multicompostos apresentados no Capítulo III, foi utilizado o simulador de processos UNISIM da HONEYWEL. Os parâmetros de interação binária, para cada par dióxido de carbono – hidrocarboneto, calculados no programa computacional PE 2000 (Pfhol et al., 2000) utilizando a regra de mistura quadrática com um único parâmetro foram utilizados no UNISIM.

4.3 - Resultados obtidos no software PE 2000

A seguir, são apresentados os resultados obtidos utilizando o software PE 2000 (Pfhol et al, 2000) para cada sistema analisado. Os valores dos parâmetros de interação binária foram calculados a partir de resultados experimentais encontrados na literatura aliados aos resultados obtidos durante o trabalho experimental apresentado no Capítulo III. Todos os resultados utilizados nesta etapa do estudo são apresentados no Anexo 4.

A função objetivo utilizada buscava a minimização do desvio em relação ao cálculo da composição da fase líquida segundo a equação (4.42):

$$Fobj = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{1}^{n} \left(\frac{x_i^{\exp} - x_i^{calc}}{x_i^{\exp}} \right)^2} \qquad (4.42)$$

onde *N* é o número total de pontos experimentais, x_i^{exp} é a composição do componente *i* na fase líquida determinada experimentalmente e x_i^{calc} é a composição do componente *i* na fase líquida calculada.

Para análise dos resultados, foram utilizadas duas formas de cálculo do desvio em relação aos dados experimentais, descritas pelas equações de 4.43 a 4.46:

- Método A – (Desvio Absoluto)
  - $Desvio_x = \dfrac{\sum_{1}^{n} abs\left(X_{\exp} - X_{calc}\right)}{N}$ *N* =nº de pontos calc./exp (4.43)
  - $Desvio_y = \dfrac{\sum_{1}^{n} abs\left(Y_{\exp} - Y_{calc}\right)}{N}$ *N* =nº de pontos calc./exp (4.44)

- Método B – (Desvio Relativo)
  - $Desvio_x = \dfrac{\sum_{1}^{n} abs\left(\dfrac{\left(X_{\exp} - X_{calc}\right)}{X_{\exp}}\right)}{N}$ *N*=nº de pontos calc./exp (4.45)
  - $Desvio_y = \dfrac{\sum_{1}^{n} abs\left(\dfrac{\left(Y_{\exp} - Y_{calc}\right)}{Y_{\exp}}\right)}{N}$ *N* =nº de pontos calc./exp (4.46)

onde *Desvio_x* corresponde ao desvio relativo ao cálculo da composição da fase líquida (FL) e o *Desvio_y* corresponde ao desvio relativo ao cálculo da composição da fase vapor (FV).

O programa computacional utilizado (PE 2000) calcula o valor dos parâmetros de cada regra de mistura para cada conjunto de dados experimentais, do tipo pressão-temperatura-composição da fase líquida-composição da fase vapor (PTxy),

por isoterma. Assim a avaliação das regras de mistura foi realizada para cada sistema, em cada conjunto de dados obtidos por cada autor por isoterma.

Em cada conjunto de dados, para a regra de mistura que corresponde ao menor valor do desvio médio relativo e absoluto são apresentados os diagramas pressão versus composição das fases em equilíbrio a temperatura constante.

Sempre que possível é avaliada a dependência dos parâmetros da regra de mistura com a temperatura e faixa de pressão,

A Tabela 4.1 apresenta as constantes críticas, a massa e a fórmula molecular dos componentes puros disponíveis no banco de dados do software PE 2000 que foram utilizados nos cálculos.

Tabela 4.1 – Propriedades dos componentes puros
(Base de dados do PE 2000)

	Dióxido de Carbono	*trans*-Decalina	*cis*-Decalina	Tetralina	*n*-hexadecano	*n*-decano
Fórmula	CO_2	$C_{10}H_{18}$	$C_{10}H_{18}$	$C_{10}H_{12}$	$C_{16}H_{34}$	$C_{10}H_{22}$
MM, g/mol	44,00	138,00	138,00	132,00	226,00	142,00
T_c, K	304,1	687,10	702,3	719,0	720,6	617,7
P_c, bar	73,80	31,40	32,00	35,1	141,9	21,2
ω_C	0,225	0,00	0,286	0,00	0,747	0,489

onde MM é a massa molecular ,T_c é a temperatura crítica, P_c é a pressão crítica e ω_c o fator acêntrico.

4.3.1. Dióxido de carbono / *n*-hexadecano

A Tabela 4.2 apresenta as referências utilizadas nos cálculos relativos ao sistema dióxido de carbono - *n*-hexadecano bem como as faixas de pressão, temperatura e fração molar de dióxido de carbono na fase líquida correspondentes.

Todos os dados experimentais reportados por cada autor relacionado na Tabela 4.2 encontram-se no Anexo 4 deste trabalho.

Tabela 4. 2 – Referências do sistema dióxido de carbono - *n*-hexadecano

Referência	**Temperatura, K**	**Faixa de pressão, bar**	**Faixa de fração molar de CO_2 na FL**
Tanaka et al. (1993)	313,15	17 - 65	0,19 – 0,60
Spee et al. (1991)	393,2	101-256	0,50 – 0,92
Presente estudo (2009)	313	64 – 161	0,63 – 0,97
Presente estudo (2009)	323	68 - 172	0,63 – 0,97
D'Souza et al. (1988)	314,15	80 - 136	0,71 – 0,87
D'Souza et al. (1988)	333,15	77 - 149	0,54 – 0,82
D'Souza et al. (1988)	353,15	112 - 161	0,64 – 0,81
Nieuwoudt et al. (2002)	313,2	85 - 165	0,77 – 0,97
Nieuwoudt et al. (2002)	323,2	101 - 168	0,77 – 0,99
Brunner et al. (1994)	473,15	101-257	0,44 – 0,80
Brunner et al. (1994)	573,15	101 - 213	0,44 – 0,73

a) Referência: Tanaka et al.1993

Os autores determinaram apenas a composição da fase líquida para cada pressão e temperatura.

A Tabela 4.3 apresenta o desvio correspondente ao cálculo da composição na fase líquida para todas as regras de mistura avaliadas. De acordo com estes resultados, todas as regras de mistura avaliadas apresentaram bom desempenho para correlacionar os dados de composição da fase líquida.

Tabela 4.3 – Desvios médios nos cálculos da composição da fase líquida

	Método A (x 100)	Método B (%)
Quadrática	0,20	0,52
Adachi-Sugie	0,20	0,52
Panagiotopoulos-Reid	0,22	0,55
MKP	0,25	0,71
Melhem	0,39	1,33
Stryjek-Vera	0,20	0,53

A boa qualidade dos modelos fica ainda mais evidente através da observação dos gráficos das Figuras 4.1 e 4.2, que apresentam a relação entre a composição da fase líquida calculada pelas regras de mistura Adachi-Sugie e Quadrática respectivamente e a composição reportada pelo autor.

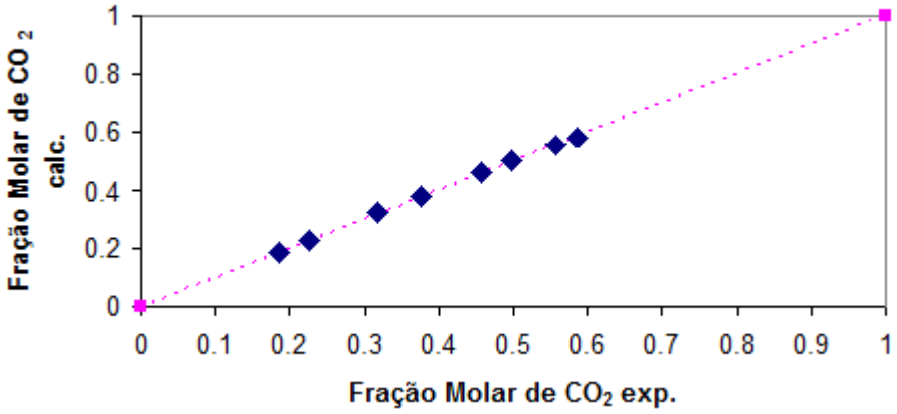


Figura 4.1 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura de Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Tanaka et al. (1993)) –T = 313,15 K

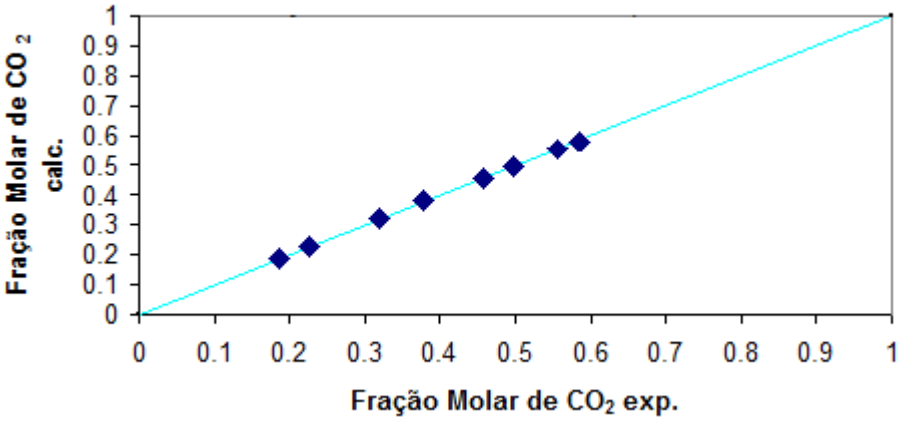


Figura 4.2 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Quadrática x composição da fase líquida experimental (Tanaka et al. (1993)) –T = 313,15 K

Vale ressaltar que as regras de mistura de Adachi-Sugie e Quadrática apresentaram os menores desvios sendo que os valores dos parâmetros ótimos para cada uma destas regras de mistura são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Parâmetros das regras de mistura

	$K_{12} = K_{21}$	$L_{12} = L_{21}$	$\lambda_{12} = \lambda_{21}$
Adachi-Sugie	0,105477	-0,004029	-0,000191
Quadrática	0,105243	-0,004314	-

Os gráficos apresentados a seguir (Figura 4.3 e Figura 4.4) mostram a curva de pressão versus composição da fase líquida para as mesmas regras de mistura destacadas acima.

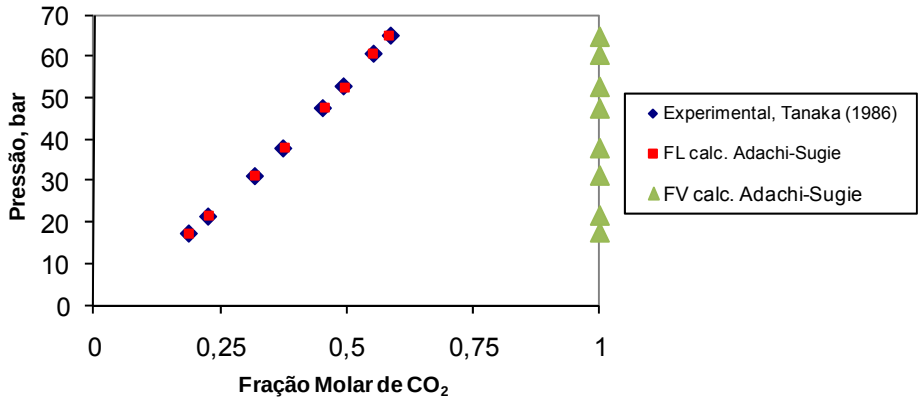


Figura 4.3 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ –T = 313,15 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 na fase líquida (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Tanaka et al. (1993))

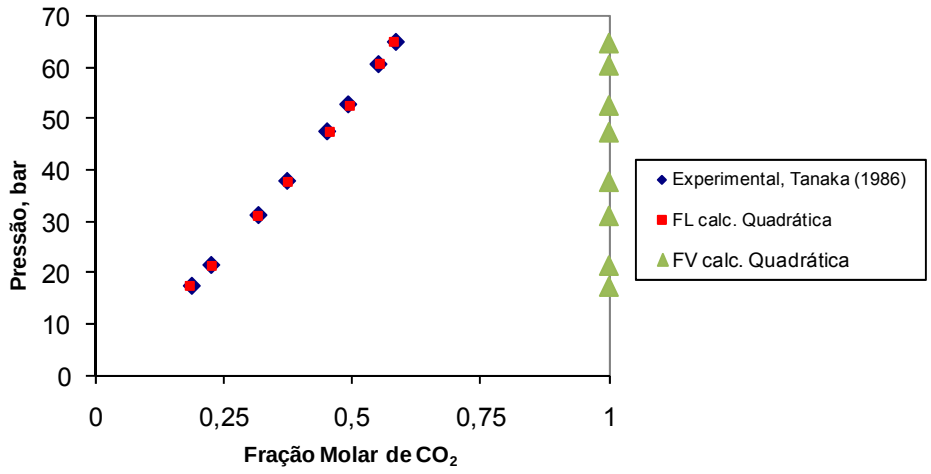


Figura 4.4 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ –T = 313,15 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 na fase líquida (regra de mistura Quadrática e experimental por Tanaka et al. (1993))

b) Referência: Spee et al. 1991

Os experimentos foram realizados a pressões elevadas tendo sido determinadas as composições da fase líquida e da fase vapor em equilíbrio em cada condição de pressão.

A Tabela 4.5 apresenta os valores dos desvios médios obtidos para o cálculo com cada regra de mistura avaliada. A regra de mistura de Adachi-Sugie foi a que apresentou o melhor desempenho relativo à composição da fase líquida, confirmado pelo gráfico da Figura 4.5. Quanto à composição da fase vapor, a regra de mistura de Stryjek-Vera apresentou o melhor desempenho de acordo com os menores valores de desvio calculados pelos métodos A e B. No entanto através da avaliação do gráfico da Figura 4.6 observa-se que apesar dos valores calculados para a composição da fase vapor estarem bem próximos ao experimental observa-se um desvio negativo o que pode indicar uma tendência do modelo de prever valores inferiores aos reais.

Tabela 4.5 - Desvios médios nos cálculos da composição das fases

	Composição da Fase Líquida		Composição da Fase Vapor	
	Método A (x100)	Método B, 100%	Método A (x100)	Método B, 100%
Quadrática	2,50	3,68	0,74	0,84
Adachi-Sugie	1,81	2,37	0,70	0,73
PR	13,28	17,45	1,84	2,08
MKP	9,16	10,82	1,97	2,08
Melhem	2,28	3,16	0,69	0,73
Stryjek Vera	3,97	5,57	0,45	0,47

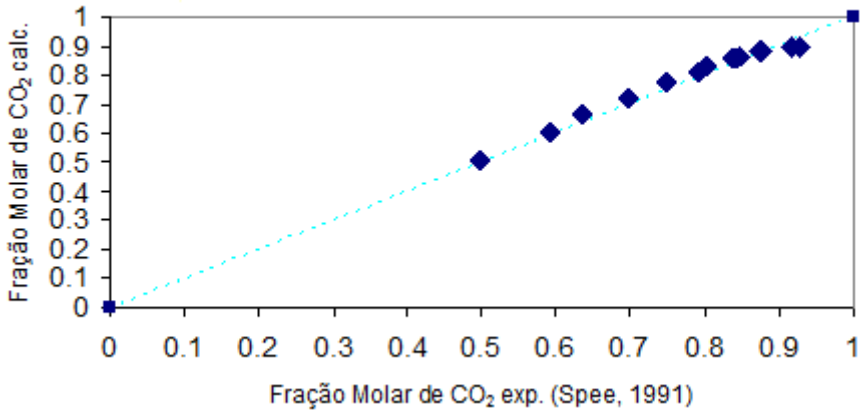


Figura 4.5 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura de Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Spee et al. (1991)) –T = 393,2 K

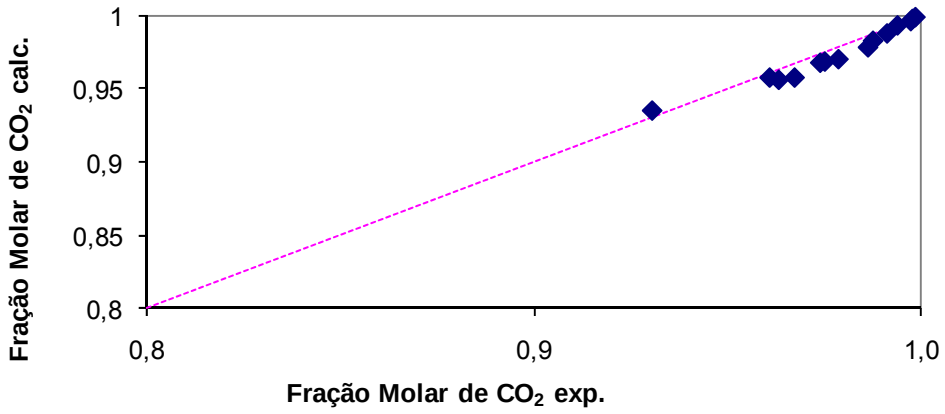


Figura 4.6 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase vapor calculada via regra de mistura de Stryjek-Vera x composição da fase vapor experimental (Spee et al. (1991)) –T = 393,2 K

Os parâmetros obtidos após otimização para as regras de mistura Adachi-Sugie e Stryjek-Vera, que corresponderam aos menores desvios, são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Parâmetros das regras de mistura

	$K_{12} = K_{21}$	$L_{12} = L_{21}$	$\lambda_{12} = -\lambda_{21}$
Adachi-Sugie	0,098653	0,032232	0,014158
Stryjek-Vera	0,264075	0,076202	-0,143686

As curvas pressão de bolha versus composição da fase líquida e da fase vapor são apresentas nos gráficos das Figuras 4.7 a 4.10. Estes gráficos apresentam os valores calculados a partir das regras de mistura Adachi-Sugie e Stryjek-Vera. Optou-se por apresentar separadamente os gráficos referentes às composições das fases líquida e vapor por questão de escala.

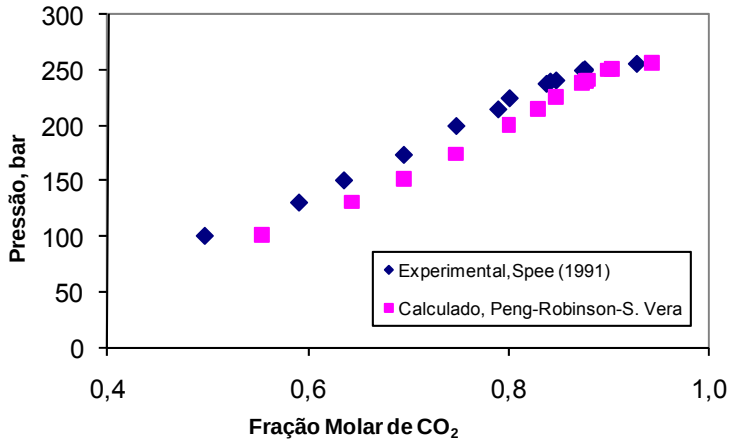


Figura 4.7 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ –T = 393,2 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 na fase líquida (regra de mistura Stryjek-Vera e experimental por Spee et al. (1991))

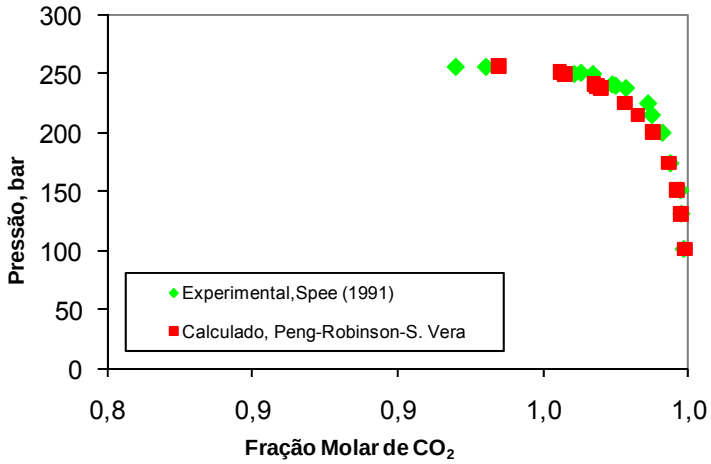


Figura 4.8 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ –T = 393,2 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 na fase vapor (regra de mistura Stryjek-Vera e experimental por Spee et al. (1991))

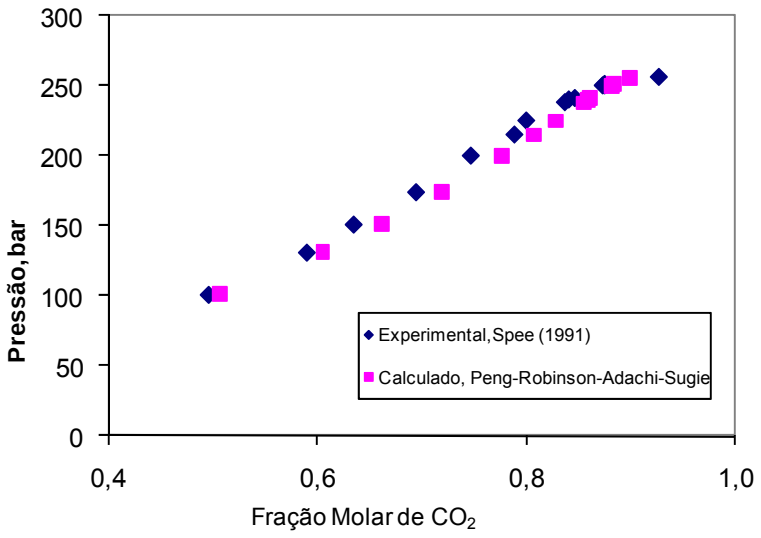


Figura 4.9 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ –T = 393,2 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 na fase líquida (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Spee et al. (1991))

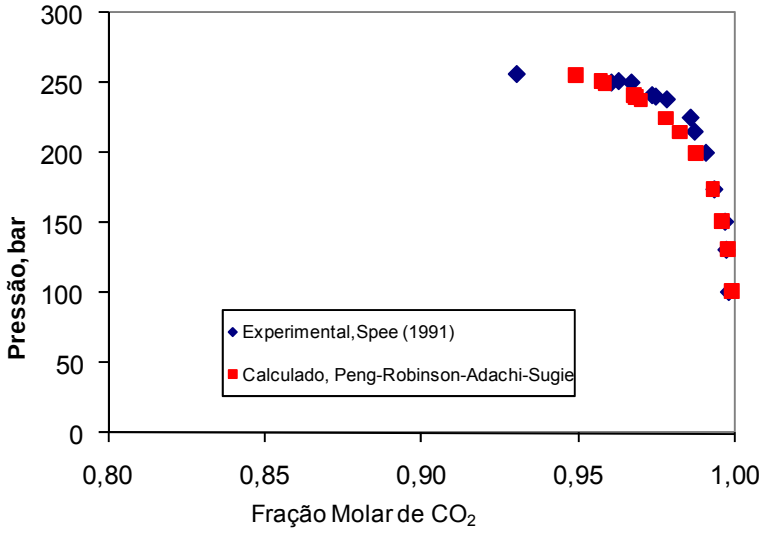


Figura 4.10 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ –T = 393,2 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 na fase vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Spee et al. (1991))

c) Referência: D'Souza et al., 1988

Os experimentos foram realizados a pressões elevadas tendo sido determinadas as composições da fase líquida e da fase vapor em equilíbrio.

O desvio absoluto médio e o desvio relativo médio correspondente ao cálculo da composição das fases com cada regra de mistura avaliada em cada isoterma são apresentados nas Tabelas 4.7, 4.8 e 4.9. Observa-se que de forma geral, os desvios encontrados para a isoterma com menor temperatura são os maiores dentre os calculados indicando uma maior dificuldade de correlacionar os resultados obtidos a 313 K. Para esta isoterma as regras de mistura Quadrática e de Adachi-Sugie apresentaram os menores valores de desvio tanto para a fase líquida como para a fase vapor. Na isoterma de 333,15 K as regras de mistura Quadrática e Stryjek-Vera apresentaram um desvio um pouco maior que os demais e as demais apresentaram desempenho semelhante nos cálculos para as duas fases em equilíbrio. Finalmente, para a maior temperatura (353,15 K), as regras de mistura analisadas apresentaram desempenhos semelhantes com um desvio um pouco menor para o cálculo usando a regra de mistura quadrática. Vale destacar que o uso da regra de Stryjek-Vera apresentou em desvio grande para o cálculo da composição da fase líquida e a regra de Panagiotopoulos-Reid apresentou um desvio um pouco maior que os demais para o cálculo da composição da fase vapor. As curvas da fração de dióxido de carbono na fase líquida reportada pelo autor e a calculada por modelo em cada isoterma são apresentadas nas Figuras 4.11, 4.12 e 4.13.

Tabela 4.7 - Desvios médios nos cálculos da composição das fases – T = 314,15 K

	Fase Líquida		Fase Vapor	
	Método A (x100)	Método B 100%	Método A (x100)	Método B 100%
Quadrática	1,51	1,93	0,43	0,43
Adachi-Sugie	1,51	1,93	0,44	0,45
PR	3,17	3,93	1,09	1,11
MKP	3,20	3,96	1,08	1,10
Melhem	3,07	3,80	1,09	1,11
Sryjek-Vera	3,48	4,50	1,16	1,18

Tabela 4.8 - Desvios médios nos cálculos da composição das fases – T = 333,15 K

	Fase Líquida		Fase Vapor	
	Método A (x100)	Método B 100%	Método A (x100)	Método B 100%
Quadrática	0,54	0,82	0,42	0,43
Adachi-Sugie	0,40	0,60	0,34	0,35
PR	0,40	0,60	0,34	0,35
MKP	0,40	0,60	0,34	0,35
Melhem	0,40	0,60	0,35	0,35
Sryjek-Vera	0,53	0,82	0,43	0,43

Tabela 4.9 - Desvios médios nos cálculos da composição das fases – T = 353,15 K

	Composição da Fase Líquida		Composição da Fase Vapor	
	Método A (x100)	Método B, 100%	Método A (x100)	Método B, 100%
Quadrática	0,52	0,72	0,16	0,16
Adachi-Sugie	0,56	0,78	0,18	0,18
PR	0,56	0,78	0,37	0,37
MKP	0,56	0,78	0,18	0,18
Melhem	0,56	0,78	0,18	0,18
Sryjek-Vera	2,71	3,96	0,28	0,28

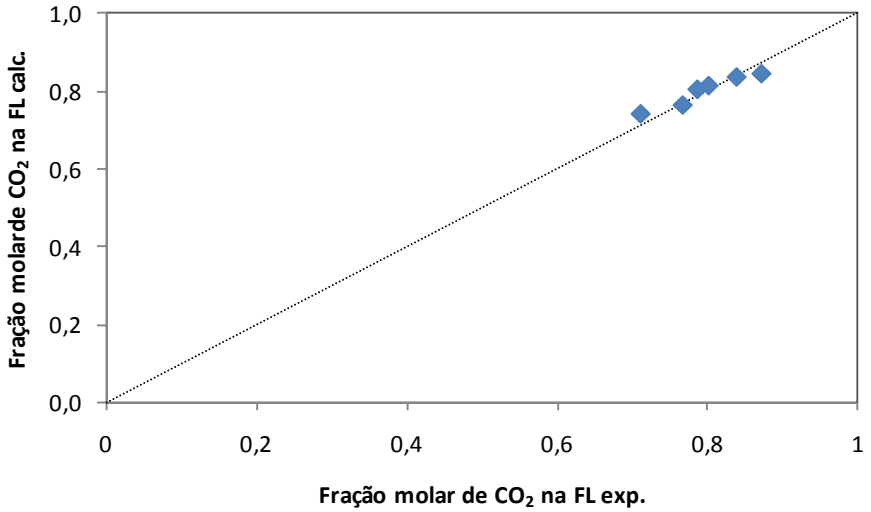


Figura 4.11 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura de Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (D'Souza et al. 1988) –T = 314,15 K

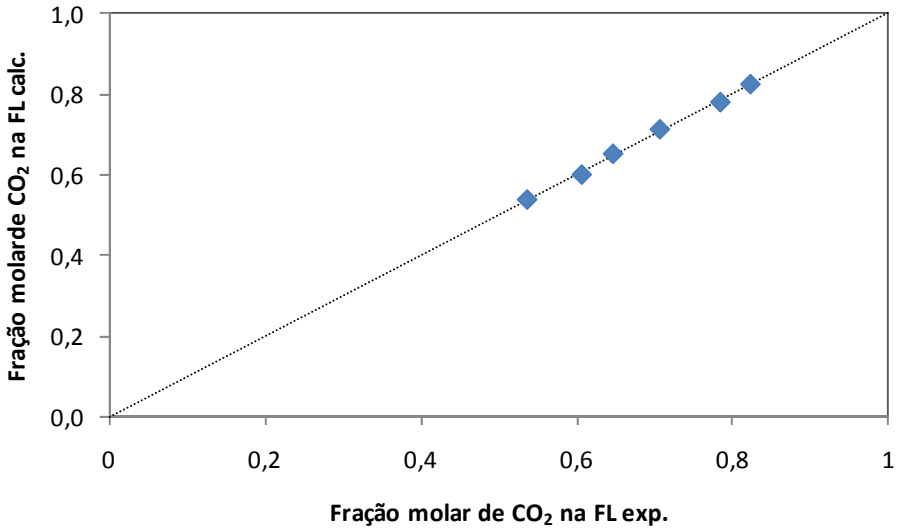


Figura 4.12 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura de Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (D'Souza et al. 1988) –T = 333,15 K

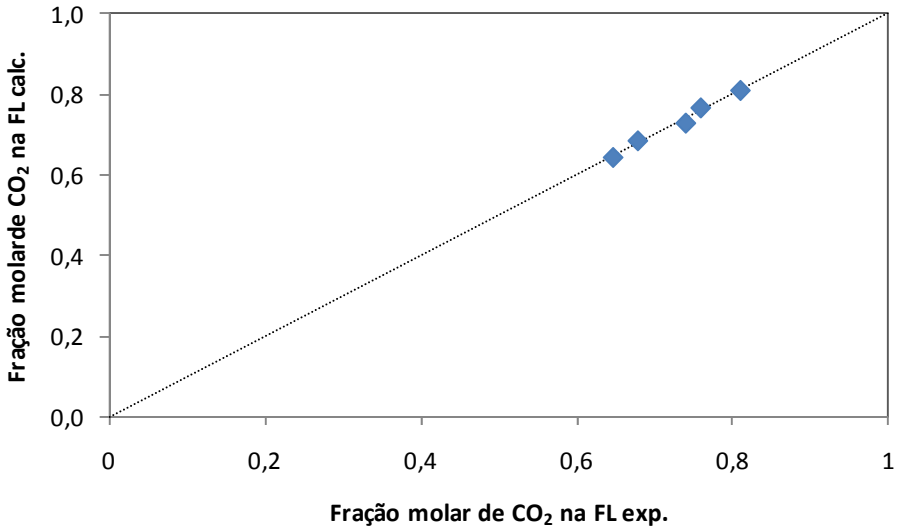


Figura 4.13 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Quadrática x composição da fase líquida experimental (D'Souza et al. 1988) –T = 353,15 K

A curva de pressão versus composição das fases em equilíbrio calculadas pelo modelo em comparação ao reportado por D'Souza et al. (1988) em cada temperatura está apresentado nos gráficos das Figuras 4.14 a 4.16.

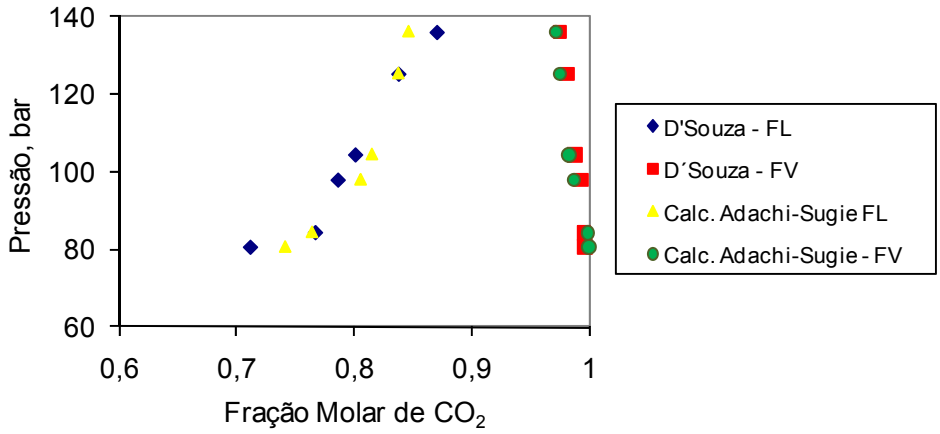


Figura 4.14 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ –T = 314,15 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por D'Souza et al. (1988))

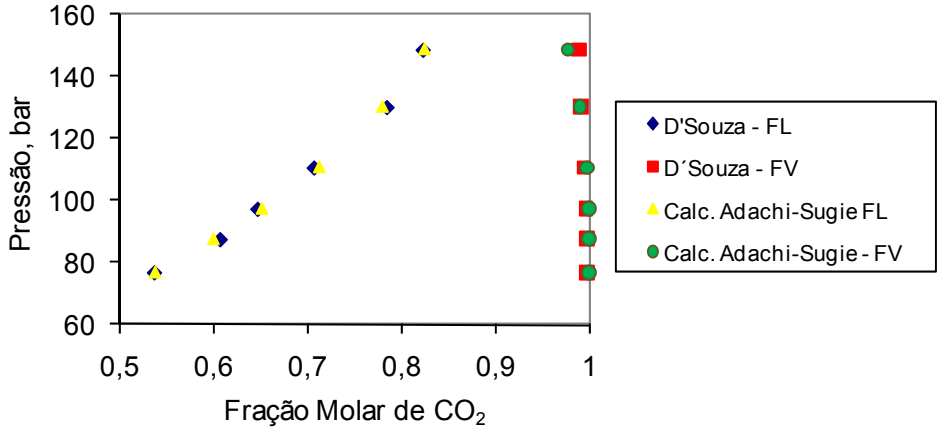


Figura 4.15 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ –T = 333,15 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor
(regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por D'Souza et al. (1988))

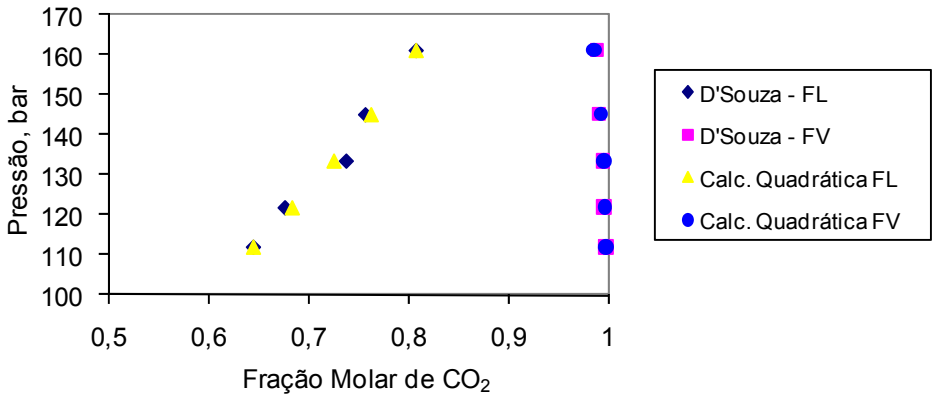


Figura 4.16 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ –T = 353,15 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor
(regra de mistura Quadrática e experimental por D'Souza et al. (1988))

Como a regra de mistura de Adachi-Sugie apresentou desempenho satisfatório quando comparado às demais nas três isotermas foi verificada a dependência dos parâmetros ótimos com a temperatura (Figura 4.17 e Tabela 4.10). Conclui-se que os parâmetros variam com a temperatura de forma descontínua como uma função que pode ser representada por uma parábola.

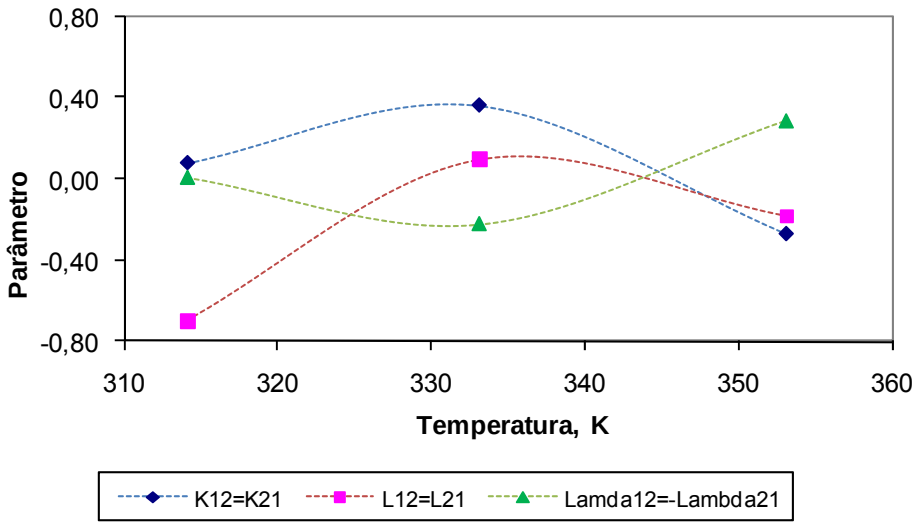


Figura 4.17 – Parâmetros da regra de mistura x temperatura

Tabela 4.10 – Parâmetros da regra de mistura Adachi-Sugie

Temperatura, K	$K_{12}=K_{21}$	$L_{12}=L_{21}$	$\lambda_{12}=-\lambda_{21}$
314,15	0,078787	-0,700337	0,004379
333,15	0,361636	0,094566	-0,223976
353,15	-0,269170	-0,184270	0,283185

d) Referência: Brunner et al. 1994

Os experimentos foram realizados a pressões elevadas tendo sido determinadas as composições da fase líquida e da fase vapor em equilíbrio.

Nas Tabelas 4.11 e 4.12 são apresentados os valores dos desvios médios obtidos no cálculo das composições das fases líquida e vapor em relação aos valores experimentais, pelas regras de mistura avaliadas. Na menor temperatura observa-se que as regras de mistura Quadrática e Stryjek-Vera correlacionam melhor a composição da fase vapor enquanto que as demais apresentam melhor desempenho para correlacionar dados de composição da fase líquida. Na maior temperatura todas as regras de mistura tiveram dificuldades de correlacionar os resultados da composição da fase vapor, apresentando desvio médio maior do que 5%. No que diz respeito à composição da fase líquida, todas as regras de mistura avaliadas apresentaram desempenho semelhante, com exceção da regra de mistura de Mathias-Klotz-Prausnitz que apresentou desvio um pouco menor do que as demais para a fase líquida mas o maior desvio para o cálculo da composição da fase vapor.

Tabela 4.11 - Desvios médios nos cálculos da composição das fases – T = 473,15 K

	Fase Líquida		Fase Vapor	
	Método A (x100)	Método B 100%	Método A (x100)	Método B 100%
Quadrática	0,62	1,00	0,51	0,52
Adachi-Sugie	0,51	0,78	1,01	1,03
PR	0,51	0,79	1,00	1,02
MKP	0,51	0,78	1,01	1,02
Melhem	0,51	0,79	1,03	1,05
S.Vera	0,62	1,00	0,51	0,52

Tabela 4.12 - Desvios médios nos cálculos da composição das fases – T = 573,15 K

	Fase Líquida		Fase Vapor	
	Método A (x100)	Método B 100%	Método A (x100)	Método B 100%
Quadrática	1,21	2,14	5,51	5,57
Adachi-Sugie	1,21	2,14	5,68	5,74
PR	1,21	2,14	5,68	5,74
MKP	1,00	1,74	8,11	8,20
Melhem	1,21	2,14	5,68	5,74
S.Vera	1,21	2,14	5,51	5,57

Os gráficos das Figuras 4.18 e 4.19 apresentam a correlação entre a composição da fase líquida calculada usando a regra de mistura de Adachi-Sugie e a experimental nas temperaturas de 473,15 K e 573,15 K respectivamente.

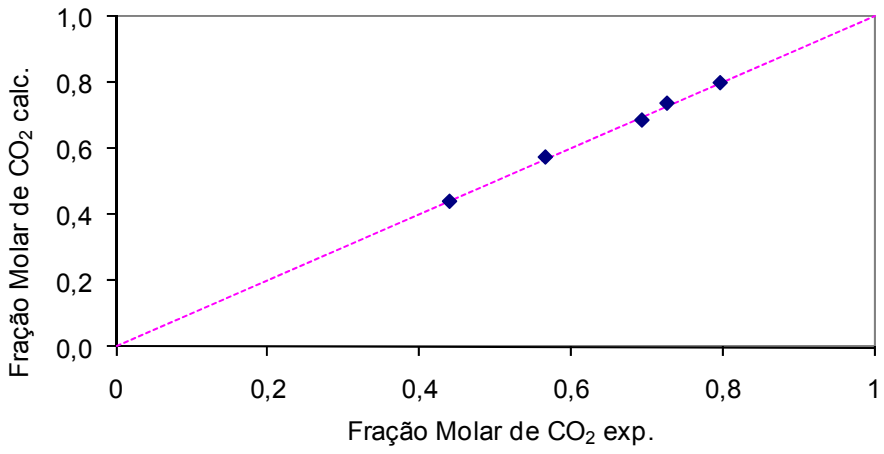


Figura 4.18 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Brunner et al. 1994) –T = 473,15 K

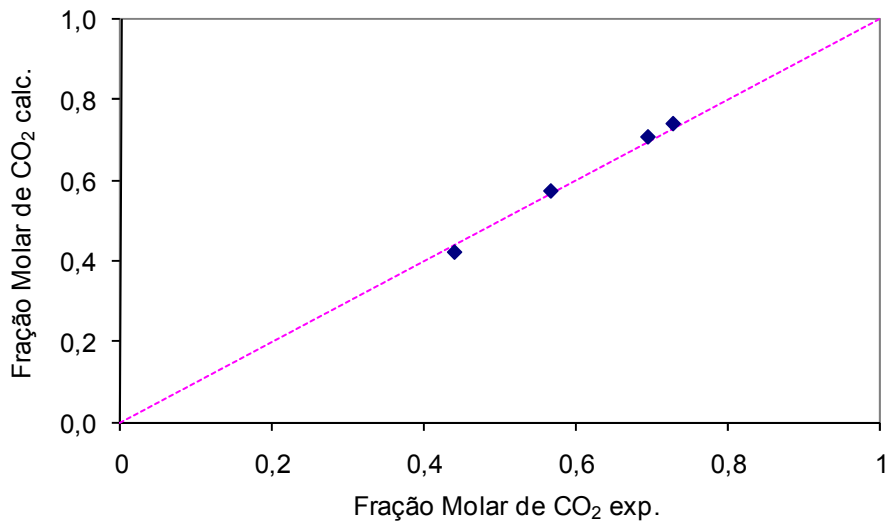


Figura 4.19 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Brunner et al. 1994) –T = 573,15 K

As curvas de pressão versus composição das fases em equilíbrio obtidas experimentalmente e através de cálculo utilizando a equação de Peng-Robinson e a regra de mistura de Adachi-Sugie são apresentadas para as temperaturas de 473,15 K e 573,15 K nas Figuras 4.20 e 4.21 respectivamente.

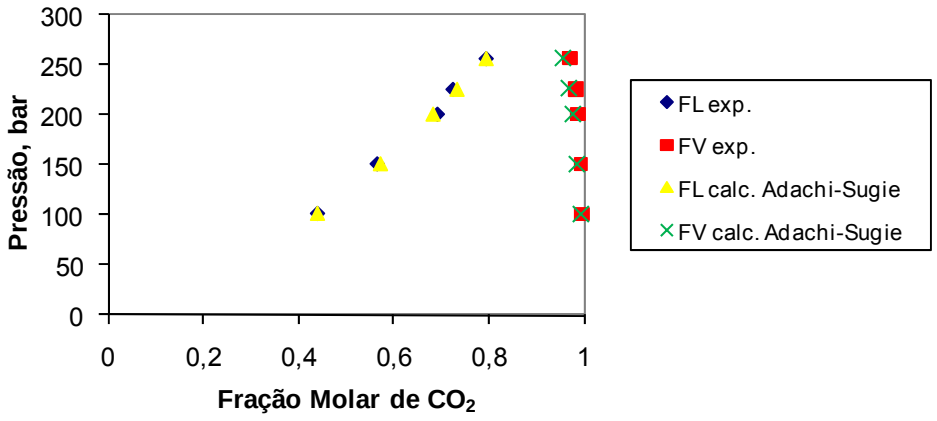


Figura 4.20 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ –T = 473,15 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Brunner et al. (1994))

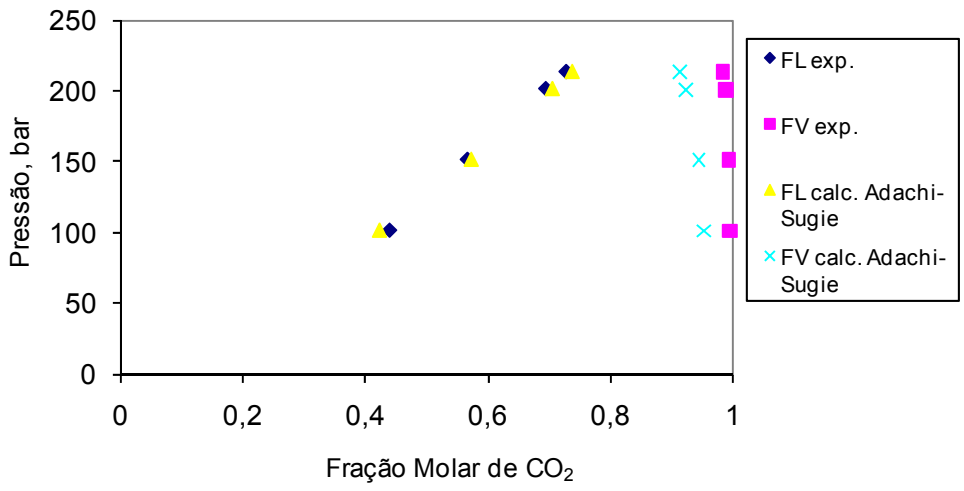


Figura 4.21 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ –T = 573,15 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Brunner et al. (1994))

Os valores dos parâmetros da regra de mistura Adachi-Sugie, calculados para cada uma das duas isotermas são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Parâmetros da regra de mistura Adachi-Sugie

Temperatura, K	$K_{12}=K_{21}$	$L_{12}=L_{21}$	$\lambda_{12}=-\lambda_{21}$
473,15	-1,07	-0,513808	0,978053
573,15	0,362	0,152443	-0,229256

e) Referência: Nieuwoudt et al. 2002

Os experimentos foram realizados a pressões elevadas tendo sido determinadas pressão do ponto de bolha de um sistema de composição global conhecido, pelo método sintético visual.

O desvio obtido no cálculo da composição da fase líquida com cada uma das regras de mistura avaliadas é apresentado na Tabela 4.14. A dificuldade de correlacionar os dados fica demonstrado pelos altos valores dos desvios tanto absoluto como relativo obtidos por todas as regras de mistura nas duas isotermas. Esta dificuldade pode ser justificada pelo fato de estar numa temperatura próxima a temperatura crítica do CO_2 e os maiores valores do desvio se concentram na região

de maior concentração de dióxido de carbono indicando que o modelo termodinâmico utilizado não consegue correlacionar satisfatoriamente os dados do sistema dióxido de carbono - *n*-hexadecano nesta faixa de temperatura e de pressão para altas concentrações de dióxido de carbono. No menor valor de temperatura as regras de mistura apresentaram desvios semelhantes, sendo que as regras de Adachi-Sugie e Quadrática apresentaram resultados um pouco piores dentre os obtidos. Já na maior temperatura os resultados dentre as regras de mistura avaliadas são semelhantes sendo que com o uso da regra de mistura de Melhem o desvio obtido foi um pouco menor.

Tabela 4.14 - Desvios médios nos cálculos da composição da fase líquida

Temperatura, K	313,1		323,1	
	Método A (x100)	Método B 100%	Método A (x100)	Método B 100%
Quadrática	5,17	5,62	3,98	4,21
Adachi-Sugie	4,76	5,90	3,98	4,24
PR	4,52	6,07	3,91	4,15
MKP	4,53	6,08	3,99	4,24
Melhem	4,52	6,07	3,78	4,04
Styjek-Vera	4,52	6,07	3,96	4,21

Com relação à isoterma de 313 K, o gráfico que correlaciona a composição da fase líquida determinada experimentalmente e calculada via equação de estado de Peng-Robinson e regra de mistura de Mathias-Klotz-Prausnitz é apresentado na Figura 4.22. Podemos verificar que com desvio obtido no cálculo da composição da fase líquida o resultado calculado para a composição é diferente do obtido experimentalmente. A curva da pressão versus a composição das fases em equilíbrio é apresentada na Figura 4.23. Verifica-se que o modelo é incapaz de prever a queda da pressão de bolha com o aumento da concentração de dióxido de carbono na fase líquida a partir da fração molar de dióxido de carbono de aproximadamente de 0,90. Estas conclusões, também são válidas para os resultados obtidos na isoterma de 323,2 K. Os gráficos relativos para esta isoterma podem ser analisados nas Figuras 4.24 e 4.25.

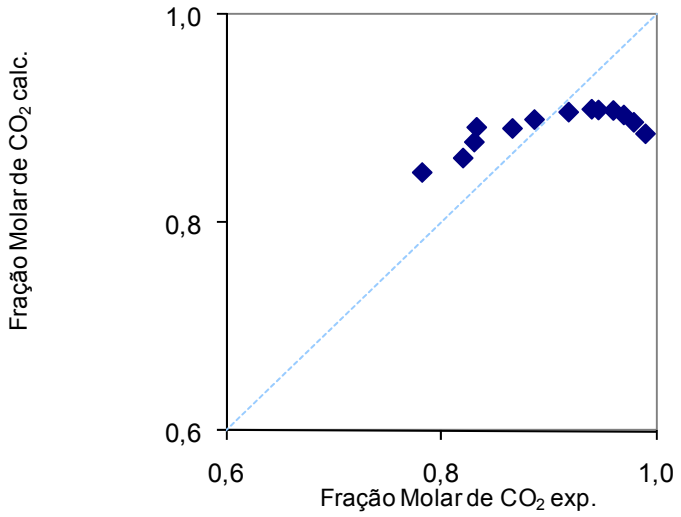


Figura 4.22 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Mathias-Klotz-Prausnitz x composição da fase líquida experimental

(Nieuwoudt et al. 2002) –T = 313,2 K

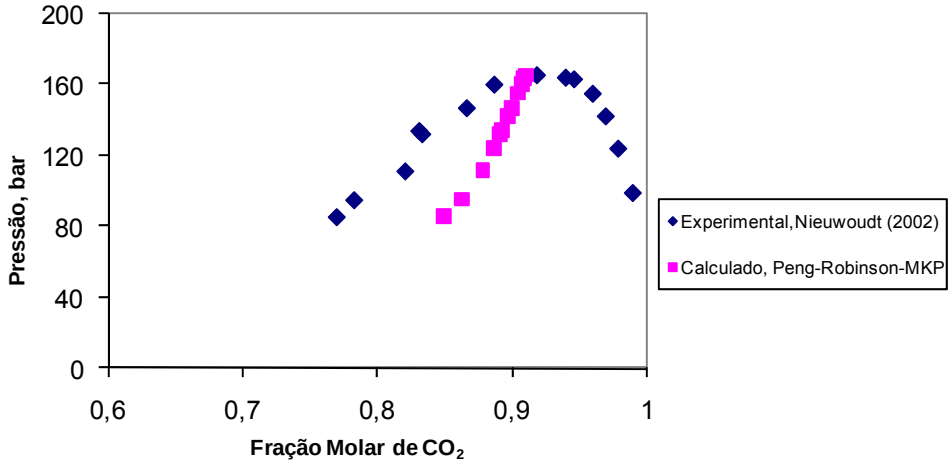


Figura 4.23 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ –T = 313,2 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 na fase líquida (regra de mistura Mathias-Klotz-Prausnitz e experimental por Nieuwoudt et al. (2002))

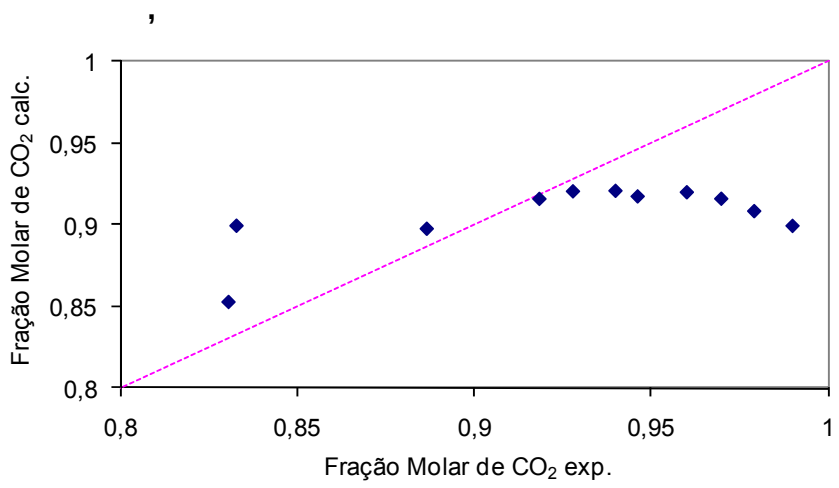


Figura 4.24 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Melhem x composição da fase líquida experimental (Nieuwoudt et al. 2002) –T = 323,2 K

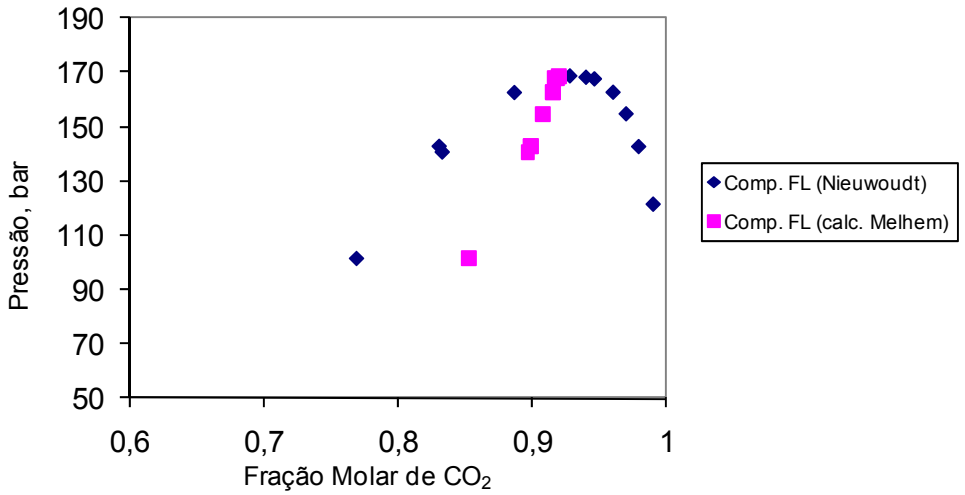


Figura 4.25 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ –T = 323,2 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 na fase líquida (regra de mistura Melhem e experimental por Nieuwoudt et al. (2002))

f) Presente estudo

Os experimentos relativos ao sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ foram conduzidos nas temperaturas de 313,1 K e 323,2 K sob pressões elevadas tendo sido determinada a pressão do ponto de bolha para misturas com composição global conhecidas através método sintético visual.

Nenhum dos modelos testados conseguiu correlacionar com acurácia os resultados experimentais como pode ser verificado pela Tabela 4.15 que apresenta os desvios calculados para cada regra de mistura avaliada. Na isoterma de maior temperatura a dificuldade é ainda maior com o desvio relativo obtido por todas as regras de mistura de cerca de 32%.

Tabela 4.15 - Desvios médios nos cálculos da composição da fase líquida

Temperatura, K	313		323	
	Método A (x100)	Método B 100%	Método A (x100)	Método B 100%
Quadrática	5,90	7,19	19,96	32,64
Adachi-Sugie	7,99	9,79	19,58	32,02
PR	6,52	7,71	19,77	32,31
MKP	6,62	7,71	19,90	32,53
Melhem	6,52	7,71	19,81	32,38
S.Vera	4,32	5,17	20,83	34,49

Em função dos altos desvios observados na temperatura de 323 K apenas os gráficos correspondentes a temperatura de 313 K são apresentados. A Figura 4.26 apresenta a correlação entre a fração molar de dióxido de carbono na fase líquida calculada usando a regra de mistura de Stryjek-Vera e a fração molar de dióxido de carbono experimental. As curvas da pressão versus composição da fase líquida calculada usando a regra de mistura de Stryjek-Vera e a experimental são apresentadas na Figura 4.27.

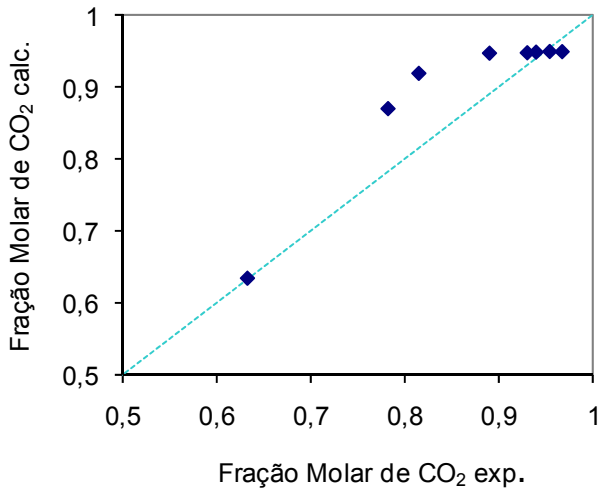


Figura 4.26 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Stryjek-Vera x composição da fase líquida experimental –T = 313 K

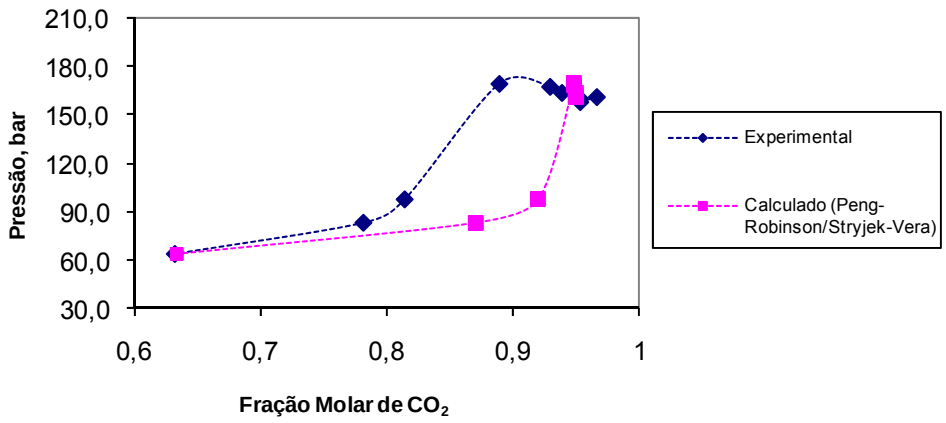


Figura 4.27 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ –T = 313 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 na fase líquida (regra de mistura Stryjek-Vera e experimental

Observações:

De acordo com os resultados apresentados pode-se concluir que os dados experimentais obtidos por Tanaka et al. (1986) em pressões moderadas foram satisfatoriamente correlacionados com todas as regras de mistura avaliadas e com desvios inferiores aos observados para os obtidos com os dados de Spee et al.

(1991) cujas pressões eram mais altas. As regras de mistura avaliadas também foram capazes de correlacionar satisfatoriamente os dados de d'Souza et al. (1988) cuja faixa de pressão era maior que a faixa de pressão do estudo de Tanaka et al. (1986) mas inferior a utilizada por Spee et al. (1991). Os trabalhos de Spee et al. (1981) e de Brunner et al. (1994) foram conduzidos nas mesmas faixas de pressão e concentração de dióxido de carbono, observando-se diferença apenas no valor a temperatura avaliada. No entanto, apesar dos resultados de Brunner et al. (1994) correspoderem a temperaturas mais elevadas, os desvios médios obtidos no cálculo da composição das fases em equilíbrio foram menores aos obtidos com os resultados fornecidos por Spee et al. (1991). Tanto os resultados obtidos na parte experimental do presente trabalho como os apresentados por Nieuwoudt et al. (2002) não foram satisfatoriamente correlacionadas por nenhuma das regras de mistura avaliadas, o que pode ser explicada pela dificuldade encontrada na modelagem de sistemas ricos em dióxido de carbono nas condições supercríticas como os utilizados que apresentaram misturas com fração molar de até 0,98 em dióxido de carbono.

4.3.2 - Dióxido de carbono - tetralina

A Tabela 4.16 apresenta as referências utilizadas relativas ao sistema dióxido de carbono - tetralina bem como as faixas de pressão, temperatura e fração molar de dióxido de carbono na fase líquida correspondentes.

Tabela 4.16 – Referências do sistema dióxido de carbono / tetralina

Referência	**Temperatura, K**	**Faixa de Pressão, bar**	**Faixa de fração molar de CO_2 na FL**
Inomata et al. (1996)	345,9 K	47 - 159	0,2 – 0,6
Inomata et al. (1996)	415,3 K	41 - 222	0,11 - 0,60
Inomata et al. (1996)	52,21 K	45 - 227	0,09 – 0,51
Kim et al. (1989)	343,6 K	32 - 192	0,19 – 0,93
Kim et al. (1989)	373,1 K	32 - 221	0,13 – 0,75
Chou et al. (1990)	377,4 K	41 - 244	0,18 – 0,79
Chou et al. (1990)	344,1 K	41 - 191	0,21 – 0,80

Os dados experimentais reportados por cada autor relacionado na Tabela 4.16 encontram-se no Anexo 4 deste trabalho.

a) Referência: Inomata et al. 1986

As Tabelas 4.17 e 4.18 apresentam o desvio obtido no cálculo da composição da fase líquida e da composição da fase vapor para as regras de misturas avaliadas. De acordo com os resultados verifica-se que a regra de mistura de Adachi-Sugie e Mathias-Klop-Prausznitz apresentam um excelente desempenho na correlação dos dados experimentais de composição da fase líquida em todas as temperaturas. Com relação ao cálculo da composição da fase vapor observou-se que o desvio aumentou com o aumento da temperatura.

Tabela 4.17 - Desvios médios absoluto nos cálculos da composição das fases (Método A x100)

Temperatura, K	345,9		415,3		521,2	
	FL	FV	FL	FV	FL	FV
Quadrática	0,42	1,92	0,33	3,37	0,31	7,37
Adachi-Sugie	0,15	1,71	0,27	3,19	0,18	7,93
Melhem	6,67	0,55	0,32	3,19	0,18	7,93
MKP	0,15	1,71	0,27	3,19	0,18	7,93
P. Reid	6,67	0,55	0,27	3,19	0,18	7,93
Stryjek-Vera	0,40	1,89	0,28	3,37	0,20	4,98

Tabela 4.18 - Desvios médios relativo nos cálculos da composição das fases (Método B, %)

Temperatura, K	345,9		415,3		521,2	
	FL	FV	FL	FV	FL	FV
Quadrática	1,06	1,96	0,82	3,49	1,27	7,79
Adachi-Sugie	0,70	1,82	0,58	3,26	0,64	8,38
Melhem	22,90	0,56	1,00	3,26	0,64	8,38
MKP	0,70	1,82	0,58	3,26	0,64	8,38
P. Reid	22,90	0,56	0,58	3,26	0,64	8,38
Stryjek-Vera	1,04	1,92	0,72	3,43	0,74	5,24

As Figuras 4.28, 4.29 e 4.30 mostram a excelente correlação obtida quando a composição da fase líquida é calculada utilizando a equação de estado de Peng-Robinson aliada à regra de mistura de Adachi-Sugie nas três temperaturas.

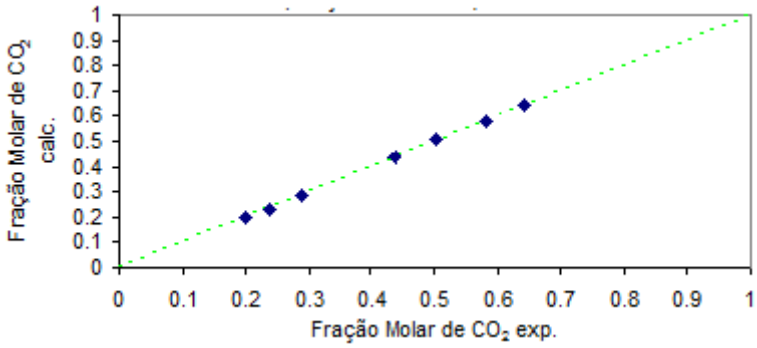


Figura 4.28 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Inomata et al. 1986) –T = 345,9 K

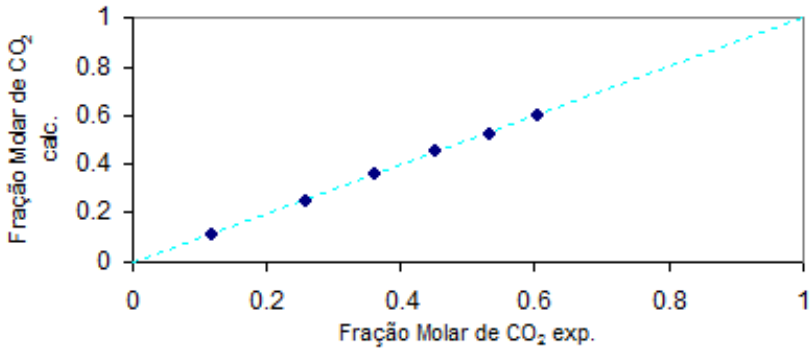


Figura 4.29 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Inomata et al. 1986) –T = 415,3K

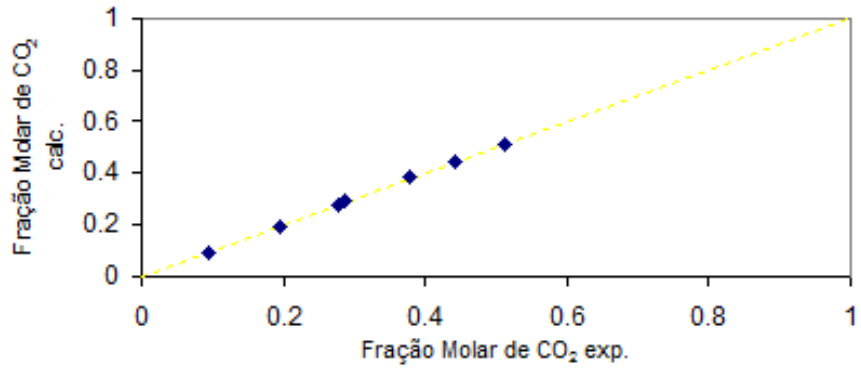


Figura 4.30 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Inomata et al. 1986) –T = 521,2K

O gráfico da Figura 4.31 apresenta a variação dos parâmetros das regras de mistura Adachi-Sugie e Mathias-Klotz-Prauznitz com a temperatura. Cabe observar que os parâmetros são praticamente iguais entre as duas regras de mistura em cada temperatura e que apenas na maior temperatura se observa uma dependência significativa do valor dos parâmetros das regras de mistura com a mesma.

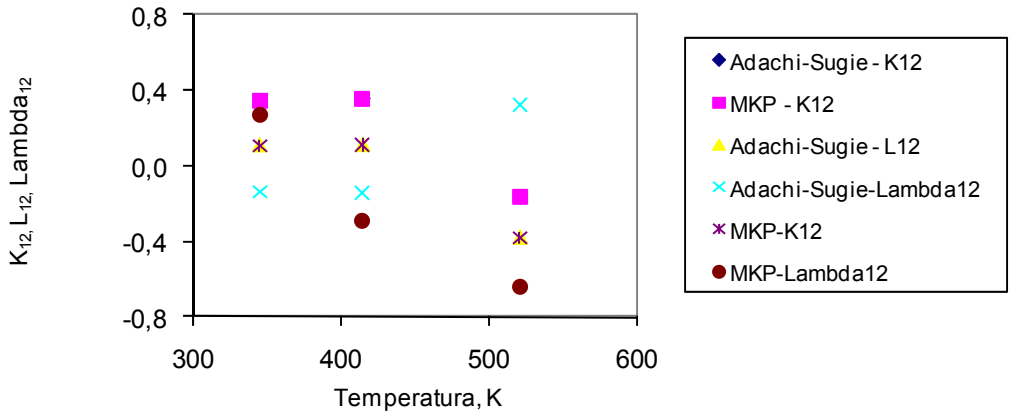


Figura 4.31- Variação dos parâmetros de interação binária com a temperatura.

As Figuras 4.32, 4.33 e 4.34 apresentam o diagrama pressão versus composição das fases em equilíbrio, para cada isoterma, calculado através da regra de mistura Adachi-Sugie e o obtido experimentalmente. Fica claro que a boa capacidade de correlação dos dados de composição na fase líquida não é

observada na fase vapor. Isto pode ser explicado por duas razões: (i) função objetivo utilizada busca a minimização do desvio apenas na fase líquida e (ii) o desvio experimental decorrente da determinação da composição da fase vapor é em geral maior.

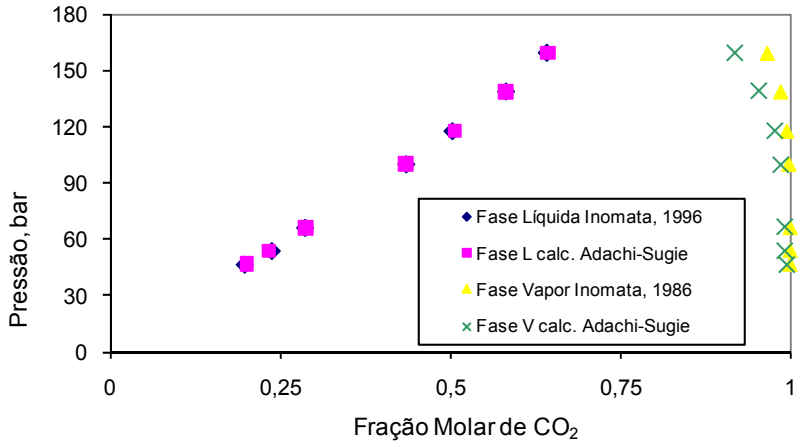


Figura 4.32 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ –T = 345,9 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Inomata et al. (1986))

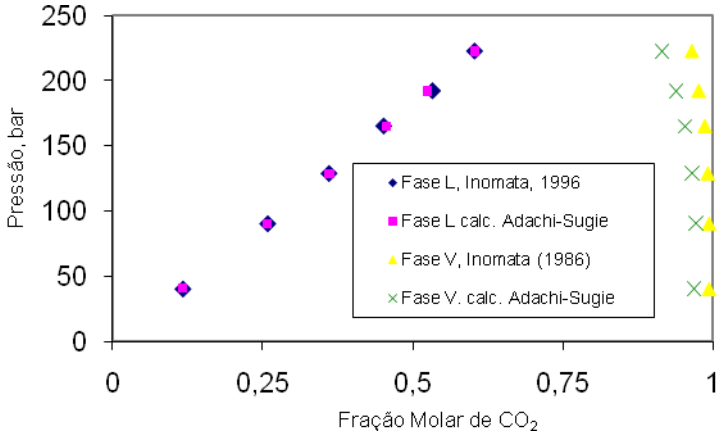


Figura 4.33 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ –T = 415,3 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Inomata et al. (1986))

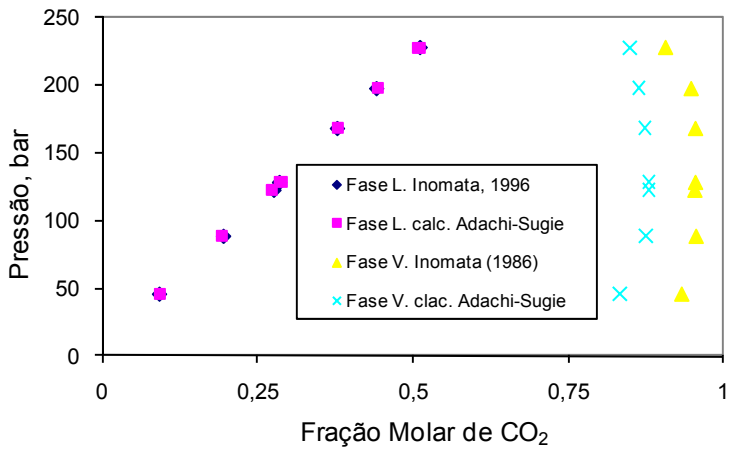


Figura 4.34 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ –T = 521,2 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Inomata et al. (1986))

b) Referência: Kim et al., 1989

Os desvios médios obtidos nos cálculos tanto da composição da fase líquida como na composição da fase vapor, para cada regra de mistura avaliada, são apresentados nas Tabelas 4.19 e 4.20. A regra de mistura de Melhem apresentou o pior desempenho na menor temperatura, dentre as regras de mistura avaliadas, para o cálculo da composição da fase líquida. Para a maior temperatura não se observa diferença entre a capacidade de correlacionar os dados experimentais pelas regras de mistura avaliadas. Os desvios médios são menores aos obtidos no cálculo da composição da fase líquida quando comparado aos correspondentes à menor temperatura, provavelmente pelo fato da composição da fase líquida apresentar uma menor concentração de dióxido de carbono.

A título de ilustração são apresentados os gráficos, na Figura 4.35 e 4.36 que correlacionam os resultados da composição da fase líquida obtida com uma das regras de mistura que apresentou resultado satisfatório e com a pior regra de mistura versus os resultados experimentais na temperatura de 343,6 K. A Figura 4.37 apresenta o gráfico que correlacionam os resultados, na temperatura de 373,1 K, da composição da fase líquida obtida com uma a regra de mistura de Adachi-Sugie e os reportados por Kim et al. (1989).

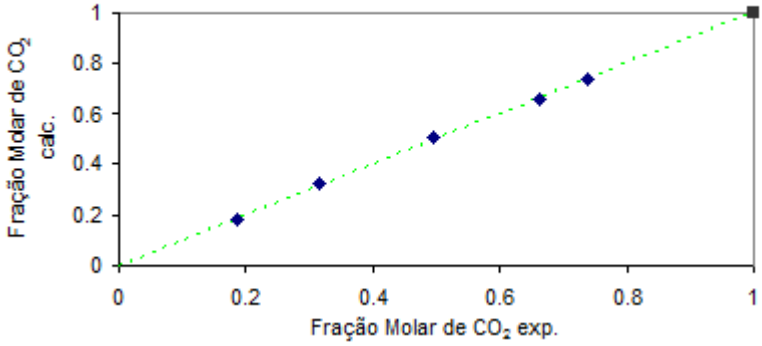


Figura 4.35 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Kim et al. 1989) –T = 343,6 K

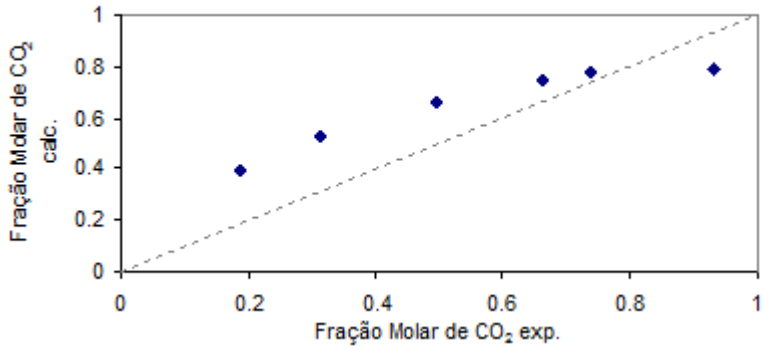


Figura 4.36 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Melhem x composição da fase líquida experimental (Kim et al. 1989) –T = 343,6 K

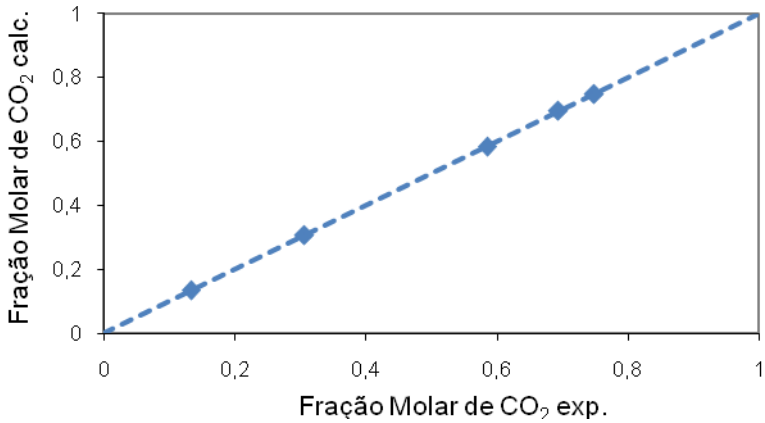


Figura 4.37 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Kim et al. 1989) –T = 373,1 K

Tabela 4.19 - Desvios médios absoluto nos cálculos da composição das fases (Método A x100)

Temperatura, K	343,6 FL	343,6 FV	373,1 FL	373,1 FV
Quadratica	1,33	2,43	0,07	3,81
Adachi-Sugie	0,45	1,21	0,07	3,79
Melhem	11,81	0,29	0,07	3,79
MKP	0,45	1,21	0,07	3,79
Panagiotopoulos-Reid	0,45	1,21	0,07	3,79
Stryjek-Vera	1,49	2,31	0,07	3,80

Tabela 4.20 - Desvios médios relativo nos cálculos da composição das fases (Método B, %)

Temperatura, K	343,6 FL	343,6 FV	373,1 FL	373,1 FV
Quadrática	3,23	2,50	0,17	3,92
Adachi-Sugie	1,35	1,24	0,16	3,91
Melhem	26,67	0,60	0,16	3,91
MKP	1,35	1,25	0,16	3,91
Panagiotopoulos-Reid	1,36	1,24	0,16	3,91
Stryjek-Vera	3,73	2,38	0,17	3,91

Os diagramas de pressão versus composição das fases em equilíbrio obtido experimentalmente e através do cálculo utilizando a equação de estado de Peng-Robinson e uma das regras de mistura que apresentou melhor desempenho (Adachi-Sugie) nas temperaturas de 343,6K e 373,1K são apresentados nas Figuras 4.38 e 4.39 respectivamente.

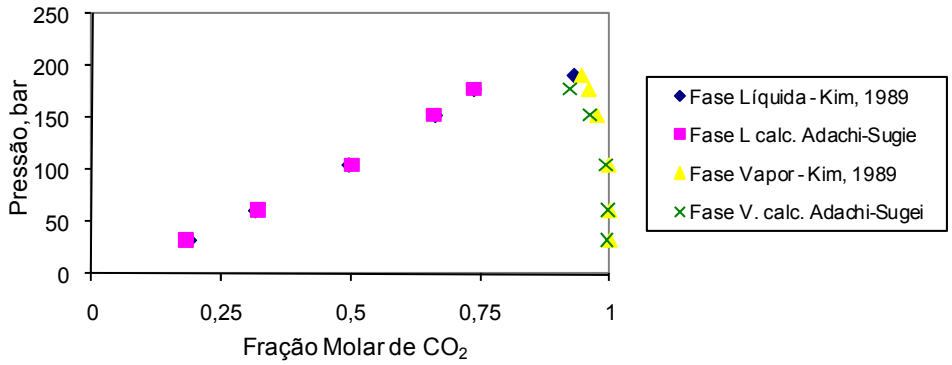


Figura 4.38 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ –T = 343,6 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Kim et al. (1989))

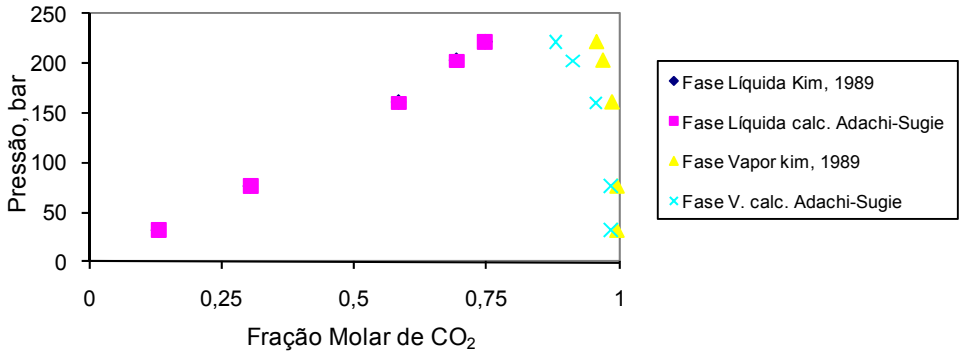


Figura 4.39 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ –T = 373,1 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Kim et al. (1989))

A eficiência observada no cálculo da composição da fase líquida não é observada no cálculo da fase vapor. Isto pode ser justificado novamente pelo fato da função objetivo utilizada buscar a minimização do desvio apenas na fase líquida. Esta função objetivo foi selecionada pelos seguintes fatores: (i) pouca precisão nos resultados de composição da fase vapor e (ii) muitas vezes apenas a composição da fase líquida é encontrada.

c) Referência: Chou et al. 1990

O cálculo do desvio para cada regra de mistura utilizada nas duas isotermas mostra, mais uma vez, que a regra de mistura de Adachi-Sugie apresentou o melhor desempenho tanto para a fase líquida como para a fase vapor (Tabelas 4.21 e 4.22).

Tabela 4.21 - Desvios médios absoluto nos cálculos da composição das fases (Método A x100)

Temperatura, K	344,1 FL	344,1 FV	377,4 FL	377,4 FV
Quadratica	1,47	2,29	1,36	2,24
Adachi-Sugie	1,05	2,09	0,28	2,52
Melhem	1,34	2,63	0,55	2,02
MKP	1,34	2,63	0,85	2,52
P.-Reid	8,00	2,53	1,18	2,18
Stryjek-Vera	8,96	4,32	1,99	2,62

Tabela 4.22 - Desvios médios relativo nos cálculos da composição das fases (Método B, %)

Temperatura, K	344,1 FL	344,1 FV	377,4 FL	377,4 FV
Quadrática	2,41	3,07	3,24	2,30
Adachi-Sugie	1,99	2,17	0,75	2,57
Melhem	3,08	3,15	1,41	2,10
MKP	2,61	3,15	1,70	2,62
P.-Reid	7,08	3,82	2,93	2,24
Stryjek-Vera	9,02	5,75	0,65	2,73

Nas Figuras 4.41 e 4.42 são apresentados os gráficos que correlacionam os resultados da composição da fase líquida obtida com a regras de mistura de Adachi-Sugie e os resultados experimentais reportados por Chou et al. (1990) nas temperaturas de 344,1 K e 377,4 K respectivamente.

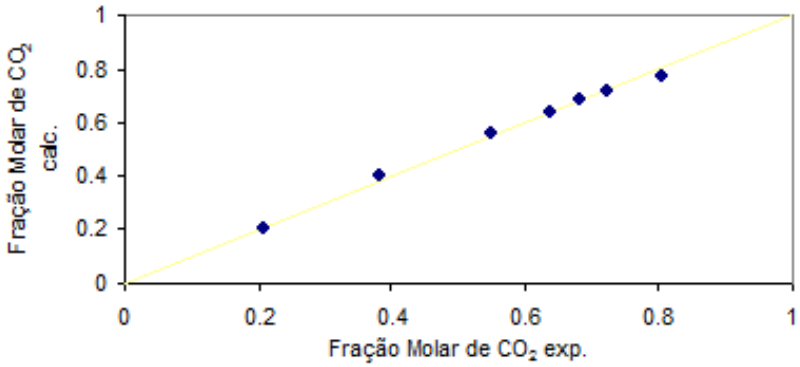


Figura 4.40 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Chou et al. 1990) –T = 344,1 K

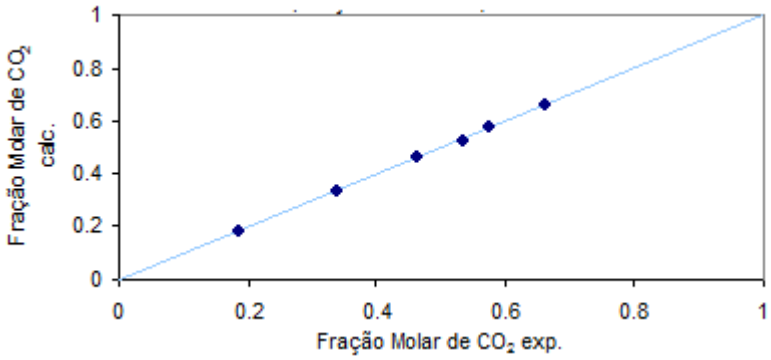


Figura 4.41 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Chou et al. 1990) –T = 377,4 K

As curvas de pressão versus composição das fases em equilíbrio obtidas tanto experimentalmente por Chou et al. (1990) e calculadas usando a equação de Peng-Robinson e regra de mistura de Adachi-Sugie para as duas isotermas são apresentadas nas Figuras 4.42 e 4.43.

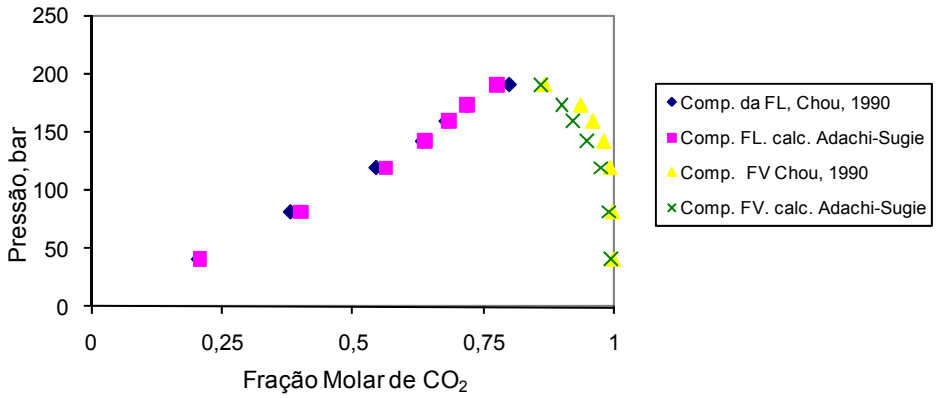


Figura 4.42 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ –T = 344,1 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Chou et al. (1990))

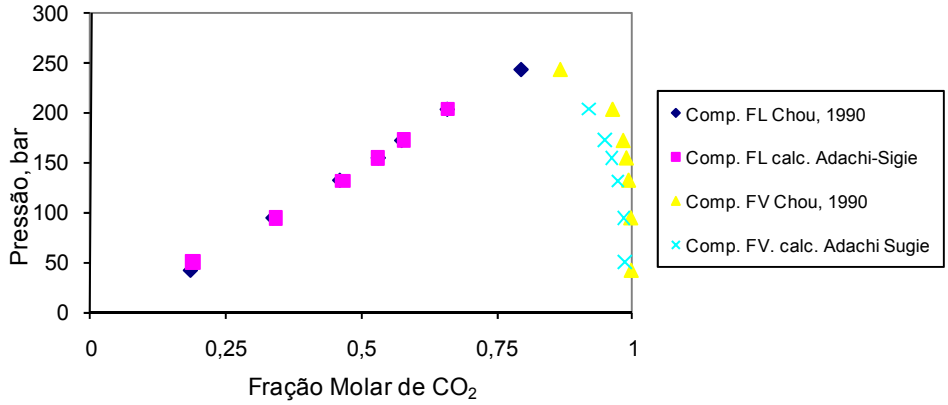


Figura 4.43 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ –T = 377,4 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Chou et al. (1990))

Como pode ser observado o uso da equação de estado de Peng-Robinson aliada à regra de mistura de Adachi-Sigie apresentou desempenho satisfatório em todos os casos avaliados. A Tabela 4.23 mostra os valores dos parâmetros estimados com este modelo em cada referência e em cada isoterma. Verifica-se que os parâmetros da regra de mistura de Adachi-Sugie variam com a temperatura e com a concentração da fase líquida.

Tabela 4.23 – Parâmetros da regra de mistura Adachi-Sugie para CO_2 - tetralina

Referência	Temperatura, K	Faixa de Pressão, bar	K_{12}	L_{12}	λ_{12}	λ_{21}
Inomata	345,9	40-160	0,3429	0,1075	-0,1361	0,1361
Inomata	415,3	40-220	0,3555	0,1097	-0,1450	0,1450
Inomata	521,2	40-220	-0,1657	-0,3808	0,3206	-0,3206
Kim	343,6	30-200	0,8381	0,5317	-0,4613	0,4613
Kim	373,1	30-200	0,1700	-0,0122	-0,0077	0,0077
Chou	344,1	40-190	0,2646	0,6550	-0,7767	0,7767
Chou	377,4	50-200	0,2187	0,1455	-0,0413	0,0413

4.3.3 - Dióxido de carbono - *trans*-Decalina

A Tabela 4.24 apresenta as referências utilizadas relativas ao sistema dióxido de carbono - *trans*-decalina bem como as faixas de pressão, temperatura e fração molar de dióxido de carbono na fase líquida correspondentes.

O Anexo 4 apresenta todos os dados experimentais reportados por cada autor relacionado na Tabela 4.24.

Tabela 4.24 – Referências do sistema dióxido de carbono - *trans*-decalina

Referência	**Temperatura, K**	**Faixa de Pressão, bar**	**Faixa de fração molar de CO_2 na FL**
Tiffin et al. (1978)	298,15	10 - 56	0,08 – 0,52
Tiffin et al. (1978)	323,15	10 - 71	0,06 – 0,44
Tiffin et al. (1978)	348,15	10 - 71	0,05 – 0,31
Inomata et al. (1996)	345,4 K	47 - 150	0,23 – 0,74
Inomata et al. (1996)	399,7 K	45 - 215	0,17 – 0,73
Inomata et al. (1996)	523,6 K	51 - 221	0,14 – 0,60

a) Referência: Tiffin et al. (1978)

Os autores determinaram apenas a composição da fase líquida em cada condição de temperatura e pressão avaliada.

Uma análise, sobre o desempenho das regras de misturas no cálculo da composição da fase líquida, pode ser realizada a partir dos valores do desvio no cálculo da mesma (Tabela 4.25). Na isoterma de 298,15 K todas as regras de

mistura apresentaram desempenhos semelhantes com uma pequena melhora nas regras Adachi-Sugie, Melhem, Mathias-Klotz-Prausnitz e Panagiotopoulos-Reid. Para isoterma com a maior temperatura todas as regras de mistura apresentaram o mesmo desempenho. Já na temperatura intermediária (T= 323,15 K) as regras de mistura Adachi-Sugie e Panagiotopoulos-Reid apresentaram melhor desempenho.

Tabela 4.25 - Desvios médios absoluto nos cálculos da composição da fase líquida

Temperatura, K	298,15	323,15	348,15	298,15	323,15	348,15
	Método A (x100)			Método B (100%)		
Quadrática	0,64	0,53	0,17	2,52	2,29	0,83
Adachi-Sugie	0,43	0,07	0,17	2,36	0,29	0,83
Melhem	0,43	0,07	0,18	2,36	0,31	0,83
MKP	0,43	0,12	0,18	2,36	0,63	0,83
P. Reid	0,43	0,07	0,18	2,36	0,29	0,83
Stryjek-Vera	0,64	0,16	0,18	2,52	0,63	0,83

As excelentes correlações entre os valores da composição da fase líquida calculados pelas regras de mistura de Adachi-Sugie e de Panagiotopoulos-Reid e os valores reportados pelo autor, nas três temperaturas avaliadas, podem ser observados através dos gráficos das Figuras 4.44, 4.45 e 4.46.

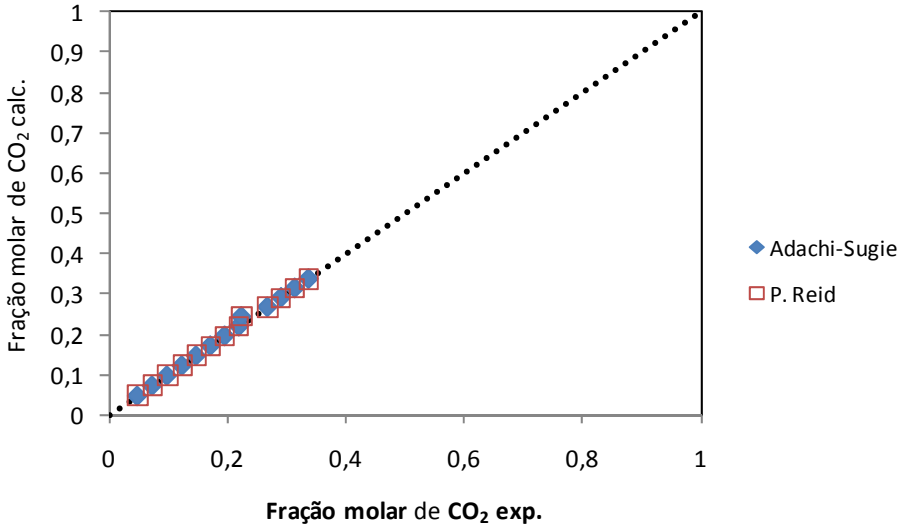


Figura 4.44 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie e Panagiotopoulos-Reid x composição da fase líquida experimental - (Tiffin et al. 1978) –T = 348,15 K

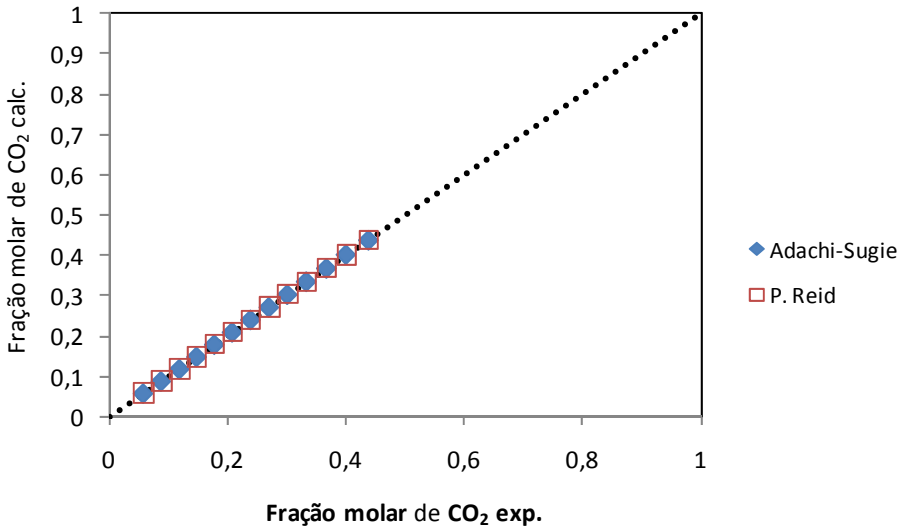


Figura 4.45 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie e Panagiotopoulos-Reid x composição da fase líquida experimental - (Tiffin et al. 1978) –T = 323,15 K

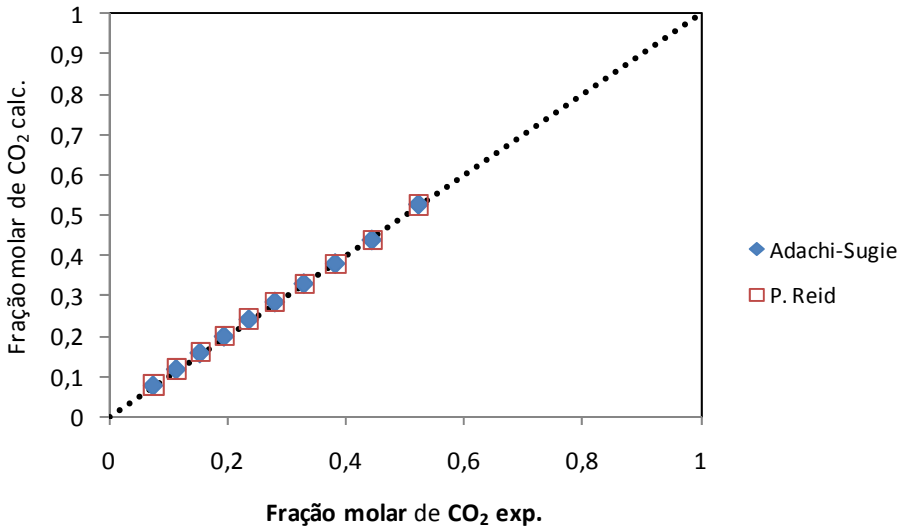


Figura 4.46 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie e Panagiotopoulos-Reid x composição da fase líquida experimental - (Tiffin et al. 1978) –T = 298,15 K

Na Figura 4.47 é apresentada a curva de pressão versus composição da fase líquida calculada através da EDE de Peng-Robinson e regra de mistura Adachi-Sugie e obtida experimentalmente para as três isotermas.

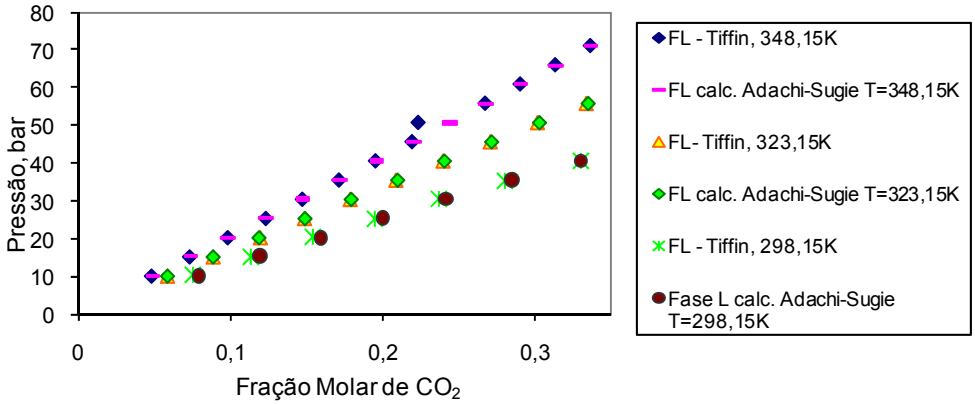


Figura 4.47 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ –T = 348,15 K, 323,15 K e 298,15 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Tiffin et al. (1978))

Os valores dos parâmetros das regras de mistura Adachi-Sugie e Panagiotopoulos-Reid são apresentados na Tabela 4.26 junto com os parâmetros das demais regras de mistura para avaliação da dependência dos parâmetros com a temperatura e pressão. Conclui-se que os parâmetros das regras de mistura Quadrática e Stryjek-Vera, que apresentaram maiores desvios no cálculo da composição da fase líquida e da fase vapor, apresentam uma pequena dependência com a temperatura. Já para as demais regras uma forte dependência é observada.

Tabela 4.26 - Dependência dos parâmetros de interação com a temperatura

Parâmetros	K_{12}	K_{21}	L_{12}	L_{21}	λ_{12}	λ_{21}
			Melhem			
T=298,15K	1,570876	0,458907	0,649476	0,649476	1,111969	-1,111969
T=323,15K	1,230137	0,359447	0,474576	0,474576	0,870689	-0,870689
T=348,15K	0,116756	0,174351	-0,059491	-0,059491	-0,057595	-0,057595
			Adachi-Saugie			
T=298,15K	1,014891	1,014891	0,649412	0,649412	-0,555936	0,555936
T=323,15K	0,836749	0,836749	0,507991	0,507991	-0,462883	0,462883
T=348,15K	0,183557	0,183557	-0,027424	-0,027424	0,000000	0,000000
			Mathias-Klotz-Prausnitz			
T=298,15K	1,014843	1,014843	0,649438	0,649438	1,111910	-1,111910
T=323,15K	0,847009	0,847009	0,516127	0,516127	0,938912	-0,938912
T=348,15K	0,173020	0,173020	0,036305	0,036305	-0,015935	-0,015935
			Panagiotopoulos-Reid			
T=298,15K	1,570329	0,458768	0,649210	0,649210	1,111561	-1,111561
T=323,15K	0,127642	0,366873	0,496725	0,496725	0,907692	-0,907692
T=348,15K	0,162740	0,180669	-0,037415	-0,037415	-0,017929	-0,017929
			Quadrática			
T=298,15K	0,164911	0,164911	-0,036304	-0,036304	.	
T=323,15K	0,170300	0,170300	-0,036547	-0,036547		
T=348,15K	0,183558	0,183558	-0,027423	-0,027423		
			Stryjek-Vera			
T=298,15K	0,171911	0,166169	-0,032906	-0,032906	0,005742	-0,005742
T=323,15K	0,175822	0,171197	-0,033884	-0,033884	0,004625	-0,004625
T=348,15K	0,160923	0,181698	-0,038380	-0,038380	-0,020775	-0,020775

b) Referência: Inomata et al., 1986

Os desvios obtidos, tanto no cálculo da composição da fase líquida como na composição da fase vapor, com cada regra de mistura em cada isoterma, são apresentados nas Tabelas 4.27 e 4.28.

Na menor temperatura observa-se que as regras de mistura Adachi-Sugie e de Mathias-Klotz-Prausnitz apresentam desempenhos semelhantes entre si, assim como as regras de mistura Panagiotopoulos-Reid e Melhem. As regras de mistura de Adachi-Sugei e de Mathias-Klotz-Prausnitz apresentaram excelente desempenho para correlacionar os dados de composição da fase líquida. Já para correlacionar os dados de composição da fase vapor, as regras de mistura Melhem e Panagiotopoulos-Reid apresentaram os melhores resultados.

Na temperatura intermediária as regras de mistura Quadrática e Stryjek-Vera apresentaram pior desempenho para correlacionar as composições das duas fases e as demais regras de mistura também apresentaram desempenho semelhante. Na isoterma de maior temperatura não se observa diferença significativa quanto ao comportamento de todas as regras de misturas nas duas fases.

Tabela 4.27 - Desvios médios absoluto nos cálculos da composição das fases (Método A x100)

Temperatura, K	345,4	354,4	399,7	399,7	523,6	523,6
	FL	FV	FL	FV	FL	FV
Quadrática	0,99	3,34	0,27	4,21	0,39	6,99
Adachi-Sugie	0,77	3,08	0,15	3,74	0,47	6,56
Melhem	4,05	0,66	0,15	3,74	0,47	6,56
MKP	0,77	3,06	0,15	4,06	0,39	6,88
P. Reid	4,05	0,66	0,15	3,74	0,39	7,00
Stryjek-Vera	0,98	3,31	0,27	4,20	0,47	6,30

Tabela 4.28 - Desvios médios relativo nos cálculos da composição das fases – (Método B, %)

Temperatura, K	345,4 FL	354,4 FV	399,7 FL	399,7 FV	523,6 FL	523,6 FV
Quadrática	2,20	2,21	0,81	4,36	0,79	7,70
Adachi-Sugie	1,80	1,94	0,41	3,87	0,96	7,19
Melhem	8,75	0,34	0,41	3,87	0,96	7,19
MKP	1,77	1,93	0,35	4,22	0,84	7,56
P. Reid	8,75	0,34	0,41	3,87	0,84	7,70
Stryjek-Vera	2,19	2,18	0,80	4,34	0,97	6,90

As correlações entre os valores da composição da fase líquida calculados pela regra de mistura de Mathias-Klotz-Prausnitz e os valores reportados pelo autor, nas três temperaturas avaliadas, podem ser observadas através dos gráficos das Figuras 4.48, 4.49 e 4.50.

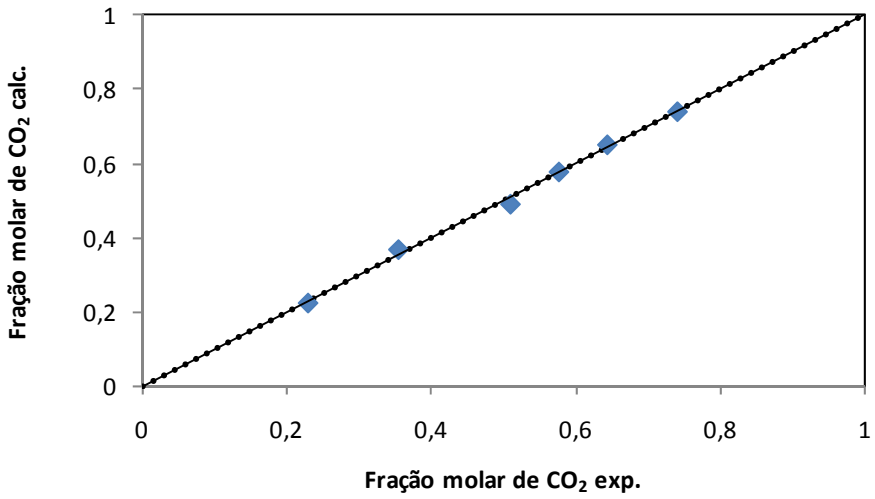


Figura 4.48 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Mathias-Klotz-Prausnitz x composição da fase líquida experimental (Inomata et al. 1986) –T = 345,4 K

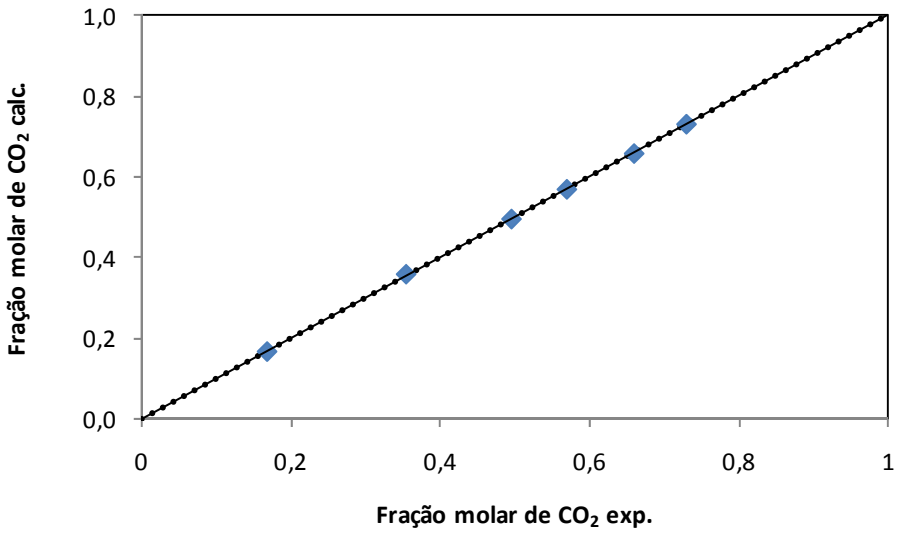


Figura 4.49 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Mathias-Klotz-Prausnitz x composição da fase líquida experimental (Inomata et al. 1986) –T = 399,7 K

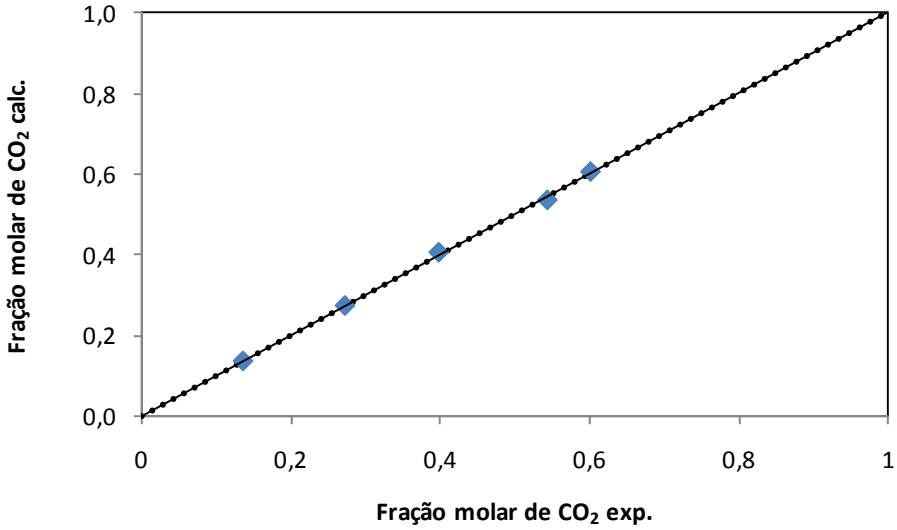


Figura 4.50 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Mathias-Klotz-Prausnitz x composição da fase líquida experimental (Inomata et al. 1986) –T = 523,6 K

As curvas de pressão versus composição das fases em equilíbrio obtida através do cálculo com a equação de estado de Peng-Robinson e regra de mistura de Adachi-Sugie e experimentalmente são apresentadas na Figura 4.51.

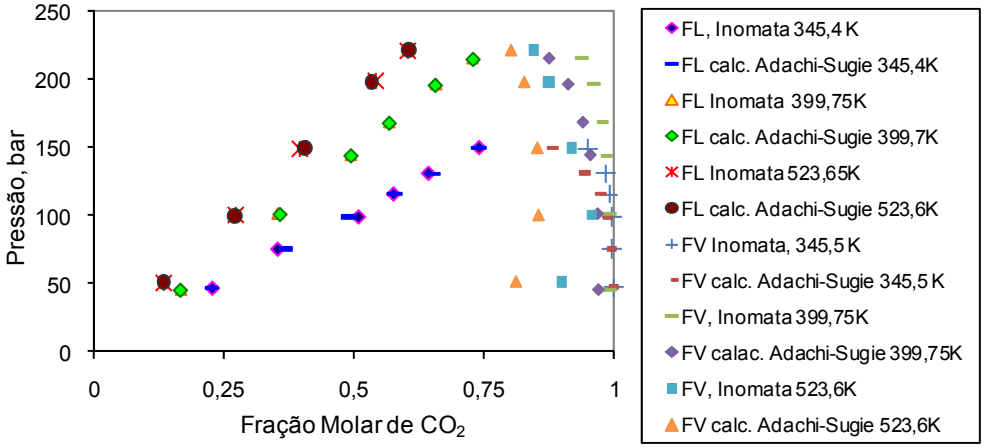


Figura 4.51 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ –T = 345,4 K, 399,7 K e 523,6 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Inomata et al. (1986))

Os valores dos parâmetros de cada regra de mistura obtidos após otimização são apresentados na Tabela 4.29. Com relação à dependência dos parâmetros de Interação binária com a temperatura podemos observar que em algumas regras de mistura a variação dos valores dos parâmetros de interação binária com a temperatura é maior do que em outras.

Tabela 4.29 - Dependência dos parâmetros de interação com a temperatura

Parâmetros	K_{12}	K_{21}	L_{12}	L_{21}	λ_{12}	λ_{21}
			Melhem			
T=345,4K	0,137789	0,419671	0,590122	0,590122	0,958220	-0,958220
T=399,7K	0,594064	0,234624	0,168110	0,168110	0,359440	-0,359440
T=523,6K	0,064944	0,224376	-0,089798	-0,089798	-0,159432	0,159432
			Adachi-Saugie			
T=345,4K	0,299588	0,299588	0,068172	0,068172	-0,103040	0,103040
T=399,7K	0,414861	0,414861	0,168546	0,168546	-0,180108	-0,180108
T=523,6K	0,144640	0,144640	-0,089818	-0,089818	0,079734	-0,079734
			Mathias-Klotz-Prausnitz			
T=345,4K	0,299578	0,299578	0,068007	0,068007	0,206066	-0,206066
T=399,7K	0,414243	0,414243	0,168026	0,168026	0,359287	-0,359287
T=523,6K	0,144696	0,144696	-0,089762	-0,089762	-0,159362	0,159361
			Panagiotopoulos-Reid			
T=345,4K	0,137789	0,419671	0,590122	0,590122	0,958220	-0,582205
T=399,7K	0,594064	0,234624	0,168110	0,168110	0,356440	0,356440
T=523,6K	0,064944	0,224376	-0,089799	-0,089799	-0,159432	0,159432
			Quadrática			
T=345,4K	0,152048	0,152048	-0,058319	-0,058319		
T=399,7K	0,175809	0,175809	-0,034918	-0,034918		
T=523,6K	0,227436	0,227433	-0,009017	-0,009017		
			Stryjek-Vera			
T=345,4K	0,169688	0,155715	-0,049775	-0,049775	0,014513	0,014513
T=399,7K	0,186720	0,177380	-0,029675	-0,029675	0,009340	-0,009395
T=523,6K	0,168397	0,234481	0,040827	0,040827	-0,066084	-0,066084

4.3.4 - Dióxido de Carbono - Decalina

a) Referência: Presente estudo, 2009

A decalina utilizada é constituída dos isômeros cis-decalina (40% massa) e trans-decalina (60 % massa). Uma vez que o programa computacional PE apresenta no seu banco de dados apenas as propriedades dos isômeros puros foi criado um componente novo denominado de decalina cujas propriedades críticas foram estimadas a partir das propriedades críticas de cada isômero puro, levando em conta a composição da mistura.

Nenhuma das regras de mistura avaliadas juntamente com a equação de estado de Peng-Robinson conseguiu correlacionar satisfatoriamente os dados experimentais da composição da fase líquida. A Tabela 4.30 apresenta os resultados obtidos no cálculo do desvio médio para cada regra de mistura. A Figura 4.52 ilustra a dificuldade encontrada para correlacionar os resultados obtidos pelo autor e a Figura 4.53 mostra a diferença entre as curvas de pressão versus composição da fase líquida calculada pelo modelo e a determinada no laboratório.

Tabela 4.30 - Desvios médios nos cálculos da composição da fase líquida

Temperatura, K	313		323	
	Método A	Método B	Método A	Método B
Quadrática	12,00	18,49	7,38	14,24
Adachi-Sugie	13,29	16,58	7,38	14,24
Melhem	12,00	18,49	7,38	14,24
MKP	-	-	7,23	14,15
PR	12,00	18,49	7,35	14,22
Stryjek-Vera	12,00	18,49	7,35	14,20

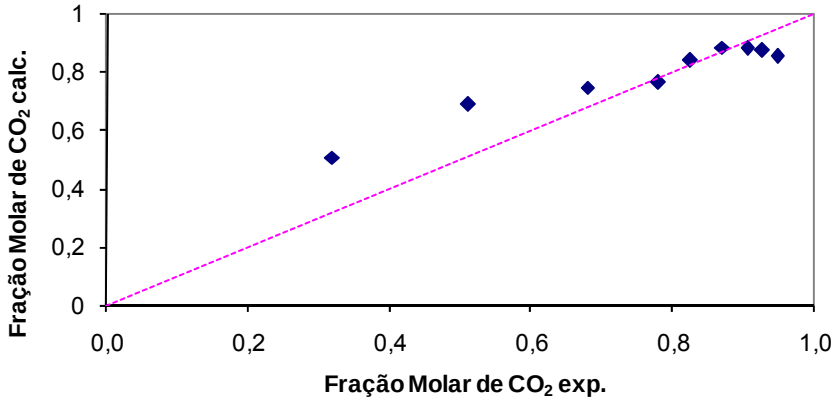


Figura 4.52 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Mathias-Klotz-Prausnitz x composição da fase líquida experimental –T = 323 K

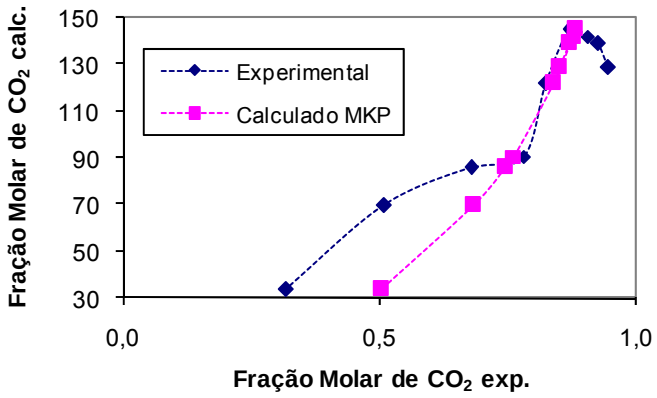


Figura 4.53 – Sistema CO_2 - $C_{10}H_{12}$ –T = 323 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 na fase líquida (regra de mistura Mathias-Klotz-Prausnitz e experimental

4.3.5 - Dióxido de Carbono - *n*-Decano

A Tabela 4.31 apresenta as referências utilizadas relativas ao sistema dióxido de carbono - *n*-decano bem como as faixas de pressão, temperatura e fração molar de dióxido de carbono na fase líquida correspondentes.

Os resultados experimentais reportados pelos autores relacionados na Tabela 4.31 são apresentados no Anexo 4.

Tabela 4.31 – Referências do sistema dióxido de carbono - *n*-decano

Referência	**Temperatura, K**	**Faixa de Pressão, bar**	**Faixa fração molar de CO_2 na FL**
Inomata et al. (1996)	342,9	51 - 126	0,38 – 0,90
Inomata et al. (1996)	411,2	48 - 180	0,25 – 0,80
Inomata et al. (1996)	520,2	31 - 140	0,11 – 0,61
Jennings et al. (1996)	344,15	43 - 118	0,34 – 0,82
Chou et al. (1990)	344,25	41 - 119	0,31 – 0,84
Chou et al. (1990)	377,25	50 - 155	0,31 - 0,80

a) Referência: Jennings et al. 1996

Em relação ao cálculo das composições das fases em equilíbrio, foram determinados os desvios médios relativo e absoluto para cada regra de mistura avaliada (Tabela 4.32). Todas as regras de mistura avaliadas apresentaram desempenho satisfatório com desvios menores que 1% para o cálculo da composição da fase líquida e menor que 0,5% para o cálculo da composição da fase vapor. A Figura 4.54 apresenta a relação entre a composição da fase líquida calculada usando a equação de estado de Peng-Robinson e a regra de mistura de Adachi-Sugie e a obtida experimentalmente

Tabela 4.32 - Desvios médios nos cálculos da composição das fases

	Método A FL	Método B FL	Método A FV	Método B FV
Quadrática	0,33	0,66	0,25	0,25
Adachi-Sugie	0,32	0,64	0,32	0,32
Melhem	0,32	0,64	0,32	0,32
MKP	0,32	0,64	0,32	0,32
P. Reid	0,32	0,64	0,32	0,33
Stryjek-Vera	0,33	0,66	0,25	0,25

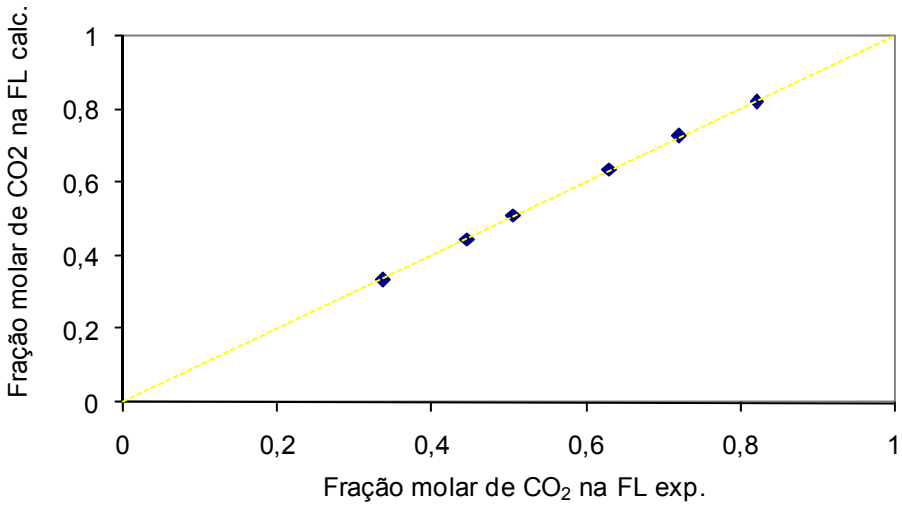


Figura 4.54 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Jennings et al. 1996) –T = 344,15 K

A curva de pressão versus composição das fases em equilíbrio determinadas por Jennings et al. (1996) e calculadas através da equação de estado de Peng-Robinson e regra de mistura de Adachi-Sugie é apresentada na Figura 4.55.

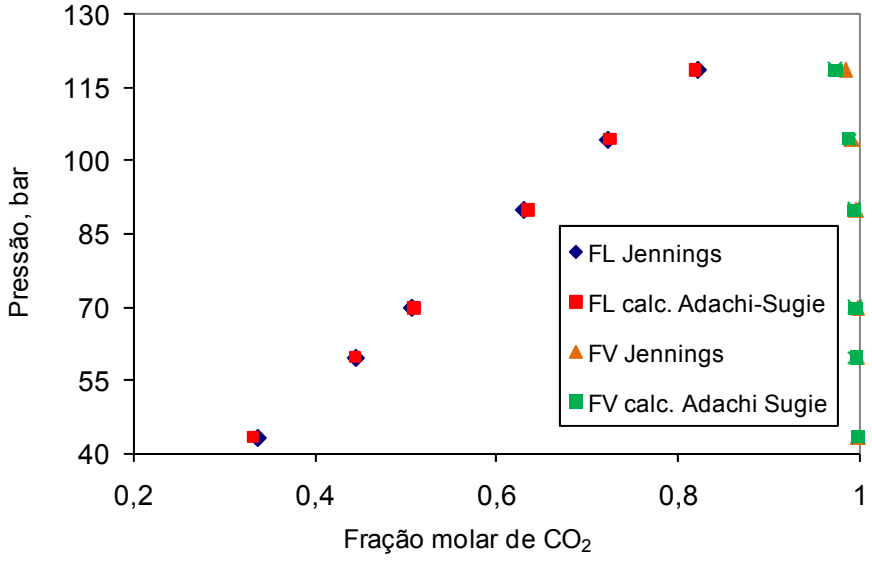


Figura 4.55 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ –T = 344,15 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Jennings et al. (1986))

b) Referência: Chou et al. 1990

Foram determinadas as composições das fases líquida e vapor em equilíbrio para várias pressões na faixa de 40 a 160 bar. Vale destacar que os autores determinaram a composição das fases em apenas quatro pressões para cada isoterma.

Os desvios, absoluto e relativo, médios calculados para a composição da fase líquida e da fase vapor utilizando as diversas regras de mistura avaliadas são apresentados nas Tabelas 4.33 e 4.34. Podemos observar que os desvios foram sempre menores do que 1%, indicando que todas as regras apresentaram-se adequadas para correlacionar estes dados experimentais. São apresentados nos gráficos das Figuras 4.56 e 4.57 a relação entre a composição da fase líquida calculada usando a regra de mistura de Adachi-Sugie e a obtida experimentalmente nas duas temperaturas.

Tabela 4.33 - Desvios médios absoluto nos cálculos da composição das fases

Temperatura, K	344,25			
	Método A FL	Método B FL	Método A FV	Método B FV
Quadrática	0,47	0,92	0,35	0,36
Adachi-Sugie	0,43	0,85	0,52	0,52
Melhem	0,43	0,85	0,52	0,52
MKP	0,28	0,64	0,52	0,53
P. Reid	0,43	0,85	0,52	0,53
Stryjek-Vera	0,10	0,15	0,88	0,89

Tabela 4.34 - Desvios médios absoluto nos cálculos da composição das fases

Temperatura, K	377,55			
	Método A FL	Método B FL	Método A FV	Método B FV
Quadrática	0,29	0,66	0,56	0,57
Adachi-Sugie	0,27	0,60	0,78	0,90
Melhem	0,27	0,60	0,80	0,80
MKP	0,27	0,60	0,78	0,80
P.-Reid	0,26	0,60	0,78	0,80
Stryjek-Vera	0,17	0,28	1,40	1,44

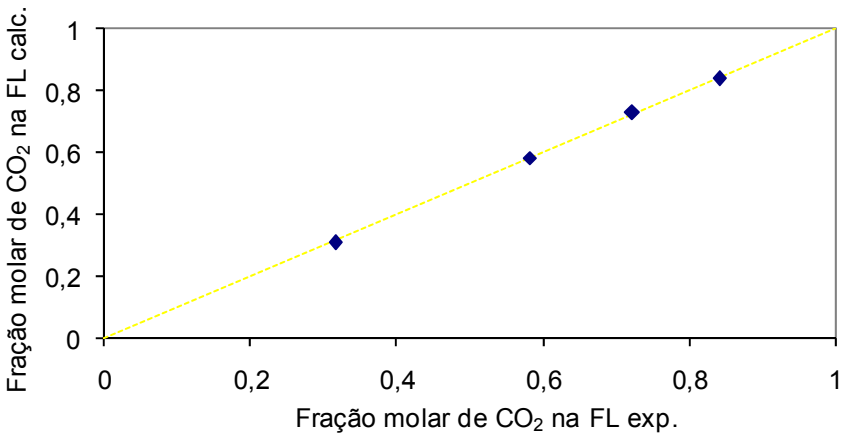


Figura 4.56 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Chou et al. 1990) –T = 344,25 K

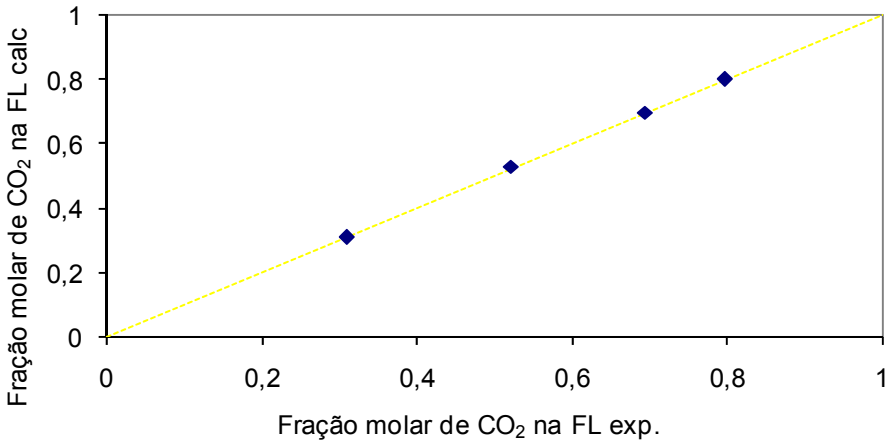


Figura 4.57 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Chou et al. 1990) –T = 377,55 K

Os gráficos com o diagrama de pressão versus composição das fases em equilíbrio obtidos pelos autores e calculados usando a equação de Peng-Robinson e regra de mistura de Adachi-Sugie são apresentados nas Figuras 4.58 e 4.59.

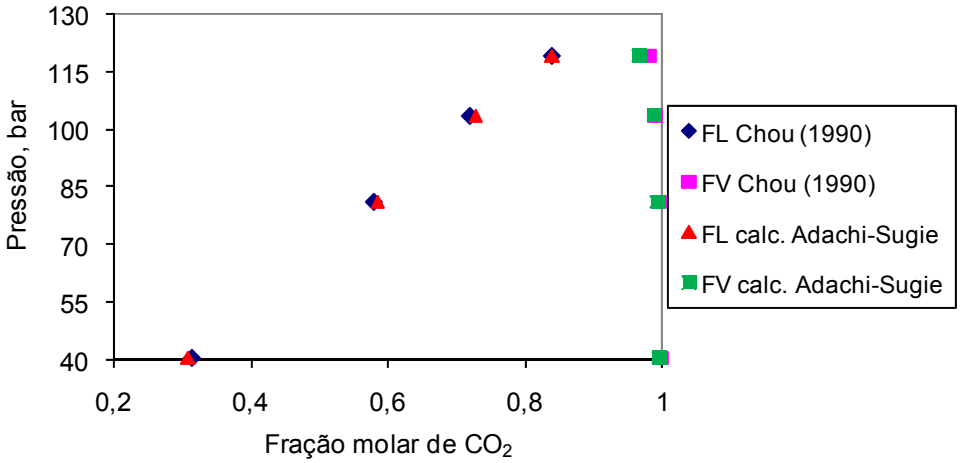


Figura 4.58 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ –T = 344,25 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Chou et al. (1990))

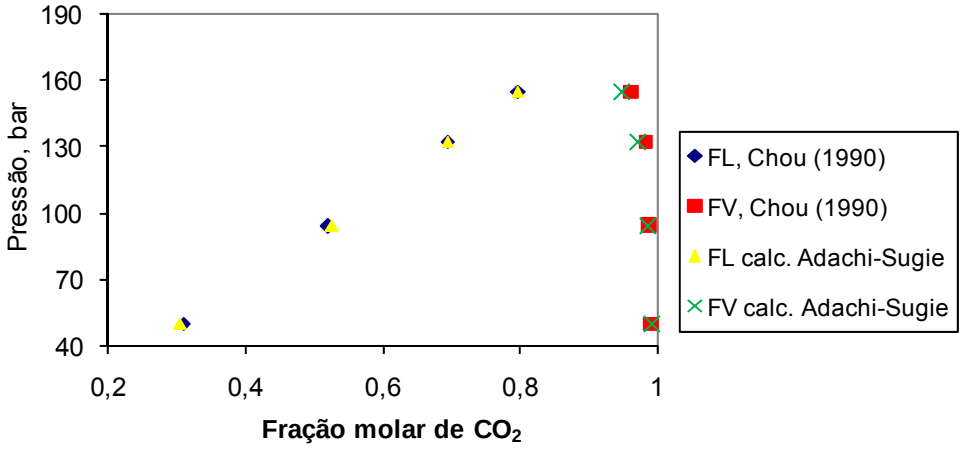


Figura 4.59 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ –T = 377,55 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Chou et al. (1990))

A dependência dos parâmetros da regra de mistura de Adachi-Sugie com a temperatura é apresentada na Tabela 4.35. Este resultado reforça a tendência de considerar a variação do parâmetro de interação binária K_{ij} com a temperatura para melhor representar o comportamento de cada sistema.

Tabela 4.35 - Parâmetros da regra de mistura de Adachi-Sugie

Temperatura	K_{12}=K_{21}	L_{12}=L_{21}	λ_{12}=-λ_{21}
344,25	-5,38E-02	-0,11447797	0,1061546
377,55	-9,30E-01	-0,13829498	0,1456905

c) Referência: Inomata et al. 1986

Através dos desvios médios calculados para cada regra de mistura avaliada (Tabelas 4.36, 4.37 e 4.38) observa-se uma maior dificuldade de correlacionar os resultados de composição da fase vapor, o que pode ser explicado pela dificuldade experimental encontrada nesta análise levar a maiores desvios experimentais. Além, disto, à medida que a temperatura aumenta observa-se um aumento no desvio médio do cálculo da composição da fase vapor. A regra de mistura de Adachi-Sugie apresentou desempenho semelhante ou um pouco melhor do que as demais.

Tabela 4.36 - Desvios médios absoluto nos cálculos da composição das fases

Temperatura, K	342,9			
	Método A FL	Método B FL	Método A FV	Método B FV
Quadrática	0,99	1,87	0,52	0,55
Adachi-Sugie	0,75	1,28	0,54	0,57
Melhem	0,94	1,75	0,52	0,55
MKP	0,78	1,39	0,43	0,45
P. Reid	1,09	2,08	0,58	0,61
Stryjek-Vera	0,80	1,44	0,53	0,56

Tabela 4.37 - Desvios médios absoluto nos cálculos da composição das fases

Temperatura, K	411,2			
	Método A FL	Método B FL	Método A FV	Método B FV
Quadrática	3,88	9,28	0,79	0,83
Adachi-Sugie	0,46	0,89	1,33	1,38
Melhem	0,46	0,89	1,33	1,38
MKP	0,46	0,89	1,33	1,38
P. Reid	0,46	0,89	1,33	1,38
Stryjek-Vera	0,49	0,96	1,06	1,09

Tabela 4.38 - Desvios médios absoluto nos cálculos da composição das fases

Temperatura, K	520,4			
	Método A Desvio FL	Método B Desvio FL	Método A Desvio FV	Método B Desvio FV
Quadrática	0,38	1,72	5,59	6,79
Adachi-Sugie	0,38	1,48	2,92	3,51
Melhem	0,38	1,48	2,92	3,38
MKP	0,38	1,48	2,92	3,51
P.-Reid	0,38	1,49	2,92	3,51
Stryjek-Vera	0,40	1,61	2,20	2,66

A correlação entre a composição calculada e a reportada pelo autor e o diagrama de pressão versus composição das fases em equilíbrio obtido pelo autor e calculado pelo modelo em cada temperatura são apresentados nas Figuras 4.60 a 4.65.

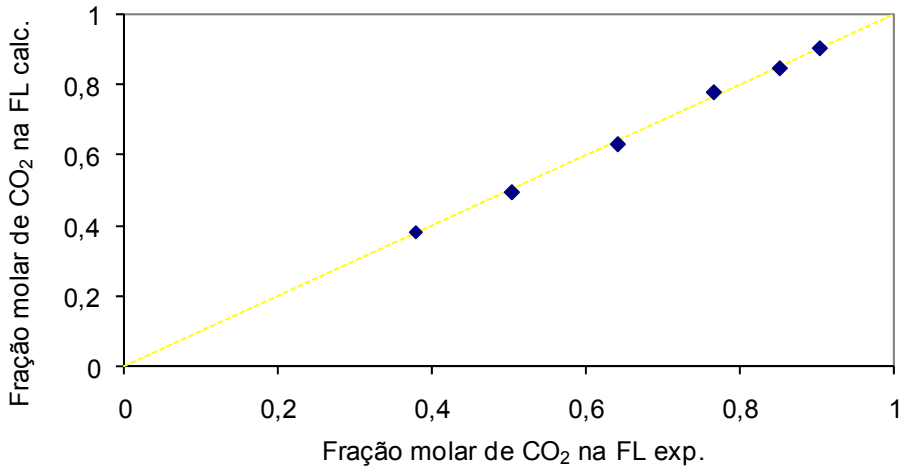


Figura 4.60 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Inomata et al. 1986) –T = 342,9 K

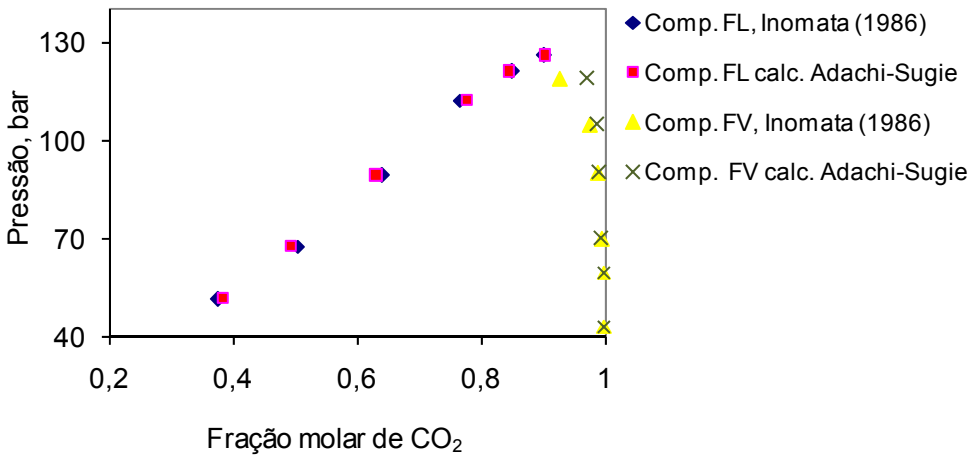


Figura 4.61 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ –T = 342,9 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Inomata et al. (1986))

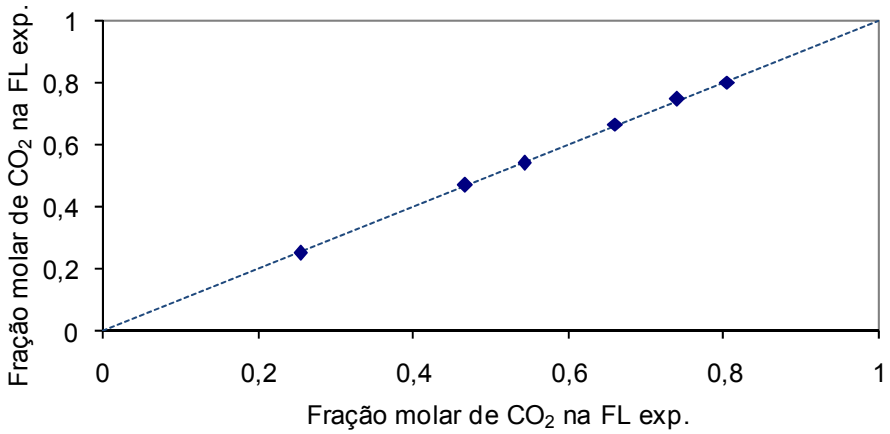


Figura 4.62 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Inomata et al. 1986) –T = 411,2 K

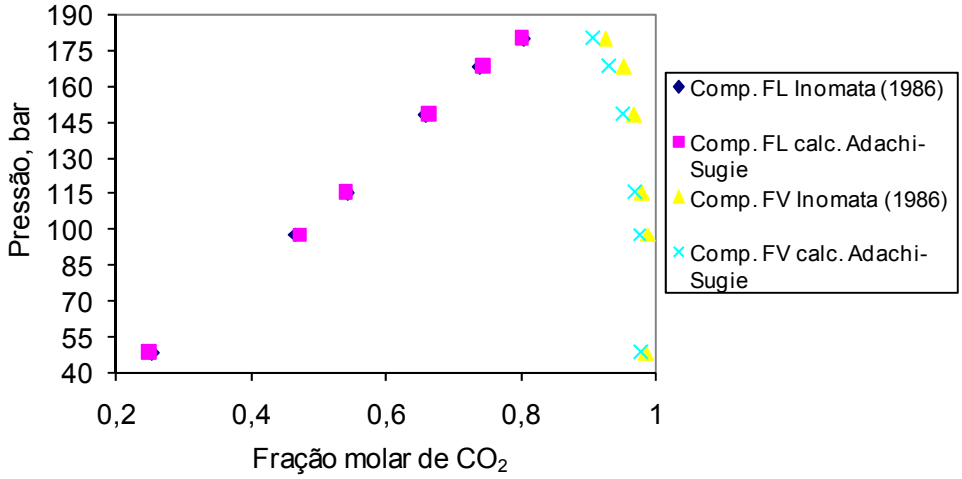


Figura 4.63 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ –T = 411,2 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Inomata et al. (1986))

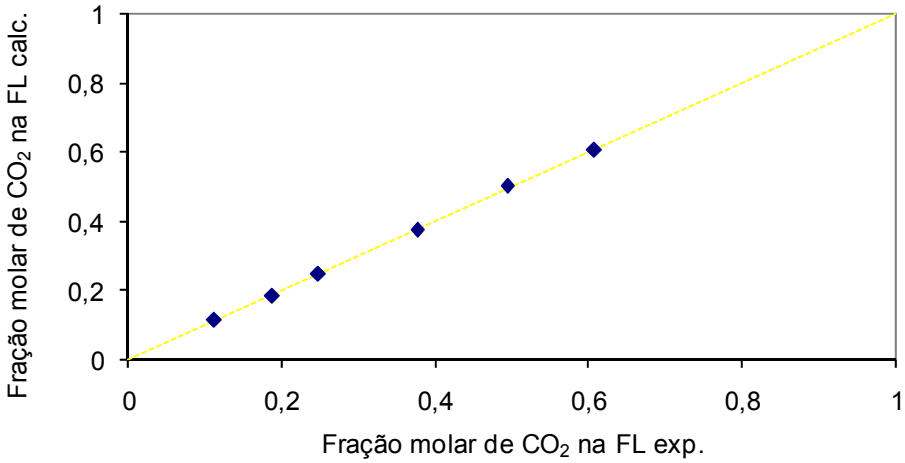


Figura 4.64 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ - composição da fase líquida calculada via regra de mistura Adachi-Sugie x composição da fase líquida experimental (Inomata et al. 1986) –T = 520,4 K

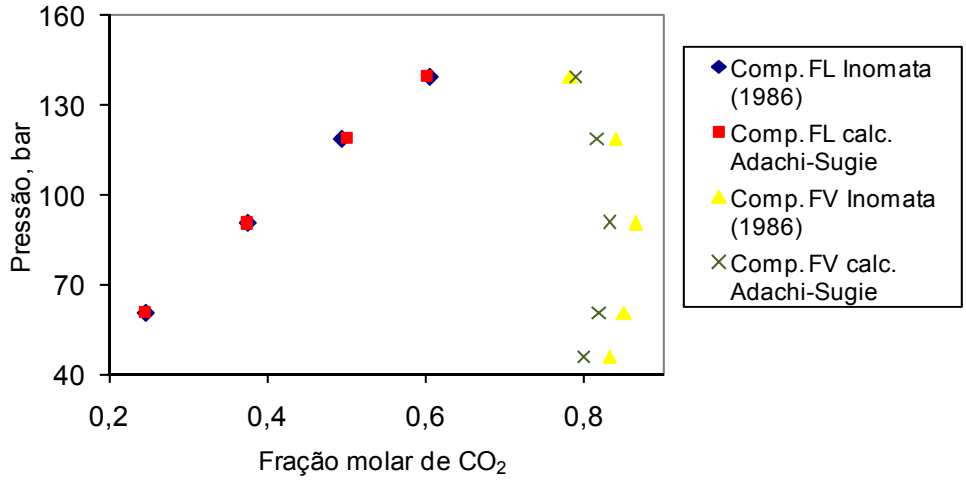


Figura 4.65 – Sistema CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ –T = 520,4 K - curva da pressão x fração molar de CO_2 nas fases líquida e vapor (regra de mistura Adachi-Sugie e experimental por Inomata et al. (1986))

A dependência dos parâmetros da regra de mistura de Adachi-Sugie com a temperatura é apresentada na Tabela 4.39. Novamente o resultado mostra que melhores resultados estão condicionados à utilização dos parâmetros como uma função da temperatura.

Tabela 4.39 - Parâmetros da regra de mistura de Adachi-Sugie

Temperatura	$K_{12}=K_{21}$	$L_{12}=L_{21}$	$\lambda_{12}=-\lambda_{21}$
342,9	0,22191005	0,069604975	-0,096826025
411,2	-0,13085289	-0,17635864	0,18514068
520,4	-0,1861648	-0,33523638	0.33436404

4.3.6 - Regra de Mistura Quadrática – Parâmetro Único

Para os cálculos baseados na equação de estado de Peng-Robinson no UNISIM a única regra de mistura disponível é a Quadrática com um parâmetro. São apresentados, na Tabela 4.40, os resultados obtidos no cálculo do parâmetro de interação binária, no PE 2000, para o modelo termodinâmico baseado na equação de Peng-Robinson e regra de mistura quadrática com um único parâmetro.

Tabela 4.40 – Parâmetro de interação binária para regra de mistura quadrática

Referência	Temperatura, K	K_{ij}
Sistema	**dióxido de carbono - *n*-hexadecano**	
Tanaka et al. (1993)	313,15	0,09159
Spee et al. (1991)	393.2	0,10650
Presente estudo (2009)	313	0,10344
Presente estudo (2009)	323	0,10910
D'Souza et al. (1988)	314	0,08503
D'Souza et al. (1988)	333	0,09309
D'Souza et al. (1988)	353	0,08669
Nieuwoudt et al. (2002)	313,2	0.09900
Nieuwoudt et al. (2002)	323,2	0,09900
Brunner et al. (1994)	473,15	0,09640
Brunner et al. (1994)	573,15	0,11298
Sistema	**dióxido de carbono - tetralina**	
Inomata et al. (1996)	345	0,18540
Inomata et al. (1996)	415	0,20189
Inomata et al. (1996)	521	0,24145
Kim et al. (1989)	343	0,16258
Kim et al. (1989)	373	0,16476
Chou et al. (1990)	377	0,16702
Chou et al. (1990)	344	0,15863
Sistema	**dióxido de carbono - *trans*-decalina**	
Tiffin et al. (1978)	298,15	0,20506
Tiffin et al. (1978)	323,15	0,21620
Tiffin et al. (1978)	348,15	0,22268
Inomata et al. (1996)	345,4	0,17480
Inomata et al. (1996)	399,7	0,18690
Inomata et al. (1996)	523,6	0,23106
Sistema	**dióxido de carbono - *n*-decano**	
Inomata et al. (1996)	342,9	0,09132
Inomata et al. (1996)	411,2	0,09836
Inomata et al. (1996)	520,2	0,14877
Jennings et al. (1996)	344,15	0,09319
Chou et al. (1990)	344,25	0,08798
Chou et al. (1990)	377,25	0,09469

4.4 - Construção dos Envelopes de Fases

Para a construção do diagrama pressão versus temperatura das misturas estudadas foi utilizada o simulador de processos UNISIM da HONEYWELL. O modelo matemático selecionado é baseado na equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura quadrática com um único parâmetro. Os valores atribuídos pelo simulador de processos aos parâmetros de interação binária relativos aos pares dióxido de carbono – hidrocarboneto foram substituídos pelo valor médio determinado com a utilização do programa computacional PE 2000 para regra de mistura quadrática com um único parâmetro. A Tabela 4.41 apresenta os parâmetros de interação binária utilizados:

Tabela 4.41 - Parâmetros de interação binária (k_{ij}) usados no UNISIM

	CO_2	*n*-$C_{16}H_{34}$	*n*-$C_{10}H_{22}$	*cis*-Decalina	*trans*-Decalina	Tetralina
CO_2	-	9,844e-002	0,10238	0,2061	0,2061	0,1830
n-$C_{16}H_{34}$	9,844e-002	-	2,843e-003	6,460e-003	6,460e-003	8,035e-003
n-$C_{10}H_{22}$	0,10238	2,843e-003		9,551e-004	9,551e-004	1,566e-003
cis-Decalina	0,2061	6,460e-003	9,551e-004	-	2,513e-004	3,524e-004
trans-Decalina	0,2061	6,460e-003	9,551e-004	2,513e-004	-	3,524e-004
Tetralina	0,1830	8,035e-003	1,566e-003	3,524e-004	3,524e-004	-

De uma forma geral, observou-se que o modelo termodinâmico utilizado não é capaz de predizer o comportamento destes sistemas quando a concentração de CO_2 é alta. A quantidade limite para o dióxido de carbono varia de um sistema para outro. No entanto nas composições em que o cálculo da curva do ponto de bolha foi realizado, os resultados estão em concordância com os obtidos no laboratório e apresentados no Capítulo III.

- **Dióxido de carbono - *n*-hexadecano**

São apresentados os gráficos de pressão de bolha versus temperatura para várias composições do sistema (Figuras 4.66, 4.67 e 4.68). Observa-se que à medida que a concentração de dióxido de carbono aumenta a curva de ponto de bolha passa a apresentar uma parte inicial onde observa-se uma queda brusca da pressão de bolha com a temperatura. Depois a partir de 70% de CO_2 o modelo termodinamico já não é capaz de calcular a curva do ponto de bolha em função da temperatura. Para as concentrações em que o modelo termodinamico foi capaz de calcular os pontos de bolha verifica-se que os mesmos estão em concordãncia aos resultados experimentais.

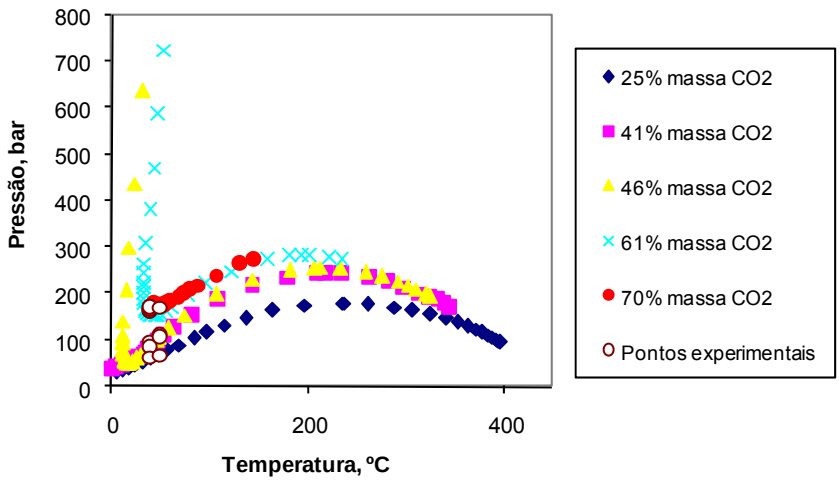


Figura 4.66 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura – CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$

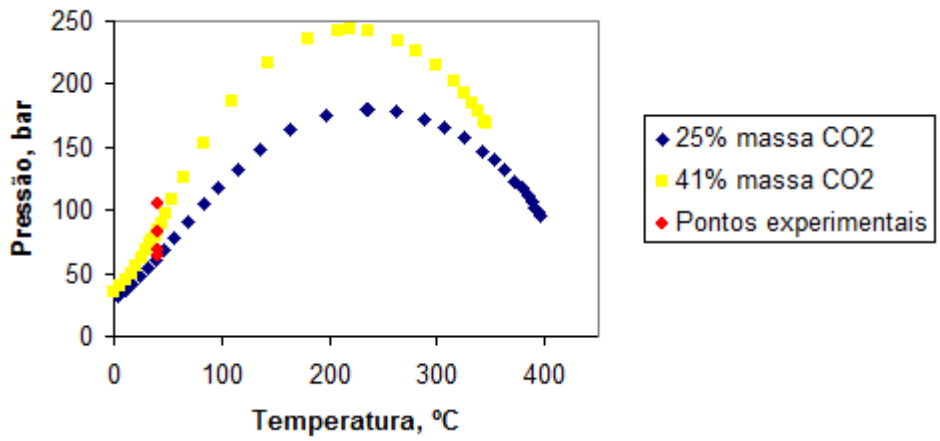


Figura 4.67 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura

CO_2 - n-$C_{16}H_{34}$

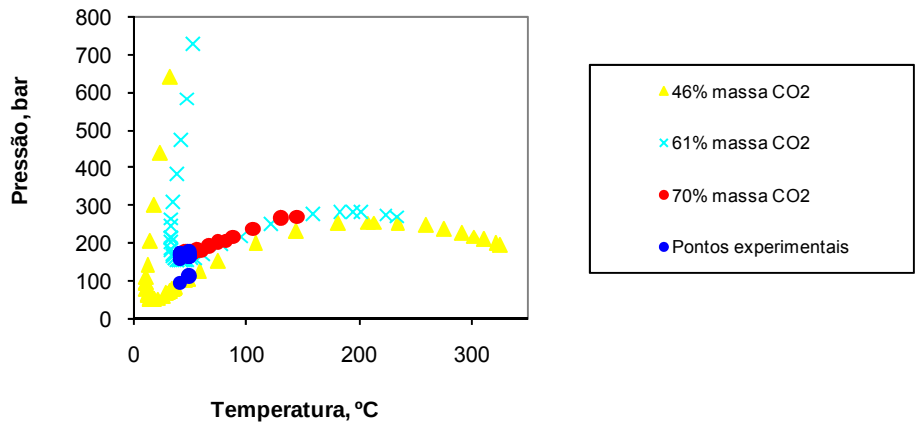


Figura 4.68 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura – CO_2 - n-$C_{16}H_{34}$

- **Dióxido de carbono - decalina**

As Figuras 4.69, 4.70 e 4.71 apresentam os gráficos de pressão de bolha versus temperatura para várias composições do sistema CO_2 - $C_{10}H_{18}$. De forma semelhante a observada com o sistema CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ o modelo não é capaz de calcular a curva de ponto de bolha em toda a faixa de concentração. Para as concentrações que o modelo termodinamico foi capaz de calcular os pontos de bolha verifica-se que os mesmos estão em concordância aos resultados experimentais. Vale destacar que a curva de ponto de bolha versus temperatura calculada apresenta um ponto de máximo para todas composições.

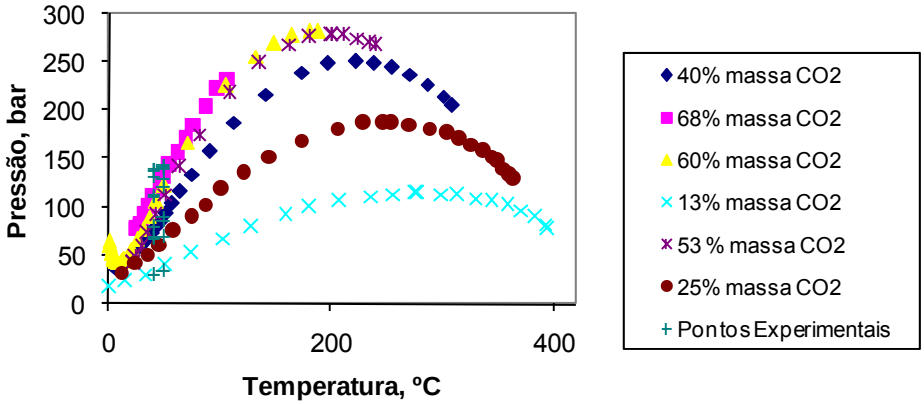


Figura 4.69 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura – CO_2 - $C_{10}H_{18}$

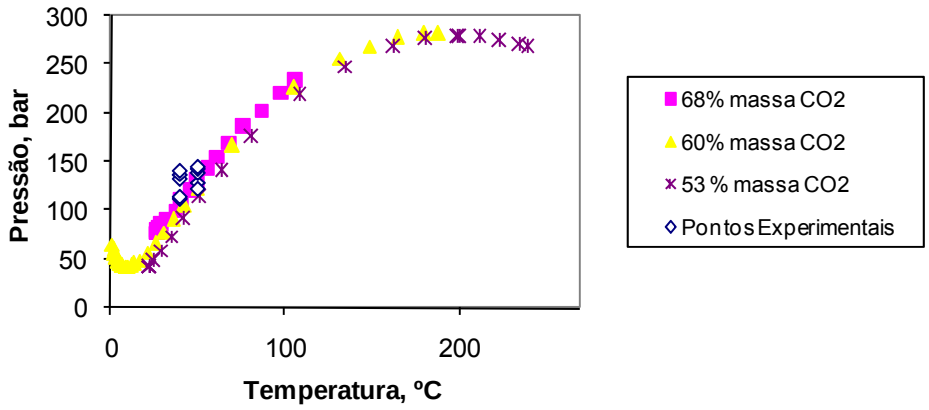


Figura 4.70 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura – CO_2 - $C_{10}H_{18}$

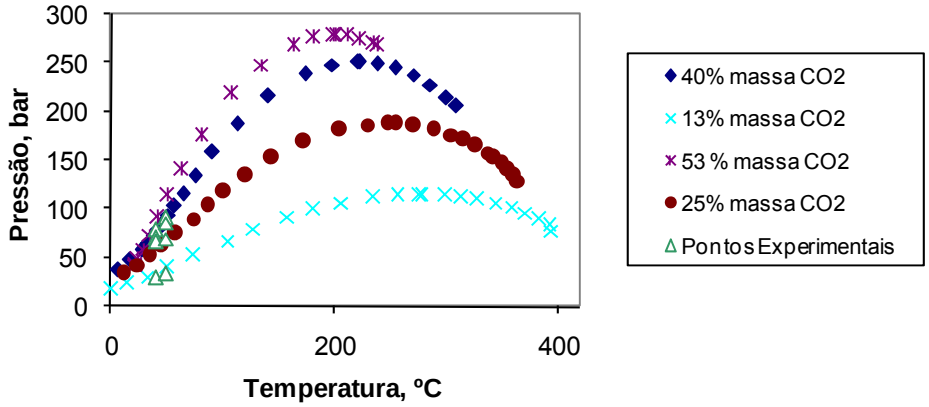


Figura 4.71 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura – CO_2 - $C_{10}H_{18}$

- **Dióxido de carbono - *n*-hexadecano - decalina**

Para os sistemas ternários e multicompostos avaliados as curvas de pressão de bolha versus temperatura para várias composições dos sistema estão apresentados nas Figuras 4.72 a 4.79. As mesmas observações relativas aos sistemas binários que compõem estes sistemas que já foram comentadas são válidas.

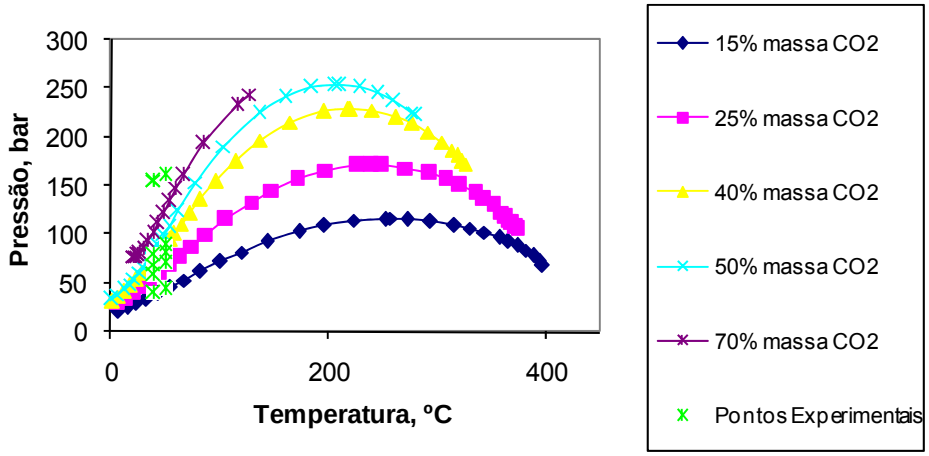


Figura 4.72 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura

CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - $C_{10}H_{18}$

- **Dióxido de carbono - *n*-decano - decalina - tetralina**

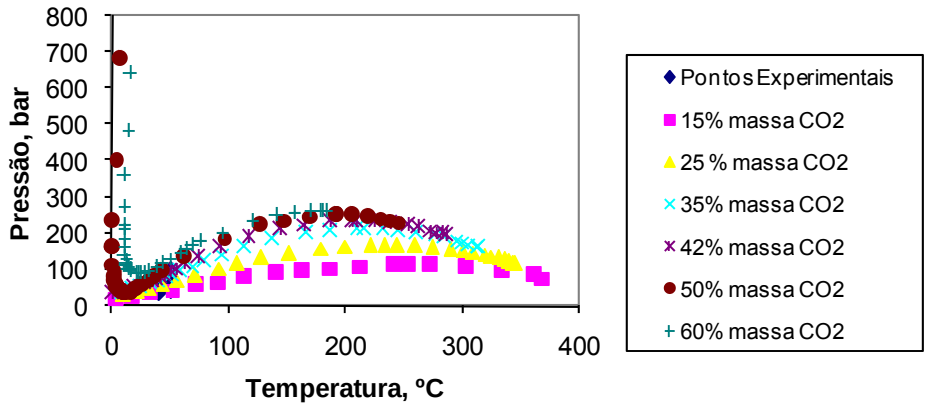


Figura 4.73 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura

CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{18}$

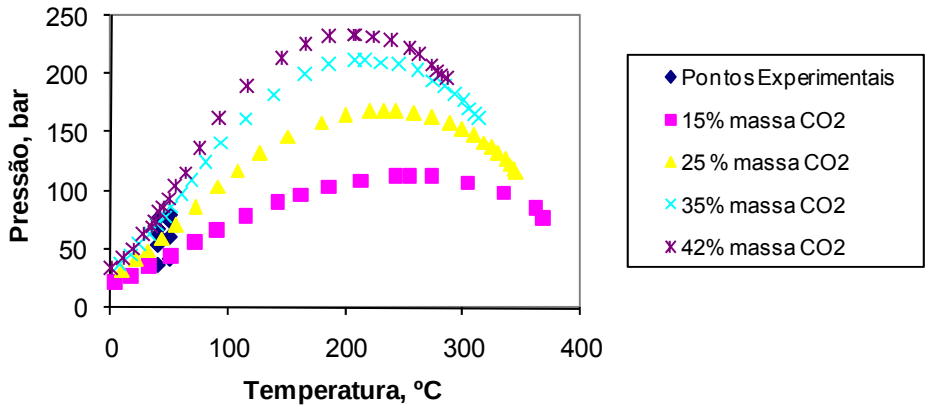


Figura 4.74 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura

CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{18}$

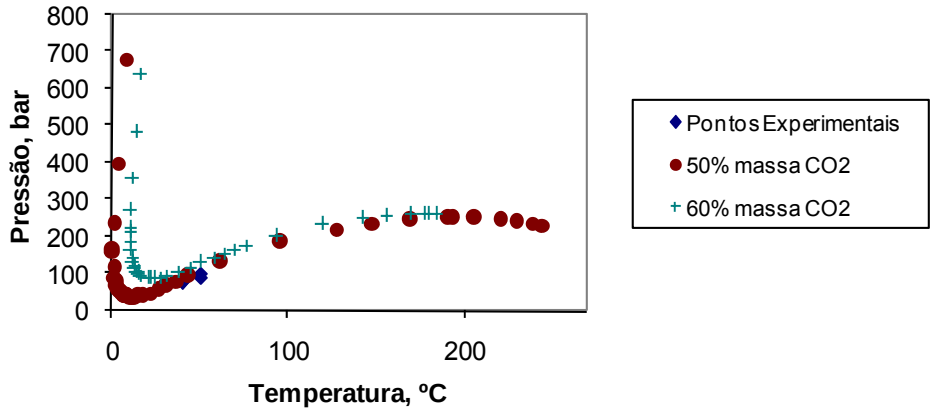


Figura 4.75 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura

CO_2 - *n*-$C_{10}H_{22}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{18}$

- Dióxido de carbono - *n*-hexadecano - decalina - tetralina

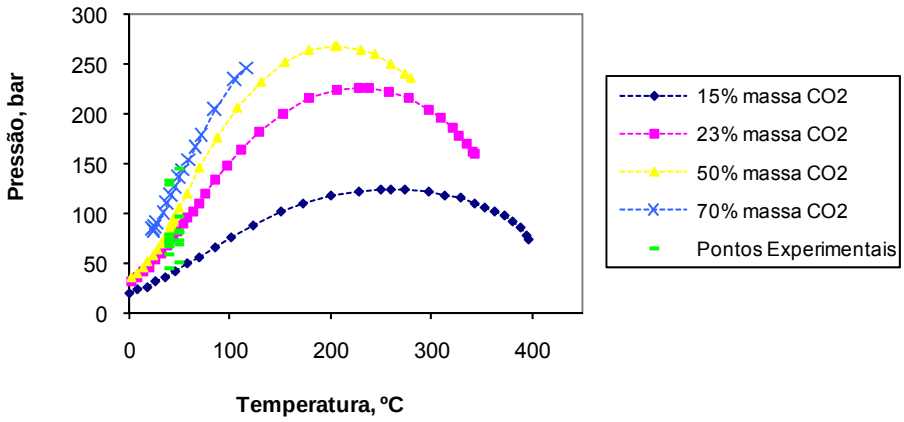


Figura 4.76 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura

CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{18}$

- Dióxido de carbono - *n*-decano - *n*-hexadecano - decalina - tetralina

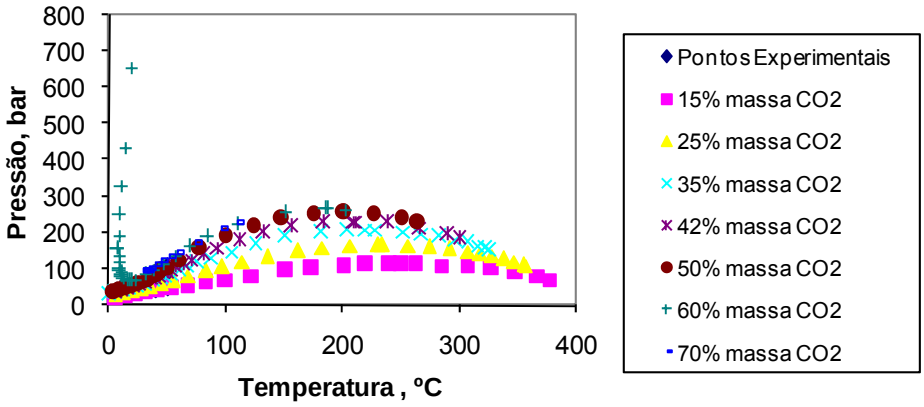


Figura 4.77 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura

CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - *n*-$C_{10}H_{22}$ - $C_{10}H_{12}$ -$C_{10}H_{18}$

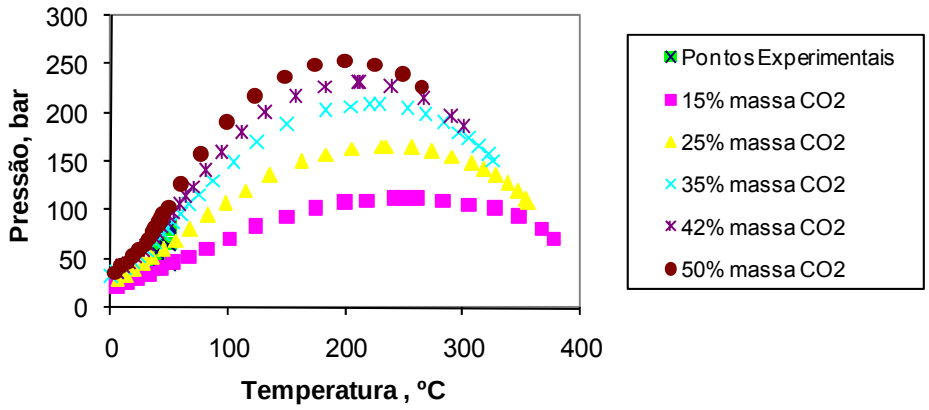


Figura 4.78 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura

CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - *n*-$C_{10}H_{22}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{18}$

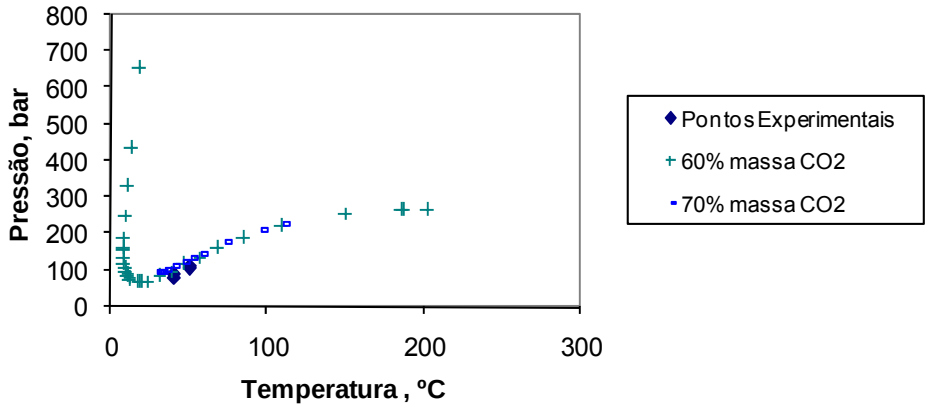


Figura 4.79 – Diagrama pressão de bolha versus temperatura

CO_2 - *n*-$C_{16}H_{34}$ - *n*-$C_{10}H_{22}$ - $C_{10}H_{12}$ - $C_{10}H_{18}$

4.5 – Conclusões Parciais:

O modelo termodinâmico baseado na equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura do tipo van der Waals como, por exemplo, à regra de mistura de Adachi-Sugie é capaz de correlacionar satisfatoriamente dados experimentais de equilíbrio de fases de sistemas formados por dióxido de carbono e hidrocarbonetos a alta pressão. No entanto observa-se que à medida que a proporção de dióxido de

carbono aumenta o referido modelo termodinâmico já não consegue representar o comportamento das fases.

Além disto, os resultados indicaram a dependência dos parâmetros ajustáveis das regras de mistura com a temperatura e faixa de concentração dos componentes.

CAPÍTULO V

Simulação do Processo de Extração do RAT com Solvente em Condição Supercrítica

5.1 – Introdução

Com o uso da simulação computacional de processos químicos consegue-se a redução do tempo para o desenvolvimento de novos processos, identificando dificuldades e oportunidades na etapa inicial de pesquisa.

A simulação de processos pode e deve ser realizada antes dos experimentos em escala laboratorial e em planta piloto, em muitos casos complementando os dados obtidos.

Para a produção e o refino do petróleo são necessários equipamentos como: colunas de destilação e absorção, separadores, extratores, trocadores de calor, reatores, tanques, tubulações, bombas, misturadores. Para o projeto ótimo da operação destas unidades é essencial o conhecimento de algumas propriedades físicas e termodinânicas como: densidade, viscosidade, capacidade calorífica, pressão de vapor, difusividade, tensão superficial, entalpia, e fugacidade. Estas propriedades termodinâmicas podem ser calculadas através de relações termodinâmicas como as equações de estado ou outras correlações. Para usar tais modelos é necessário conhecer algumas propriedades, sejam estas, temperatura, pressão e volume críticos, fator acêntrico, e o peso molecular para a conversão das propriedades entre bases molar e mássica. No caso do petróleo e suas frações trabalha-se com propriedades pseudo-críticas que são estimadas através de modelos que utilizam a caracterização do produto em estudo.

Os simuladores de processos comerciais, como o UNISIM, desenvolvido para cálculo de processo, disponibilizam vários métodos para a caracterização das frações de petróleo, além de disponibilizar muitos modelos termodinâmicos para

representar os sistemas simulados. Assim o sucesso da simulação, ou seja, quão próximo da realidade estarão os resultados depende fortemente da escolha do melhor modelo termodinâmico bem como dos valores atribuídos aos parâmetros de interação binária.

Conforme apresentado na revisão bibliográfica, os bons resultados encontrados na literatura indicam a boa expectativa do uso da extração com fluido super crítico para o tratamento de cargas pesadas como o RAT. Neste sentido, foram realizados estudos, baseados em simulação computacional, analisando-se: a composição do solvente (CO_2, propano e GLP) e as condições operacionais (relação solvente/RAT, pressão de operação, temperatura de entrada do solvente). No Anexo 7, são apresentados os trabalhos publicados em periódico e congressos a partir dos resultados obtidos nesta simulação. A seguir são apresentados os resultados para cada caso simulado:

5.2. Descrição da Simulação

As simulações da extração do RAT com fluido supercrítico foram realizadas no simulador comercial UNISIM da HONEYWELL. O resíduo atmosférico utilizado como carga da extração é oriundo de petróleo de º API 35,6. Assim como o petróleo, a composição química exata do RAT é desconhecida. Por isto, o simulador de processos utiliza a caracterização feita através da curva de destilação da carga gerando uma mistura de pseudocomponentes com a função de representar o RAT nas simulações. A Tabela 5.1 apresenta alguns itens da caracterização do RAT utilizado como carga e que foram usadas para definição da mistura dos pseudocomponentes.

Tabela 5.1 – Caracterização de RAT oriundo de petróleo com 35,6 º API

Ensaio	**Resultado**	**Método**
Viscosidade a 82.2 ºC mm^2/s	44,34	ASTM D445
Viscosidade a 100,0ºC, mm^2/s	24,70	ASTM D445
Ponto de Fluidez, ºC	42	ASTM D97
Densidade relativa a 20/4 ºC	0,9193	ASTM D 1298
Densidade (ºAPI)	21,8	ASTM D 1298
Curva de Destilação – 760 mmHg, %vol	ºC	ASTM D1160
PIE	365	
5/10	410/419	
20/30	433/478	
40/50	509/535	
PFE	543	
(Rec.)	(54 %vol)	
Asfaltenos (insolúveis em heptano), % m/m	2	IP 143

A Tabela 5.2 apresenta as propriedades físicas e químicas estimadas para cada pseudo-componente, a partir de correlações (temperatura e pressão críticas, fator acêntrico e entalpia – correlação de Kesler- Lee, peso molecular – correlação para propriedades críticas de Twu, densidade específica - constante K Watson).

O modelo termodinâmico selecionado para o presente estudo foi a equação de estado cúbica Peng-Robinson que tem sido amplamente empregada para representar sistemas compostos de hidrocarbonetos e gases e regra de mistura Quadrática.

A fim de facilitar a análise dos dados, os pseudo-componentes (PC) foram agrupados em três grupos em função de sua volatilidade, conforme apresentado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Propriedades dos pseudo-componentes

PC	Fração Mássica, %		Temp. ebulição, ºC	MM	T_c,ºC	P_c, bar	ω_c
NBP421	0,48	Fração **Leve** (16,04%)	421,4	388,10	578,50	11,02	1,02
NBP444	1,74		444,23	411,75	596,66	10,17	1,08
NBP473	4,33		473,17	461,98	621,50	9,39	1,14
NBP496	9,49		495,95	494,63	639,80	8,72	1,2
NBP524	8,45	Fração **Média** (31,59%)	523,53	535,01	661,08	7,91	1,26
NBP552	7,77		551,69	577,11	683,20	7,21	1,32
NBP580	7,66		579,53	619,16	705,77	6,63	1,38
NBP607	7,70		607,22	664,68	728,09	6,10	1,44
NBP635	7,59	Fração **Pesada** (52,36%)	634,90	712,82	750,24	5,61	1,49
NBP678	15,56		678,11	786,66	784,53	4,91	1,57
NBP737	11,82		736,96	886,37	830,67	4,07	1,68
NBP791	8,11		790,97	983,43	873,30	3,45	1,77
NBP861	3,76		861,47	1080,3	926,31	2,69	1,89
NBP919	2,90		919,45	1160,23	970,39	2,19	1,98
NBP984	1,39		984,35	1219,08	1017,1	1,69	2,08
NBP1049	1,21		1048,87	1271,89	1064,14	1,30	2,18

O módulo escolhido para representar a coluna de extração com fluido supercrítico foi à coluna de extração Líquido-Líquido que permite definir o número de estágios teóricos (N), sendo que o número de entradas e de retiradas pode ser de 2 (topo e fundo) até N. Na presente simulação foi utilizada uma coluna com 10 estágio teóricos e duas retiradas: os produtos são obtidos na retirada localizada no topo e o resíduo na retirada localizada no fundo da coluna. É preciso definir o perfil de pressão ao longo da coluna que neste caso foi feita uma simplificação considerando a mesma constante. Como, em geral, o RAT deixa a coluna de destilação atmosférica a cerca de 370ºC, esta foi a condição utilizada para a sua alimentação na coluna de extração com solvente supercrítico. O perfil de temperatura no interior da coluna é função das condições de alimentação da mesma (temperatura, composição e vazão do solvente)

O fluxograma representativo do processo simulado é apresentado na Figura 5.1.

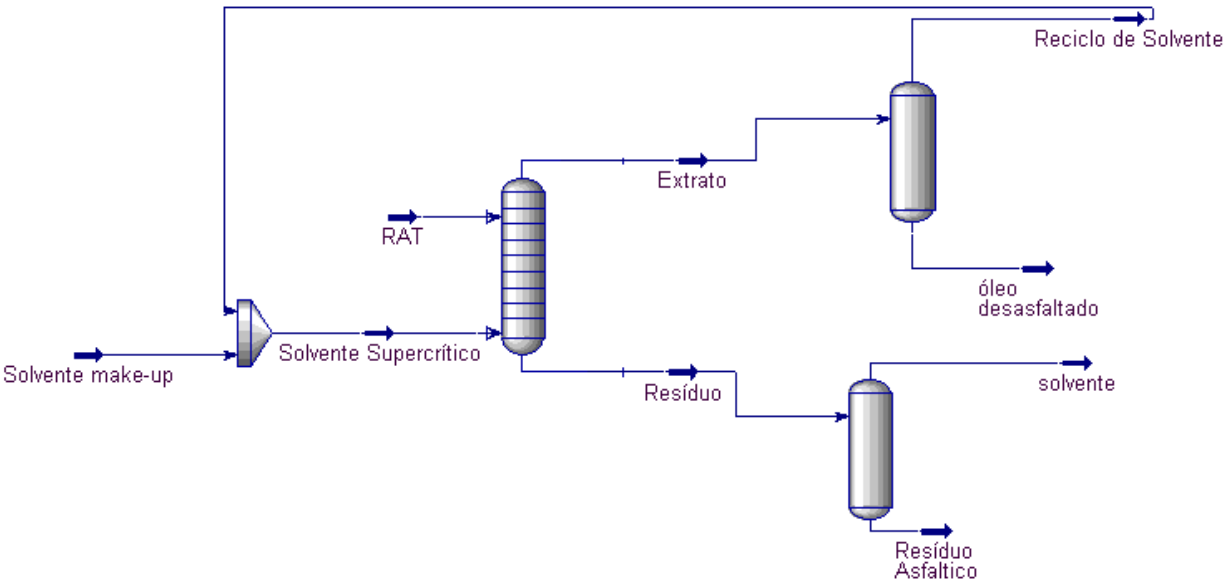


Figura 5.1 – Fluxograma simplificado do processo de EFSC

Para avaliar a eficiência da extração o parâmetro escolhido foi o percentual recuperado da fração de interesse presente na carga original que pode ser representado pelas equações (5.1), (5.2) e (5.3).

$$\%Leve_Rec. = \frac{mfle}{mflRAT} x100 \tag{5.1}$$

$$\%Medio_Rec. = \frac{mfme}{mfmRAT} x100 \tag{5.2}$$

$$\%Pesado_Rec. = \frac{mfpe}{mfpRAT} x100 \tag{5.3}$$

onde:

mfle = massa de pseudocomponentes constituintes da fração leve presente na corrente extrato
mfme = massa de pseudocomponentes constituintes da fração média presente na corrente extrato
mfpe = massa de pseudocomponentes constituintes da fração pesada presente na corrente extrato
mflRAT = massa de pseudocomponentes constituintes da fração leve presente no RAT
mfmRAT = massa de pseudocomponentes constituintes da fração média presente no RAT
mfpRAT = massa de pseudocomponentes constituintes da fração pesada presente no RAT

5.3 – Resultados

5.3.1 - Solvente: Propano

Hidrocarbonetos de baixo peso molecular solubilizam as cadeias parafínicas e isoparafínicas e ao mesmo tempo precipitam as resinas e asfaltenos. Dentre os hidrocarbonetos de baixo peso molecular, o propano apresenta um excelente poder de solvência aliado à boa seletividade, sendo por isso o solvente utilizado na etapa de desasfaltação do resíduo de vácuo. É também um dos solventes utilizados no processo de extração de óleo residual conhecido como processo *ROSE*.

A Tabela 5.3 apresenta as condições das simulações realizadas usando como solvente o propano bem como os resultados obtidos.

Tabela 5.3 – Condições e resultados das simulações com propano

Relação Propano/RAT (vol.)	Pressão, bar	Temperatura do Propano na alimentação, ºC	%Leve_Rec, massa	% Médio _Rec. Massa	% Pesado _Rec., massa
3:1	60	100	1,01	0,11	-
3:1	75	100	1,85	0,27	-
3:1	90	100	3,49	0,62	-
3:1	92,8	100	3,92	0,7	-
5:1	60	100	0,44	0,33	-
5:1	75	100	2,38	0,19	-
5:1	90	100	8,3	0,78	-
5:1	100	100	15,08	1,61	-
9:1	60	100	2,63	0,14	-
9:1	75	100	17,46	1,35	-
9:1	90	100	45,99	5,14	-
9:1	100	100	68,67	7,84	-
15:1	60	100	18,6	1,38	-
15:1	75	100	67,5	8,38	-
15:1	90	100	99,42	27,53	-
15:1	100	100	99,98	44,38	-
15:1	130	100	100	71,63	3,45
15:1	150	100	100	79,06	4,94
15:1	200	100	100	85,59	5,98
15:1	130	125	99,9	59,35	-
15:1	150	125	100	77,13	5,06
15:1	200	125	100	93,08	9,73
15:1	130	150	98,6	34,9	2,1
15:1	150	150	100	66,09	4,56
15:1	200	150	100	96,61	13,1
15:1	130	175	78,6	21,9	1,8
15:1	150	175	99,8	50,91	3,92
15:1	200	175	100	97,25	15,33

Tendo como objetivo a maximização do percentual de leves recuperado do RAT, quanto maior é a relação propano/RAT, mais eficiente é o processo de separação (Figuras 5.1, 5.2 e 5.3).

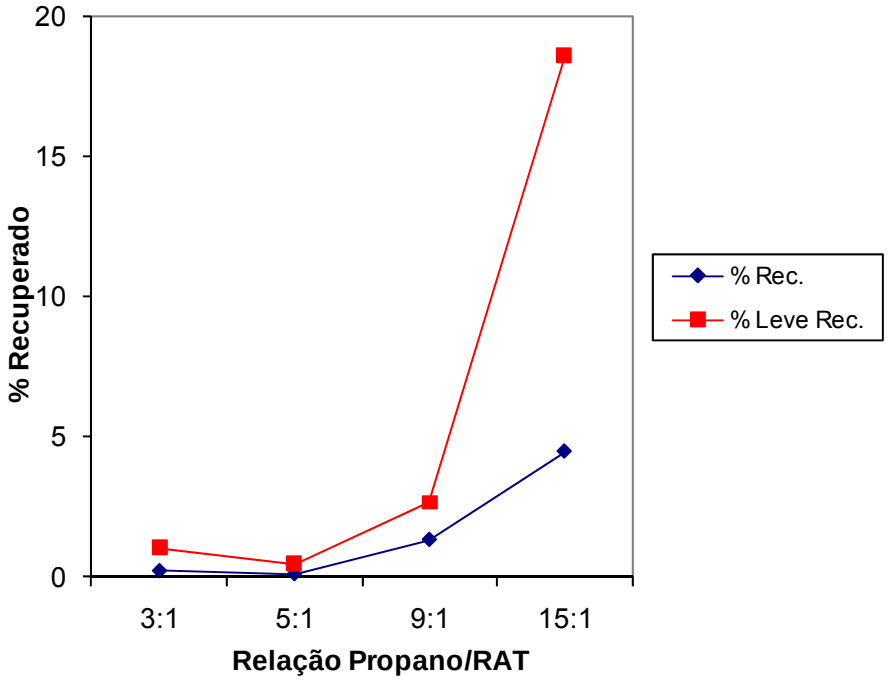


Figura 5.2 - Influência da relação solvente/carga no percentual recuperado (pressão = 60 bar, temperatura de alimentação do propano= 100°C)

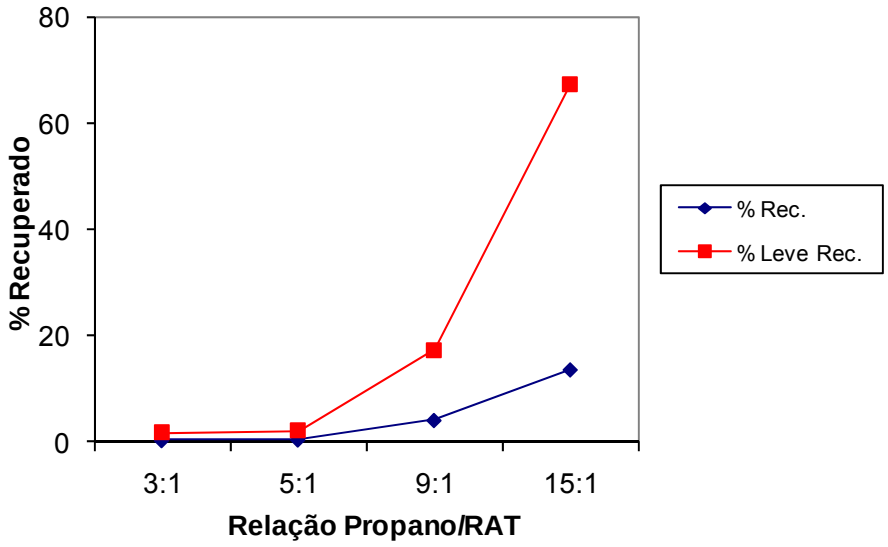


Figura 5.3 - Influência da relação solvente/carga no percentual recuperado (pressão = 75 bar, temperatura de alimentação do propano= 100°C)

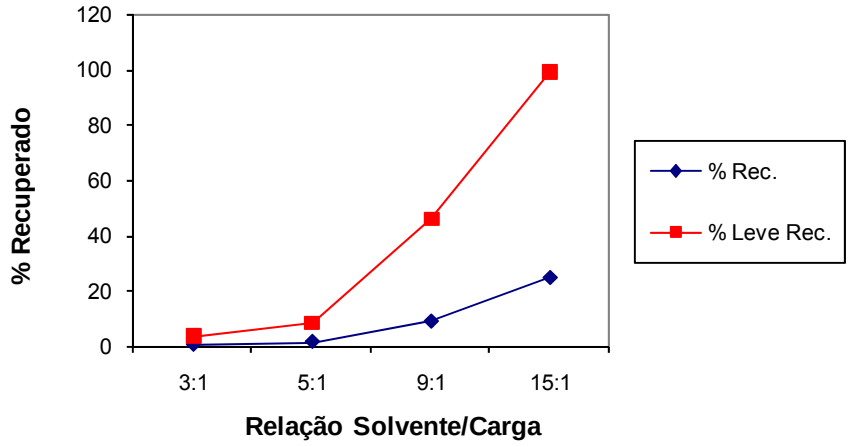


Figura 5.4 - Influência da relação solvente/carga no percentual recuperado (pressão = 90 bar, temperatura de alimentação do propano= 100°C)

Com relação à pressão observa-se, de acordo com o gráfico das Figuras 5.5 e 5.6 que o aumento da mesma leva a um ganho no percentual da fração leve recuperada. Vale ressaltar que para a maior relação solvente/carga simulada (15/1) a uma pressão intermediária (90 bar) já se consegue a recuperação total da fração leve. Isto indica que a condição ótima deve ser estabelecida com base em parâmetros técnicos e econômicos.

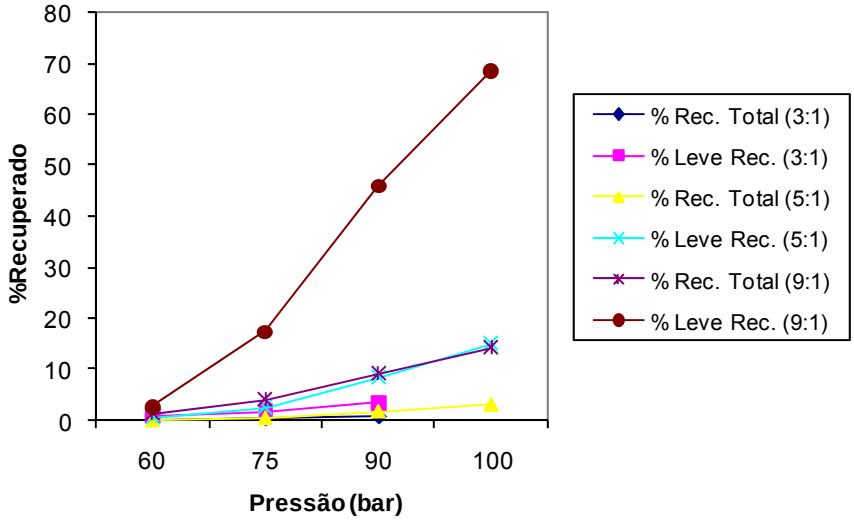


Figura 5.5 Influência da pressão no percentual recuperado (temperatura de alimentação do propano= 100°C)

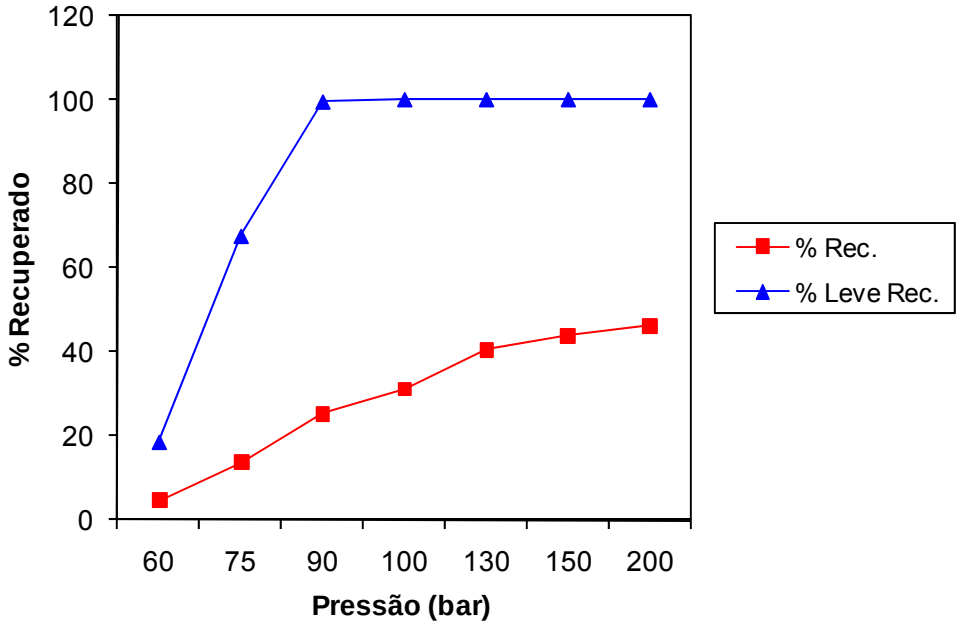


Figura 5.6 Influência da pressão no percentual recuperado
(relação propano/RAT=15/1 - temperatura de entrada do propano= 100°C)

Com relação à influência da temperatura de alimentação do propano na coluna de extração não se observa um efeito contínuo. Nas pressões de 130 bar (Figura 5.7) e 150 bar (Figura 5.8) o aumento da temperatura provoca uma queda no percentual recuperado. Já na pressão de 200 bar (Figura 5.9) observa-se que o aumento da temperatura do propano leva a um aumento do percentual recuperado. Este fenômeno pode ser explicado: num processo isobárico, com o aumento da temperatura observamos a diminuição da densidade o que provoca queda do poder de solvência do fluido supercrítico diminuindo a solubilidade do soluto no solvente. Por outro lado, o aumento da temperatura leva a o aumento da pressão de vapor do soluto o que leva a um aumento da solubilidade. Assim em determinada condição de pressão e temperatura temos um fenômeno prevalecendo sobre o outro.

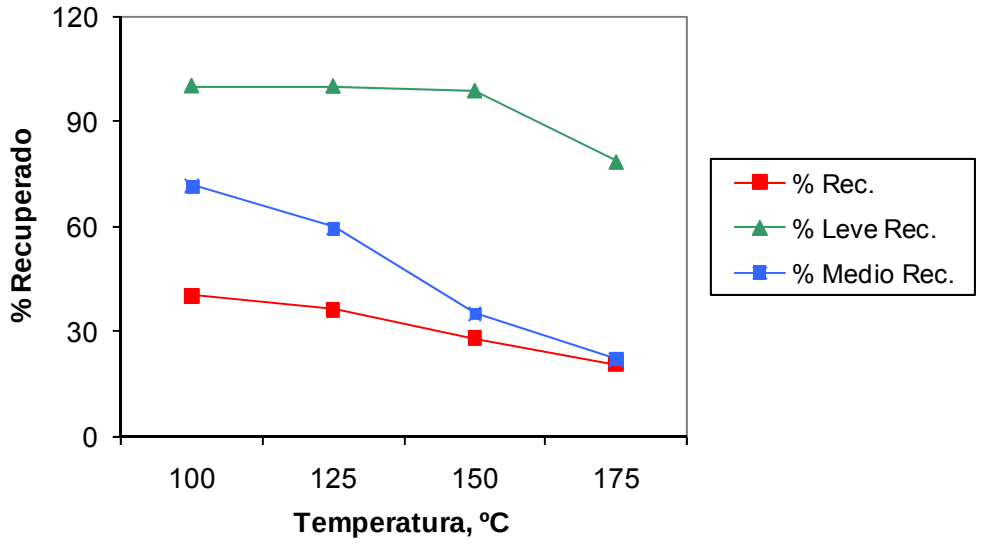


Figura 5.7 Influência da temperatura de alimentação do propano (relação propano/RAT=15/1 e pressão = 130 bar)

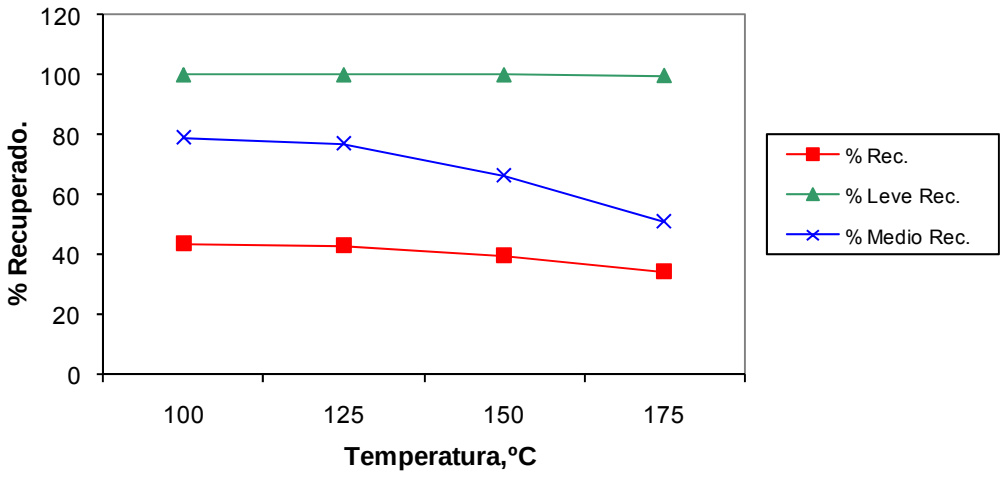


Figura 5.8 Influência da temperatura de alimentação do propano (relação propano/RAT=15/1 e pressão = 150 bar)

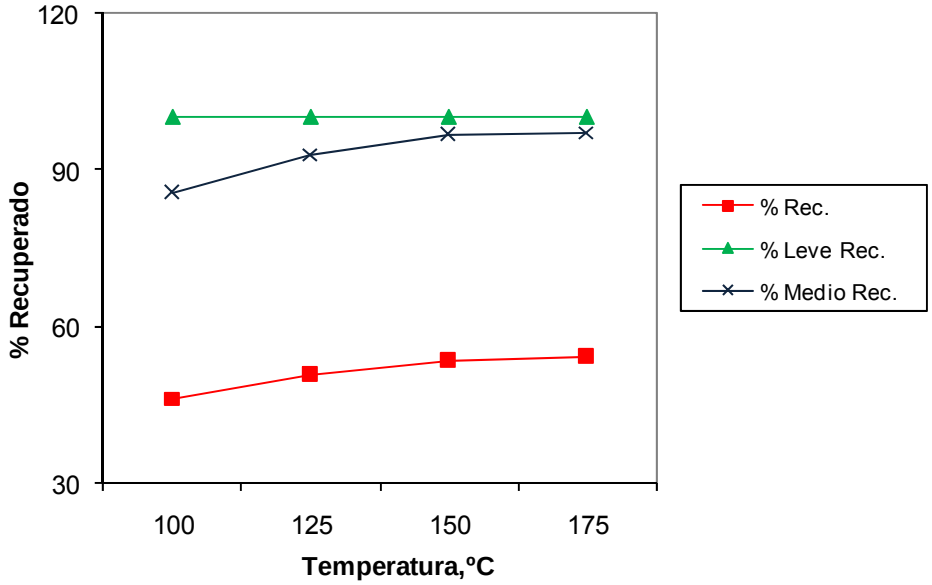


Figura 5.9 Influência da temperatura de alimentação do propano (relação propano/RAT=15/1 e pressão = 200 bar)

5.3.2 - Solvente: Dióxido de Carbono - Propano e Dióxido de Carbono - GLP

O uso de dióxido de carbono supercrítico como solvente não apresentou resultados tão favoráveis quando comparados aos obtidos usando o propano supercrítico como solvente. Em função disto, investigou-se o uso do solvente composto de uma mistura de: (i) dióxido de carbono - propano e (ii) dióxido de carbono - GLP.

A Tabela 5.4 apresenta as condições utilizadas na simulação com cada solvente.

Tabela 5.4 – Condições das simulações

	Propano - CO_2	GLP - CO_2
Temperatura de alimentação do solvente, ºC	100	120
Temperatura de alimentação do RAT, ºC	370	370
Pressão da coluna, bar	100	100
Relação solvente/carga	15/1	15/1

Os resultados relativos ao percentual da fração leve recuperada em função da composição do solvente são apresentados na Tabela 5.5

Tabela 5.5 - Percentual da fração leve recuperado

Composição do Solvente	% Fração Leve Recuperada
100% C_3H_8	99,98
90% C_3H_8 – 10%CO_2	91,62
80% C_3H_8 – 20%CO_2	40,62
70% C_3H_8 – 30%CO_2	12,91
60% C_3H_8 – 40%CO_2	3,91
50% C_3H_8 – 50%CO_2	1,55
100% LPG	100
90% LPG – 10%CO_2	99,9
80% LPG – 20%CO_2	36,3
70% LPG – 30%CO_2	7,53
60% LPG – 40%CO_2	2,65
50% LPG – 50%CO_2	1,35
100%CO_2	0,16

A Figura 5.10 ilustra a queda da eficiência da separação observada com o aumento do teor de dióxido de carbono no solvente. Esta relação foi observada nas duas misturas de solvente avaliadas.

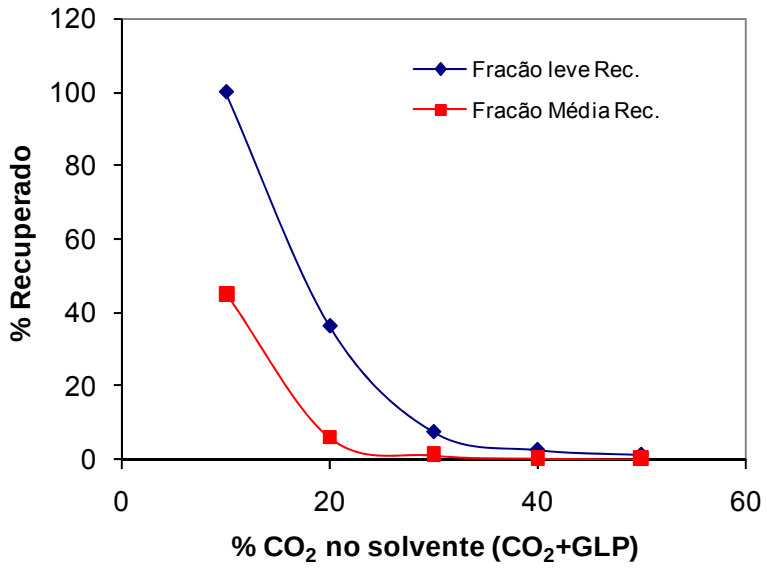


Figura 5.10 – Influência do teor de dióxido de carbono no solvente na eficiência da separação

Para todas as composições de solvente avaliadas, a relação solvente/carga apresenta uma relação direta com o percentual da fração leve recuperada. A Figura 5.11 apresenta os resultados obtidos com um solvente composto de 95 mol% CO_2 e 5 mol% de propano.

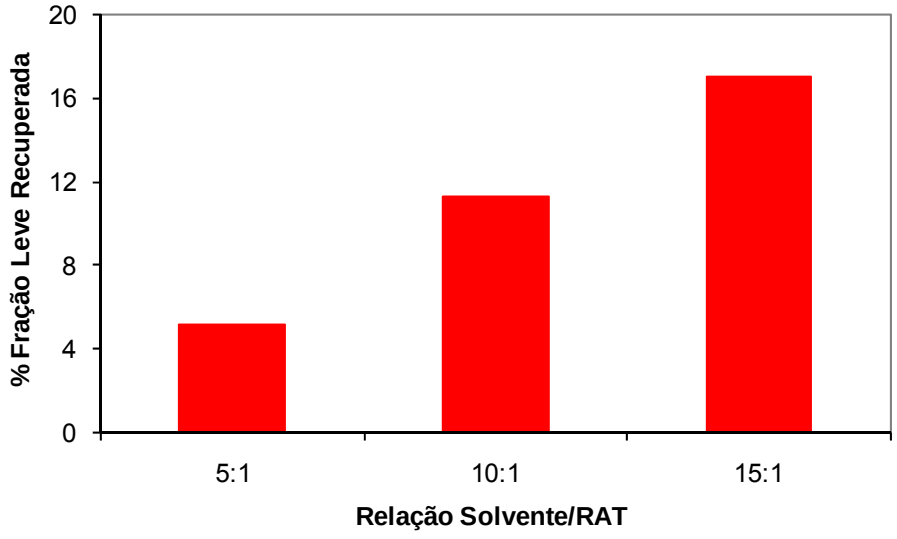


Figure 5.11 – Influência da relação solvente/RAT

A relação direta entre pressão de operação e eficiência da separação é observada com todos os solventes utilizados, como pode ser observado no gráfico da Figura 5.12.

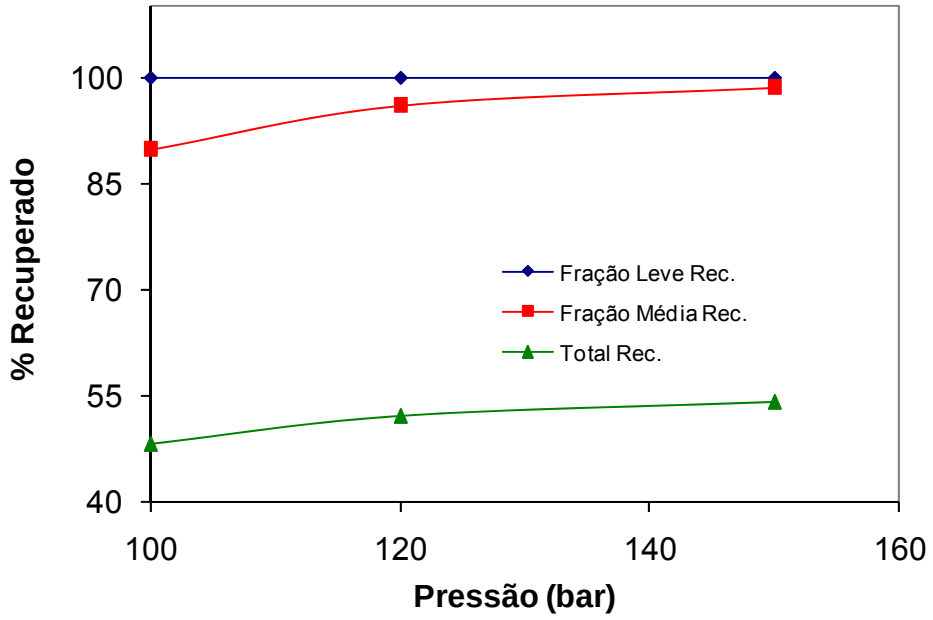


Figure 5.12 – Influência da pressão no percentual recuperado (solvente = 100% GLP, razão solvente/RAT=15/1, temperatura de alimentação do GLP=120ºC)

5.4 - Conclusões Parciais:

De acordo com os resultados apresentados pode-se concluir que o propano e o GLP, nas condições supercríticas, apresentam a capacidade de separar a fração leve presente no RAT com boa seletividade, ou seja, a fração leve pode ser totalmente recuperada da carga. Parâmetros como pressão e relação solvente/carga apresentam uma relação direta com a eficiência do processo enquanto que a temperatura de alimentação do solvente apresenta uma relação inversa. O dióxido de carbono supercrítico puro não é um solvente tão eficiente quanto os demais, mas é capaz de solubilizar uma fração da carga de forma que a pesquisa de co-solventes para o mesmo deve ser continuada.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Um dos principais desafios deste trabalho de tese consistiu no projeto e na montagem de um aparato experimental para o estudo do equilíbrio de fases a altas pressões no laboratório do Grupo de Integração de Processos Químicos da Escola de Química da UFRJ. A metodologia visual e a acústica foram propostas e validadas através de resultados disponíveis na literatura.

As curvas do ponto de bolha, das seguintes misturas, foram determinadas: (i) CO_2 - *n*-hexadecano, (ii) CO_2 - decalina, (iii) CO_2 – decalina - *n*-hexadecano, (iv) CO_2 - *n*-hexadecano – decalina - tetralina, (v) CO_2 - *n*-decano – decalina - tetralina, (vi) CO_2 - *n*-decano - *n*-hexadecano – decalina - tetralina, em várias composições e ao longo de duas isotermas: (i) 40ºC e (ii) 50ºC. Dentre estas curvas, apenas para a o sistema CO_2 - *n*-hexadecano encontram-se resultados na literatura. Os resultados correspondentes aos demais sistemas correspondem a dados inéditos na literatura.

Para os sistemas binários estudados (CO_2 - *n*-hexadecano e CO_2 - decalina) foi verificado que as curvas do ponto de bolha nas temperaturas de 40º e 50ºC apresentam um ponto de máximo, além de uma região de equilíbrio LLV.

A metodologia experimental empregada foi eficiente para a determinação das curvas de ponto de bolha das misturas sintéticas via Método Visual, apesar de simples, só permite o trabalho com misturas transparentes, de modo a inviabilizar qualquer medida experimental com frações pesadas do petróleo. Devido a esta restrição, foi projetado um novo aparato experimental que utiliza o Método Acústico, que ao invés de utilizar a visualização da transição de fases, utiliza o acompanhamento do sinal de ultra-som que percorre a mistura para a detecção da condição da mudança de fases.

O Método Acústico foi capaz de reproduzir dados encontrados na literatura através de uma metodologia objetiva e independente da visualização do interior do equipamento possibilitando o estudo de sistemas opacos como o petróleo e seus resíduos.

A partir dos dados experimentais encontrados na literatura e complementados com os dados obtidos ao longo deste estudo, utilizando a equação cúbica de estado de Peng-Robinson e regras de mistura do tipo de van der Waals, foi utilizado o software PE 2000 para a estimação dos parâmetros de interação binária. Para muitos dos dados da literatura relativos aos sistemas binários, o modelo foi capaz de correlacioná-los satisfatoriamente. No entanto com relação aos sistemas binários e multicompostos avaliados experimentalmente o modelo termodinâmico usado mostrou-se incapaz de predizer o comportamento dos sistemas quando a concentração de dióxido de carbono era alta.

Finalmente, utilizando um simulador de processos comercial, foi realizada uma investigação qualitativa da extração do resíduo da destilação atmosférica do petróleo com fluido. A capacidade da EFSC como uma alternativa para o melhor aproveitamento do RAT foi confirmada tendo sido observado que o uso de solvente que contem propano na sua composição apresenta os melhores resultados. De forma geral, a pressão e a relação solvente/carga apresentam uma relação direta com a recuperação de frações leves presentes na carga enquanto que a temperatura apresenta uma relação inversa.

São apresentadas algumas sugestões para a continuidade da linha de pesquisa:

1. Determinação experimental de dados do equilíbrio de fases de sistemas formados por frações pesadas do petróleo e dióxido de carbono supercrítico através da metodologia acústica.
2. Utilizar a metodologia acústica já implantada para determinar a velocidade do som em sistemas binários e multicompostos (transparentes ou opacos) para condições de temperatura e pressão definidas. A partir destas medidas de velocidade, os coeficientes de compressibilidade isentrópico e isotérmico devem ser calculados.
3. Investigar modelos termodinâmicos mais robustos de forma a representar o comportamento das fases dos sistemas avaliados inclusive na faixa de concentração rica em CO_2.
4. Avaliação econômica do processo de EFSC de resíduos do petróleo.
5. Estudo em escala de bancada da EFSC de resíduos do petróleo.

Referências Bibliográficas

Arce-Castillo P. F., "Modelagem do equilibrio de fases em misturas de dióxido de carbono supercrítico e compostos presentes em produtos naturais", Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 2002

Abdulagatov A. I.; Stepanov G. V.; Abdulagatov I. M.; The critical properties of binary mixtures containing carbon dioxide: Experimental Data; High Temperature Vol. 45; Nº.1, 2007.

Aguiar-Ricardo A., Temtem M., Casimiro T. Ribeiro N.; A visual acoustic high- pressure cell for the study of critical behavior of nonsimple mixtures; Review of Scientific Instruments vol. 75, nº 10, October 2004.

Aguiar-Ricardo A.; Casimiro T.; Costa T.; Leandro J.; Ribeiro N.; Visual and acoustic investigation of the critical behavior of mixtures of CO_2 with perfluorinated polyether; Fluid Phase Equilibria 239, 26-29, 2006.

Aladwani H. A.; Riazi M. R.; Some guidelines for choosing a characterization method for petroleum fractions in process simulators; Chemical Engineering Research and Desing, 83(A2): 160-166, 2005.

Al-Marzouqi A. H.; Zekri A. Y.; Jobe B.; Dowaidar A.; Supercritical fluid extraction for determination of optimum oil recovery conditions, Journal of Petroleum Science and Engineering, 55, 37-47, 2007.

Andrrucci R.; Ensaios por Ultra-Som, 2006.

Avaullee L.; Neau E.; Jaubert J.; Thermodynamic modeling for petroleum fluids II. Prediction of PVT properties of oils and gases by fitting one or two parameters to the saturation pressures of reservoir fluids, Fluid Phase Equilibria; 139, 1-2, 171-203,1997.

Ball S. J.; Goodwin A. R. H.; Trusler J. P. M.; Phase behavior and physical properties of petroleum reservoir fluids from acoustic measurements; Journal of Petroleum Science & Engineering 34, 1-11, 2002.

Bessières D.; Saint-Guirons H.; Daridon J.; Volumetric behavior of decane + carbon dioxide at high pressures. Measurement and calculation; Journal of. Chemical Engineering Data, 46, 1136-1139, 2001.

Bessières D.; Laftte T.; Daridon J.; Randizio S. L.; High pressure thermal expansion of gases: measurements and calibration; Thermochimica Acta, 428, 25-30, 2005.

Bondar E.; Koel M.; Application of supercritical fluid extraction to organic geochemical studies of oil shales; Fuel, 77, 3, 211-213; 1998.

Bordet F.; Passarello J. P.; Chartier T.; Tufeu R.; Baumard J. F.; Modeling solutions of hydrocarbons in dense CO_2 gas; Journal of the European Ceramic Society, 1219-1227; 2001.

Breman B. B.; Beenackers A.A. C. M.; Rietjens, Stege R. J. H.; Gas-liquid solubilities of carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen, water, 1- alcohol ($1 \leq n \leq 6$), and n-paraffins ($2 \leq n \leq 6$) in hexadecane, octacosaane, 1-hexadecanol, phenanthrene, and tetraethylene glycol

at pressures up to 5.5 MPa and temperatures from 293 to 553 K; Journal of Chemical Engineering Data, 39, 647-666, 1994.

Brennecke J. F.; Eckert C. A.; Phase equilibria for supercritical fluid process Design; AIChE Journal; Vol. 35; Nº 9; 1989.

Brunner G. T. J.; Dohrn R.; Phase equilibria in systems containing hydrogen, carbon dioxide, water and hydrocarbons; Fluid Phase Equilibria, 100, 253-268, 1994.

Carrier H.; Plantier F., Daridon J. L.; Lagourette B.; Lu Z..; Acoustic method for measuring asphaltene flocculation in crude oils; Journal of Petroleum Science & Engineering 27, 111-117, 2000.

Canziani D. B., "Comportamento de fases a alta pressão de frações pesadas do petróleo em propano e n-butano", Dissertação de Mestrado, UFPR, 2008

Chiu H.; Jung R.; Lee M.; Lin H.; Vapor-liquid phase equilibrium behavior of mixtures containing supercritical carbon dioxide near critical region; Journal of Supercritical Fluids, 44, 273-278, 2008.

Chou G. F.; Forbert R.R. Prausnitz J. M.; High- pressure vapor-liquid equilibria for CO_2/tetralin, and CO_2/n-decane/tetralin at 71.1 and 104.4 ºC; Journal of Chemical Engineering Data, 35, 26-29, 1990.

Colgate S. O., Silvaraman A., Dejsupa C., McGill K.C.; Acoustic cavity method for phase boundary determinations: The critical temperature of CO_2; Rev. Sci. Instrum., vol 62. Nº 1 198-202, January 1991.

Corazza M. L.; Corazza F.C.; Filho L. C.; Dariva C.; A subdivision algorithm for phase equilibrium calculations at high pressures; Brazilian Journal of Chemical Engineering; Vol. 24,nº. 04; 611-622, October-December 2007.

Crause J. C.; Nieuwoudt I.; Fractionation of paraffin wax mixtures; Industrial Engineering Chemical Research, 39, 4871-4876, 2000.

Crause J. C.; Nieuwoudt I.; Paraffin wax fractionation: state of the art vs. supercritical fluid fractionation; The Journal of Supercritical Fluids, 27(1), Pages 39-54, September 2002.

Daridon J. L.; Mesure de la vitesse du son dans des fluids sous pression composès de constituants gazeux et liquides ; Research Notes Acustica Vol. 80, 416-419, 1994.

Daridon J. L.; Lagrabette A. ; Lagourette B., Speed of sound, density and compressibilities of heavy synthetic cuts form ultrasonic measurements under pressure; Journal of Chemical Thermodynamics, 30, 607-623, 1998a.

Daridon J. L.; Lagourette B.; Xans P.; Montel F.; Petroleum characterization from ultrasonic measurement; Journal of Petroleum Science & Engineering 19, 281-293, 1998b.

Deo M. D.; Hanson F. V.; Asphaltene rejection via supercritical fluid extraction; Fuel; Vol. 73; 9; 1493-1498, September 1994.

Dohrn R. Brunner G.; High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1998-1993); Fluid Phase Equilibria 106, 213-382, 1995.

Domanska U.; Morawski P.; Influence of size and shape effects on the hogh-pressure solubility of n-alkanes: Experimental data, correlation and prediction; Journal of Chemical Thermodynamics, 37, 1276-1287, 2005.

D'Souza R.; Patrick J. R.; Teja A.S.; High pressure phase equilibria in the carbon dioxide – n-hexadecane and carbon dioxide - water systems; The Canadian Journal of Chemical Engineering 66, 319-323, 1988.

Dutour S.; Lagourette B.; Daridon J. L.; High-pressure speed of sound and compressibilities in heavy normal hydrocarbons: n-$C_{23}H_{48}$ and n-$C_{24}H_{50}$; Journal of Chemical Thermodynamics, 33, 765-774, 2001.

Dutour S.; Lagourette B.; Daridon J. L.; High-pressure speed of sound and compressibilities in heavy normal hydrocarbons: n-$C_{28}H_{58}$ and n-$C_{36}H_{74}$; Journal of Chemical Thermodynamics, 34, 475-484, 2002.

Dutour S., Carrier H., Daridon J. L. ; Compressibilities of liquid pentadecylcyclohexane and nonadecyclohexane from high pressure speed of sound and density measurements; Journal of Chemical Thermodynamics 35, 1613-1622, 2003.

Dutour S.; Carrier H.; Lagourette B.; Gao G-H.; Daridon J. L.; Speed of sound, density and compressibility of alkyl-benzenes as a function of pressure and temperature: Heptadecylbenzene and Octadecylbenzene; Journal of Chemical Engineering Data, 49, 983-987, 2004.

Edwards W. F.; Thies M. C.; Dense-gas fractionation of mixtures of petroleum macromolecules; Fluid Phase Equilibria 228-229, 421-426, 2005.

Eustaquio-Rincón R.; Trejo A.; Solubility of n-octadecane in supercritical carbon dioxide at 310, 313, 333, and 353 K, in the range 10-20 MPa; Fluid Phase Equilibria, 185, 231-239, 2001.

Escobar-Remolina J. C. M.; Prediction of characteristics of wax precipitation in synthetic mixtures and fluids of petroleum: A new model; Fluid Phase Equilibria 240; 197-203, 2006.

Fixman M.; Absorption and Dispersion of Sound in Critical Mixtures; The Journal of Chemical Physics. vol 36, 1691-1964, April 1962.

Ghosh P.; Taraphdar T.; Prediction of vapor-liquid equilibria of binary systems using PRSV equation of state and Wong-Sandler mixing rules; Chemical Engineering Journal; 70; 2998; 15-24, 1998.

González-Salgado D.; Troncoso J.; Plantier F., Daridon J. L.; Bessières D.; Study of volumetric properties of weakly associated alcohols by means of high-pressure speed of sound measurements; Journal of Chemical Thermodynamics, 38, 893-899, 2006.

Guiliano M.; Boukir A.; Doumenq P.; Mille G.; Crampon C.; Badens e.; Charbit G.; Supercritical fluid extraction of bal 150 crude oil asphaltenes ; Energy & Fuels; 14 ; 89-94, 2000.

Bhat N. V.; Mehrotra A. K.; Measurement and prediction of the phase behavior of wax-solvent mixtures: Significance of the wax disappearance temperature; Ind. Engineering Chemical Res., 43, 3451-3461, 2004.

Han B.; Peng D-Y.; Fu C-T.; Vilcsak G.; An Apparatus for phase equilibrium studies of carbon dioxide + heavy hydrocarbons systems; The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 70, December 1992.

Han B.; Yang G.; Ke J.; Mao C.; Yan H.; Phase equilibria of supercritical propane-Fengcheng bitumen system and the density and viscosity of the liquid phase; Fluid Phase Equilibria 143, 205-211, 1998.

Hauthal W. H.; Advances with supercritical fluids [review]; Chemosphere 43; 123-135, 2001.

Glen Thomas Hong G. T., "Binary phase diagrams from a cubic equation of state", Tese de Doutorado, Massachusetts Institute of Technology, 1981.

Hwang J.; Park S. J.; Milind D. D.; Hanson F. V.; Phase Behavior of CO_2 / Crude Oil Mixtures in Supercritical Fluid Extraction System: Experimental Data and Modeling; Ind. Engineering Chemical Research 34, 1280-1286, 1995.

Hwang J.; Milind D. D.; Hanson F. V.; Dynamic behavior of supercritical fluid extraction of a crude oil and its vacuum residue; Fuel. 75, 13, 1591-1595, 1996.

Inomata H.; Tuchiya K.; Arai K.; Saito S.; Measurement of vapor-liquid equilibria at Elevated Temperatures and Pressures Using a Flow Type Apparatus; Journal of Chemical Engineering of Japan, 19, 386-391, 1986.

Jennings D. W.; Schucker R. C.; Comparison of high-pressure vapor-liquid equilibria of mixtures of CO_2 or propane with nonane and C9 alkylbenzenes. Journal of Chemical Engineering Data, 41 (4), 831-838, 1996.

Jaubert J.; Neau E.; Characterization of heavy oils. 2. Definition of a significant characterizing parameter to ensure the reliability of predictive methods for PVT calculations; Ind. Engineering Chemical Res; 34; 1873-1881, 1995.

Jaubert J.; Mutelet F.; VLE predictions with the Peng-Robinson equation of state and temperature dependent k_{ij} calculated though a group contribution method; Fluid Phase Equilibria; 224; 285-304, 2004.

Jaubert J.; Vitu S.; Mutelet F.; Corriou J.; Extension of the PPR78 model (predictive 1978, Peng + Bobinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated though a group contribution method) to systems containing aromatic compounds; Fluid Phase Equilibria; 237; 193-211, 2005.

Jha S. K.; Madras G.; Correlations for binary phase equilibria in high-pressure carbon dioxide; Fluid Phase Equilibria; 238; 174-179, 2005.

Ke J., Han B., George M. W., Yan H., Poliakoff M. Acoustic measurements of critical points for four-component mixtures in hydroformylation reactions in carbon dioxide; Fluid Phase Equilibria 185, 327-337, 2001.

Kim C.; Clark A. B.; Vilmalchand P.; Donohue M. D. High-pressure binary phase equilibria of aromatic hydrocarbons with CO_2 and C_2H_6; Journal of Chemical Engineering Data, 34, 391-395, 1989.

Knox D. E.; Solubilities in supercritical fluids; IUPAC; 77; 513-530, 2005.

Kordikowski A,. Schneider G.; Fluid phase equilibria of binary and ternary mixtures of supercritical carbon dioxide with low-volatility organic substances up to 100 MPa and 393 K;Fluid Phase Equilibria, 90, 1,149-162, 1993.

Kordikowski A.; Robertson D. G., Poliakoff M., Acoustic determinations of the helium content of carbon dioxide from he head pressure cylinders and FT-IR studies of the density of the resulting supercritical CO_2: Implications for reproducibility in supercritical Experiments; Analytical Chemistry vol. 68, Nº 24, 4436-4440, December 15, 1996.

Kordikowski A.; Robertson D. G.; Aguiar-Ricardo A. I.; Popov V. K.; Howdle S. M.; Poliakoff M.; Probing vapor/liquid equilibria of near-critical binary gas mixtures by acoustic measurements; Journal of Phys. Chemical, 100,9522-9526, 1996.

Kordikowski A.; Robertson D. G.; Poliakoff M.; DiNoia T. D.; McHugh M.; Aguiar-Ricardo A. I.; Acoustic determination of the critical surfaces in the ternary systems CO_2 + CH_2F_2 + CF_3CH_2F and CO + C_2H_4 + CH_3CHCH_2 and in their binary subsystems; Journal of Phys. Chemical B, 101,5853-5862, 1997.

Kordikowski A.; Poliakoff M.; Acoustic probing of phase equilibria in near-critical fluids; Fluid Phase Equilibria 150-151, 493-499, 1998.

Lago S.; Giuliano-Albo P. A.; Madonna. Ripa D.; Speed-of-sound measurements in n-Nonane at temperature between 293.15 and 393.15 K and pressure up to 100 MPa; International Journal of Thermodynamics, 27,4, 1083-1094, 2006.

Lagourette B.; Daridon J. L.;. Speed of sound, density and compressibilities of petroleum fractions form ultrasonic measurements under pressure; Journal of Chemical Thermodynamics, 31, 987-1000, 1999a.

Lagourette B.; Daridon J. L.;.Alliez J. ;Thermophysical properties of petroleum distillation fractions up to 150 Mpa. Comparative analysis of some equation of state, Physical B 265, 282-286, 1999b.

Lanças F. M.; Extração com fluido supercrítico: QUO VADIS?; Revista Analytica; Nº 02, Novembro 2002.

Lee C.; Dempsey D. M. Mohamed R. S.; Holder G.; Vapor equilibria in the systems of n-decane/tetralin, n-hexadecabe/tetralin, n- decane/1-methylnaphthalene, and 1-methilnaphtalene/tetralin; Journal of Chemical Engineering Data, 37, 183-186, 1992.

Lee H.; Schenewerk P.A.; Wolcott; J.; Jr. F. R. G.; Effect of pressure on solid-liquid equilibrium for the system carbon dioxide/n-decane/n-octacosane; Fluid Phase Equilibria, 128, 229-240, 1997.

Licence P.; Dellar M. P.; Wilson R. G. M.; Fields P. A.; Lichfield; Woods H. M.; Poliakoff M.; Howdle S. M.; Large-aperture variable-volume view cell for the determination of phase-equilibria in high pressure systems and supercritical fluids; Rev. Sci. Instrum., 75, 2004.

Liu Z. M.; Yang G. Y.; Lu Y.; Han B. X.; Yan H. K.; Phase equilibria of the CO_2-Jiangsu crude oil system and precipitation of heavy components induced by supercritical CO_2; Journal of Supercritical Fluids 16, 27-31,1999.

Lin R., Tavlarides L.L.; Flow patterns of *n*-hexadecane–CO_2 liquid–liquid two-phase flow in vertical pipes under high pressure,*International Journal of Multiphase Flow*, *35, 6*, *566-579, 2009.*

López J. A.; Cardona C. A.; Phase equilibrium calculations for carbon dioxide + n-alkanes binary mixtures with the wong-Sandler mixing rules; Fluid Phase equilibria; 239; 206-212, 2006.

Lu Z.; Daridon J. L.; Lagourette B.; Ye S.; Phase comparison technique for measuring liquid-liquid phase equilibrium; Rev. Sci. Instrum., Vol 70, No 4, April 1999.

Marr R.; Gamse T.; Use of supercritical fluids for different process including new developments – a review; Chemical Engineering and Processing; 39, 19-28, 2000.

Marteau P.; Vega A.; High pressure phase diagrams of propane + 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene and propane + 1- Methylnaphthalene; Journal of Chemical Engineering Data, 46, 400-404, 2001.

Morawski P.; Coutinho J. A. P.; Domanska U.; High pressure (solid+liquid) equilibria of n-alkane mixtures: experimental results, correlation and prediction; Fluid Phase equilibria, 230, 72-80, 2005.

Mutelet F.; Vitu S.; Privat R.; Jaubert J.; Solubility of CO_2 in branched alkanes in order to extend the PPR78 model (predictive1978, Peng-Robison EOS with temperature-dependent K_{ij} calculated through a group contribution method) to such systems; Fluid Phase Equilibria, 238, 157-168, 2005.

Naidoo P.; Ramjugernath D.; Raal J.D.; A new high-pressure vapor-liquid equilibrium apparatus; Fluid Phase Equilibria, 269, 104-112, 2008.

Nieuwoudt I.; Rand M.; Measurement of phase equilibria of supercritical carbon dioxide and paraffins; Journal of Supercritical Fluids, 22, 185-199, 2002.

Nikitin E. D., Pavlov P. A., Skutin M. G.; Acoustic method of measuring critical properties on thermally unstable substances; Fluid Phase Equilibria 161, 119-134, 1990.

Nikitin E. D., Pavlov P. A., Skutin M. G.; Vapor-liquid critical properties of squalene measured by the pulse-heating technique; Fluid Phase Equilibria 237, 16-20, 2005.

Nobackht M.; Moghadam S.; Gu Y.; Mutual interactions between crude oil and CO_2 under different pressures; Fluid Phase Equilibria 265, 94-103, 2008.

Oag R. M., King P. J., Mellor C. J., George M. W., Ke J., Poliakoff M., Popov V. K., Bagratashvili V. N.; Determining phase boundaries and vapour/liquiud critical points in supercritical fluids: a multi-technique approach; Journal of Supercritical Fluids 30, 259-272, 2004.

Pacheco E.; Subramanian A.; Advanced technology to improve API Density of heavy oils.

Park S.; Kim C.; Rhee B.; Fractionation of aromatic heavy oil by dynamic supercritical fluid extraction; Ind. Engineering Chemical Research; 39; 4897-4900, . 2000.

Pfhol O.; Petkov S.; Brunner G.; “PE 2000 A powerfull tool to correlate phase equilibria”, Germany 2000.

Plantier F.; Daridon J. L.; Speed of Sound of 2- methylpentane, 2,3 – dimethylpentane, and 2,2,4-tri methylpentane from (293.15 to 373.15) K and up to 150 Mpa; Journal of Chemical Engineering Data, 50, 2077-208, 2005.

Plantier F., Bessières D.;Daridon J. L.; Montel F.; Structure and thermodynamic consistency of heavy oils: A study on the basis of acoustic measurements; Fuel 2007.

Polishuk I.; Wisniak J.; Segura H.; Simultaneous prediction of the critical and sub-critical phase behavior in mixtures using equation of state I. Carbon dioxide-alkanols; Chemical Engineering Science; 56; 6485-6510, 2001.

Polishuk I.; Wisniak J.; Segura H.; Simultaneous prediction of the critical and sub-critical phase behavior in mixtures using equation of state II. Carbon dioxide-heavy n-alkanes; Chemical Engineering Science; 58; 2529-2550, 2003.

Polishuk I.; Wisniak J.; Segura H.; Simultaneous prediction of the critical and sub-critical phase behavior in mixtures using equation of state III. Methane- n-alkanes; Chemical Engineering Science; 58; 4363-4376, 2003.

Polishuk I., Stateva R. P., Wisniak J., Segura H.; Simultaneous prediction of the critical and sub-critical phase behavior in mixtures using equations of state IV. Mixtures of chained n-alkanes; Chemical Engineering Science, 59, 3, 633-643, 2004.

Privat R.; Jaubert J.; Mutelet F.; Addition of the sulfhydryl group (-SH) to the PPR78 model (Predictive 1978, Peng-Robinson EOS with temperature dependent K_{ij} calculated through a group contribution method); Journal of Chemical Thermodynamics 2008.

Queimada A. J.; Coutinho J. A . P.; Marrucho I. M.,Daridon J. L.; Corresponding-States Modeling of the Speed of Sound of Long-Chain Hydrocarbons; International Journal of Thermodynamics, 27,4, 1095-1109, 2006.

Qiu D.; Fu J.; Cai j.; Peng C.; Liu H.; Hu Y.; Vapor- liquid critical properties of multi-component mixtures containing carbon dioxide and n-alkanes; Fluid Phase Equilibria, 248, 191-196, 2006.

Reis J. C. R., Ribeiro N., Aguiar – Ricardo A.; Can the speed of sound be used for detecting critical states of fluid mixtures?; Journal of Phys. Chemical B , 110, 478-484, 2006.

Ribeiro N., Casimiro T., Duarte C. Ponte M.N., Aguiar-Ricardo A., Poliakoff M.; Vapor-liquid equilibriun and critical line of the CO_2 + Xe system. Critical behavior of CO_2 + Xe versus CO_2 + n-alkanes; Journal of Phys. Chemical B, 104, 791-795, 2000.

Ribeiro N.; Aguiar-Ricardo A., Kordikowski A., Poliakoff M.; Acoustic determination of the critical surface of $\{x_1 CO_2 + x_2 C_2H_6 + (1 - x_1 - x_2) CHF_3\}$; Phys. Chemical Chem. Phys., 3, 1027-1033, 2001.

Ribeiro N.; Aguiar-Ricardo A.; A simple acoustic probe for fluid phase equilibria: application to the CO_2 e $N(C_2H_5)_3$. system; Fluid Phase Equilibria 185, 295-303, 2001.

Reamer H. H.; Sage B. H.; Phase equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Ohase Behavior of the n-Decane-CO System.; Journal of Chemical Engineering Data, 8 508-513, 1963.

Rudzinski W. E.; Aminabhavi T. M.; A Review on Extraction and Identification of Crude Oil and Related Products Using Supercritical Fluid Technology; Energy & Fuels , 14, 464-475, 2000.

Saraiva L. M.; Gonçalves M. L. A.; Teixeira A. M.; Teixeira M. A. G.; Avaliação dos componentes do resíduo de destilação de um petróleo pesado brasileiro por termogravimetria; V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria – V CBRATEC – 2006.

Sebastian H. M., Nageshwar G. D., Lin H. M., Chao K. C.; Gas—liquid equilibria in mixtures of carbon dioxide and tetralin at elevated temperatures, Fluid Phase Equilibria, 4, 3-4, Pages 257-260,1980.

Sebastian H. M., Lin H. M., Chao K. C.;Gas—liquid equilibria in ternary mixtures of hydrogen + methane + 1-methylnaphthalene at elevated temperatures and pressures;Fluid Phase Equilibria, 5, 1-2, 89-95, 1980.

Schwarz C.E.; Nieuwoudt I.; Knoetze J. H.; Phase equilibria of long chain n-alkanes in supercritical ethane; Review, measurements and prediction; Journal of Supercritical Fluids, 2008.

Schwarz C.E.; Bonthuys G.J.K.; Knoetze J. H.; Burger A. J.; The influence of functional end groups on the high-pressure equilibria of long chain molecules in supercritical propane; Journal of Supercritical Fluids, 46, 233-237, 2008.

Shariati A.; Peters C. J.; Moshfeghian M.; Bubble point of some petroleum fractions in the presence of methane of carbon dioxide; Journal of Chemical Engineering Data, 43(5), 789-790, 1998.

Shariati A.; Peters C. J.; Moshfeghian M.; Bubble Point Pressures of Some Selected Carbon Dioxide + Synthetic C_{6+} Mixtures; Journal of Chemical Engineering Data, *43* (5), 785–788,1998.

Shaver R. D.; Robinson Jr. R. L.; Gasem K. A. M.; An automated apparatus for equilibrium phase compositions, densities, and interfacial tensions: data for carbon dioxide + decane; Fluid Phase Equilibria, 179; 43-66; 2001.

Shi T.; Hu Y.; Xu Z.; Su T.; Characterizing petroleum vacuum reside by supercritical fluid extraction and fractionation; Ind. Engineering Chemical Res.; 36, 3988-3992, 1997.

Spee M.; Schneider G. M.; Fluid phase equilibrium studies of ternary mixtures of carbon dioxide with hexadecane, 1-dodecanol, 1,8-octanediol and dotriacontane at 393.2 K and at pressures up to 100 MPa. Fluid Phase Equilibria, 65, 263-274. 1991.

Subramanian M.; Hanson F. V.; Supercritical fluid extraction of bitumens from Utah oil sand, 1998.

Stahl, E.; Quirin, K.W.; Gerard, D.; “Dense Gas for Extraction and Refining”; Springer-Verlag Berlin, Germany, 1987.

Tanaka H.; Yamaki Y.; kato M.; Solubility of carbon dioxide in pentadecane, hexadecane and pentadecane + hexadecane; Journal of Chemical Engineering Data, 38, 386-388, 1993.

Teixeira, M. A. G.; Oliveira, L. B.; Use of supercritical CO_2 for the extraction of paraffin from heavy petroleum fraction. In: III Encontro de Extração Supercrítica de Produtos Naturais, 1999, Rio de Janeiro. Anais do III Encontro de Extração Supercrítica de Produtos Naturais; p. 60, 1999.

Teixeira, M. A. G.; Gonçalves, M. L. A.; Preparation of paraffin-free asphaltic material with supercritical CO_2 and evaluation of characteristics of paraffinic fractions generated. In: 219th American Chemical Society Meeting, 2000, San Francisco, EUA. American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry Preprints. San Francisco: American Chemical Society, p. #34, 2000.

Teixeira, M. A. G.; Oliveira, L. B.; Extração com Fluido Supercrítico de Parafinas Pesadas Presentes em Materiais Asfaltênicos; Boletim Técnico da PETROBRAS, 2000a.

Teixeira, M. A. G.; Gonçalves, M. L. A.; Pereira, R. C. L.. Study on the Chemical Instability of Standard n-Alkanes in Supercritical CO_2 in Conditions Employed for Extraction of Paraffinic Components from Asphalts. In: 5th International Symposium on Supercritical Fluids, 2000, Atlanta. Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids, 2000b.

Teixeira, M. A. G.; Gonçalves, M. L. A.; The combination of thermal analysis and supercritical extraction as a tool for the characterization of mixed deposits and sludges; Journal of Petroleum Science and Engineering 32, 249-255, 2001.

Teles A. P. F.; O uso do ultra-som na determinação do equilíbrio de fases de sistemas envolvendo óleos pesados; Dissertação de Doutorado, COPPE/UFRJ, 2004.

Teja A.; Eckert C. A.; Commentary on supercritical fluids: Research and applications; Ind. Engineering Chemical Res.; 39; 4442-4444, 2000.

Tiffin D. L., DeVera A. L., Luks K. D., Kohn J. P.;Phase-equilibriums behavior of the binary systems carbon dioxide-n-butylbenzene and carbon dioxide-trans-decalin; Journal of Chemical Engineering Data; *23* (1); 45–47, 1978.

Trusler J.P.M., "Physical Acoustics and Metrology of Fluids", Adam Hilger, Bristol, 1991.

Tsuji T., Tanaka S., Hiaki T., Saito R., Measurements of bubble point pressure for CO_2+decane and CO_2+lubricating oil, Fluid Phase Equilibria, 219, 87–92, 2004.

Vieira de Melo, "Desterpenação do Óleo essencial da laranja usando CO_2 supercrítico", Dissertação de Doutorado; PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 1997.

Virnau P.; Muller M.; MacDowell I. G.; Binder K.; Phase diagrams of hexadecane-CO_2 mixtures from histogram-reweighting Monte Carlo; Computer Physics Communications; 147; 378-381, 2002.

Vitu S.; Jaubert J.; Mutelet F.; Extension of the PPR78 model (Predictive 1978, Peng-Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method) to systems containing naphtenic compounds; Fluid Phase Equilibria; 243; 9-28, 2006.

Vitu S.; Privat R.; Jaubert J.; Mutelet F.; Predicting the phase equilibria of CO_2-hydrocarbon systems with the PPR78 model (PR EOS and k_{jj} calculated through a group contribution method); Journal of Supercritical Fluids, 2008a.

Vitu S., Jaubert J., Pauly J., Daridon J.; High-pressure phase behaviour of the binary system {CO_2 + *cis*-decalin} from (292.75 to 373.75) K; The Journal of Chemical Thermodynamics, *40, 9 , 1358-1363, 2008b*.

Vitu S.; Jaubert J.; Pauly J.; daridon J. Barth D.; Phase equilibria measurements of CO_2 + methyl cyclopentane and CO_2 + isopropyl cyclohexane binary mixtures at elevated pressures; Journal of Supercritical Fluids 44, 155-163, 2008c.

Xiangyang W.; Hongkui G.; Han D.; Acoustic velocities in super-critical hydrocarbon fluids and their relations to PVT data; Journal of Physics: Condensed Matter 14, 11463-11466, 2002.

Waintraub S., Fonseca C.N., Soares G. M.G.; Campagnolo E.A.; Conversion of a deasphalting unit for use in the process of supercritical solvent recovery. Brazilian Journal of Chemical Engineering; 17; 3; 355-360; 2000.
Werner A.; Behar F.; Hemptinme J. C.; Behar E.; Viscosity and phase behavior of petroleum fluids with high asphaltene contents; Fluid Phase Equilibria, 147, 343-356, 1998.

Williamson R. C.; Echo Phase-Comparison Technique and Measurement of Sound Velocity in Water; The Journal of the Acoustical Society of America; 1251-1257, December 1968.

Yang G.; Wang R. A.; The supercritical fluid extractive fractionation and the characterization of heavy oils and petroleum residua; Journal of Petroleum Science and Engineering 22, 47-52,1999

Ye S., Alliez J., Lagourette B., Saint- Guirons H., Arman J., Xans P. ; Rèalisation d'un dispositif de mesure de la vitesse et de l'attènuation d'ondes ultrasonores dans des liquides sous pression ; Revue Phys. Appl. 25, 555-565,1990.

Zevnik L., Babic M., Levec J.; Ultrasound speed and absorption study in near-critical CO_2: A sensor for high-pressure application; Journal of supercritical fluids 36, 245-253, 2006.

Zhao S.; Xu Z.; Xu C.; Chung K. H.; Wang R.; Systematic characterization of petroleum residua based on SFEF; Fuel, Vol. 84, nº 6, 635-645, April 2005.

Zhao S.; Wang R.; Lin S.; High-pressure phase behavior and equilibria for Chinese petroleum residua and light hydrocarbon systems. Part I; Petroleum Science and Technology, 24, 285-295, 2006.

Zhao S.; Wang R.; Lin S.; High-pressure phase behavior and equilibria for Chinese petroleum residua and light hydrocarbon systems. Part II; Petroleum Science and Technology, 24, 297-318, 2006.

Zhao S.; Xu Z.; Xu C.; Chung K. H.; Feedstock characteristic index and critical properties of heavy crude and petroleum residua; Journal of Petroleum Science and Engineering 41, 233-242, 2004.

Zhuang M. S.; Thies M. C.; Extraction of petroleum pitch with supercritical toluene: Experiment and prediction; Energy & Fuels; 14; 70-75, 2000.

Zhiyi L.; Weili W.; Xiaodong Z.; Xuewu L.; Dapeng H.; Yuanjing X.; Vapor-liquid phase behavior of the binary systems containing supercritical carbon dioxide; Chemical Engineering and Processing; 43; 541-545, 2004.

Zou X.; Dukhedin-Lalla L.; Shaw J. M.; Selective rejection of inorganic fine solids, heavy metals, and sulfur from heavy oils/bitumen using alkane solvents; Industrial Engineering Chemical Res.; 43; 7103-7112, 2004.

Anexo 1

Resultados das Corridas Experimentais

As Tabelas A1.1, a A1.12 apresentam todos os resultados obtidos durante as corridas experimentais com os respectivos desvios padrão.

Misturas binárias:

n-hexadecano - dióxido de carbono

Tabela A1.1 – Resultados experimentais para o sistema n-hexadecano/dióxido de carbono na T= 40ºC

Fração mássica de n-hexadecano	Pressão de Bolha, bar 40ºC		Desvio Padrão
0,15	161,0	161,3	0,0707
0,20	160,0	160,1	0,0707
0,25	164,0	163,5	0,3536
0,28	167,0	168,0	0,7071
0,30	168,9	170,0	0,7778
0,39	169,7	169,0	0,4950
0,54	97,7	97,6	0,0707
0,59	82,8	83,5	0,4950
0,75	64,2	63,4	0,5657

Tabela A1. 2 – Resultados experimentais para o sistema n-hexadecano/dióxido de carbono na T=50ºC

Fração mássica de n-hexadecano	Pressão de Bolha, bar 50ºC		Desvio Padrão
0,15	164,0	164,1	0,0707
0,2	165,1	164,4	0,4950
0,25	166,5	166,0	0,3536
0,28	172,1	172,0	0,0707
0,39	171,0	-	-
0,54	107,9	110,9	2,1213
0,59	104,3	105,2	0,6364
0,75	70,2	66,0	2,9698

decalina - dióxido de carbono

Tabela A1. 3 – Resultados experimentais para o sistema decalina/dióxido de carbono na T=40ºC

Fração mássica de Decalina	Pressão de Bolha, bar 40ºC			Desvio Padrão
0,151	111,0	111,3		0,212132
0,2	132,0	132,4		0,282843
0,249	138,0	137,0		0,707107
0,32	139,9	140,1		0,141421
0,4	112,7	114,1		0,989949
0,47	78,5	78,9		0,282843
0,598	70,0	70,2		0,141421
0,751	66,9	66,1	66,6	0,565685
0,87	30,0			-

Tabela A1.4 – Resultados experimentais para o sistema decalina/dióxido de carbono na T=50ºC

Fração mássica de decalina	Pressão de Bolha, bar 50ºC			Desvio Padrão
0,151	129,0	128,7		0,212132
0,2	139,0	138,8		0,141421
0,249	142,5	143,0		1,379613
0,32	144,7	144,5		0,141421
0,4	120,9	122,3		0,989949
0,47	90,6	90,3		0,212132
0,598	85,7	85,7		0
0,751	69,8	69,2		0,424264
0,87	33,7			-

Misturas ternárias:

***n*-hexadecano – decalina - dióxido de carbono**

Tabela A1.5 – Resultados experimentais para o sistema n-hexadecano/decalina/dióxido de carbono na T=40ºC

Fração Mássica			Pressão de bolha (bar) 40ºC			Desvio Padrão
CO_2	$C_{16}H_{34}$	$C_{10}H_{18}$				
0,1497	0,4183	0,4319	39,9	39,2		0,4950
0,25	0,3809	0,3689	58,4	58,9	59,3	0,4509
0,3497	0,330356	0,31993	68,3	68,6		0,2121
0,39942	0,3051	0,2954	69,6	70,0		0,2828
0,4498	0,2794	0,2707	75,6	75,5	75,7	0,1000
0,5	0,259	0,241	79,4	79,1		0,2121
0,6	0,207	0,1925	92,5	92,6		0,0707
0,7	0,15565	0,14442	154,5	154,2		0,2121
0,799	0,0993	0,1008	155,4	155,6		0,1414

Tabela A1.6 – Resultados experimentais para o sistema n-hexadecano/decalina/dióxido de carbono na T=50ºC

Fração Mássica			Pressão de bolha (bar)					Desvio
CO_2	$C_{16}H_{34}$	$C_{10}H_{18}$	50ºC					Padrão
0,1497	0,4183	0,4319	44,4	44,0	44,1			0,2082
0,25	0,3809	0,3689	70,8	70,5				0,2121
0,3497	0,330356	0,31993	75,3	75,5				0,1414
0,39942	0,3051	0,2954	81,3	81,3				0,0000
0,4498	0,2794	0,2707	88,2	88,4	88,2			0,1155
0,5	0,259	0,241	88,4	88,5				0,0707
0,6	0,207	0,1925	117,8	119,6	118,6			0,9018
0,7	0,15565	0,14442	161,0	161,2				0,1414
0,799	0,0993	0,1008	159,5	159,1	158,5/	158,6	158,9	0,3775

Misturas quaternárias:

dióxido de carbono – decalina - *n*-hexadecano – tetralina

Tabela A1.7 – Resultados experimentais para o sistema n-hexadecano/decalina/tetralina/dióxido de carbono na T=40ºC

Fração Mássica				Pressão de Bolha, bar						Desvio
CO_2	$C_{16}H_{34}$	$C_{10}H_{18}$	$C_{10}H_{12}$	T=40ºC						Padrão
0,1525	0,3056	0,2573	0,2846	44,8	45,4	45,6	45,2			0,3416
0,2511	0,2701	0,2273	0,2515	61,3	60	59,9	60,9			0,6850
0,3515	0,2340	0,1969	0,2178	67,5	66,8	67,8	67,9			0,4967
0,3993	0,2166	0,1823	0,2017	71,5	71,6	71,8				0,1528
0,4496	0,1985	0,1671	0,1848	77	77,3	75,9	76,5	76,4	76,5	0,6131
0,4988	0,1792	0,1615	0,1605	74,3	74,7	74,4	76,2		76,2	0,8832
0,5995	0,1432	0,1291	0,1282	80,2	79,9	79	79,5			0,5196
0,7002	0,1072	0,0966	0,0960	130,8	130,4	130,6				0,2000
0,7999	0,0716	0,0645	0,0641	133,4	133,2	132,9				0,2515

Tabela A1.8 – Resultados experimentais para o sistema n-hexadecano/decalina/tetralina/dióxido de carbono na T=50ºC

Fração Mássica				Pressão de Bolha, bar							Desvio
CO_2	$C_{16}H_{34}$	$C_{10}H_{18}$	$C_{10}H_{12}$	T=50ºC							Padrão
0,1525	0,3056	0,2573	0,2846	52,0	52,2				52,1		0,0707
0,2511	0,2701	0,2273	0,2515	70,3	69,9				70,4		0,3536
0,3515	0,2340	0,1969	0,2178	72,7	73				72,9		0,0707
0,3993	0,2166	0,1823	0,2017	84,0	83,1	83,8	84,3	84,5	83,2	82,8	0,3606
0,4496	0,1985	0,1671	0,1848	82,2	82,9	82,1	82,3	82,3			0,1155
0,4988	0,1792	0,1615	0,1605	82,2	82,9			82,1			0,5657
0,5995	0,1432	0,1291	0,1282	96,4	96,6	98,4	98,4	96,1			1,3279
0,7002	0,1072	0,0966	0,0960	146	145,8	146,1	145,9				0,1528

Dióxido de Carbono – decalina -n-decano – tetralina

Tabela A1.9 – Resultados experimentais para o sistema n-decano/decalina/tetralina/dióxido de carbono na T=40ºC

Fração Mássica				Pressão de Bolha, bar						Desvio
CO_2	$C_{10}H_{22}$	$C_{10}H_{18}$	$C_{10}H_{12}$	T=40ºC						Padrão
0,1475	0,2962	0,2727	0,2837	36,2	36,9			36,7		0,3606
0,2498	0,2606	0,2399	0,2496	53,5	53,8			53,7		0,1528
0,3506	0,2256	0,2077	0,2161	63,2	63,5	62,9	0,2500			0,2500
0,4208	0,2012	0,1852	0,1927	67,4	67,3		67,3			0,0577
0,5007	0,1876	0,1409	0,1626	67,7	68,2		67,9			0,2517
0,6002	0,1502	0,1193	0,1302	77,1	75,8	74,2	75	77	75,5	1,1325
0,6993	0,113	0,0898	0,098	79,8	79,5	80,9	79,4	80,9	80,6	0,6969

Tabela A1.10 – Resultados experimentais para o sistema n-decano/decalina/tetralina/dióxido de carbono na T=50ºC

Fração Mássica				Pressão de Bolha, bar						Desvio
CO_2	$C_{10}H_{22}$	$C_{10}H_{18}$	$C_{10}H_{12}$	T=50ºC						Padrão
0,1475	0,2962	0,2727	0,2837	41,8	41,5	42,3	42,3			0,3945
0,2498	0,2606	0,2399	0,2496	60,3	60,5	60,5	60,6			0,1258
0,3506	0,2256	0,2077	0,2161	74,4	74,5	74,3				0,1000
0,4208	0,2012	0,1852	0,1927	67,4	67,3	67,3				0,0577
0,5007	0,1876	0,1409	0,1626	67,7	68,2	67,9				0,2517
0,6002	0,1502	0,1193	0,1302	77,1	75,8	74,2	75	1,1325	75,5	1,13250,
0,6993	0,113	0,0898	0,098	79,8	79,5	80,9	79,4	0,6969	80,6	0,6969

dióxido de carbono – n-hexadecano – decalina -n-decano - tetralina

Tabela A1.11 – Resultados experimentais para o sistema n-hexadecano/n-decano/decalina/tetralina/dióxido de carbono na T=40ºC

Fração Mássica					Pressão de Bolha, bar				Desvio
CO_2	$C_{10}H_{18}$	$C_{10}H_{22}$	$C_{10}H_{12}$	$C_{160}H_{3412}$	T=450ºC				Padrão
0.1517	0.2228	0.2011	0.2227	0.2016	39.6	39.7	40.1		0.264575
0.2495	0.1971	0.178	0.197	0.1784	56.4	56.5	56.6		0.1
0.3492	0.1709	0.1543	0.1709	0.1547	68.9	68.8	69.3	69.2	0.238048
0.4208	0.1521	0.1373	0.1521	0.1377	71	71.2	71.4		0.2
0.5003	0.1392	0.1019	0.148	0.1107	72	71.7	71.5	72.5	0.434933
0.6002	0.1113	0.0815	0.1184	0.0886	80.5	80.1	80.7		0.305505
0.7008	0.0737	0.0707	0.0796	0.0752	90.4	90.2	90.4		0.11547

Tabela A1.12 – Resultados experimentais para o sistema n-hexadecano/n-decano/decalina/tetralina/dióxido de carbono na T=50ºC

Fração Mássica					Pressão de Bolha, bar				Desvio
CO_2	$C_{10}H_{18}$	$C_{10}H_{22}$	$C_{10}H_{12}$	$C_{160}H_{3412}$	T=50ºC				Padrão
0.1517	0.2228	0.2011	0.2227	0.2016	44.7	45	44.9		0.152753
0.2495	0.1971	0.178	0.197	0.1784	65.3	65.5	66		0.360555
0.3492	0.1709	0.1543	0.1709	0.1547	81.5	81.3	80.8	81.4	0.310913
0.4208	0.1521	0.1373	0.1521	0.1377	82.5	82.4	82.9	83.1	0.330404
0.5003	0.1392	0.1019	0.148	0.1107	85.4	85.2	85.1		0.152753
0.6002	0.1113	0.0815	0.1184	0.0886	105.8	105.3	105.2		0.321455
0.7008	0.0737	0.0707	0.0796	0.0752	114.3	114.1	113.9		0.2

Anexo 2

Cálculo da Composição da Decalina

O cromatograma de uma amostra da decalina utilizada é apresentado na Figuras A.2.1.

A análise foi realizada num cromatógrafo gasoso GC-2010 SHIMADZU com coluna cromatográfica J&W (100 m x 0,249 mm x 0,50 µm). As condições da análise foram: slipt de 36,8 mL/min; detector de ionização de chama (FID) a 320ºC; injetor a 250ºC; hidrogênio como gás carreador com fluxo de 17,2 cm/s; corrida isotérmica a 60ºC com 60min de duração com injeção de 1µl de amostra e aquisição e o processamento de dados feitos com o programa GCSolution da Shimadzu.

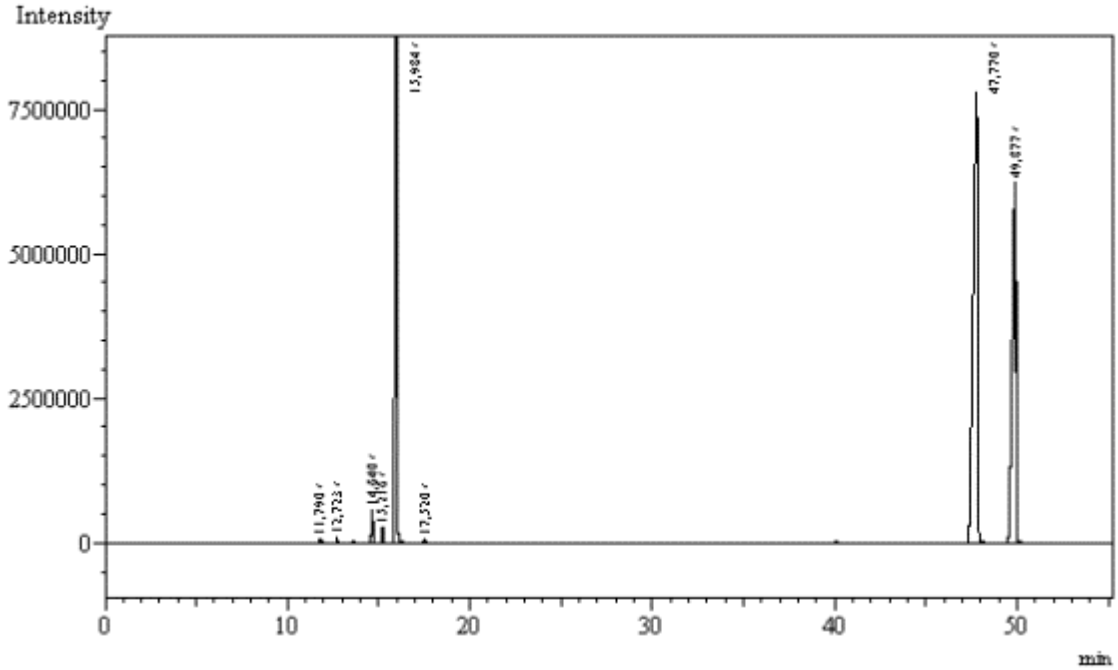


Figura A.2.1 – Cromatograma de Amostra de Decalina VETEC

Análise dos Cromatogramas:

A Tabela 2.1 apresenta os valores das áreas correspondentes a cada um dos picos de cada isômeros:

Tabela A2.1 – Análise dos Cromatogramas

Amostra 1	Área	% na amostra*		Amostra 2	Área	% na amostra*	Média	Desvio Padrão
Pico 1	128806861	0.5932		Pico 1	141607163	0.5937	**0.5935**	0.0004
Pico 2	88335152	0.4068		Pico 2	96898271	0.4063	**0.4065**	0.0004
Total	217142013	1.0000		Total	238505434	1.0000	1.0000	0.0000

* Supondo fator de área 1

Uma vez que não se conhecia a ordem em que os isômeros aparecem na análise cromatográfica, foram feitas duas suposições. A partir da densidade de cada isômero puro, foi calculada no UNISIM, a densidade da mistura, usando a equação de estado de Peng-Robinson para as duas hipóteses formuladas (Tabela A.2.2). A densidade da decalina, determinada experimentalmente a 20ºC num densímetro Anton Paar, disponível no Laboratório da Escola de Química, é apresentada na Tabela A.2.3 e comparada aos resultados encontrados nos cálculos do HYSYS.

Tabela A2.2 – Cálculos no UNISIM

Supondo *cis*-decalina - 2º Pico		Supondo *cis*-decalina -1º Pico	
c-decalina	**0,4065**	c-decalina	0,5935
t-decalina	**0,5935**	t-decalina	0,4065
densidade (g/cm3)	0,8812	densidade (g/cm3)	0,8865

Tabela A2.3 – Densidade da Decalina determinadas no densímetro Antoon-Paar

	T(ºC)	Densímetro (g/cm^3)
Amostra 1	20,00	0,88082
Amostra 2	20,00	0,88084
Amostra 3	20,00	0,88086
Média	20,00	0,88084
Desvio Padrão	0,00	0,00002

Resultado:

40% massa da *cis*-decalina e 60% massa da *trans*-decalina.

ANEXO 3

Cuidados na Montagem da Célula de Equilíbrio

Uma vez que o sistema opera a altas pressões, alguns cuidados devem ser tomados para a preparação e realização do experimento:

1. Toda vez que a célula for desmontada/remontada todos os anéis de teflon, que são utilizados para vedação das janelas frontal e lateral, devem ser substituídos por novos e os usados descartados. Além disto, deve se proceder a uma inspeção visual cuidadosa das janelas de safira. Fissura(s) ou pequenos sinais de alteração na janela indicam que a mesma deve ser substituída. Quando submetida à alta pressão, uma pequena fissura pode comprometer a integridade física da mesma e a segurança do experimento.
2. Trocar periodicamente os anéis de cobre utilizados para vedação das janelas frontal e lateral.
3. Trocar periodicamente os anéis de *viton* do pistão. O aperto do pistão deve ser feito de modo que o mesmo consiga deslizar pela célula sob uma certa força sem interrupção no seu movimento. O aperto correto do pistão garante que não haja passagem de fluido(s) da parte frontal para traseira da célula.
4. Após conectar a célula às linhas de carregamento, a mesma deve ser submersa em um banho de água. A frente da célula deve ser alimentada com solvente para verificar a existência de vazamento e apertos finais. A conexão da alimentação da parte do pistão deve estar bem aberta de forma que qualquer passagem da parte frontal para traseira possa ser detectada para que um novo ajuste no pistão possa corrigir o problema.

Anexo 4

Resultados experimentais utilizadas na estimação dos parâmetros de interação binária

Sistema: dióxido de carbono - *n*-hexadecano

Tabela A4.1 –Tanaka et al. (1986)

Temperatura, K	Pressão, bar	X_{CO2}
313,15	17,26	0,189
313,15	21,33	0,227
313,15	31,03	0,319
313,15	37,68	0,375
313,15	47,33	0,453
313,15	52,57	0,494
313,15	60,4	0,553
313,15	64,73	0,587

Tabela A4.2 – Spee et al. (1991)

Temperatura, K	Pressão, bar	X_{CO2}	Y_{CO2}
393,2	101	0,497	0,998
393,2	131	0,591	0,997
393,2	151	0,635	0,997
393,2	174	0,695	0,994
393,2	200	0,747	0,991
393,2	215	0,789	0,987
393,2	225	0,800	0,986
393,2	238	0,837	0,978
393,2	241	0,847	0,974
393,2	240	0,841	0,975
393,2	251	0,875	0,963
393,2	250	0,874	0,961
393,2	250	0,875	0,967
393,2	256	0,927	0,930
393,2	256	0,917	0,920

Tabela A4.3 – D'Souza et al. (1988)

Temperatura, K	Pressão, bar	X_{CO2}	Y_{CO2}
314,15	136,12	0,8705	0,9752
314,15	125,34	0,8379	0,9814
314,15	104,49	0,8011	0,9876
314,15	97,98	0,7863	0,993
314,15	84,42	0,767	0,9957
314,15	80,65	0,7117	0,9965

Temperatura, K	Pressão, bar	X_{CO2}	Y_{CO2}
333,15	148,7	0,823	0,9887
333,15	130,2	0,7845	0,991
333,15	110,7	0,707	0,995
333,15	97,4	0,647	0,997
333,15	87,6	0,607	0,998
333,15	76,9	0,537	0,9979

Temperatura, K	Pressão, bar	X_{CO2}	Y_{CO2}
353,15	161,2	0,8086	0,989
353,15	145,18	0,7578	0,9912
353,15	133,6	0,7386	0,9947
353,15	121,95	0,6772	0,996
353,15	112,11	0,6455	0,9979

Tabela A4.4– Brunner et al. (1994)

Temperatura, K	Pressão, bar	X_{CO2}	Y_{CO2}
473,15	101	0,44	0,995
473,15	151	0,566	0,993
473,15	201	0,693	0,988
473,15	226	0,726	0,983
473,15	257	0,796	0,971

Temperatura, K	Pressão, bar	X_{CO2}	Y_{CO2}
573,15	101	0,44	0,995
573,15	151	0,566	0,993
573,15	201	0,693	0,988
573,15	213	0,726	0,983

Tabela A4.5 – Resultados Experimentais de Nieuwoudt et al., (2002)

Temperatura, K	Pressão, bar	W_{CO2} (FL)
313,2	99	0,95
313,2	123,9	0,901
313,2	142	0,862
313,2	154,7	0,824
313,2	162,8	0,774
313,2	163,7	0,753
313,2	165,1	0,687
313,2	159,8	0,604
313,2	146,6	0,558
313,2	132,0	0,493
313,2	133,8	0,489
313,2	111,1	0,471
313,2	95,0	0,412
313,2	85,5	0,394

Temperatura, K	Pressão, bar	W_{CO2} (FL)
323,2	121,4	0,95
323,2	142,5	0,901
323,2	154,5	0,862
323,2	162,4	0,824
323,2	167,3	0,774
323,2	167,9	0,753
323,2	168,4	0,715
323,2	168	0,687
323,2	162,3	0,604
323,2	140,5	0,493
323,2	142,6	0,489
323,2	101,5	0,394

Tabela A4.6 – Presente estudo

$W_{n\text{-}C16}$ FL (% massa)	Pressão, bar T = 313 K	Pressão, bar T = 323 K
0,15	161,1	164,1
0,20	160,1	164,8
0,25	163,8	166,3
0,28	167,5	172,1
0,30	169,5	-
0,39	169,4	171,0
0,54	97,7	109,4
0,59	83,2	104,8
0,75	63,8	68,1

Sistema: dióxido de carbono - tetralina

Tabela A4.7 - Inomata et al., (1986)

Temperatura, K	Pressão, bar	X_{CO2}	Y_{CO2}
345,9	46,6	0,198	0,999
345,9	53,9	0,238	0,999
345,9	66,2	0,287	0,999
345,9	100,0	0,436	0,997
345,9	117,6	0,504	0,994
345,9	138,7	0,583	0,985
345,9	159,3	0,643	0,965

Temperatura, K	Pressão, bar	X_{CO2}	Y_{CO2}
415,3	40,7	0,117	0,993
415,3	90,5	0,258	0,993
415,3	128,9	0,36	0,991
415,3	165,2	0,451	0,986
415,3	192,1	0,532	0,976
415,3	222,4	0,602	0,965

continuação da Tabela A4.7

Temperatura, K	Pressão, bar	X_{CO2}	Y_{CO2}
521,2	45,6	0,093	0,934
521,2	88,2	0,196	0,957
521,2	122,1	0,277	0,955
521,2	127,9	0,286	0,956
521,2	167,6	0,379	0,956
521,2	197	0,442	0,949
521,2	227,3	0,512	0,908

Tabela A4.8 - Kim et al. (1986)

Temperatura, K	Pressão, bar	X_{CO2}	Y_{CO2}
343,6	32,4	0,187	0,9989
343,6	61	0,315	0,9985
343,6	105,1	0,496	0,9965
343,6	153	0,663	0,9745
343,6	178,1	0,738	0,9591
343,6	191,6	0,932	0,9456

Temperatura, K	Pressão, bar	X_{CO2}	Y_{CO2}
373,1	31,7	0,133	0,9969
373,1	76,1	0,306	0,9971
373,1	160,6	0,585	0,9877
373,1	202,6	0,694	0,9709
373,1	221,2	0,748	0,9589

Tabela A4.9 - Chou et al. (1990)

Temperatura, K	Pressão, bar	X_{CO2}	Y_{CO2}
344,1	40,7	0,206	0,999
344,1	81,3	0,382	0,998
344,1	119,3	0,546	0,993
344,1	141,9	0,635	0,981
344,1	159,2	0,68	0,96
344,1	172,9	0,72	0,937
344,1	190,6	0,801	0,868

continuação da Tabela A4.9

Temperatura, K	Pressão, bar	X_{CO2}	Y_{CO2}
377,4	40,9	0,185	0,998
377,4	93,9	0,337	0,997
377,4	131,9	0,46	0,993
377,4	154,5	0,531	0,989
377,4	172,1	0,574	0,983
377,4	203,6	0,658	0,963
377,4	243,8	0,794	0,865

Sistema: dióxido de carbono - *trans*-decalina

Tabela A4.10 - Tiffin et al. (1978)

Temperatura, K	Pressão, bar	X_{CO2}
348,15	10,1325	0,049
348,15	15,19875	0,074
348,15	20,265	0,099
348,15	25,33125	0,124
348,15	30,3975	0,148
348,15	35,46375	0,172
348,15	40,53	0,196
348,15	45,5925	0,220
348,15	50,6625	0,224
348,15	55,72875	0,268
348,15	60,795	0,291
348,15	65,86125	0,314
348,15	70,9275	0,337

continuação da Tabela A4.10

Temperatura, K	Pressão, bar	X_{CO2}
323,15	10,1325	0,059
323,15	15,19875	0,089
323,15	20,265	0,120
323,15	25,33125	0,149
323,15	30,3975	0,179
323,15	35,46375	0,209
323,15	40,53	0,240
323,15	45,5925	0,271
323,15	50,6625	0,302
323,15	55,72875	0,334
323,15	60,795	0,368
323,15	65,86125	0,401
323,15	70,9275	0,439

Temperatura, K	Pressão, bar	X_{CO2}
298,15	10,1325	0,075
298,15	15,19875	0,114
298,15	20,265	0,154
298,15	25,33125	0,195
298,15	30,3975	0,237
298,15	35,46375	0,281
298,15	40,53	0,330
298,15	45,5925	0,383
298,15	50,6625	0,445
298,15	55,72875	0,524

Tabela A4.11 - Inomata et al. (1986)

Temperatura, K	**Pressão, bar**	**X_{CO2}**	**Y_{CO2}**
345,4	47,1	0,23	0,999
345,4	75,5	0,355	0,996
345,4	99,0	0,51	0,996
345,4	115,7	0,577	0,99
345,4	130,8	0,644	0,984
345,4	146,0	-	0,958
345,4	149,5	0,741	0,949

Temperatura, K	**Pressão, bar**	**X_{CO2}**	**Y_{CO2}**
399,7	45,1	0,167	0,992
399,7	100,9	0,353	0,992
399,7	144,1	0,494	0,986
399,7	168,1	0,568	0,978
399,7	196	0,658	0,961
399,7	215,1	0,728	0,938

Temperatura, K	**Pressão, bar**	**X_{CO2}**	**Y_{CO2}**
523,6	51	0,135	0,899
523,6	100	0,272	0,958
523,6	149,5	0,398	0,92
523,6	198	0,544	0,875
523,6	221,4	0,602	0,847

Tabela A4.12 - Presente estudo

Temperatura, K	Pressão, bar	X_{co2}
313	111,2	0,9463
313	132,2	0,9262
313	137,5	0,9044
313	140,0	0,8695
313	113,4	0,8247
313	78,7	0,7796
313	70,1	0,6783
313	66,5	0,5098
313	30,0	0,3191

continuação da Tabela A4.12

Temperatura, K	Pressão, bar	X_{co2}
323	128,9	0,9463
323	138,9	0,9262
323	142,0	0,9044
323	144,6	0,8695
323	121,6	0,8247
323	90,5	0,7796
323	85,7	0,6783
323	69,5	0,5098
323	33,7	0,3191

Sistema: dióxido de carbono - *n*-decano

Tabela A4.13 - Jennings et al. (1996)

Temperatura, K	**Pressão, bar**	**X_{CO2}**	**Y_{CO2}**
344,15	43,3	0,3383	0,998
344,15	59,64	0,4461	0,9977
344,15	69,64	0,5066	0,9972
344,15	89,77	0,6314	0,9957
344,15	104,46	0,7223	0,9924
344,15	118,52	0,8211	0,9843

Tabela A4.14 - Chou, et al (1990)

Temperatura, K	**Pressão, bar**	**X_{CO2}**	**Y_{CO2}**
344,25	40,7	0,315	0,999
344,25	81,3	0,581	0,996
344,25	103,8	0,721	0,992
344,25	119,3	0,841	0,982
377,55	49,9	0,31	0,994
377,55	93,9	0,522	0,991
377,55	131,9	0,695	0,983
377,55	154,6	0,798	0,964

Tabela A4.15 - Inomata et al (1986)

Temperatura, K	Pressão, bar	X_{CO2}	Y_{CO2}
342,9	51,5	0,377	0,999
342,9	67,7	0,503	0,997
342,9	89,2	0,641	0,995
342,9	112,2	0,765	0,989
342,9	121	0,851	0,977
342,9	125,9	0,903	0,927
411,2	48,1	0,254	0,986
411,2	98,2	0,467	0,989
411,2	115,2	0,543	0,98
411,2	148	0,659	0,969
411,2	168,2	0,739	0,953
411,2	179,9	0,804	0,925
520,4	30,9	0,111	0,799
520,4	46,1	0,187	0,832
520,4	60,8	0,247	0,851
520,4	90,5	0,376	0,865
520,4	119,1	0,493	0,84
520,4	139,7	0,606	0,783

ANEXO 6