UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

CENTRO DE TECNOLOGIA

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

INGRID AZEVEDO DE OLIVEIRA

ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA THF/H₂O: CONDIÇÕES DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS.

RIO DE JANEIRO

2016

INGRID AZEVEDO DE OLIVEIRA

ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA THF/H₂O: CONDIÇÕES DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS

Dissertação de mestrado 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 Mestre em Ciências (M.Sc.).

Orientadores:

Frederico Wanderley Tavares

Amaro Gomes Barreto Jr.

RIO DE JANEIRO

De Oliveira, Ingrid Azevedo

Estimação de parâmetros e modelagem termodinâmica do sistema THF/H₂O: Condições de formação de hidratos/Ingrid Azevedo de Oliveira -- Rio de Janeiro, 2016.

199 f.: il.

Orientador: Frederico Wanderley Tavares. Coorientador: Amaro Gomes Barreto Jr.

Dissertação (mestrado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro / Escola de Química / Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2016.

1. Hidratos. 2. Tetrahidrofurano. 3. Equilíbrio de fases. 4. Estimação de Parâmetros I. Tavares, Frederico Wanderley, orient. II. Barreto Jr., Amaro Gomes. Título.

INGRID AZEVEDO DE OLIVEIRA

ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA THF/H₂O: CONDIÇÕES DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS.

Dissertação de mestrado 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 Mestre em Ciências (M.Sc.).

Aprovada em: 20/09/2016

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc., (UFRJ/EQ/DEQ)

Prof. Amaro Gomes Barreto Jr., D.Sc., (UFRJ/EQ/DEQ)

Prof. Papa Matar Ndiaye, D.Sc.,(UFRJ/EQ/DEQ)

Flávio Barboza Campos, D.Sc., (PETROBRAS/CENPES)

Prof. Marcio Luis Lyra Paredes, D.Sc.,(UERJ/IQ)

RIO DE JANEIRO, RJ-BRASIL

Dedico esta dissertação a Deus, aos meus pais e a todos que acreditaram em mim e me ajudaram a chegar até aqui.

"Uma criança, um professor, uma caneta e um livro podem mudar o mundo."

Malala Yousafzai

AGRADECIMENTOS

A Deus pela sua bondade, graça e misericórdia, que me permitiu chegar ao final dessa etapa.

Aos meus pais por me motivarem e apoiarem os meus planos e sonhos. Vocês são a minha força.

Aos meus orientadores, Fred e Amaro, por toda a compreensão, ajuda, conselhos e incentivo. Vocês são grandes referências para mim.

Ao meu melhor amigo, André, que não mediu esforços pra me ajudar a concluir essa etapa.

A todos os meus colegas de laboratório pela companhia e por dividirem comigo os momentos de aflição e alegria.

A toda a equipe de professores da Escola de Química que foram fundamentais na minha formação e crescimento acadêmico.

A todos os meus amigos dentro e fora da faculdade que tornaram essa etapa mais leve e agradavél.

As bolsas de mestrado concedidas pela COPPETEC e pela FAPERJ nesses dois anos de desenvolvimento do trabalho.

RESUMO

OLIVEIRA, Ingrid Azevedo. Estimação de parâmetros e modelagem termodinâmica do sistema THF/H₂O: Condições de formação de hidratos. Rio de Janeiro, 2016.

Palavras-chave: Hidratos, tetrahidrofurano, equilíbrio de fases e estimação de parâmetros.

Apesar do reconhecido desempenho do tetrahidrofurano (THF) como promotor da formação de hidratos e da grande quantidade de dados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema THF/H₂O, a literatura carece de modelos consistentes para descrever simultaneamente as condições de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e sólidolíquido (ESL) de THF/H₂O. O objetivo deste trabalho é elaborar uma estratégia de estimação de parâmetros e modelagem termodinâmica do sistema THF/H₂O. Uma rotina de cálculo de flash multifásico, utilizando análise de estabilidade, foi empregada para verificar as condições estáveis de equilíbrio. Foram usados os modelos de energia de Gibbs em excesso NRTL (fase líquida), a equação de estado de Peng-Robinson (fase vapor), a fugacidade de sólido puro (fase gelo) e a teoria de van der Waals e Platteeuw, com o potencial de Kihara (fase hidrato). Parâmetros do modelo NRTL e do potencial de Kihara foram estimados, contemplando diferentes arranjos experimentais, a fim de descrever o equilíbrio líquido-vapor (ELV) e sólido-líquido (ESL) da mistura. Com os parâmetros obtidos, foi possível modelar com boa acurácia o ELV em diferentes pressões (101,33 kPa, 93,0 kPa, 80,0 kPa, 67 kPa, 53,3 kPa e 40,0 kPa) e temperaturas (343,15 K, 323,15 K e 298,15 K) e o ESL (líquido, gelo e hidrato) a 101,33 kPa. Por fim, para testar a transferibilidade dos parâmetros, o modelo foi usado para descrever o comportamento de equilíbrio de fases do sistema THF/H₂O/CH₄, em diferentes condições.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Ingrid Azevedo. Parameter regression and thermodynamic modeling of THF/H₂O system: Conditions of hydrates formation. Rio de Janeiro, 2016.

Keywords: Hydrates, tetrahydrofuran, phase equilibria and parameter regression.

Despite the recognized performance of tetrahydrofuran (THF) as promoter of hydrate formation and the large amount of phase equilibrium experimental data for the system THF/H₂O, the literature lacks robust models to describe simultaneously the conditions of vapor-liquid equilibrium (VLE) and solid-liquid equilibrium (SLE) of THF/H₂O. The objective of this work is to elaborate a strategy for parameter estimation and thermodynamic modeling of the THF/H₂O system. A multiphase-flash routine for calculation, using stability analysis, was employed to verify the stable condition of equilibrium. It was adopted the excess Gibbs energy model NRTL (liquid phase), the Peng-Robinson equation of state (vapor phase), the pure solid fugacity (ice) and the theory of van der Waals and Platteeuw, with the Kihara potential (hydrate phase). The NRTL and Kihara parameters were estimated, contemplating different experimental arrangements, in order to describe the vapor-liquid equilibrium (VLE) and solid-liquid equilibrium (SLE) of the mixture. With the parameters obtained, it was possible to model the VLE at different pressures (101,33 kPa, 93,0 kPa, 80,0 kPa, 67 kPa, 53,3 kPa e 40,0 kPa) and temperatures (343,15 K, 323,15 K e 298,15 K) and the SLE (liquid, ice and hydrate) at 101.33 kPa with good accuracy. Finally, to test the transferability of the parameters, the model was used to describe the phase equilibria of the THF/H₂O/CH₄ different conditions. system,

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Figura ilustrativa do comportamento de equilíbrio hidrato-líquido do
sistema THF/H ₂ O
Figura 2 - Efeito de promoção termodinâmica de hidratos. Os quadrados indicar a fronteira da fase hidrato a partir do sistema ternário (THF/H ₂ O/CH ₄). As setas representam a redução da pressão e o aumento da temperatura com a adição de THF 41 Figura 3 - Coeficientes de atividade na condição de diluição infinita versus temperatura a 101,33 kPa. Os símbolos são os dados experimentais para diluição
infinita de THF em H ₂ O (círculos azuis (Zhang, 1995; Pividal <i>et al.</i> , 1992)) e de H ₂ O
em THF (círculos vermelhos (Bergmann e Eckert, 1991; Shealy e Sandler, 1988)) 58
Figura 4 - Diagrama de blocos da metodologia de estimação dos conjuntos de parâmetros da modelagem
Figura 5 - Diagrama do equilíbrio líquido-vapor de sistemas isobáricos de
THF/H ₂ O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as
previsões da modelagem com os conjuntos de parâmetros do Caso 1 a 101,33 kPa
(círculos e quadrados roxos (Kogan et al., 1968) e curva roxa contínua), a 93 kPa
(círculos laranjas (Matsuda et al., 2011) e curva laranja contínua), em 80 kPa (círculos
verdes (Matsuda et al., 2011) e curva verde contínua), a 67 kPa (círculos azuis
(Matsuda et al., 2011) e curva azul contínua), a 53,3 kPa (círculos vermelhos (Matsuda
et al., 2011) e curva vermelha contínua) e a 40 kPa (círculos pretos (Matsuda et al.
2011) e curva contínua preta)
Figura 6 - Diagrama de equilíbrio líquido-vapor de sistemas isotérmicos de
THF/H ₂ O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as
previsões da modelagem deste trabalho com os conjuntos de parâmetros do Caso 1 a
343,15 K (círculos e quadrados vermelhos (Matous et al., 1972) e curva vermelha
contínua), a 323,15 K (círculos e quadrados pretos (Matous et al., 1972) e curva preta
contínua) e a 298.15 K (Círculos e quadrados azuis (Signer et al., 1969) e curva azu
contínua)

Figura 8 - Diagrama de equilíbrio líquido-sólido do sistema isobárico de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com o conjuntos de parâmetros do Caso 1 a 101,33 kPa. Os círculos vermelhos (Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000) e a curva vermelha contínua prevê o equilíbrio hidrato-líquido. Os círculos azuis (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva azul contínua prevê o equilíbrio hidrato-gelo-líquido. Os círculos amarelos (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva amarela contínua prevê o equilíbrio gelo-líquido.

Figura 9 - Diagrama de equilíbrio líquido-vapor de sistemas isobáricos de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com os conjuntos de parâmetros do Caso 2 a 101,33 kPa (círculos e quadrados roxos (Kogan *et al.*, 1968) e curva roxa contínua), a 93 kPa (círculos laranjas (Matsuda *et al.*, 2011) e curva laranja contínua), em 80 kPa (círculos verdes (Matsuda *et al.*, 2011) e curva verde contínua), a 67 kPa (círculos azuis (Matsuda *et al.*, 2011) e curva azul contínua), a 53,3 kPa (círculos vermelhos (Matsuda *et al.*, 2011) e curva vermelha contínua) e a 40 kPa (círculos pretos (Matsuda *et al.*, 2011) e curva contínua preta).

Figura 10 - Equilíbrio líquido-vapor de sistemas isotérmicos de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem deste trabalho com os conjuntos de parâmetros do Caso 2 a 343,15 K (círculos e quadrados vermelhos (Matous *et al.*, 1972) e curva vermelha contínua), a 323,15 K (círculos e quadrados pretos (Matous *et al.*, 1972) e curva preta contínua) e a 298.15 K (Círculos e quadrados azuis (Signer *et al.*, 1969) e curva azul contínua). 90

Figura 12 - Equilíbrio sólido-líquido do sistema isobárico de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com o conjuntos de parâmetros do Caso 2 a 101,33 kPa. Os círculos vermelhos (Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000) e a curva vermelha contínua prevê o equilíbrio hidrato-líquido. Os círculos azuis (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva azul contínua prevê o equilíbrio hidrato-gelo-líquido. Os círculos amarelos (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva amarela contínua prevê o equilíbrio gelo-líquido...... 92

Figura 15 - Equilíbrio líquido-vapor de sistemas isotérmicos de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem deste trabalho com os conjuntos de parâmetros do Caso 3 a 343,15 K (círculos e quadrados vermelhos (Matous *et al.*, 1972) e curva vermelha contínua), a 323,15 K (círculos e quadrados pretos (Matous *et al.*, 1972) e curva preta contínua) e a 298.15 K (Círculos e quadrados azuis (Signer *et al.*, 1969) e curva azul contínua). 95

Figura 17 - Equilíbrio sólido-líquido do sistema isobárico de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com o conjuntos de parâmetros do Caso 3 a 101,33 kPa. Os círculos vermelhos (Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000) e a curva vermelha contínua prevê o equilíbrio hidrato-líquido. Os círculos azuis (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva azul contínua prevê o equilíbrio hidrato-gelo-líquido. Os círculos amarelos (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva amarela contínua prevê o equilíbrio gelo-líquido...... 97

Figura 19 - Equilíbrio líquido-vapor de sistemas isotérmicos de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da

modelagem deste trabalho com os conjuntos de parâmetros do Caso 4 a 343,15 K (círculos e quadrados vermelhos (Matous *et al.*, 1972) e curva vermelha contínua), a 323,15 K (círculos e quadrados pretos (Matous *et al.*, 1972) e curva preta contínua) e a 298.15 K (Círculos e quadrados azuis (Signer *et al.*, 1969) e curva azul contínua). 99

Figura 21 - Equilíbrio sólido-líquido do sistema isobárico de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com o conjuntos de parâmetros do Caso 4 a 101,33 kPa. Os círculos vermelhos (Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000) e a curva vermelha contínua prevê o equilíbrio hidrato-líquido. Os círculos azuis (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva azul contínua prevê o equilíbrio hidrato-gelo-líquido. Os círculos amarelos (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva amarela contínua prevê o equilíbrio gelo-líquido.... 101

Figura 23 - Equilíbrio líquido-vapor de sistemas isobáricos de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com os conjuntos de parâmetros do Caso 5 a 101,33 kPa (círculos e quadrados roxos (Kogan *et al.*, 1968) e curva roxa contínua), a 93 kPa (círculos laranjas (Matsuda *et al.*, 2011) e curva laranja contínua), a 80 kPa (círculos verdes (Matsuda *et al.*, 2011) e curva verde contínua), a 67 kPa (círculos azuis (Matsuda *et al.*, 2011) e

Figura 24 - Equilíbrio líquido-vapor de sistemas isotérmicos de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem deste trabalho com os conjuntos de parâmetros do Caso 5 a 343,15 K (círculos e quadrados vermelhos (Matous *et al.*, 1972) e curva vermelha contínua), a 323,15 K (círculos e quadrados pretos (Matous *et al.*, 1972) e curva preta contínua) e a 298.15 K (Círculos e quadrados azuis (Signer *et al.*, 1969) e curva azul contínua). ... 104

Figura 26 - Equilíbrio sólido-líquido do sistema isobárico de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com o conjuntos de parâmetros do Caso 5 a 101,33 kPa. Os círculos vermelhos (Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000) e a curva vermelha contínua prevê o equilíbrio hidrato-líquido. Os círculos azuis (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva azul contínua prevê o equilíbrio hidrato-gelo-líquido. Os círculos amarelos (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva amarela contínua prevê o equilíbrio gelo-líquido.... 106

Figura 29 - Equilíbrio líquido-vapor de sistemas isotérmicos de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem deste trabalho com os conjuntos de parâmetros do Caso 6 a 343,15 K (círculos e quadrados vermelhos (Matous *et al.*, 1972) e curva vermelha contínua), a 323,15 K (círculos e quadrados pretos (Matous *et al.*, 1972) e curva preta contínua) e a 298.15 K (Círculos e quadrados azuis (Signer *et al.*, 1969) e curva azul contínua). ... 109

Figura 31 - Equilíbrio sólido-líquido do sistema isobárico de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com o conjuntos de parâmetros do Caso 6 a 101,33 kPa. Os círculos vermelhos (Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000) e a curva vermelha contínua prevê o equilíbrio hidrato-líquido. Os círculos azuis (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva azul contínua prevê o equilíbrio hidrato-gelo-líquido. Os círculos amarelos (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva amarela contínua prevê o equilíbrio gelo-líquido.... 111

Figura 32 - Equilíbrio líquido-vapor de sistemas isobáricos de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da

Figura 33 - Equilíbrio líquido-vapor de sistemas isotérmicos de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem deste trabalho com os conjuntos de parâmetros do Caso 7 a 343,15 K (círculos e quadrados vermelhos (Matous *et al.*, 1972) e curva vermelha contínua), a 323,15 K (círculos e quadrados pretos (Matous *et al.*, 1972) e curva preta contínua) e a 298.15 K (Círculos e quadrados azuis (Signer *et al.*, 1969) e curva azul contínua). ... 113

Figura 35 - Equilíbrio sólido-líquido do sistema isobárico de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com o conjuntos de parâmetros do Caso 7 a 101,33 kPa. Os círculos vermelhos (Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000) e a curva vermelha contínua prevê o equilíbrio hidrato-líquido. Os círculos azuis (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva azul contínua prevê o equilíbrio hidrato-gelo-líquido. Os círculos amarelos (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva amarela contínua prevê o equilíbrio gelo-líquido.... 115

Figura 36 - Diagrama P-T do sistema THF/H₂O/CH₄. Calculo da temperatura de equilíbrio para 1,07 mol% (quadrados (Deugd *et al.*, 2001) e curva contínua vermelhos), 3,0 mol% (quadrados (Seo *et al.*, 2001) e curva contínua azuis), 5,0 mol% (quadrados (Deugd *et al.*, 2001) e curva contínua amarelos), 6.0 mol% (quadrados (Zhang *et al.*,

2005) e curva contínua pretos) e 10,08 mol% (quadrados (Deugd e	et al., 2001) e curva
contínua verdes) com os parâmetros do Caso 7. Diagrama P-T de	o sistema H ₂ O/CH ₄
(quadrados (De Roo et al., 1983) e curva contínua roxos)	116

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Características das três estruturas cristalinas de hidrato (Sloan, 2003).
Tabela 2 - Características das estruturas de hidrato segundo van der Waals e Platteeuw (1958)
Tabela 3 - Parâmetros de propriedades termodinâmicas de formação das estruturas
I e II (John et al., 1958)
Tabela 4 - Arranjos experimentais para os Casos abordados na estratégia de
estimação dos parâmetros do modelo NRTL
Tabela 5 - Função objetivo 1 explícita para cada Caso estudado
Tabela 6 - Parâmetros do método de otimização estocástico, enxame de partículas.
Tabela 7 - Conjuntos de parâmetros, e seus respectivos desvios padrões, do
modelo NRTL estimados através do ajuste de diferentes arranjos de dados
experimentais do sistema THF(1)/ $H_2O(2)$
Tabela 8 - Desvio médio de estimação (DME) e o desvio médio de validação
(DMV) para cada tipo de dado abordado, em cada Caso, no processo de estimação 79
Tabela 9 - Conjuntos de parâmetros de cavidade do potencial de Kihara, e seus
respectivos desvios padrões, obtidos pelo ajuste dos dados de equilíbrio hidrato-líquido,
com cada conjunto de parâmetros do modelo NRTL, e seus respectivos DME

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

```
C_p – calor específico a pressão constante (J/mol K);
      \gamma_{ik} - coeficiente de atividade do componente i na presença do componente k;
      \phi_i - coeficiente de fugacidade do componente i ;
      q - coeficiente linear da dependência do calor específico com a temperatura
(J/mol K^2);
      \{x\} - conjunto de composições de um sistema;
      k_{\rm B} - constante de Boltzmann (1.3806503 10<sup>-23</sup> m<sup>2</sup>kg/(s K);
      \mathit{CL}_{i,j} - constante de Langmuir do componente do tipo i na cavidade do tipo j;
      R - constante dos gases ideais (8.314471 J/mol K);
      N - contador de números;
      DMV- desvio médio de validação;
      DME - desvio médio de estimação;
      \sigma_p - desvio padrão do parâmetro p;
      DI - diluição infinita;
      r - distância entre a molécula encapsulada e a parede da cavidade (Å);
      g - energia de gibbs molar (J/mol);
      h - entalpia molar (J/mol);
      s - entropia molar (J/mol K);
      EHL - equilíbrio hidrato-líquido;
```

ELV - equilíbrio líquido-vapor;

ESL - equilíbrio sólido-líquido;

erro - erro atribuído ao dado experimental;

w - fator acêntrico;

Z - fator de compressibilidade;

 x_i - fração molar do componente i na fase líquida;

 y_i - fração molar do componente i na fase vapor;

 f_i - fugacidade do componente i (Pa);

Fo - função objetivo;

 v_i - número de cavidades do tipo i por molécula de água da célula unitária;

 \boldsymbol{Z}_{i} - número de coordenação da cavidade do tipo j;

 ∂ - operador derivada;

 Δ - operador diferença;

 α - parâmetro do NRTL considerado simétrico;

 $A_{i,k}$ - parâmetro do NRTL para interação binária do componente i com o componente k (K);

 \mathcal{E}/k_B - parâmetro do potencial de Kihara (energia de atração máxima) para o componente (K);

 σ - parâmetro do potencial de Kihara (distância para qual o potencial é nulo) para o componente (Å);

a - parâmetro do potencial de Kihara (raio do núcleo) para o componente (Å);

X - potencial de célula;

```
\mu_i – potencial químico do componente i (J/mol); P - pressão (Pa); R_j - raio da cavidade do tipo j (Å); T - temperatura (K); \underline{\beta} - vetor dos parâmetros estimados; \overline{V}, v - volume molar (m³/mol); v^{LP} - volume parcial molar do liquido puro.
```

SOBRESCRITO E SUBESCRITO

```
j - cavidade (contador);
k/i - componentes (contador);
0 - condição de referência;
sat - condição de saturação;
∞ - diluição infinita;
EL - estrutura não ocupada;
exp - experimental;
l - experimento (contador);
H - fase hidrato;
L - fase líquida;
V - fase vapor;
```

```
2 - H<sub>2</sub>O;
```

par - parâmetros;

E - propriedades em excesso;

r - propriedades reduzidas;

 $c\,$ - propriedades críticas;

1 - THF;

var sai - variável de saída;

m - variável de saída (contador).

SUMÁRIO

Capítulo I	Introdução	.28
I.1	Hidratos	29
I.1.1	Hidratos de orgânicos leves	.29
I.1.2	Hidrato de THF	31
I.2	Relevância do estudo de hidratos de THF	.32
I.2.1	Armazenamento e separação de gases	.32
I.2.2	1 1 5	
TH	-IF	33
I.3	Modelagem termodinâmica de THF/H ₂ O com formação to	
I.4	Objetivos	37
I.5	Organização do texto	.38
Capítulo II	Revisão bibliográfica	.39
II.1	Conceito de promoção da formação de hidratos	40
II.2	Mecanismo	42
II.3	Promotores termodinâmicos de hidratos	43
II.3.1	Tetrahidrofurano (THF)	.43
II.3.2	Outros promotores.	45
II.4	Modelagem termodinâmica de hidratos de tetrahidrofurano (THF)	46
II.4.1	Modelagem termodinâmica de hidratos	47
II.4.2	Hidrato unitário de THF	50

II.4.3	Hidratos duplos de THF e compostos orgânicos leves	.52
II.5	Análise de dados experimentais do sistema THF/H ₂ O	54
Capítulo III	Metodologia	.59
III.1	Modelos termodinâmicos	60
III.1.1	Modelo do coeficiente de atividade da fase líquida	60
III.1.2	Modelo do coeficiente de fugacidade da fase vapor	.61
III.1.3	Modelo do potencial químico da H ₂ O na fase hidrato	.63
	Modelo do potencial químico da H_2O na fase líquida coexistente a farato	
III.2	Estimação de parâmetros	.68
III.2.1	Função Objetivo	68
III.2.2	Métodos de otimização	.73
Capítulo IV	Resultados e discussão	77
IV.1	Análise das estratégias de estimação de parâmetros	77
IV.2 de flas	Diagramas preditos (Equilíbrio líquido-vapor e sólido-líquido): Cálc	culo .83
IV.2.1	Caso 1: ELV (101,33 kPa)	.83
IV.2.2	Caso 2: ELV (298,15 K)	.88
IV.2.3	Caso 3: ELV	93
IV.2.4	Caso4: ELV (101,33 kPa) e DI	.97
IV.2.5	Caso5: ELV (298,15 K) e DI	102
IV.2.6	Caso6: ELV e DI	107
IV.2.7	Caso7: DI	111

IV.3	Comparação das estratégias	116
Capítulo V	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	120
V.1	Conclusões	120
V.2	Propostas de trabalhos futuros	122
Referências		123
Anexo: Tab	elas de desvios pontuais	137

Introdução

Hidratos são formados a partir de moléculas orgânicas leves presentes no gás natural e ocorrem em condições de baixas temperaturas e altas pressões, como aquelas encontradas em dutos de transporte de óleo e gás *offshore*. A formação dessas estruturas cristalinas em linhas de produção pode resultar em bloqueios, principalmente durante as operações de parada e partida de poços. Por essa razão, a formação de hidratos é estudada desde a década de 1930, quando Hammerschmidt (1934) descobriu que hidratos eram os principais responsáveis pela ocorrência de bloqueios em linhas de gás natural. Desde então, hidratos são substâncias de grande interesse industrial e acadêmico.

Existem esforços na procura de estratégias para evitar a formação de hidratos e na procura de maneiras de promover a sua formação a temperaturas e pressões moderadas. Eslamimanesh *et al.* (2012) revisaram os avanços recentes na pesquisa de hidratos de orgânicos leves incluindo aplicações da promoção da formação de hidratos em métodos de armazenamento de CH₄ (gás natural), de armazenamento de gás combustível (H₂) e de separação de gás (captura de CO₂) através de aditivos promotores de hidratos como THF, ciclopentano e outros. Tais aplicações ocorrem pelo uso de um promotor termodinâmico, funciona como um formador que participa ativamente no processo de formação de hidrato e estabiliza uma estrutura de hidrato a temperaturas mais altas e/ou em pressões mais baixas.

O estudo dos efeitos desses aditivos, sejam promotores, que participam como formadores de hidrato duplo, ou inibidores, que reduzem a atividade da água, requer modelos consistentes para descrever simultaneamente as condições de equilíbrio líquido-líquido (ELL), líquido-vapor (ELV) e sólido-líquido (ESL, equilíbrio no qual podemos ter como fase sólida gelo e/ou hidrato) dos sistemas. Entretanto, a principal dificuldade de se obter modelagens capazes de prever o diagrama completo de sistemas de formação de hidratos está na obtenção e uso de parâmetros globais, que apresentem baixa correlação e boa transferibilidade entre as condições de ELL, ELV e ESL.

A motivação deste trabalho está relacionada à necessidade de cálculos consistentes da modelagem termodinâmica do sistema THF/H₂O, a fim de descrever simultaneamente as condições de equilíbrio líquido-vapor e sólido-líquido de THF/H₂O. A seguir, é apresentada uma breve introdução sobre hidratos, a relevância do estudo de hidratos de THF, os objetivos e a estrutura de apresentação desta dissertação.

I.1 Hidratos

Hidratos são sólidos cristalinos resultantes do rearranjo de moléculas de água causado por interações hidrofóbicas. A partir da década de 1930 (Hammerschmidt, 1934), diversos estudos experimentais e teóricos avaliam as condições de pressão, temperatura e composição da formação, dissociação e inibição de hidratos, assim como aspectos de nucleação, do crescimento dos cristais e as características moleculares de suas estruturas.

I.1.1 Hidratos de orgânicos leves

Hidratos de orgânicos leves são classificados como clatratos, estruturas de enclausuramento que não possuem estequiometria fixa (Ballard, 2002). O efeito hidrofóbico provoca a ordenação das moléculas de água, formando cavidades estruturadas através de ligações de hidrogênio. Essas estruturas são termodinamicamente estabilizadas pela combinação de moléculas de água orientadas para interagirem entre si, por ligações de hidrogênio, e pela presença do formador no interior das cavidades, interagindo por forças de van der Waals com a rede aquosa (Sloan e Koh, 2008).

A observação e o conhecimento desses compostos tiveram início em 1810, porém somente com Hammerschmidt, em 1934, os hidratos passaram a ser de interesse para a

indústria do gás natural, devido à descoberta de ocorrência dos mesmos em linhas de produção. A partir de 1950, von Stackelberg (1949) coletaram experimentos de difração de raio-X de cristais de hidrato. A interpretação desses resultados levou à determinação das duas primeiras estruturas conhecidas, estruturas I e II. Em 1987, Ripmeester *et al.* (1987) constataram a existência de uma terceira estrutura, estrutura H. Essas estruturas cristalinas se diferenciam pelo tamanho das cavidades formadas (grandes e pequenas) e por diferentes quantidades de faces pentagonais e hexagonais com variadas conformações e arranjos para cada tipo, conforme descrito na Tabela 1 (Sloan, 2003).

Tabela 1 - Características das três estruturas cristalinas de hidrato (Sloan, 2003).

Estrutura cristalina de hidrato	Estrutura I		Estrutura II		Estrutura H		
Cavidades	Pequena	Grande	Pequena	Grande	Pequena	Média	Grande
Descrição da cavidade*	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸
Número de cavidades por célula unitária	2	6	16	8	3	2	1
Raio médio da cavidade (Å)	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91	4.06	5.71
Número de coordenação**	20	24	20	28	20	20	36

^{*}As potencias de 5 e 6 representam a quantidade de faces pentagonais e hexagonais, respectivamente, para cada cavidade.

Além da classificação pela estrutura, uma segunda classificação foi apresentada por Sloan e Koh (2008), segundo a ocupação das cavidades da estrutura pelas moléculas

^{**}O número de coordenação é a quantidade de átomos de oxigênio da molécula de água na periferia de cada cavidade.

hóspedes. Desta forma, hidratos podem ser classificados como: a) unitários: um tipo de ocupante e uma molécula por cavidade; b) mistos: cavidades de um tipo são ocupadas por mais de um tipo de molécula; c) duplos: cada tipo de cavidade é ocupada majoritariamente por um tipo de molécula; d) auxiliado: sistema com um ocupante pequeno auxiliando a formação de hidrato com um ocupante maior; e) de ocupação múltipla: cavidades ocupadas por mais de uma molécula ao mesmo tempo.

I.1.2 Hidrato de THF

O tetrahidrofurano (THF) é um éter cíclico volátil completamente miscível em água com ponto de ebulição a 339 K e ponto de fusão a 164,8 K, a pressão atmosférica, e pressão de vapor de 17,6 kPa a 298,15 K (20°C). O sistema THF/H₂O apresenta um azeótropo de mínimo a 337,15 K (64 °C) e pressão atmosférica (101,33 kPa) em 80 mol% de THF (Matsuda *et al.*, 2011). Hidrato de THF forma estrutura II com ocupação das cavidades grandes da rede de água devido ao tamanho molecular do THF (Makino *et al.*, 2005), cerca de 6,3 Å de diâmetro (Lee *et al.*, 2007). O equilíbrio sólido-líquido a pressão atmosférica do sistema THF/H₂O contém um ponto de fusão congruente, a uma pressão fixa, que corresponde a temperatura à qual uma substância sólida se transforma em líquido de idêntica composição química, em 277,55 ± 0,1 K (4,4 °C) na composição de 5,56 mol% de THF (Gough e Davidson, 1971) e um eutético, ponto invariante do sistema a pressão atmosférica (temperatura e composição únicas) para o qual a adição ou remoção de energia ao sistema resulta num aumento ou diminuição, respectivamente, da fase líquida as custas das fases sólidas, 272,0 ± 0,2 K e 0,1 mol% (Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006).

I.2 Relevância do estudo de hidratos de THF

Diferentemente da maioria dos orgânicos leves que formam hidratos em condições de alta pressão e temperaturas abaixo de 273,15 K (0 °C), a formação de hidrato de THF ocorre a pressão atmosférica e temperaturas moderadas, em torno de 277,55 K (4,4 °C). Isso indica que, para as mesmas condições, a formação de hidrato de THF é mais provável que a de orgânicos leves. Consequentemente, a adição de quantidade adequada de THF reduz a pressão e aumenta a temperatura de formação de hidratos. Neste sentido, o THF é um promotor termodinâmico de hidratos reconhecidamente eficaz (Seo *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2005; Delahaye *et al.*, 2006; Mohammadi e Richon, 2009). Além disso, a facilidade de investigação experimental a pressão atmosférica do THF faz com que a literatura explore sua utilização como sistema modelo para estudo dos fenômenos envolvidos na formação e dissociação de hidratos (Sloan e Koh, 2008).

I.2.1 Armazenamento e separação de gases

O interesse na compreensão de sistemas com THF está relacionado, principalmente, ao uso do tetrahidrofurano como aditivo para promoção da formação de hidratos binários com gases a pressões reduzidas e temperaturas amenas. O armazenamento de hidrogênio pela formação de hidratos foi apresentado por Florusse *et al.* (2004), que reduziram a pressão de formação de hidrato de hidrogênio da ordem de 300 MPa para apenas 5 MPa a 279,6 K utilizando THF como co-formador. Esse resultado provou que hidratos de hidrogênio podem ser formados em condições moderadas de temperatura e pressão por meio da adição de moléculas chamadas promotoras. Strobel *et al.* (2009) mostraram que o máximo armazenamento de hidrogênio foi de apenas 1% em peso quando a concentração de THF foi inferior a 5,56 mol%. Porém, Sugahara *et al.* (2009) relataram uma capacidade de armazenamento de

até 3,4% em peso de hidrogênio com a formação de hidrato binário de THF+ H_2 a 255 \pm 2 K, pressão de aproximadamente 74 MPa e 0,5 mol% de THF.

A remoção de CO₂ de linhas de gases pela formação de hidrato também é facilitada na presença de THF em solução. Kang e Lee (2000) apresentaram em seu trabalho a proposta de desenvolver um novo processo de separação de gás a partir da formação de hidratos, especialmente para a recuperação de CO₂ do gás de combustão. A técnica apresentou remoção de até 99% de CO₂ do gás de combustão, medidos para sistemas que compreenderam CO₂, N₂ e H₂O com THF numa faixa de temperatura de 272-295 K. Recentemente, Zhong *et al.* (2015) avaliaram a remoção de CO₂ de uma mistura de gases contendo CH₄ e CO₂ através da formação de hidrato em solução aquosa com e sem a presença de THF e observaram uma maior seletividade pelo CO₂ com o THF em solução.

Resultados experimentais obtidos por Iizuka *et al.* (2015) mostraram eficiência na separação das misturas de gases H₂+N₂ e H₂+C₂H₆ utilizando a formação de hidratos duplos com THF como mecanismo de separação através das medidas das taxas de absorção dos gases. Sun *et al.* (2014) realizaram um estudo da tecnologia de separação de gases por hidrato propondo uma separação contínua das misturas CH₄+N₂, CH₄+H₂ e CO₂+N₂, prevendo a viabilidade técnica do método de separação por formação de hidrato na presença de THF em aplicações industriais.

I.2.2 Fenômenos e propriedades da formação de hidratos com hidrato de THF

Devido às condições facilitadas de formação de hidrato de THF, o sistema THF/H₂O é utilizado na literatura para investigação experimental de fenômenos, termodinâmicos e cinéticos, envolvidos na formação de hidratos.

Em 1999, Devarakonda *et al.* analisaram o comportamento na zona metaestável de soluções supersaturadas de hidrato de THF antes e durante a formação, a fim de observar indicativos da aglomeração. Tempo de indução, tamanho dos cristais e taxa de

crescimento foram monitorados e calculados para a água e misturas de THF/H₂O com e sem inibidores, dentre os quais o aspartame se mostrou um potencial inibidor de crescimento dos cristais de hidrato.

Outros estudos experimentais foram conduzidos por Iida *et al.* (2001) e Wilson *et al.* (2005), utilizando a mistura THF/H₂O como modelo para a avaliação do gradiente de temperatura da formação e dissociação dos cristais de hidrato em novas metodologias e aparatos experimentais. Yang *et al.* (2004) também utilizaram o sistema para o estudo experimental da dependência da temperatura com as forças de aderência entre partículas de hidrato. Zanota *et al.* (2005) usaram a formação de hidrato de THF para o estudo do efeito inibidor de aglomerados de hidratos utilizando diferentes sais quaternários de amônio. A existência de efeitos de memória dos cristais de hidrato foi uma conclusão do estudo de Wilson *et al.* (2010) com o sistema THF/H₂O.

Recentemente, diversos estudos experimentais e propostas de modelos cinéticos da formação de hidrato utilizando o sistema THF/H₂O foram apresentados na literatura. Naeiji *et al.* (2014) geraram dados experimentais do atraso na formação de hidrato de THF com a adição de aminoácidos (glicina e L-leucina) em diferentes concentrações e propuseram um modelo conceitual para descrever esse comportamento.

Em 2015, Liu *et al.* utilizaram o sistema THF/H₂O na investigação do tempo de indução da formação de hidrato de THF em meios porosos. Karamoddin e Varaminian (2015) propuseram um modelo cinético de crescimento de hidrato de THF considerando a difusão térmica como a etapa limitante e Sun e Kang (2015) modelaram dados experimentais da formação de hidrato de THF e THF/CO₂ utilizando a diferença de energia livre de Gibbs como força motriz para a taxa de crescimento. Esses estudos indicam que a modelagem cinética do fenômeno de formação de hidrato exige o conhecimento de modelos termodinâmicos adequados.

I.3 Modelagem termodinâmica de THF/H₂O com formação de hidrato

Ainda que o sistema THF/H₂O tenha ampla utilização como modelo na investigação de propriedades e fenômenos da formação de hidratos, além da aplicação de THF como promotor, a modelagem e predição das suas condições de equilíbrio ainda são pouco abordadas na literatura.

O equilíbrio hidrato-líquido do sistema THF/H₂O apresenta experimentalmente (Strobel *et al.*, 2009) um comportamento qualitativo análogo a ilustração da Figura 1 para uma pressão constante. A baixas composições de THF o sistema tem comportamento promotor de hidrato, o aumento da composição de THF aumenta a temperatura de equilíbrio hidrato-líquido (EHL, equilíbrio no qual a fase sólida presente é somente hidrato) do sistema facilitando a formação de hidrato de THF com o resfriamento. Em maiores composições de THF, o sistema apresenta um comportamento inibidor de hidrato e o THF funciona como inibidor da formação de hidrato, requerendo resfriamento.

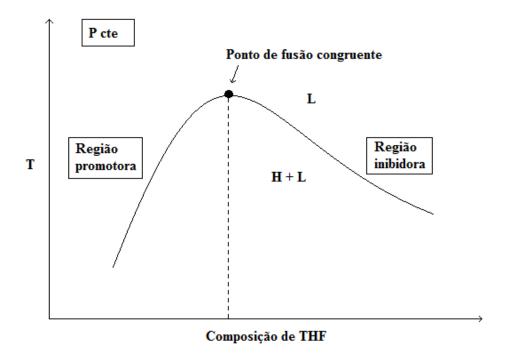


Figura 1 - Figura ilustrativa do comportamento de equilíbrio hidrato-líquido do sistema THF/H₂O.

O interesse no comportamento promotor do THF, na faixa de baixa composição, até a composição de fusão congruente (5,56 mol% a pressão atmosférica) (Gough e Davidson, 1971), motivou os esforços dos pesquisadores em gerar dados experimentais e correlaciona com precisão essa pequena região de composição.

Desde 1971 (Gough e Davidson, 1971), dados experimentais das condições de equilíbrio do sistema THF/H₂O com formação de hidrato são gerados até a composição de 10 mol% de THF. Acima dessa composição, são encontrados apenas sete conjuntos de dados experimentais nos trabalhos levantados da literatura, esses até a composição de 20 mol% (Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Makino *et al.*, 2005; Otake *et al.*, 2000; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982, Gough *e* Davidson, 1971). Entretanto, só em 2006 Delahaye *et al.* descreveram o comportamento desse sistema usando a modelagem clássica de van der Waals e Platteeuw (1958) e Holder *et al.* (1980), para fase hidrato, e a equação de estado PSRK-UNIFAC (MRV2) (Dahl *et al.*, 1991), Soave-Redlich-Kwong (PSRK) combinada com o modelo UNIFAC, para fase líquida.

Recentemente, dois estudos propuseram uma modelagem mantendo o modelo clássico para a fase hidrato (van der Waals e Platteeuw, 1958; Holder *et al.*, 1980). Yoon (2012) utilizou para as fases fluidas PSRK-UNIFAC (MRV2), porém a modelagem teve pouca acurácia na correlação do equilíbrio hidrato-líquido (EHL) de THF/H₂O. Herslund *et al.* (2014a) utilizaram a equação de estado *Cubic-Plus-Association* (CPA) e previram com acurácia os dados do EHL somente até 7 mol% de THF. Os parâmetros da equação CPA adotados foram estimados no trabalho anterior de Herslund *et al.* (2013a).

Todos os trabalhos de cálculo de equilíbrio do sistema THF/H₂O com formação de hidratos citados anteriormente avaliaram apenas a região promotora, com o objetivo de transferir os parâmetros do modelo termodinâmico ajustados no equilíbrio líquidovapor (ELV) ou líquido-líquido (ELL) para cálculos de equilibrio sólido-líquido (ESL) de sistemas com orgânicos leves. No entanto, a modelagem da região inibidora é escassa e não existe modelo adequado que descreva simultanêamente as duas regiões de formação de hidrato e as regiões de equilibrio LV, LS e LL.

I.4 Objetivos

A relevância do sistema THF/H₂O nos estudos dos fenômenos da formação de hidrato, a aplicabilidade do THF na promoção de hidratos de gases e a carência de uma modelagem adequada para cálculos de equilíbrio desse sistema, foram os fatores motivadores deste trabalho. O objetivo principal é desenvolver uma estratégia de estimação de parâmetros e uma modelagem termodinâmica do sistema THF/H₂O consistente, a fim de descrever simultaneamente as condições de equilíbrio líquidovapor e sólido-líquido da mistura THF/H₂O.

Para o referido fim, objetivos específicos foram estabelecidos: a) identificar a influência de diferentes arranjos de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e diluição infinita (DI) na estimação de parâmetros do modelo da fase líquida, NRTL, e correlacionar e/ou prever dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) em

diferentes condições; b) analisar a transferibilidade dos parâmetros do modelo NRTL para predição do equilíbrio sólido-líquido (ESL) de THF/H₂O estimando os parâmetros do potencial de Kihara e c) testar a transferibilidade dos parâmetros na previsão do equilíbrio sólido-líquido do sistema THF/H₂O/CH₄ em diferentes condições.

I.5 Organização do texto

O texto dessa dissertação foi divido em 5 capítulos seguidos das referências bibliográficas.

O Capítulo II apresenta uma revisão bibliográfica dos aspectos da promoção da formação de hidrato, ressaltando a importância do THF para esses estudos e expondo a modelagem termodinâmica abordada na literatura para sistemas de formação de hidratos de THF.

No Capítulo III são expostas as metodologias propostas para estimação de parâmetros (sete estratégias), incluindo a função objetivo e os métodos de otimização, e a descrição termodinâmica de cada fase, utilizada na estimação de parâmetros e no cálculo de *flash*.

O Capítulo IV contém discussões dos dados experimentais utilizados e dos modelos termodinâmicos abordados na literatura para a fase líquida do sistema THF/H₂O, uma discussão das estratégias de estimação de parâmetros baseada nos resultados dos desvios médios e da função objetivo e os diagramas de equilíbrio de fases via cálculos *flash*, pela modelagem proposta para as sete estratégias de estimação.

Por fim, no Capítulo V são apresentadas as conclusões e as propostas de trabalhos futuros.

Capítulo II Revisão bibliográfica

As aplicações industriais baseadas em hidrato dependem da taxa de formação, conversão e economia do processo de *scale-up* (Ribeiro e Lage, 2008). Alguns aditivos podem ser usados para melhorar a cinética de formação de hidratos, identificado pela redução do tempo de indução, da pressão de formação de hidrato e da taxa de crescimento (Linga *et al.*, 2007).

O trabalho de Sun *et al.* (2011), que revisaram os avanços na pesquisa de hidratos de orgânicos leves, concluiu que a exigência de alta pressão para a formação de hidrato é um dos obstáculos decisivos para comercialização do processo de separação. Para resolver este problema e para competir com outros métodos convencionais, alguns promotores de hidrato, tais como THF, que reduzem notavelmente a pressão necessária à formação de hidrato, têm sido utilizados como aditivos.

Recentemente, diversas revisões da literatura sobre as diferentes aplicações baseadas em hidrato têm apresentado a abrangência do método. Eslamimanesh *et al.* (2012) apresentaram, em sua revisão, estudos experimentais com aplicação da formação de hidratos de orgânicos leves em diversos processos de separação, incluindo estudos de separação de gases de efeito estufa, separação de hidrogênio e nitrogênio, fracionamento de petróleo e gás, processos de dessalinização e separação com o uso de líquidos iônicos a partir de suas soluções aquosas diluídas.

Veluswamy *et al.* (2014) revisaram o uso de hidrato para armazenamento de H₂ e concluíram que, com os recentes avanços da literatura, será possível desenvolver um processo de armazenamento de hidrogênio com formação de hidrato em escala comercial. Babu *et al.* (2015) apresentam um apanhado dos estudos da literatura sobre o processo de captura de dióxido de carbono de pré-combustão baseado em hidrato e concluíram que esse processo é comparável ou melhor do que outras tecnologias concorrentes em termos de captação de CO₂, em termos de rendimento, embora hajam desafios na compreensão da cinética do processo, que ainda precisa ser investigada.

Recentemente, Ma *et al.* (2016) fizeram uma revisão das propriedades de hidrato de CO₂ e da captura e separação de CO₂ utilizando o método de formação de hidrato. Concluíram que, embora a técnica tenha alto potencial de aplicação industrial, devido à alta eficiência e velocidade de captura de CO₂, os estudos ainda são preliminares e laboratóriais.

II.1 Conceito de promoção da formação de hidratos

Entende-se por promoção termodinâmica de hidratos a formação facilitada de hidratos duplos na mistura promotor/gás em condições moderadas de temperatura e pressão. A estrutura do hidrato é estabilizada pela ocupação das cavidades grandes pelas moléculas promotoras, prioritariamente, enquanto as moléculas de gás ocupam as cavidades pequenas. Desta forma, as duas cavidades são estabilizadas e o hidrato pode ser estavél em pressões menores.

A Figura 2 é usada para ilustrar o conceito de promoção termodinâmica de hidratos. O exemplo mostra a ocorrência da formação de hidrato duplo de THF/CH₄ em temperaturas superiores e pressões inferiores às da formação de hidrato unitário de CH₄. O sistema com THF chega a atingir, para uma mesma pressão, temperaturas 20 K superiores com 3 mol% de THF e, para uma mesma temperatura, cerca de 12000 kPa abaixo das condições de formação do hidrato de CH₄ com apenas 1 mol% de THF.

Embora CH₄ puro forme estrutura do tipo I, enquanto hidrato duplo de THF/CH₄ forma estrutura do tipo II, o efeito de mudança de estrutura é pouco influente na promoção da formação de hidrato. Outros sistemas como hidrato de N₂ puro, que forma estrutura do tipo II, também apresenta comportamente análogo, redução de pressão e aumento de temperaruta, com a adição do THF e formação de hidrato duplo de THF/N₂ (Seo *et al.*, 2001).

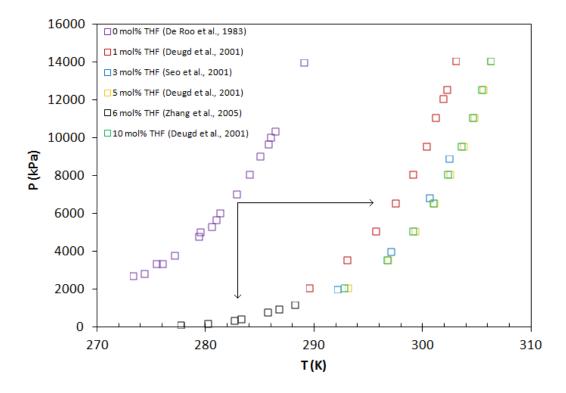


Figura 2 - Efeito de promoção termodinâmica de hidratos. Os quadrados indicam a fronteira da fase hidrato a partir do sistema ternário (THF/H₂O/CH₄). As setas representam a redução da pressão e o aumento da temperatura com a adição de THF.

O modelo clássico de van der Waals e Platteeuw (1958) para hidratos envolve o cálculo do fator de ocupação de cada componente em cada cavidade (grande e pequena). Com essa modelagem, Deugd *et al.* (2001) apresentaram os valores do fator de ocupação do THF e do CH₄ em cada cavidade da estrutura II e observaram a predominância de THF nas cavidades grandes e de CH₄ nas pequenas. Os mesmos resultados foram observados para THF e H₂ no trabalho de Strobel *et al.* (2009). Além dos resultados obtidos pela modelagem termodinâmica, resultados similares foram observados experimentalmente. Moudrakovski *et al.* (2015) observaram por difração de raios-X de um único cristal a ocupação de THF nas cavidades grandes da estrutura II do hidrato duplo de THF/CO₂ enquanto o CO₂ ocupou apenas as cavidades pequenas.

II.2 Mecanismo

Alavi e Ripmeester (2012) investigaram, por dinâmica molecular, a formação da estrutura II de hidrato de THF e de hidratos duplos com CO₂, CH₄, H₂S e Xe para estudar o efeito da forma, do tamanho e das forças intermoleculares dos hóspedes nas cavidades pequenas sobre a estrutura e a dinâmica do hidrato, em cinco temperaturas que variaram de 183 K a 263 K. As simulações mostraram que o número e a natureza dos hóspedes nas cavidades pequenas afetam a probabilidade de ligação de hidrogênio do tetrahidrofurano com as moléculas de água nas cavidades grandes e os autores concluíram que há interações entre os hóspedes nas cavidades grandes e pequenas próximas.

Atamas *et al.* (2013) realizaram cálculos de Monte Carlo da energia livre de Gibbs de hidratos binários de hidrogênio, estrutura II, para avaliar a eficiência de diferentes promotores. Os resultados mostraram que a energia livre de Gibbs diminui linearmente em função do teor de THF nas cavidades grandes com todas as cavidades pequenas ocupadas por hidrogênio. A energia livre de Gibbs da célula unitária totalmente preenchida do hidrato de estrutura II tem o menor valor em comparação com a energia livre de estruturas parcialmente ocupadas. Os autores concluíram, avaliando o tamanho, o momento de dipolo e a capacidade de ligação de hidrogênio, que os promotores mais eficientes para formação de hidratos binários de hidrogênio foram ciclopentano, tetrahidrofurano (THF), 2,5-di-hidrofurano, 1,3-dioxolano e furano, em ordem decrescente de atividade.

Enquanto isso, em um estudo experimental (Trueba *et al.*, 2011), foi mostrado que a estabilidade da estrutura II de hidratos binários de H₂ aumenta na ordem: 1,3-dioxolano, 2,5-di-hidrofurano, tetrahidropirano, furano, tetrahidrofurano e ciclopentano. Foi mostrado também, como esperado, que o termo entrópico possui contribuição considerável para a energia livre de Gibbs e deve ser levada em conta na determinação das condições de estabilidade de hidratos binários de H₂ (estrutura II).

II.3 Promotores termodinâmicos de hidratos

Promotores termodinâmicos são definidos como co-formadores, componentes que participam ativamente no processo de formação de hidrato e estabilizam a estrutura cristalina a altas temperaturas e/ou baixas pressões (Herslund, 2013b).

A literatura mostra diversos compostos que apresentam características de promotores termodinâmicos de hidratos. Segundo dados levantados na base Scopus, nos últimos 10 anos (2006-2016), 60 trabalhos envolvendo promotores termodinâmicos de hidratos (busca: *Thermodynamic hydrate promoter*) foram publicados. Dentre estes, 28 trabalhos estudaram o THF como promotor (busca: *Thermodynamic hydrate promoter tetrahydrofuran*). Ou seja, em cerca de 47% dos trabalhos, cujo objeto principal de estudo foi a promoção da formação de hidratos, o THF foi utilizado como promotor.

II.3.1 Tetrahidrofurano (THF)

Gough e Davidson (1971) investigaram experimentalmente algumas propriedades no ponto de fusão congruente do hidrato de THF, como densidade da solução, ponto de fusão do gelo na presença de THF, o efeito da presença de ar sob as propriedades do hidrato de THF e a entalpia de decomposição. Um diagrama de fases na composição de fusão congruente foi fornecido para pressões que vão da pressão atmosférica até 305 MPa. Algumas conclusões importantes, como a influência do ar que solubiliza em água nas condições de formação de hidrato que pode ocupar as cavidades pequenas resultando em temperaturas de dissociação superiores e a redução da temperatura de fusão do gelo com a presença do THF, foram obtidas.

Leaist *et al.* (1982) produziram dados de entalpia de decomposição, do ponto de fusão congruente e da capacidade calorífica de hidrato de THF, para a faixa de 120 - 210 K. Hanley *et al.* (1989) geraram experimentalmente a curva de fusão do hidrato de THF a pressão atmosférica. Makino *et al.* (2005) geraram dados do diagrama de

equilíbrio da mistura THF/H₂O em pressões abaixo da pressão atmosférica na faixa de 272-278 K.

Em 2006, Delahaye *et al.* geraram dados experimentais das condições de formação e do calor latente de dissociação de hidratos formados a partir de THF, CO₂ e H₂O. Para uma temperatura fixa (280 K), a adição de THF resultou na redução drástica (78,9%) da pressão de equilíbrio do CO₂ para uma solução de 3,8% em peso de THF. Além disso, a entalpia de dissociação de hidrato de CO₂/THF foi cerca de duas vezes a entalpia de hidratos de CO₂.

Anderson *et al.* (2007) observaram um comportamento similar para o sistema THF+H₂O+H₂. Dados experimentais das condições de equilíbrio do referido sistema foram gerados para diferentes concentrações de THF (0,0, 0,2, 0,5, 1,0, 2,7, 5,56, 5,9 mol %) na faixa de temperatura de 260-290 K até pressões de 45 MPa. Os autores observaram o aumento do efeito promotor do THF (redução da pressão e aumento da temperatura de formação do hidrato) com o aumento da sua concentração. Para a faixa estudada, o máximo armazenamento de H₂ na estrutura II do hidrato duplo foi de 1% em peso, para 5,9 mol% de THF, e os autores concluíram que essa capacidade de armazenamento é independente da concentração de THF. Sugahara *et al.* (2009) investigaram por espectroscopia Ramam o aumento da capacidade de armazenamento de H₂ usando THF a pressão ambiente e obtiveram 3,4% em peso de H₂ armazenado nas cavidades da estrutura II do hidrato para 0,5 mol% de THF, enquanto para a composição de fusão congruente (5,56 mol%) 1,0% em peso de H₂ foi armazenado.

O THF é amplamente usado como um promotor. No entanto, por vezes, o THF atua como um inibidor seletivo. Em um estudo experimental sobre o equilíbrio sólidovapor do sistema CH₄+C₂H₆+THF+H₂O, Zhang *et al.* (2004) verificaram que a presença de THF pode alterar drasticamente a partição de metano e etano entre a fase hidrato e a fase vapor, isto é, etano é notavelmente enriquecido na fase vapor na presença de THF. Este fenômeno pode ser atribuído à formação da estrutura II de hidrato quando THF está presente na solução aquosa. Como moléculas de etano, essencialmente, não podem ocupar as pequenas gaiolas de hidrato a pressão moderada e a ocupação de grandes gaiolas é dominada por THF, a ocupação global de moléculas de etano em gaiolas de hidrato de estrutura II será baixa. Por conseguinte, essas moléculas permanecem na fase

vapor. Sob esta circunstância, THF atua como um inibidor seletivo para a separação de metano e etano (Sun *et al.*, 2010).

Outros estudos sobre a característica seletiva do THF na separação de gases foram desenvolvidos. Lee *et al* (2012) estudaram experimentalmente o equilíbrio de fases dos sistemas THF+CH₄, THF+CO₂, CH₄+CO₂ e THF+CO₂+CH₄. Os autores concluíram que, para os hidratos de CH₄+CO₂, as concentrações de CO₂ na fase hidrato foram superiores às concentrações para o sistema de CO₂+CH₄+THF, entretanto a adição de THF reduziu consideravelmente a pressão do sistema.

Resultados experimentais obtidos por Iizuka *et al.* (2015) mostraram eficiência na separação das misturas de gases H₂+N₂ e H₂+C₂H₆ utilizando a formação de hidratos binários com THF como mecanismo de separação através das medidas das taxas de absorção dos gases. Zhong *et al.* (2015) avaliaram a remoção de CO₂ de uma mistura de gás contendo CH₄ e CO₂ através da formação de hidrato em solução aquosa com e sem a presença de THF e observaram uma maior seletividade pelo CO₂ com o THF em solução. Em 2016, Zhong *et al.* investigaram o uso do THF e de misturas de THF e outros promotores na separação de CO₂ e H₂, 40 mol% e 60 mol%, respectivamente, e observaram um aumento da seletividade pelo CO₂ usando a mistura THF + ciclopentano em comparação com o uso de THF puro.

II.3.2 Outros promotores

Além do THF, ciclopentano (CP) (Zhang e Lee, 2009) e propano (Kumar *et al.*, 2006) também são utilizados, frequentemente, como promotores de hidratos. De acordo com Zhang *et al.* (2009), CP tem potencial para ser um melhor promotor termodinâmico que o THF para a captura de CO₂ de pré-combustão. Para remover H₂S do biogás, Kamata *et al.* (2005) realizaram experiências de separação utilizando brometo de tetran-butilo amôniaco (TBAB) para formar hidrato. No caso de separar HFC-134a a partir de misturas gasosas contendo N₂ e HFC-134a, no entanto, nenhum aditivo é necessário

para diminuir a pressão de formação de hidrato, desde que o processo de formação de hidrato possa ser realizado a temperaturas moderadas (Seo *et al.*, 2004).

Outros estudos investigaram o uso de misturas desses promotores e o aumento da seletividade e da capacidade de armazenamento. Ricaurte *et al.* (2013) investigaram o uso da mistura THF+SDS (*sodium dodecyl sulfate*) e dos promotores separados na captura de CO₂ na mistura CO₂+CH₄ (75 mol% + 25 mol%). Os autores observaram taxas de consumo de gás maiores para a mistura do que para os promotores puros. No entanto, a seletividade a CO₂ do processo não foi suficientemente elevada para aplicação do processo de separação em escala industrial. Herslund *et al.* (2014b) geraram dados experimentais e modelaram o efeito da combinação dos promotores termodinâmicos THF e ciclopentano na formação de hidratos de CO₂. Os dados experimentais mostraram que a adição de cerca de 5 mol% de THF ao sistema com o promotor ciclopentano (5,4 mol%), reduz as pressões de formação de hidratos em aproximadamente 20% em comparação com o sistema com ciclopentano puro a temperaturas semelhantes.

II.4 Modelagem termodinâmica de hidratos de tetrahidrofurano (THF)

Nesse tópico, será apresentada uma breve revisão dos principais trabalhos relacionados à modelagem termodinâmica de hidratos e, em particular, para hidratos de THF.

II.4.1 Modelagem termodinâmica de hidratos

Modelo de van der Waals e Platteeuw

Em 1958, van der Waals e Platteeuw propuseram o primeiro modelo fundamentado em termodinâmica estatística para expressar o potencial químico da água na fase hidrato. Nesse modelo, a diferença de potencial químico da água na fase hidrato e na estrutura não ocupada (hipotética) é calculada em função da fração de cavidades ocupadas. A fração de cavidades ocupadas é calculada de acordo com a teoria de adsorção localizada de Langmuir nas cavidades da estrutura, em função da fugacidade das moléculas ocupantes e de uma constante de adsorção (constante de Langmuir).

O cálculo do potencial químico da água na estrutura não ocupada é realizado a partir de propriedades de formação em relação a uma fase aquosa líquida ou gelo. Muitos trabalhos foram desenvolvidos com o intuito de aperfeiçoar o cálculo do potencial químico da água na estrutura não ocupada.

Dentre os principais trabalhos estão: Saito *et al.* (1964) apresentaram expressões para a diferença de potencial químico da água na estrutura de hidrato não ocupada e na condição de gelo, de líquido puro ou de líquido não puro, deduzida a partir de conceitos de termodinâmica clássica em função de propriedades termodinâmicas de formação; Sloan *et al.* (1976) buscaram expressar o potencial químico da água na estrutura não ocupada em relação à condição de vapor na temperatura do sistema e descreveram assim a fugacidade da água no hidrato vazio a partir do conceito de pressão de vapor da estrutura não ocupada; e Holder *et al.* (1980) modificaram a expressão do potencial químico do hidrato não ocupado e na condição de líquido ou gelo, avaliando a correção do potencial químico com a temperatura e utilizando, como propriedades termodinâmicas de formação, a diferença de entalpia na pressão de referência e a diferença de volume molar na temperatura do sistema.

Outros trabalhos foram desenvolvidos a posteriori, aperfeiçoando os modelos iniciais e estimando parâmetros desses modelos. Dentre esses está o trabalho de Ballard

e Sloan (2002), que propuseram diversas modificações às expressões do cálculo do potencial químico da estrutura de hidrato não ocupada, incorporando informações sobre mudança no volume da estrutura, devido a distorções na cavidade com temperatura, pressão e composição de ocupantes.

Modelos adequados para cálculo das constantes de Langmuir também são fundamentais nessa teoria. Originalmente, as constantes de Langmuir foram calculadas com o método de Lennard-Jones e Devonshire, para obtenção de um potencial de cavidade a partir de um potencial intermolecular representando as interações entre uma molécula ocupante e as moléculas de água da cavidade. Mckoy e Sinanoglu (1963) avaliaram, comparativamente, o potencial de Lennard-Jones e os potenciais de Kihara. Os parâmetros foram determinados a partir de dados de viscosidade. Parrish e Prausnitz (1972) apresentaram parâmetros de potencial de Kihara obtidos por método interativo e parâmetros para uma expressão equivalente a um potencial do tipo poço quadrado no cálculo das constantes de Langmuir.

Posteriormente, alguns refinamentos foram apresentados na literatura. John e Holder (1982) propuseram o cálculo da constante de Langmuir com um potencial de cavidade levando em consideração as interações da molécula enclausurada com moléculas de água em duas camadas mais distantes, além da camada de moléculas de água que caracteriza a cavidade em questão. Modificações nos modelos usados, para cálculo da constante de Langmuir, ainda são observadas na literatura, levando em consideração a não esfericidade de cada molécula e da cavidade (John *et al.*, 1985); a orientação preferencial de moléculas não esféricas (Ballard e Sloan, 2002); a dupla ocupação de uma cavidade suficientemente grande (Klauda e Sandler, 2003); e o potencial de cavidade do tipo poço quadrado com parâmetro de volume livre empiricamente dependente da pressão (Hsieh *et al.*, 2012). Até hoje, são encontrados estudos que objetivam o aprimoramento desses modelos, como o trabalho de Lakhlifi *et al.* (2015), que apresentaram, usando a lei van't Hoff, uma expressão para as constantes de Langmuir de diferentes hóspedes.

Previsões adequadas de formação de hidratos necessitam, também, da fugacidade dos componentes ocupantes e da água na fase líquida. As abordagens consideram o equilíbrio entre as fases. A mais simples consiste em calcular a fugacidade dos

ocupantes na fase gasosa e/ou líquida por uma equação de estado e/ou o coeficiente de atividade da água na fase líquida aquosa por um modelo de energia de Gibbs em excesso. Uma outra abordagem, para formadores altamente solúveis, como THF, usa o modelo de energia de Gibbs em excesso no cálculo da fugacidade do formador.

Diferentes trabalhos utilizaram essas abordagens com variadas equações de estado para a fase vapor: Peng-Robinson (Holder *et al.*, 1988); Redlich-Kwong (Parrish e Prausnitz, (1972); PRSV, Peng-Robinson-Stryjek-Vera (Klauda e Sandler, 2000; Moradi e Khosraavi, 2013). Conjuntamente, para modelagem da fase líquida aquosa, a solubilidade de hidrocarbonetos, quando não desprezada, é calculada por meio de correlações como a equação de Krichevsky e Kasarnovsky (Parrish e Prausnitz, 1972, Holder *et al.*, 1988); ou a equação de Henry com coeficientes dependentes da temperatura (Munck *et al.*, 1988, Klauda e Sandler, 2000). Na presença de substâncias com alta solubilidade na fase aquosa, como dióxido de carbono, promotores termodinâmicos (THF, SDS) ou inibidores termodinâmicos (sais, álcoois e glicóis), são utilizados modelos de energia de Gibbs em excesso: Margules (Holder *et al.*, 1988); UNIQUAC, (Munck *et al.*, 1988); e equação de Pitzer (Jager e Sloan, 2001).

Para modelar, de forma unificada, os componentes (água e formador) na fase líquida e vapor, as equações de estado tipo CPA (Herslund *et al.*, 2014a,b; Guembaroski *et al.*, 2015; Mahabadian *et al.*, 2016), PSRK-UNIFAC (MHV2), 'Predictive Soave-Redlich-Kwong', acoplada ao modelo de atividade UNIFAC via regra de mistura de Huron-Vidal de segunda ordem (Yoon, 2012), SAFT (Li *et al.*, 2006) e variações, sPC-SAFT (Abolala *et al.*, 2014), entre outras, foram usadas.

Outros modelos de hidratos

Antes da proposta de modelagem feita por van der Waals e Platteeuw, apenas métodos de base empírica eram adotados, como K-*values* (Wilcox *et al.*, 1941 e Carson e Katz, 1942) e o método de *gas gravity* (Katz, 1945). Posteriorente, o modelo de Chen e Guo (1996,1998) foi desenvolvido com base em uma descrição de um mecanismo de

formação de hidrato. Essa modelagem levou em consideração duas etapas para a formação do hidrato: a) a formação de um hidrato de base por meio de uma reação estequiométrica *quasi*-química, e b) a adsorção de moléculas de gás para dentro das cavidades vazias do hidrato de base, resultando nas propriedades não estequiométricas dos hidratos.

Essa modelagem apresenta um elevado número de parâmetros dependentes do composto formador e poucos trabalhos a adotaram, de maneira que a modelagem de van der Waals e Platteeuw ainda é a mais utilizada na literatura. Porém, foram encontrados trabalhos recentes que fizeram uso desse modelo (Chen e Guo, 1996,1998) para o cálculo das condições de formação de hidratos de misturas gasosas em sistemas com e sem promotores. O objetivo foi avaliar a seletividade na separação de gases usando o método de formação de hidrato (Sun *et al.*, 2010; Sun *et al.*, 2015). Os dois trabalhos apresentam boas correlações com os dados experimentais dos sistemas estudados. Discussões mais detalhadas estão no Item II.4.3.

II.4.2 Hidrato unitário de THF

No sistema de formação de hidrato de THF, o formador encontra-se na fase líquida não ideal, diferentemente dos sistemas de hidrato de orgânicos leves. Faz-se, então, necessário o uso de um modelo para a fase hidrato (van der Waals e Platteeuw) e de um modelo para o coeficiente de atividade da água e para o cálculo da fugacidade do formador (THF). A literatura apresenta então, conforme discutido anteriormente, duas abordagens: a aplicação direta de modelos de energia de Gibbs em excesso para o cômputo dos coeficientes de atividade ou o uso de equações de estado, capazes de prever também os coeficientes de fugacidade nas fases fluidas do sistema, como a CPA e PSRK-UNIFAC (MHV2).

Delahaye *et al.* (2006) apresentaram dados experimentais e uma abordagem teórica para descrever o equilíbrio líquido-hidrato de THF/H₂O, combinando a abordagem de van der Waals e Platteeuw (1958) e Holder *et al.* (1980) com a equação

de estado PSRK-UNIFAC (MHV2). No cálculo da constante de Langmuir, foi utilizado um potencial intermolecular do tipo poço quadrado. O trabalho apresenta boa correlação na modelagem com os dados experimentais do EHL de THF/H₂O a pressão atmosférica para composições de THF menores que o ponto de fusão congruente (5,56 mol% de THF).

Strobel *et al.* (2009) propuseram o uso do modelo de van der Waals e Platteeuw (1958) e Holder *et al.* (1980) com as modificações de Ballard e Sloan (2002), considerando distorções volumétricas da cavidade com a pressão e a temperatura. As constantes de Langmuir foram determinadas pelo potencial de Kihara. Os coeficientes de atividade do THF e da H₂O foram calculados usando a equação de Van Laar e os parâmetros dependentes da temperatura foram ajustados com dados de diluição infinita de THF/H₂O. Nesse trabalho, Strobel *et al.* (2009) previram o EHL do sistema THF/H₂O a pressão atmosférica até 20 mol% de THF, ajustando adequadamente sob o ponto de vista quantitativo os dados até 10 mol% de THF e qualitativamente toda a faixa analisada.

Yoon (2012) modelou o sistema THF/H₂O com a teoria de van der Waals e Platteuw (1958) e Holder *et al.* (1980). As constantes de Langmuir foram calculadas pelo potencial de Kihara e os parâmetros foram estimados no próprio trabalho. O coeficiente de fugacidade da água e de todos os formadores foram obtidos pela equação PSRK-UNIFAC (MHV2). O trabalho apresentou baixa capacidade de correlação com os dados experimentais do EHL de THF/H₂O a pressão atmosférica, prevendo adequadamente apenas os dados próximos à composição de fusão congruente (5,56 mol% de THF).

Herslund *et al.* (2013a) modelaram o ELV da mistura THF/H₂O reestimando parâmetros para a equação de estado CPA. Um total de sete abordagens foram utilizadas, diferindo na forma de descrever o THF e suas interações com a água, e resultados qualitativos em diferentes pressões foram obtidos. Posteriormente, Herslund *et al.* (2014a) modelaram a formação de hidrato de THF pela teoria de van der Waals e Platteeuw (1958) e Holder *et al.* (1980), com as constantes de Langmuir obtidas pelo potencial de Kihara e os parâmetros estimados no próprio trabalho. Os coeficientes de fugacidade da água e dos formadores, incluindo THF, foram obtidos pela equação de

estado CPA, com parâmetros estimados no trabalho anterior (Herslund *et al.*, 2013a). Os resultados dessa modelagem foram bem correlacionados aos dados experimentais do EHL de THF/H₂O até cerca de 8 mol% de THF.

Como o THF apresenta efeito promotor em pequenas concentrações, os parâmetros estimados nessas condições são transferidos para a modelagem de sistemas com compostos orgânicos leves. Essa possibilidade de transferência também foi abordada nos estudos citados anteriormente para prever hidratos duplos com THF. Entretanto, nenhum estudo focado na obtenção de uma modelagem consistente para predição do equilíbrio de THF/H₂O com formação de hidrato, em ampla faixa de composição, foi encontrado na literatura.

II.4.3 Hidratos duplos de THF e compostos orgânicos leves

O uso frequente de THF como promotor de hidratos duplos com H₂, CO₂, N₂, CH₄ e outros, tanto para armazenamento quanto para separação, é o principal fator para a literatura produzir estudos experimentais e modelar o equilíbrio de hidrato de THF apenas em condições de baixa concentração.

Em 2001, dois trabalhos apresentaram dados experimentais e modelagem adequada nas condições de equilíbrio de sistemas de hidratros duplos de THF pelo modelo de van der Waals e Platteeuw (1958) e Holder *et al.* (1980), com as constantes de Langmuir calculadas pelo potencial de Kihara. Seo *et al.* (2001) calcularam a pressão de dissociação de hidrato dos sistemas THF+H₂O+N₂, nas composições de 1, 2, 3 e 5 mol% de THF na fase aquosa, e THF+H₂O+CH4, para 3 mol%, usando o modelo PSRK-UNIFAC (MHV2). Deugd *et al.* (2001) calcularam as condições do equilíbrio de hidrato do sistema THF+H₂O+CH₄ para 1, 5 e 10 mol% de THF utilizando a equação de van Laar para cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida e a equação de estado SRK para fugacidade dos componentes na fase vapor. No último trabalho, os parâmetros do potencial de Kihara e da equação de van Laar foram estimados, sendo os últimos por ajuste de dados de diluição infinita de THF/H₂O.

Zhang *et al.* (2005) obtiveram boa correlação no cálculo das condições de equilíbrio dos sistemas THF+H₂O+CH₄ e THF+H₂O+N₂+CH₄, em diferentes composições da mistura dos gases, para 6 mol% de THF. O modelo de Chen-Guo (1996, 1998) foi adotado nesse trabalho. Entretando essa modelagem faz uso de um conjunto de parâmetros dependentes dos sistemas avaliados, que foram estimados para as condições dos dados experimentais obtidos.

Delahaye *et al.* (2006) calcularam as condições de equilíbrio do sistema THF+H₂O+CO₂, para 3,8 e 15% em peso de THF na fase aquosa. Strobel *et al.* (2009) também obtiveram acurácia no cálculo das condições de equilíbrio dos sistemas THF+H₂O+N₂, para 1, 2, 3 e 5 mol% de THF, THF+H₂O+CH₄, para 1,07, 3, 5 e 6 mol% de THF, e THF+H₂O+CO₂, para 1,2, 1,56, 3 e 5 mol% de THF. Yoon (2012) também apresentou boa acurácia do cálculo de equilíbrio do sistema THF+H₂O+CH₄, com formação de hidrato, na composição de fusão congruente do hidrato de THF (≈6 mol%), embora não tenha apresentado bons resultados para o sistema THF+H₂O fora dessa composição.

A modelagem mostrada nos 3 trabalhos anteriores (Delahaye *et al.*, 2006; Strobel *et al.*, 2009; Yoon, 2012) está contemplada no Item II.4.2, pois foram os trabalhos que apresentaram os cálculos para formação de hidrato de THF puro. A modelagem de Strobel *et al.* (2009) acrescentou para o cálculo da fugacidade dos componentes gasosos a equação de estado SRK e considerou a solubilidade de hóspedes gasosos não miscíveis pela expressão de Kritchévski e Kazarnovsky (1935).

No trabalho de Herslund *et al.* (2014a), cuja modelagem também foi descrita anteriormente no Item II.4.2, foram calculadas as condições de equilíbrio dos sistemas THF+H₂O+CO₂ e THF+H₂O+N₂ em condições de baixa composição de THF (até 8 mol%). Porém, os cálculos não foram adequados aos dados experimentais.

Pahlavanzadeh *et al.* (2012) calcularam com precisão as condições de equilíbrio dos sistemas THF+H₂O+N₂, THF+H₂O+CO₂ e THF+H₂O+CH₄, para diversas composições de THF (até 5 mol%). Esse trabalho abordou a teoria de van der Waals e Platteeuw (1958) e Sloan *et al.* (1976), com as correlações da pressão de saturação da estrutura vazia obtidas por Dharmawardhana *et al.* (1980). O cálculo das constantes de Langmuir foram feitos por um potencial do tipo poço quadrado de segunda ordem

(Munck *et al.*, 1988). Os coeficientes de atividade da fase líquida foram obtidos pelo modelo UNIFAC e os coeficientes de fugacidade da fase vapor por Peng-Robinson.

Em outros trabalhos, os cálculos das condições de formação de hidratos usando THF como promotor são de sistemas com misturas de gases. O objetivo desses trabalhos é avaliar a viabilidade da adoção de condições de formação de hidratos para separação de gases.

Dentre os mencionados trabalhos, Sun *et al.* (2010) calcularam com boa acurácia as condições de formação de hidrato do sistema THF+H₂O+CH₄+C₂H₆ e, Sun *et al.* (2015), do sistema THF+H₂O+CH₄+N₂, em diferentes misturas dos gases, para 6 mol% de THF. Ambos os trabalhos utilizaram a modelagem de Chen-Guo (1996, 1998), modelo dependente do sistema estudado.

Entretanto, os modelos adotados para a descrição dos sistemas de formação de hidrato com gases na presença de THF, quando utilizados para prever as condições de formação de hidrato de THF puro, foram acurados apenas para composições baixas de THF, não apresentaram boa correlação em outras faixas de composição. Existe a necessidade de uma modelagem termodinâmica consistente do sistema THF/H₂O, principalmente na construção de uma plataforma de engenharia de processos, que incluí modelos cinéticos, como na proposta de Sun e Kang (2015).

II.5 Análise de dados experimentais do sistema THF/H₂O

O reconhecido desempenho do tetrahidrofurano (THF) como promotor da formação de hidratos e o uso de sistemas com THF e H₂O em estudos cinéticos de hidratos motivou este trabalho, devido à grande quantidade de dados experimentais de equilíbrio de fases do sistema THF/H₂O e à carência de modelos consistentes para descrever simultaneamente suas condições de equilíbrio líquido-vapor e sólido-líquido.

Foram levantados da literatura dados do equilíbrio hidrato-líquido de THF/H₂O a 101,33 kPa (Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et*

al., 1982; Makino et al., 2005; Otake et al., 2000). Observa-se nesse conjunto a abundância de dados e o comportamento promotor de hidrato de THF para composições inferiores a do ponto fusão congruente, THF·17H₂O (5,56 mol% de THF). Também é reproduzido nesse conjunto o comportamento inibidor de hidratos de THF e observa-se uma relativa escassez de dados em composições superiores à referida, principalmente superiores a 10 mol% de THF.

Na composição de fusão congruente, os resultados descritos estão dentro de uma faixa de 0,8 K de variação. Gough e Davidson observaram, em 1971, que a temperatura de fusão do hidrato de THF é influenciada pela presença de ar no interior da amostra. Os dados disponíveis sugerem que o ponto de fusão congruente de hidrato de THF contendo pouco ou nenhum ar encontra-se em 277,55 ± 0,1 K (Gough e Davidson, 1971). O mais completo conjunto de dados T-x para hidrato de THF que reproduz o valor foi relatado por Otake *et al.* (2000). O conjunto de dados de Makino *et al.* (2005) também são consistentes. No entanto, os dados de Makino *et al.* (2005) não foram obtidos isobaricamente, o que pode dificultar a comparação direta.

No trabalho de Makino *et al.* (2005), a composição da fase líquida não foi medida experimentalmente e sim calculada pela equação de estado de Peng-Robinson modificada por Stryjek e Vera (1986a, 1986b) (PR-SV EOS) a partir das condições do equilíbrio líquido-vapor do sistema. Para a fase hidrato como fase incipiente, a regra de fases de Gibbs garante que, sob as condições de coexistência de três fases (hidrato-líquido-vapor), a curva de equilíbrio de fases é independente da composição da mistura. Essa metodologia levanta questionamentos sobre a acurácia do modelo PR-SV EOS para o sistema THF/H₂O e, portanto, sobre a acurácia dos resultados.

Anderson *et al.* (2007) e Delahaye *et al.* (2006) também mediram dados de equilíbrio gelo-líquido para composições inferiores a 1,0 mol% de THF (eutético) e hidrato-gelo-líquido de THF/H₂O até a composição de fusão congruente.

Dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor e/ou diluição infinita do sistema em diferentes condições foram levantados e usados na estimação e na validação dos parâmetros do modelo NRTL. Nos dados de ELV encontram-se 137 pontos a 101,33 kPa (336,47 K a 373,15 K) (Pinder *et al.*, 1973; Kogan *et al.*, 1968; Gmehling e Onken, 1977), 80 a pressões constantes (40 kPa, 53,3 kPa, 60kPa, 80kPa e 93 kPa) na faixa de

temperatura de 311,84 K a 340,15 K (Matsuda *et al.*, 2011) e 54 a temperaturas constantes (298,15 K, 323,15 K e 343,15 K) na faixa de pressão de 15,5 kPa a 126,4 kPa (Matous *et al.*, 1972; Signer *et al.*, 1969).

Dentre os dados de diluição infinita (DI), 5 pontos são em condições de DI de THF em H₂O (Zhang, 1995; Pividal *et al.*, 1992) e 5 de H₂O em THF (Bergmann e Eckert, 1991; Shealy e Sandler, 1988) na faixa de temperatura de 293,15 K a 343,15 K em 101,33 kPa. Uma análise mais detalhada desses dados, pouco precisos devido às dificuldades experimentais (Kojima *et al.*, 1997), pode ser feita a partir de uma avaliação do efeito do termo entrópico do sistema THF/H₂O na condição de diluição infinita.

Partindo das relações fundamentais da termodinâmica para funções em excesso, temos a definição do coeficiente de atividade dada pela Equação (a1) (Prausnitz *et al.*, 1999).

$$ln(\gamma_i) = \frac{g_i^E}{RT}$$
(a1)

Sendo g_i^E a energia livre de Gibbs parcial molar em excesso do componente i.

Derivando a Equação (a1) em relação a temperatura, a pressão e composição constantes, chega-se à Equação (a2).

$$\left[\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial T}\right]_{P,x} = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{g_i^E}{T}\right)_{P,x} \tag{a2}$$

Da termodinâmica clássica, $g_i^E = h_i^E - s_i^E T$. Logo, para composição e pressão constantes pode-se derivar g_i^E / T em relação a T e obter a Equação (a3).

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{g_i^E}{T} \right)_{p,r} = -\frac{\Delta h_i^E}{T^2} \tag{a3}$$

Nesta expressão, Δh_i^E é a diferença de entalpia entre o estado do solvente puro e o estado do soluto na condição de diluição infinita, para uma mistura binária.

Dessa forma, substituindo a Equação (a3) na Equação (a2), obtém-se a Equação (a4), mantendo-se as condições de pressão e composição constantes.

$$\left[\frac{\partial \ln(\gamma_i^{\infty})}{\partial T}\right]_{P_x} = -\frac{1}{R} \frac{\Delta h_i^E}{T^2}$$
 (a4)

Chega-se assim, à relação entre o coeficiente de atividade em diluição infinita e a temperatura, se conhecida a variação de entalpia (considerando Δh_i^E constante), Equação (a5), sendo $T > T_0$.

$$\ln(\gamma_i^{\infty}(T)) - \ln(\gamma_i^{\infty}(T_0)) = -\frac{\Delta h_i^E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$$
 (a5)

Uma análise superficial do comportamento do coeficiente de atividade em diluição infinita com a temperatura pode ser feita considerando somente a completa miscibilidade entre THF e H_2O , mistura expontânea. No caso de diluição infinita de H_2O em THF, devido ao rearranjo das moléculas de THF pela presença de uma molécula de H_2O , Δs será negativo, porém pequeno. Logo, Δh também será negativo e pequeno para manter a espontaneidade da mistura de THF/ H_2O . Espera-se, então, pela Equação (a5), pouca dependência do coeficiente de atividade com o aumento da temperatura.

No caso de diluição infinita de THF em H_2O , o comportamento de rearranjo das moléculas é similar, $\Delta s < 0$. Entretanto, o efeito hidrofóbico da água resulta em uma variação maior que a da condição anterior, de modo que Δh também será negativo e maior, preservando a espontaneidade da mistura. Dessa forma, o mesmo comportamento qualitativo do coeficiente de atividade com a temperatura é esperado, porém com maior inclinação em comparação ao caso anterior.

A avaliação do comportamento do coeficiente de atividade com a temperatura é de importância na análise e confiabilidade dos dados experimentais levantados. Dentre o conjunto de diluição infinita de H₂O em THF o comportamento dos dados reproduz a análise prévia: pequena sensibilidade do coeficiente de atividade com o aumento da temperatura. Porém, os dados de diluição infinita de THF em H₂O apresentam

comportamento contrário ao esperado, ou seja, aumento do coeficiente de atividade com a temperatura, apresentados na Figura 3.

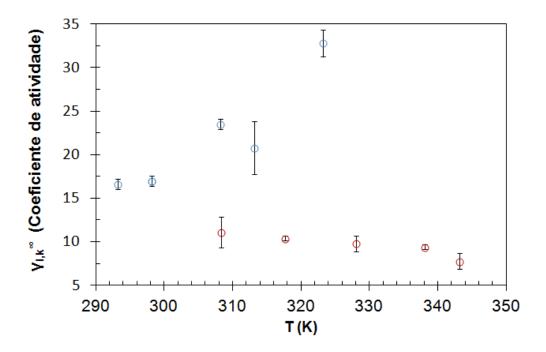


Figura 3 - Coeficientes de atividade na condição de diluição infinita versus temperatura a 101,33 kPa. Os símbolos são os dados experimentais para diluição infinita de THF em H_2O (círculos azuis (Zhang, 1995; Pividal *et al.*, 1992)) e de H_2O em THF (círculos vermelhos (Bergmann e Eckert, 1991; Shealy e Sandler, 1988)).

A análise anterior é preliminar e outros fenômenos não compreendidos nela podem estar alterando o comportamento esperado. Logo, o ponto mais importante para análisar o conjunto de dados na condições de diluição infinita é a obtenção desses por extrapolação de dados de equilíbrio líquido-vapor, devido a limitações dos aparatos experimentais. Esse fator atribuí erros aos dados que chegam a ter a mesma ordem de grandeza dos dados, Figura 3, discutidos no trabalho de Kojima *et al.* (1997).

Por essas razões, tais dados são pouco confiáveis para a validação da metodologia. Porém estudos envolvendo esse conjunto de dados são relevantes na análise da modelagem do sistema THF/H₂O, devido ao uso de dados de diluição infinita na estimação de parâmetros dos modelos de energia livre de Gibbs na literatura (Strobel *et al.*, 2009; Yoon, 2012).

Capítulo III Metodologia

Segtovich (2014) desenvolveu um programa para cálculo de *flash* multifásico utilizando análise de estabilidade simultânea ao algoritmo de equilíbrio de fases, incluindo: fases líquidas e/ou vapor, modeladas de forma unificada através de uma equação de estado; fase gelo, modelada como sólido puro; e fases hidratos, com as duas estruturas cristalinas distintas modeladas como solução sólida não aleatória, de acordo com a teoria de van der Waals e Platteeuw. Tal rotina é abrangênte e pode ser aplicada a diferentes sistemas e condições.

No presente trabalho, este programa foi utilizado com modificações. Fases líquidas passaram a serem descritas pelo modelo de energia livre de Gibbs em excesso *Non-Random Two-Liquid* (NRTL). A equação de estado de Peng-Robinson foi utilizada apenas para modelagem da fase vapor. A modelagem da fase hidrato foi feita de acordo com a modelo de van der Waals e Platteeuw (1958) e Holder *et al.* (1980), considerando o modelo clássico de monocamada, a descrição da energia de interação do potencial de interação de pares de Kihara foi usada para o cálculo da constante de Langmuir, diferentemente do programa original que usa o modelo multicamada proposto por John *et al.* (1985). Tais modificações permitiram ao programa prever as condições dos equilíbrios de THF/H₂O e a construção dos diagramas obtidos no presente trabalho.

Os parâmetros necessários à modelagem dos equilíbrios de THF/H₂O foram estimados a partir da condição de igualdade entre os potenciais químicos das fases. O cálculo da temperatura de equilíbrio da formação de hidrato do sistema THF/H₂O/CH₄ foi usado para validação.

III.1 Modelos termodinâmicos

Este tópico apresenta os modelos usados na teoria de van der waals e Platteeuw (1958), as abordagens de cálculo da fugacidade dos ocupantes na fase vapor por uma equação de estado, e a fugacidade dos ocupantes (solúveis na fase líquida aquosa) e o coeficiente de atividade da água na fase líquida aquosa por um modelo de energia de Gibbs em excesso.

III.1.1 Modelo do coeficiente de atividade da fase líquida

No presente trabalho, foi investigada a influência do modelo e dos parâmetros que descrevem a não idealidade da fase líquida, especificamente o modelo de energia de Gibbs em excesso NRTL, no cálculo do equilíbrio líquido-vapor de THF/H₂O (leis de Dalton e Raoult), na predição do diagrama de fases com formação de hidrato simples de THF e no cálculo das condições de equilíbrio para hidrato duplo de THF/CH₄.

A escolha de um modelo de energia de Gibbs, NRTL (semi-empírico), para a fase líquida foi consequência do levantamento de resultados obtidos pela literatura para as equações de estado CPA (Herslund *et al.*, 2014a) e SAFT-VR (Míguez *et al.*, 2015), que não foram capazes de prever quantitativamente o equilíbrio líquido-vapor da mistura THF/H₂O, enquanto outros trabalhos apresentaram boa predição do equilíbrio utilizando o modelo Wilson (Lee *et al.*, 2011) e NRTL (Bollas *et al.*, 2009).

No estudo de Bollas *et al.* (2009), o modelo NRTL foi considerado o melhor para correlação do comportamento da mistura THF/H₂O dentre os estudados (NRTL, Wilson e UNIQUAC). Entretanto, os dados ajustados do ELV compreendiam apenas composições acima de 30 mol% de THF. Por isto, com o vasto conjunto de dados experimentais de ELV para a mistura levantado na literatura (Matous *et al.*, 1972; Signer *et al.*, 1969; Kogan *et al.*, 1968; Matsuda *et al.*, 2011), o conjunto de parâmetros

desse modelo foi reestimado neste trabalho. Os parâmetros de interação binária, neste trabalho foram descritos pela Equação (1):

$$\tau_{ik} = \frac{A_{ik}}{T} \tag{1}$$

Os coeficientes de atividade do modelo de energia livre de Gibbs em excesso, NRTL, para uma mistura binária de THF(1)/H₂O(2) foram calculados pelas Equações (2) e (3):

$$\gamma_{12} = x_2 \left(\frac{G_{12} \tau_{12}}{x_2 + G_{12} x_1} + \frac{G_{21} \tau_{21}}{x_1 + G_{21} x_2} \right) - x_2 x_1 \left(\frac{G_{21} \tau_{21}}{\left(x_1 + G_{21} x_2\right)^2} + \frac{G_{12}^2 \tau_{12}}{\left(x_2 + G_{12} x_1\right)^2} \right)$$
(2)

$$\gamma_{21} = x_1 \left(\frac{G_{12}\tau_{12}}{x_2 + G_{12}x_1} + \frac{G_{21}\tau_{21}}{x_1 + G_{21}x_2} \right) - x_1 x_2 \left(\frac{G_{12}\tau_{12}}{\left(x_2 + G_{12}x_1\right)^2} + \frac{G_{21}^2\tau_{21}}{\left(x_1 + G_{21}x_2\right)^2} \right)$$
(3)

O fator de não aleatoriedade, α , foi considerado simétrico e $G_{ik} = \exp(\alpha \tau_{ik})$.

III.1.2 Modelo do coeficiente de fugacidade da fase vapor

Neste trabalho, foi calculada também a temperatura de equilíbrio do hidrato duplo de THF e CH₄ em diferentes composições para uma faixa de pressão, considerando CH₄ presente apenas na fase vapor e o THF apenas na fase líquida. Para isso, o coeficiente de fugacidade do CH₄ na fase vapor foi modelado segundo a equação de estado de Peng-Robinson, dada pela Equação (4).

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)}$$

$$a = \frac{0.45724(RT_c)^2 \delta}{P_c}$$

$$b = \frac{0.07780RT_c}{P_c}$$

$$\delta = \left[1 + k(1 - \sqrt{T_r})\right]^2$$

$$k = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2$$
(4)

Ao invés de resolver a equação cúbica no volume dada pela Equação (4), preferese resolver a cúbica no fator compressibilidade, Equação (5), já que o chute inicial (valor unitário) e a convergência da resolução numérica são dessa forma facilitados.

$$Z^{3} + (\vartheta - 1)Z^{2} - \vartheta(3\vartheta + 2 - q)Z + \vartheta^{2}(\vartheta + 1 - q) = 0$$

$$\vartheta = \frac{Pb}{RT}$$

$$q = \frac{a}{bRT}$$
(5)

Assim sendo, o volume molar da fase gasosa é facilmente calculado pela Equação (6).

$$\bar{V} = \frac{ZRT}{P} \tag{6}$$

O cálculo dos coeficientes de fugacidade do componente na fase vapor é dado pela Equação (7).

$$\phi_{i} = exp\left\{Z - 1 - \ln(1 - \theta) - \frac{q}{2\sqrt{2}}\ln\left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2})\theta}{Z + (1 - \sqrt{2})\theta}\right]\right\}$$

$$(7)$$

III.1.3 Modelo do potencial químico da H₂O na fase hidrato

A teoria original de van der Waals e Platteeuw (1958) resulta em uma expressão para a diferença de potencial químico da $H_2O(2)$ entre a fase hidrato (H) e a fase hipotética da estrutura não ocupada (EL), apresentada na Equação (8), sendo j o tipo de cavidade, i o tipo de hóspede $CL_{i,j}$ a constante de Langmuir do componente i na cavidade do tipo j e v_j o número de cavidades do tipo j por molécula de água da célula unitária.

.

$$\frac{\Delta \mu_{2}^{EL-H}}{RT} = \sum_{j} v_{j} \ln \left(1 - \sum_{i} \frac{CL_{i,j} f_{i}^{H}}{1 + CL_{i,j} f_{i}^{H}} \right)$$
(8)

Com base na condição de equilíbrio entre as fases $(f_i^H = f_i^L = f_i^V)$, a fugacidade do THF na fase hidrato pode ser igualada à fugacidade do THF na fase líquida, $f_i^H = f_i^L$, assim como a fugacidade de um componente gasoso na fase hidrato, como o CH₄, poderá ser igualada à sua fugacidade na fase vapor, $f_i^H = f_i^V$.

A fugacidade do componente gasoso, CH₄, foi calculada pela Equação (9), sendo o coeficiente de fugacidade do componente i, $\hat{\phi}_i$, calculado através da equação de estado de Peng-Robinson, Equação (7).

$$f_i^V \left(T, P, \left\{ y \right\} \right) = \stackrel{\frown}{\phi_i} P \ y_i \tag{9}$$

Considerando a não idealidade da fase líquida, a fugacidade do THF é dada pela Equação (10).

$$f_i^L(T, P, \{x\}) = \gamma_i(T, P, \{x\}) x_i f_i^0(T, P)$$
 (10)

Nesta equação, $f_i^0(T,P)$ é a fugacidade do componente puro na fase líquida (estado padrão) e $\gamma_i(T,P,\{x\})$ é o coeficiente de atividade do componente na fase líquida, calculado pelo modelo NRTL, Equação (2).

A fugacidade no estado padrão pode ser dada pela Equação (11).

$$f_i^0(T, P) = P_i^{sat}(T)\phi_i^{sat}(T)\exp\left(\frac{v_i^L(T)(P - P_i^{sat})}{RT}\right)$$
(11)

Admitindo condições de baixas temperaturas, $\phi_i^{sat}(T) \cong 1$ e a correção de Poynting para previsão da evolução da fugacidade com o aumento da pressão, a fugacidade do THF na fase líquida foi calculada pela Equação (12).

$$f_i^L(T, P, \{x\}) = \gamma_i \left(T, P, \{x\}\right) x_i P_i^{sat} \exp\left(\frac{v_i^L(T) \left(P - P_i^{sat}\right)}{RT}\right)$$
(12)

O volume molar líquido do THF, $v_i^L(T)$, foi calculado através de uma equação empírica, polinômio de segunda ordem em temperatura, ajustada com os dados experimentais de densidade de THF(1) em diferentes temperaturas (Letcher e Domanska, 1994; Francesconi, 1994), conforme Equação (13).

$$v_1^L(T) = 7.0 \, 10^{-10} T^2 - 4.0 \, 10^{-7} T + 10^{-4} \, [m^3 / mol]$$
 (13)

Segundo a teoria de Lennard-Jones-Devonshire, as constantes de Langmuir $(CL_{i,j})$, que quantificam a atratividade entre a molécula hóspede (i) e a estrutura hospedeira, podem ser calculadas com simetria esférica fazendo uso do potencial de interação de pares de Kihara, Equação (14).

$$CL_{i,j} = \frac{4\pi}{k_B T} \int_{0}^{R_j - a_i} \exp\left(\frac{-X(r)}{k_B T}\right) r^2 dr$$

$$X(r) = 2Z_j \varepsilon_i \left[\frac{\sigma_i^{12}}{R_j^{11}} \left(\Delta 10(r) + \frac{a_i}{R_j} \Delta 11(r)\right) - \frac{\sigma_i^6}{R_j^5} \left(\Delta 4(r) + \frac{a_i}{R_j} \Delta 5(r)\right)\right] \frac{1}{r}$$

$$\Delta N(r) = \frac{\left[\left(1 - \frac{r}{R_j} - \frac{a_i}{R_j}\right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R_j} - \frac{a_i}{R_j}\right)^{-N}\right]}{N} \quad N = 4, 5, 10 \ e \ 11.$$

Sendo σ [Å], o raio intermolecular de Kihara; a[Å], o raio suave do núcleo esférico para o componente hóspede e ${}^{\mathcal{E}}\!\!/_{k_B}$ [K], o potencial de atração máxima de Kihara.

Hidratos unitários e duplos com THF formam apenas estrutura II e os dados característicos de cada cavidade desta estrutura e da estrutura I (v_j , número de cavidades do tipo j por molécula de água da célula unitária; R_j , raio da cavidade do tipo j; Z_j , número de coordenação da cavidade do tipo j), segundo van der Waals e Platteeuw (1958), abordados neste trabalho estão na Tabela 2.

Tabela 2 - Características das estruturas de hidrato segundo van der Waals e Platteeuw (1958).

Estrutura	I		II	
Cavidade (^j)	Pequena (5 ¹²)	Grande (5 ¹² 6 ²)	Pequena(5 ¹²)	Grande(5 ¹² 6 ⁴)
v_j	1/23	3/23	2/17	1/17
R_{j} [\mathring{A}]	3,975	4,3	3,91	4,73
Z_{j}	20	24	20	28

III.1.4 Modelo do potencial químico da H₂O na fase líquida coexistente à fase hidrato

A partir da descrição do potencial químico pela termodinâmica clássica para uma substância pura, é possível expressar a diferença de potencial químico da $H_2O(2)$ na estrutura não ocupada (EL) e da fase líquida coexistente com a fase hidrato na forma da

Equação (15). Sendo $\Delta\mu_2^0$ a variação de potencial químico da água nas condições de referência, $\Delta h_2^{EL-L/I}$ a variação de entalpia da água entre as fases, $\Delta v_2^{EL-L/I}$ a variação do volume molar da água entre as fases e o termo de não idealidade da fase líquida considerando a atividade da água $(a_2 = \gamma_{21} x_2)$.

$$\frac{\Delta \mu_2^{EL-L}}{RT} = \frac{\Delta \mu_2^0}{RT_0} - \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta h_2^{EL-L}(P_0)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^{P} \frac{\Delta \upsilon_2^{EL-L}(T)}{RT} dP - \ln(\gamma_{21} x_2)$$
 (15)

Caso a fase coexistente seja gelo, a diferença de potencial químico da água entre a estrutura não ocupada e a fase gelo (composto de água pura) é calculada pela Equação (16).

$$\frac{\Delta \mu_2^{EL-I}}{RT} = \frac{\Delta \mu_2^0}{RT_0} - \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta h_2^{EL-I}(P_0)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^{P} \frac{\Delta \nu_2^{EL-I}(T)}{RT} dP$$
 (16)

Supondo as diferenças dos volumes molares constantes e adotando a consideração da termodinâmica clássica da dependência da entalpia com a temperatura, em detrimento da constância da mesma, obtém-se a Equação (17). Sendo assumida dependência linear do calor específico com a temperatura, Equação (18), faz-se a resolução analítica das integrais da Equação (15), chegando-se finalmente à Equação (19) para cálculo do potencial químico da água na fase líquida.

$$\Delta h_2^{EL-L}(P_0) = \Delta h_2^{EL-L}(T_0, P_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta C p_2^{EL-L}(P_0) dT$$
(17)

$$\Delta C p_2^{EL-L}(P_0) = \Delta C p_2^{EL-L}(T_0, P_0) + q_2^{EL-L}(T - T_0)$$
(18)

$$\frac{\Delta\mu_{2}^{EL-L}}{RT} = \frac{\Delta\mu_{2}^{0}}{RT_{0}} + \frac{\Delta h_{2}^{0}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0}}\right) - \left(\frac{2\Delta C p_{2}^{0} T_{0} + q_{2}^{0}}{2R}\right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0}}\right) + \left(\frac{\Delta C p_{2}^{0} + q_{2}^{0} T_{0}}{R}\right) \ln\left(\frac{T_{0}}{T}\right) - \frac{q_{2}^{0} \left(T_{0} - T\right)}{2R} + \frac{\Delta v_{2}^{0} \left(P - P_{0}\right)}{RT} - \ln(\gamma_{21} x_{2})$$
(19)

Neste trabalho, a pressão e a temperatura de referência adotadas foram as do ponto triplo da água ($P_0 = 612,62$ Pa e $T_0 = 273,15$ K) e os parâmetros termodinâmicos macroscópicos foram os apresentados no trabalho de Jonh e Holder (1985), dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros de propriedades termodinâmicas de formação das estruturas I e II (John $\it et al., 1958$) .

Propriedades termodinâmicas de formação	Estrutura I		Estrutura II	
Fase de referência	L	I	L	I
$\Delta\mu_2^0$ [J/mol]	1120,0		931,0	
$\Delta h_2^0 [ext{J/mol}]$	$-4297,0$ $T \ge T_0$	$1714,0$ $T < T_0$	$-4611,0$ $T \ge T_0$	1400,0 $T < T_0$
$\Delta v_2^0 10^{-6} \text{ [m}^3/\text{mol]}$	4,6 $T \ge T_0$	3,0 $T < T_0$	$5,0 \ T \ge T_0$	3,4 $T < T_0$
ΔCp_2^0 [J/mol K]	-34,6 <i>T</i> ≥ <i>T</i> ₀	3,3 $T < T_0$	-36,9 <i>T</i> ≥ <i>T</i> ₀	1,03 $T < T_0$
q_2^0 [J/mol K]	$0.189 \ T \ge T_0$	$0,012 \ T < T_0$	$0,181 \ T \ge T_0$	$0,0038 \ T < T_0$

Considerando a modelagem proposta, o equilíbrio sólido-líquido é então descrito pela igualdade entre os potenciais da água em ambas as fases, dada a fase intermediária da estrutura não ocupada (EL) e considerando os dois possíveis critérios de equilíbrio, caso a fase coexistente seja líquida ou gelo, Equação (20).

$$\Delta\mu_2^{EL-H} = \Delta\mu_2^{EL-L}$$
 (20)

$$\Delta\mu_2^{EL-H} = \Delta\mu_2^{EL-I}$$

III.2 Estimação de parâmetros

A previsão dos equilíbrios de THF/H₂O e THF/H₂O/CH₄ pela modelagem descrita anteriormente requer ajustes adequados de dois conjuntos de parâmetros independentes. Neste trabalho, foram estimados os parâmetros do modelo NRTL, que descreve a não idealidade da fase líquida pela presença do THF, e os parâmetros do potencial de Kihara: σ [Å], o raio intermolecular de Kihara; a [Å], o raio suave do núcleo esférico para o componente hóspede; ${}^{\varepsilon}/_{k_B}$ [K], o potencial de atração máxima de Kihara. Tais parâmetros estão inseridos na modelagem da fase hidrato para a espécie hóspede, que neste trabalho é o THF. Os parâmetros de Kihara usados para o CH₄ foram os parâmetros estimados por Sloan e Koh (2008), (a [Å]; σ [Å]; σ [Å]; σ [K]) = (0,3834; 3,14393; 155,593).

III.2.1 Função Objetivo

Neste trabalho, dois conjuntos de parâmetros foram estimados separadamente na modelagem proposta. Logo, duas funções objetivo foram minimizadas sequencialmente: uma para o conjunto de parâmetros do modelo NRTL utilizado no cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida e outra para o conjunto de parâmetros de cavidade do potencial de Kihara utilizado no cálculo das constantes de Langmuir do modelo de van der Waals e Platteeuw (1958) para a fase hidrato.

Os parâmetros do modelo NRTL foram estimados minimizando-se o somatório dos resíduos quadráticos das variáveis de saída (m) para cada experimento (l), conforme a Equação (21).

$$\operatorname{Fo}_{1}(\underline{\beta}) = \left(\sum_{m}^{N_{\operatorname{var},sai}} \sum_{l}^{N_{\operatorname{exp}}} \left(\frac{z_{\operatorname{m,l}}^{\operatorname{calc}}(\underline{\beta}) - z_{\operatorname{m,l}}^{\operatorname{exp}}}{erro \ z_{\operatorname{m,l}}^{\operatorname{exp}}} \right)^{2} \right)$$
 (21)

A metodologia de otimização implementada permitiu o uso simultâneo de dados experimentais em diferentes condições, ou seja, diferentes variáveis de saída. Logo, z assumiu os valores de pressão, composição da fase vapor e/ou coeficiente de atividade na condição de diluição infinita, a depender do arranjo de dados adotados na estratégia de estimação, Tabela 4. Para cada tipo de dado experimental a rotina permite cálculos diferentes com o modelo NRTL: para dados de diluição infinita, a rotina calcula diretamente os coeficientes de atividade usando a temperatura como variável de entrada; e para os dados de equilíbrio líquido-vapor, a rotina calcula a pressão e a composiçpaião da fase vapor no equilíbrio usando como variáveis de entrada a temperatura e a composição da fase líquida, Tabela 4.

 $\underline{\beta}$ é o conjunto de parâmetros a serem estimados. Para o modelo NRTL, foi definido como: $\underline{\beta} = (A_{1,2}, A_{2,1}, \alpha)$. O erro admitido para cada variável de saída foi de 1% da variável medida. Esse erro foi definido com o intuito de se estabelecer desvios similares para todos os pontos devido à falta de erros experimentais entre os dados obtidos da literatura.

Os Casos abordados envolveram a utilização de diferentes arranjos dos dados experimentais do sistema THF/H₂O. Dentre os dados de equilíbrio líquido-vapor utilizados havia seis conjuntos de dados a pressão constante (101,33 kPa, 93,0 kPa, 80,0 kPa, 67 kPa, 53,3 kPa e 40,0 kPa) e três conjuntos de dados a temperatura constante (343,15 K, 323,15 K e 298,15 K), em um total de 256 pontos experimentais distintos. Os dados de diluição infinita estão a pressão atmosférica (101,33 kPa) e englobam 10 pontos experimentais entre 293,15 K e 343,15 K.

Como citado anteriormente, diferentes arranjos de dados experimentais foram avaliados a fim de definir a melhor estratégia de estimação dos parâmetros do sistema THF/H₂O. Os arranjos estudados estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Arranjos experimentais para os Casos abordados na estratégia de estimação dos parâmetros do modelo NRTL.

Arranjos dos dados experimentais	Tipos de experimentos	Variáveis de entrada	Variáveis de saída (z)
Caso 1: ELV (101,33 kPa)	ELV a 101,33 kPa	$T e x_1$	$P e y_1$
Caso 2: ELV (298,15 K)	ELV a 298,15 K	$T e x_1$	$P e y_1$
Caso 3: ELV	ELV em diferentes pressões e temperaturas	$T e x_1$	$P e y_1$
Caso 4: ELV (101,33 kPa) e DI	ELV a 101,33 kPa e diluição infinita (DI)	$T e x_1 ou$ $T(DI)$	$P e y_1 ou$ $\gamma_{12}^{\infty} e \gamma_{21}^{\infty}$
Caso 5: ELV (298,15 K) e DI	ELV a 298,15 K e diluição infinita (DI)	$T e x_1 ou$ $T(DI)$	$P e y_1 ou$ $\gamma_{12}^{\infty} e \gamma_{21}^{\infty}$
Caso 6: ELV e DI	ELV em diferentes pressões e temperaturas e diluição infinita (DI)	$T e x_1 ou$ $T(DI)$	$\begin{array}{ccc} P \ e \ y_1 \ ou \\ \gamma_{12}^{\infty} \ e \ \gamma_{21}^{\infty} \end{array}$
Caso 7: DI	Diluição infinita (DI)	T(DI)	$\gamma_{12}^{\infty} \ e \ \gamma_{21}^{\infty}$

Com os arranjos experimentais definidos para cada Caso a função objetivo 1, Equação 21, pode ser explicitada pelas equações da Tabela 5.

Tabela 5 - Função objetivo 1 explícita para cada Caso estudado.

Arranjos dos	
dados	$\operatorname{Fo}_{\scriptscriptstyle 1}\!\left(\underline{\boldsymbol{\beta}}\right)$, Função objetivo 1
experimentais	
Caso 1: ELV	
(101,33 kPa)	
	$\sum_{N} \left(\left(P_{1}^{\text{calc}} \left(\beta \right) - P_{1}^{\text{exp}} \right)^{2} \left(y_{1}^{\text{calc}} \left(\beta \right) - y_{1}^{\text{exp}} \right)^{2} \right)$
Caso 2: ELV	$\operatorname{Fo}_{1}(\underline{\beta}) = \sum_{l}^{N_{\operatorname{exp}}} \left[\left(\frac{P_{1}^{\operatorname{calc}}(\underline{\beta}) - P_{1}^{\operatorname{exp}}}{\operatorname{erro} P_{1}^{\operatorname{exp}}} \right)^{2} + \left(\frac{y_{1}^{\operatorname{calc}}(\underline{\beta}) - y_{1}^{\operatorname{exp}}}{\operatorname{erro} y_{1}^{\operatorname{exp}}} \right)^{2} \right]$
(298,15 K)	$\begin{pmatrix} eno I_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} eno y_1 \end{pmatrix} \end{pmatrix}$
Caso 3: ELV	
Cara A. ELV	
Caso 4: ELV	
(101,33 kPa) e DI	$\operatorname{Fo}_{1}(\underline{\beta}) = \sum_{l}^{N_{\exp}} \left(\frac{P_{1}^{\operatorname{calc}}(\underline{\beta}) - P_{1}^{\exp}}{erro \ P_{1}^{\exp}} \right)^{2} + \left(\frac{y_{1}^{\operatorname{calc}}(\underline{\beta}) - y_{1}^{\exp}}{erro \ y_{1}^{\exp}} \right)^{2} + \left(\frac{y_{12,l}^{\operatorname{calc}}(\underline{\beta}) - \gamma_{12,l}^{\operatorname{calc}}}{erro \ \gamma_{12,l}^{\operatorname{calc}}} \right)^{2} + \left(\frac{\gamma_{21,l}^{\operatorname{calc}}(\underline{\beta}) - \gamma_{21,l}^{\operatorname{calc}}}{erro \ \gamma_{21}^{\operatorname{calc}}} \right)^{2} \right)$
Caso 5: ELV	For $(\beta) = \sum_{n=1}^{N_{\text{exp}}} \binom{\text{erro } P_1}{n}$
	$ \left \left(\gamma_{12}^{\infty} \frac{\text{calc}}{l} \left(\beta \right) - \gamma_{12}^{\infty} \frac{\text{exp}}{l} \right)^{2} \left(\gamma_{21}^{\infty} \frac{\text{calc}}{l} \left(\beta \right) - \gamma_{21}^{\infty} \frac{\text{exp}}{l} \right)^{2} \right $
(298,15 K) e DI	$\left(+\left(\frac{\frac{1}{erro}\gamma_{12,1}^{\infty}}{erro}\gamma_{12,1}^{\infty}\right)+\left(\frac{\frac{1}{erro}\gamma_{21,1}^{\infty}}{erro}\gamma_{21,1}^{\infty}\right)\right)$
Caso 6: ELV e DI	
Caso 7: DI	$\operatorname{Fo}_{1}(\underline{\beta}) = \sum_{l}^{N_{\operatorname{exp}}} \left(\left(\frac{\gamma_{12,l}^{\infty \operatorname{calc}}(\underline{\beta}) - \gamma_{12,1}^{\infty \operatorname{exp}}}{\operatorname{erro} \ \gamma_{12,1}^{\infty \operatorname{exp}}} \right)^{2} + \left(\frac{\gamma_{21,l}^{\infty \operatorname{calc}}(\underline{\beta}) - \gamma_{21,1}^{\infty \operatorname{exp}}}{\operatorname{erro} \ \gamma_{21,1}^{\infty \operatorname{exp}}} \right)^{2} \right)$

Esses diferentes arranjos têm o objetivo de elucidar o efeito da temperatura na estimação de parâmetros do modelo NRTL sob a predição dos equilíbrios líquido-vapor e sólido-líquido, principalmente ao extrapolar os resultados do modelo até as condições termodinâmicas do equilíbrio sólido-líquido. O objetivo dessa estratégia é que os mesmos parâmetros, ao serem utilizados na modelagem, sejam independentes da faixa de temperatura e pressão na qual foram estimados. Por essa razão, os dados de equilíbrio líquido-vapor não contemplados na estimação foram comparados com os dados calculados pelo modelo para validação dos parâmetros. Além disso, esta independência é avaliada através da estratégia de se estimar os parâmetros com dados

de equilíbrio líquido-vapor e/ou diluição infinita e posteriormente usar estes na previsão do equilíbrio sólido-líquido.

Na estratégia utilizada para a estimação dos parâmetros do potencial de Kihara, o critério de equilíbrio está imposto na função objetivo, Equação (22), reduzindo o custo computacional. Esta estratégia representa apenas uma condição necessária, porém não suficiente, para o equilíbrio. Então, na estimação dos parâmetros de Kihara, admitiu-se erro nas variáveis de entrada a fim de que a função objetivo considere a igualdade dos potenciais e a minimização da distância entre as condições de temperatura e composição da fase líquida no equilíbrio medidas e calculadas. Sendo, $\underline{\beta} = (a, \frac{\varepsilon}{k_B})$ neste trabalho admitiu-se que o parâmetro referente ao raio da cavidade da estrutura é igual ao tamanho do raio da molécula de THF que ocupa a cavidade, $\sigma = 3,15$ Å (Lee *et al.*, 2007).

$$\operatorname{Fo}_{2}\left(\underline{\beta}\right) = \sum_{l}^{N_{\operatorname{exp}}} \left(\frac{\Delta \mu_{2,l}^{\operatorname{EL-H}}\left(P = P_{l}^{\operatorname{exp}}, T = T_{l}^{\operatorname{exp}}, x = x_{l}^{\operatorname{exp}}, \underline{\beta}\right)}{\Delta \mu_{2,l}^{\operatorname{EL-L}}\left(P = P_{l}^{\operatorname{exp}}, T = T_{l}^{\operatorname{exp}}, x = x_{l}^{\operatorname{exp}}, \underline{\beta}\right)} \right) - 1 + \sum_{l}^{N_{\operatorname{exp}}} \left(\frac{T_{l}^{\operatorname{exp}} - T_{l}^{\operatorname{calc}}}{\operatorname{erro} T_{l}^{\operatorname{exp}}} \right)^{2} + \sum_{l}^{N_{\operatorname{exp}}} \left(\frac{x_{l}^{\operatorname{exp}} - x_{l}^{\operatorname{calc}}}{\operatorname{erro} x_{l}^{\operatorname{exp}}} \right)^{2}$$

$$(22)$$

Estes parâmetros foram estimados a partir do conjunto de dados experimentais, com 69 pontos experimentais até a composição de 20 mol% de THF, do equilíbrio hidrato-líquido de THF/H₂O a 101,33 kPa na faixa de temperatura de 272 K a 280 K. Embora nessa estratégia o mesmo conjunto de dados experimentais do ELH fora ajustado para todos os Casos, diferentes conjuntos de parâmetros de cavidade foram obtidos devido à abordagem das diferentes estratégias de estimação para obtenção dos parâmetros do modelo NRTL, concebidos previamente. O erro adotado para as variáveis de entrada foi de 0,001% e o erro adotado empiricamente para a diferença entre os potenciais a fim de se aumentar a precisão desta foi de 10⁻⁷.

O diagrama de blocos da Figura 4 esquematiza a metodologia adotada na estimação de parâmetros descrita anteriormente.

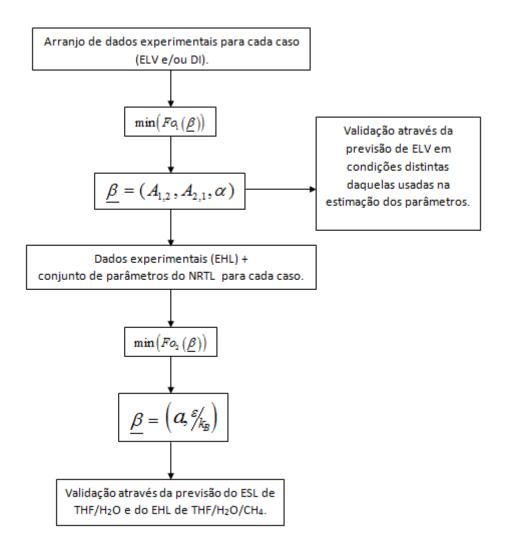


Figura 4 - Diagrama de blocos da metodologia de estimação dos conjuntos de parâmetros da modelagem.

III.2.2 Métodos de otimização

Dentre os aspectos fundamentais do problema de estimação de parâmetros está a necessidade de que o modelo se aproxime ao máximo dos dados experimentais. Logo, o procedimento de estimação de parâmetros pressupõe a existência de uma métrica. Mais ainda, requer algum tipo de rotina de otimização, dado que as previsões feitas com o

modelo não devem estar apenas próximas aos dados experimentais, mas sim o mais próximo possível (Schwaab e Pinto, 2007).

Neste trabalho, dois métodos de otimização foram combinados. O método estocástico do enxame de partículas (Schwaab, 2005) como uma forma de se fornecer uma boa estimativa inicial ao método determinístico Quasi-Newton (Press *et al.*, 1992).

Os métodos determinísticos fazem uso de técnicas clássicas do cálculo diferencial buscando os pontos onde as derivadas são nulas. Dentre estes métodos, destaca-se o método de Newton, que pressupõe aproximação de Taylor para a função objetivo. O método Quasi-Newton é uma derivação do método de Newton, onde a matriz Hessiana é aproximada por uma matriz positiva-definida (Broyden, 1970; Shanno, 1970). O código estabelece aproximações por diferenças finitas para as derivadas (Press *et al.*, 1992).

Apesar de sua rápida convergência e alta precisão, a frequente não linearidade dos modelos matemáticos imputa uma série de dificuldades aos métodos determinísticos, como a presença de mínimos locais e a alta correlação entre os parâmetros. Assim, a eficiência desses métodos depende principalmente de uma boa estimativa inicial (Schawaab, 2005).

Os chamados métodos estocásticos ou aleatórios surgem como uma alternativa eficiente. Nestes métodos, várias escolhas são feitas com base em números aleatórios, sorteados no momento de execução do código. O método do enxame de partículas foi escolhido como o método estocástico deste trabalho. O algoritmo para o método de enxame de partículas é apresentado no trabalho de Schwaab (2005). A formulação básica consiste nas Equações (23) e (24):

$$V_i^{(k+1)} = wV_i^k + c1b1(\underline{\beta}_{melhor}^k - \underline{\beta}_i^k) + c2b2(\underline{\beta}_{global}^k - \underline{\beta}_i^k)$$
(23)

$$\underline{\beta}_i^{k+1} = \underline{\beta}_i^k + V_i^{k+1} \tag{24}$$

Fundamentalmente, a ideia do algoritmo é o estabelecimento, em cada iteração (k), do movimento de cada uma das partículas (i) de um grupo composto por n partículas. Esse movimento é norteado pela lembrança da melhor posição no espaço que

a partícula já encontrou, c1, e no conhecimento da melhor posição já encontrada por todo o grupo, c2.

A ponderação (b1 e b2) entre estes dois termos é sorteada ao longo do processo, assumindo um valor diferente para cada uma das partículas e variando este valor ao longo do processo iterativo, enquanto w é responsavél por balancear o caráter de busca global ou local. Para w=1, o movimento é intenso, aumentando a exploração da região de busca. Já um valor de w=0 corresponde à baixa velocidade das partículas, reduzindo a região de busca e, consequentemente, acelerando a convergência. Uma estratégia utilizada para selecionar w é iniciar com $w_0=1$ e finalizar com $1 < w_f < 0$ (Schwaab e Pinto, 2007).

Neste trabalho, utilizou-se 100 partículas e 100 iterações e os valores dos parâmetros adotados no enxame de partículas estão na Tabela 6 e foram definidos a partir dos estudos de Cai *et al.* (2009) e Marini *et al.* (2015), que avaliaram os mesmos para diversas funções não lineares.

Tabela 6 - Parâmetros do método de otimização estocástico, enxame de partículas.

Parâmetros do enxame de partículas			
$c_1 = c_2$	2,5		
W_0	0,9		
W_f	0,4		

Na obtenção dos parâmetros do modelo NRTL, o chute inicial do método de Quasi-Newton foi definido como o ponto ótimo obtido através do método do enxame de partículas no processo de minimização da função objetivo 1, Equação (21).

No processo de minimização da função objetivo 2, Equação (22), adotou-se apenas o método determinístico Quasi-Newton. O chute inicial foi definido após o

levantamento do conjunto de parâmetros de cavidade da literatura para a mistura THF/H₂O (Deugd *et al.*, 2001; Seo *et al.*, 2001; Strobel *et al.*, 2006, Yoon *et al.*, 2012 e Heslund *et al.*, 2014a). Embora os conjuntos não fossem completamente concordantes e as previsões do equilíbrio pela literatura fossem pouco precisas em toda a faixa de composição, alguns desses conjuntos apresentaram valores similares. Os obtidos por Deugd *et al.* (2001) e Strobel *et al.* (2006) foram, então, tomados como o chute inicial na estimação de parâmetros de cavidade do modelo de van der Waals e Platteeuw (1958).

Capítulo IV Resultados e discussão

Definidas a modelagem e as estratégias de estimação de parâmetros este tópico apresenta os resultados do equilíbrio do sistema THF/H₂O, obtidos pelo cálculo de *flash*.

IV.1 Análise das estratégias de estimação de parâmetros

Diferentes estratégias foram adotadas para estimação dos parâmetros do modelo NRTL a partir do ajuste de dados experimentais nas condições de ELV e DI.

A função objetivo, avaliada na estimação dos parâmetros do modelo NRTL, foi descrita pelo mínimo do somatório dos resíduos quadráticos das variáveis de solução, Equação (21). A depender do arranjo experimental adotado em cada Caso, as variáveis de saída mudavam. No caso de cálculo de ELV, as variáveis de saída são pressão e composição da fase vapor e no caso de DI, as variavéis de saída são os coeficientes de atividade na condição de diluição infinita.

Na Tabela 7 estão os valores dos parâmetros de interação binária, $A_{i,j}$, e do parâmetro α , fator de não aleatoriedade, que foi considerado simétrico. Os parâmetros foram estimados para os arranjos de dados experimentais de cada Caso, segundo a Tabela 4.

Tabela 7 - Conjuntos de parâmetros, e seus respectivos desvios padrões, do modelo NRTL estimados através do ajuste de diferentes arranjos de dados experimentais do sistema $THF(1)/H_2O(2)$.

Arranjos dos dados experimentais	A _{1,2} [K] (THF/H ₂ O)	$\sigma_{A_{ m l,2}}$	$A_{2,1}[K]$ (H_2O/THF)	$\sigma_{\scriptscriptstyle A_{2,1}}$	α	$\sigma_{\!\scriptscriptstyle lpha}$
Caso1: ELV (101,33 kPa)	530,971	5,537	824,398	4,507	0,448833	1,983 10 ⁻³
Caso 2: ELV (298,15 K)	536,522	0,139	659,512	0,078	0,457915	4,664 10 ⁻⁵
Caso 3: ELV	532,479	0,113	826,235	0,048	0,454366	3,494 10 ⁻⁵
Caso 4: ELV(101,33 kPa) e DI	665,445	0,664	943,360	0,127	0,487773	4,852 10 ⁻⁵
Caso 5: ELV(298.15 K) e DI	536,499	0,139	659,509	0,078	0,457909	4,664 10 ⁻⁵
Caso 6: ELV e DI	532,415	0,113	826,175	0,048	0,454340	3,495 10 ⁻⁵
Caso 7: DI	592,670	447,14	752,664	380,97	0,686706	1,128

Para comparar os diferentes conjuntos de parâmetros obtidos, foi calculado um desvio médio de estimação (DME), segundo a Equação (25). O desvio foi definido pelo módulo da diferença dos dados experimentais utilizados no processo de estimação e a solução obtida pela modelagem para o ELV e/ou o coeficiente de atividade em DI, separadamente, utilizados em cada estratégia de estimação. Logo, z assumiu os valores de pressão, composição da fase vapor e/ou coeficiente de atividade na condição de diluição infinita, segundo a Tabela 4.

$$DME(\underline{\beta}) = \left(\frac{\sum_{j}^{N_{\text{var}}sai} \frac{\sum_{i}^{N_{\text{exp}}} \left| \frac{z_{i,j}^{\text{calc}}(\underline{\beta}) - z_{i,j}^{\text{exp}}}{z_{i,j}} \right|}{N_{\text{exp}} - N_{par}} \right)$$

$$N_{\text{var}} sai}$$
(25)

A mesma equação do DME foi usada no cálculo do desvio médio de validação (DMV). Entretanto, o DMV é avaliado pela diferença entre a previsão da modelagem e

os dados experimentais de ELV e/ou DI, que não foram contemplados na estimação, a fim de se validar os parâmetros estimados. Por essa razão, alguns Casos não apresentam DME e/ou DMV para dados de ELV e/ou DI e estão assinalados na Tabela 8 por um travessão (-).

Tabela 8 - Desvio médio de estimação (DME) e o desvio médio de validação (DMV) para cada tipo de dado abordado, em cada Caso, no processo de estimação.

Estratágias do estimação	DME	DME	DMV	DMV
Estratégias de estimação	(ELV)	(DI)	(ELV)	(DI)
Caso1: ELV (101,33 kPa)	9,705 10 ⁻³	-	1,540 10 ⁻¹	0,305
Caso 2: ELV (298,15 K)	$7,223\ 10^{-3}$	-	$2,762\ 10^{-1}$	0,162
Caso 3: ELV	12,86 10 ⁻³	-	-	0,302
Caso 4: ELV (101,33 kPa) e DI	26,86 10 ⁻³	0,674	1,536 10 ⁻¹	-
Caso 5: ELV (298,15 K) e DI	$7,223\ 10^{-3}$	0,162	3,208 10 ⁻¹	-
Caso 6: ELV e DI	12,72 10 ⁻³	0,301	-	-
Caso 7: DI	-	0,107	9,184 10 ⁻¹	-

Os desvios médios de estimação, Tabela 8, de cada estratégia de estimação permitem avaliar o conjunto de parâmetros que melhor adéqua a modelagem às condições de ELV e/ou DI para as quais foram estimados. Enquanto isso, os desvios médios de validação, Tabela 8, validam o conjunto de parâmetros. O menor valor de DMV determina a estratégia que melhor modelou os dados de equilíbrio em condições distintas das estimadas. Desta forma, espera-se que o conjunto de parâmetros menos dependente das condições de pressão e temperatura gere baixos valores de DME e DMV para os dados de ELV e para os dados de DI, simultaneamente.

Os Casos 2 e 5 apresentaram, ambos, o menor DME (≈7,2 10⁻³), para os dados de ELV a 298,15 K, e o valor de 0,162 para o DME e o DMV, respectivamente, calculados

para os dados de DI, sendo esse o segundo menor desvio para os dados de DI dentre as estratégias abordadas. A diferença entre essas duas estratégias foi percebida no cálculo de DMV para condições de ELV diferentes de 298,15 K, nas quais o Caso 2 (\approx 2,8 10^{-1}) apresentou um valor inferior ao Caso 5 (\approx 3,2 10^{-1}).

Dentre os demais Casos, o DME para os dados de DI do Caso 7 (0,107) foi o menor valor obtido. Entretanto, o seu DMV (≈9,2 10⁻¹) para os dados de ELV foi o maior valor calculado, o que implica que a utilização somente de dados de DI não resultou em uma modelagem consistente para todas as condições de equilíbrio do sistema. Os Casos 1 e 4 apresentaram os menores DMV (≈1,5 10⁻¹) para os dados ELV não contemplados na estimação e valores superiores aos Casos 2 e 5 para o DME dos dados a 101,33 kPa usados na estimação, tendo o Caso 4 obtido o maior valor de DME entre as estratégias abordadas tanto para os dados de ELV (26,9 10⁻³) quanto para os de DI (0,674).

A comparação dos Casos 2 e 5 permite concluir que os dados de DI apresentam pouca influência sobre a estimação dos parâmetros do modelo NRTL, assim como a comparação dos desvios do Caso 3 e do Caso 6. Entretanto, na comparação entre os Casos 1 e 4, que apresentam comportamento contrário, o DME aumenta com a adição dos dados de DI. Esse efeito é resultado do uso de dois pontos mais extremos no mesmo conjunto de dados: o ponto de maior (373,15 K a 101,33 kPa) e de menor (293,15 K a 101,33 kPa) temperatura, influenciando o ajuste do procedimento de estimação. Embora esses dois pontos estejam presentes também no Caso 6, esse conjunto contém dados em condições de ELV a baixa temperatura (298,15 K), mais próxima as condições dos dados de DI, suavizando a busca pelo ótimo a fim de abranger com maior precisão todos os dados.

Ao comparar as sete estratégias abordadas, foi constatado que o conjunto de parâmetros que permite a melhor modelagem simultaneamente das condições de equilíbrio líquido-vapor e diluição infinita é o do Caso 2, estimados contemplando dados de ELV a 298,15 K.

Cada conjunto de parâmetros da Tabela 7 foi utilizado no cálculo do coeficiente de atividade na modelagem de van der Waals e Platteeuw (1958) e Holder *et al.* (1980) e consequentemente na minimização da função objetivo 2, segundo a Equação (22).

O desvio médio de estimação (DME), Equação (26), também foi usado na avaliação da igualdade dos potenciais das fases do equilíbrio hidrato-líquido de THF/H₂O. Como o critério de equilíbrio está implícito na função objetivo 2, é necessário avaliar se esta igualdade está sendo alcançado devidamente para cada conjunto de parâmetros de Kihara estimados.

$$DME(\underline{\beta}) = \frac{1}{N_{\text{exp}} - 2} \sum_{i}^{N_{\text{exp}}} \left| \frac{\Delta \mu_{2,i}^{EL-H}(\underline{\beta}) - \Delta \mu_{2,i}^{EL-L}}{\Delta \mu_{2,i}^{EL-L}} \right|$$
(26)

A Tabela 9 mostra os desvios médios padrões e os valores dos parâmetros de Kihara estimados para cada Caso, ou seja, parâmetros do potencial de Kihara estimados com a teoria de van der Waals e Platteeuw e os parâmetros do NRTL obtidos pelas estratégias citadas anteriormente, Tabela 4. Diferentemente da estimação dos parâmetros do NRTL, os casos dessa estimação contemplaram o mesmo conjunto de dados de EHL para THF/H₂O. Ou seja, a diferença entre esses conjuntos está nos parâmetros usados na modelagem da fase líquida.

Uma análise preliminar dos resultados para o cálculo de equilíbrio é fornecida pelos valores do DME e da FO₂, na Tabela 9. Valores elevados para a função objetivo 2 são resultado da atribuição de erros muito pequenos para as variáveis medidas e o potencial na Equação 22. O valor do DME refere-se apenas à diferença de potencial químico das fases em cada caso, condição necessária, porém não suficiente, de equilíbrio, enquanto o valor da FO₂, por possuir termos referentes às variáveis de entrada (temperatura e composição da fase líquida), às quais foram atribuídos erros, permite melhor avaliar as condições suficientes de equilíbrio: igualdade dos potenciais das fases, da temperatura e da pressão (constante nessa estratégia de estimação).

Tabela 9 - Conjuntos de parâmetros de cavidade do potencial de Kihara, e seus respectivos desvios padrões, obtidos pelo ajuste dos dados de equilíbrio hidrato-líquido, com cada conjunto de parâmetros do modelo NRTL, e seus respectivos DME.

Abordagens do NRTL	<i>a</i> [Å]	σ_a	\mathcal{E}_{k_B} [K]	$\sigma_{_{arepsilon_{k_{B}}}}$	DME (10 ⁻⁴)	FO ₂ (10 ⁴)
Caso1: ELV (101,33 kPa)	0,606025	5,347 10 ⁻⁴	307,567	8,600 10 ⁻²	1,135	2,96
Caso 2: ELV (298,15 K)	0,665882	1,842 10 ⁻²	307,896	4,064	0,577	0,91
Caso 3: ELV	0,605042	5,376 10 ⁻⁴	307,630	9,181 10 ⁻²	1,136	2,94
Caso 4: ELV (101,33 kPa) e DI	0,360845	2,102 10 ⁻²	260,838	3,634 10 ⁻¹	0,887	1,38
Caso 5: ELV (298,15 K) e DI	0,665960	1,854 10 ⁻²	307,941	4,091	0,573	0,91
Caso 6: ELV e DI	0,605099	5,373 10 ⁻⁴	307,640	9,144 10 ⁻²	1,136	2,94
Caso 7: DI	0,618157	7,013 10 ⁻⁴	321,796	2,722 10 ⁻²	0,661	0,83

O conjunto de parâmetros usado na descrição da fase líquida é de grande relevância na modelagem do ponto de formação de hidrato no sistema THF/H₂O. O uso do modelo para cálculo do coeficiente de atividade tanto no potencial da fase líquida em equilíbrio com a fase hidrato, proposta por Holder *et al.* (1980), Equação (19), quanto no cálculo da fração de ocupação presente no potencial da fase hidrato segundo a modelagem de van der Waals e Platteeuw (1958), Equação (12), justifica a necessidade de um modelo consistente na previsão do equilíbrio do sistema THF/H₂O, diferentemente do que ocorre para hidratos de gases. O efeito dessa influência, embora discreto nos resultados dos parâmetros obtidos, Tabela 9, é pronunciável na determinação das condições estáveis do equilíbrio em cada Caso.

A obtenção de conjuntos similares de parâmetros, com exceção do Caso 4, permite compreender que a dependência entre esses parâmetros e os parâmetos do modelo NRTL é baixa. O efeito do uso, em conjunto, dos parâmetros do modelo NRTL

e de Kihara na predição do equilíbrio foi avaliado no cálculo das condições estáveis do equilíbrio.

Dentre os valores obtidos, o menor foi o DME dos Casos 2 e 5 (\approx 0,57 10^{-4}), que também apresentaram os melhores resultados para os desvios no cálculo do ELV e DI simultaneamente. Esses Casos apresentaram o segundo menor valor da FO₂ (\approx 0,91 10^4). O menor valor é o do Caso 7 (\approx 0,88 10^4), porém o DME desse Caso (\approx 0,66 10^{-4}), calculado para a igualdade entre os potenciais, foi superior aos dos Casos 2 e 5. Os Casos 1, 3 e 6 foram os que apresentaram os maiores valores de DME (\approx 1,13 10^{-4}), ou seja, estão mais distantes do equilíbrio. O Caso 4 apresentou um resultado distinto dos demais e o segundo maior DME (\approx 0,88 10^{-4}).

Os Casos 2 e 5 foram os conjuntos de parâmetros que permitiram a melhor modelagem do ESL, obtendo simultaneamente a menor diferença entre os potenciais químicos da água na fase líquida e hidrato (DME) e da FO₂.

IV.2 Diagramas preditos (Equilíbrio líquido-vapor e sólidolíquido): Cálculo de *flash*

A modelagem adotada no programa de cálculo de *flash* multifásico (Segtovich, 2014) permitiu, conhecidos os parâmetros estimados em cada Caso, predizer os diagramas de líquido-vapor (*P* x *T*) e sólido-líquido (*T* x x) do sistema THF/H₂O e calcular, para alguns Casos, a temperatura do equilíbrio THF/H₂O/CH₄ na faixa de pressão de 127 a 15000 kPa.

IV.2.1 Caso 1: ELV (101,33 kPa)

O modelo NRTL com o conjunto de parâmetros estimados com a estratégia do Caso 1, ajustando dados de ELV a pressão de 101,33 kPa, foi utilizado no cálculo de

flash para a previsão do ELV de THF/H₂O. A Figura 5 apresenta o resultado dessa estratégia de estimação comparando a predição das temperaturas do ponto de ebulição e do ponto de orvalho com os dados experimentais, como função da fração molar de THF em diferentes pressões, observando a formação de azeótropo a 0,82 molar descrita pela literatura (Matsuda *et al.*, 2011) na pressão de 101,33 kPa.

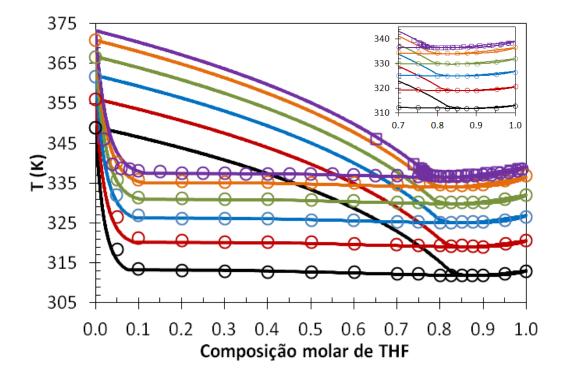


Figura 5 - Diagrama do equilíbrio líquido-vapor de sistemas isobáricos de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com os conjuntos de parâmetros do Caso 1 a 101,33 kPa (círculos e quadrados roxos (Kogan *et al.*, 1968) e curva roxa contínua), a 93 kPa (círculos laranjas (Matsuda *et al.*, 2011) e curva laranja contínua), em 80 kPa (círculos verdes (Matsuda *et al.*, 2011) e curva verde contínua), a 67 kPa (círculos azuis (Matsuda *et al.*, 2011) e curva azul contínua), a 53,3 kPa (círculos vermelhos (Matsuda *et al.*, 2011) e curva vermelha contínua) e a 40 kPa (círculos pretos (Matsuda *et al.*, 2011) e curva contínua preta).

O modelo NRTL com os parâmetros do Caso 1 também foi utilizado no cálculo de *flash* para predição de equilíbrio líquido-vapor isotérmico nas temperaturas de 343,15 K, 323,15 K e 298,15 K. O ajuste foi adequado aos dados experimentais da literatura ao longo de toda a faixa de pressão e composição, como mostrado na Figura 6.

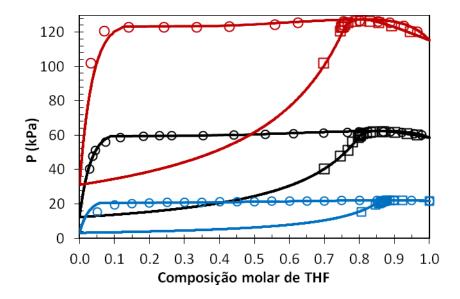


Figura 6 - Diagrama de equilíbrio líquido-vapor de sistemas isotérmicos de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem deste trabalho com os conjuntos de parâmetros do Caso 1 a 343,15 K (círculos e quadrados vermelhos (Matous *et al.*, 1972) e curva vermelha contínua), a 323,15 K (círculos e quadrados pretos (Matous *et al.*, 1972) e curva preta contínua) e a 298.15 K (Círculos e quadrados azuis (Signer *et al.*, 1969) e curva azul contínua).

Na Figura 7, apresenta-se o cálculo do coeficiente de atividade pelo modelo NRTL com os parâmetros do Caso 1 na condição de diluição infinita. O comportamento qualitativo esperado é reproduzido. Observam-se altos valores do coeficiente de diluição infinita de THF em H₂O (azul) em relação aos dados experimentais, enquanto o coeficiente de diluição infinita de H₂O em THF (vermelho) estão mais próximos dos pontos experimentais. Porém, a escassez de dados e a baixa concordância dos primeiros com os fenômenos envolvidos, como discutido anteriormente (Item II.5), dificulta a avaliação do erro da predição.

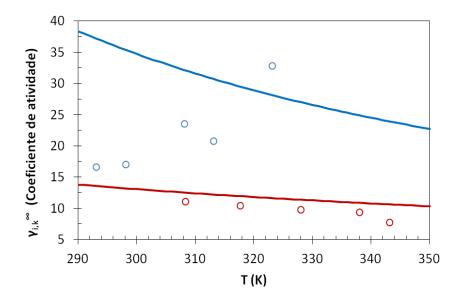


Figura 7 - Coeficientes de atividade na condição de diluição infinita versus temperatura a 101,33 kPa. Os símbolos são os dados experimentais e as curvas contínuas os valores calculados pelo modelo NRTL com os parâmetros do Caso 1 para diluição infinita de THF em H₂O (círculos azuis (Zhang, 1995; Pividal *et al.*, 1992) e curva azul contínua) e de H₂O em THF (círculos vermelhos (Bergmann e Eckert, 1991; Shealy e Sandler, 1988) e curva vermelha contínua).

O conjunto de parâmetros do Caso 1 estimados para o modelo NRTL prevê com boa adequação as temperaturas, pressões e composições das fases no equilíbrio líquidovapor, com um DME de aproximadamente 9,7 10⁻³ no ajuste dos dados a 101,33 kPa e um DMV de aproximadamente 1,5 10⁻¹ para o ajuste dos demais dados de ELV e 0,305 para os dados de DI. Ou seja, os dados ELV foram bem ajustados, porém foi baixa a precisão dos dados DI.

Essa abordagem do NRTL (Caso 1) foi extrapolada e utilizada no cálculo do coeficiente de atividade do THF e da H₂O na modelagem de van der Waals e Platteew (1958) e Holder *et al.* (1980) para previsão do equilíbrio sólido-líquido de THF/H₂O a 101,33 kPa, a temperaturas cerca de 20 K abaixo do ELV.

A Figura 8 mostra o diagrama T-x, no qual o cálculo de *flash* prevê o equilíbrio trifásico, hidrato-gelo-líquido (azul), na temperatura de 271,8 K com um erro de 0,2 K em relação à temperatura média de 272 ± 0,2 K dos dados experimentais (Delahaye *et al.*, 2006 e Anderson *et al.*, 2007). O equilíbrio gelo-líquido (amarelo) apresenta um leve deslocamento para temperaturas mais baixas, porém a estimativa reportada por

Anderson *et al.* (2007) de \pm 0,2 K de erro experimental permite concluir que o ajuste foi adequado em ambos os equilíbrios (EHGL e EGL).

O equilíbrio hidrato-líquido (vermelho), Figura 8, possui uma previsão adequada dos dados até 0,03 molar de THF, região predominantemente promotora. Na composição de fusão congruente (5,56% molar de THF), composição na qual os valores mais precisos da temperatura de equilíbrio (277,55 ± 0,1K) são observados na literatura (Gough e Davidson, 1971), o modelo do Caso 1 prevê a temperatura de fusão congruente em 277,31 K. Embora esteja fora do valor mais preciso segundo a literatura, atende à variação de 0,8 K relativa à máxima diferença presente na gama de dados experimentais avaliada na estimação.

Foi observado um perfil crescente de temperatura na faixa de composição de 0,1 a 0,3 molar de THF na Figura 8. Temperaturas superiores à do ponto de fusão congruente, ponto de composição onde atingimos a maior temperatura de fusão ao resfriar o sistema (Delahaye *et al.*, 2006), são observadas com o aumento da composição. Comportamento esse inadequado ao comportamento experimental do sistema THF/H₂O.

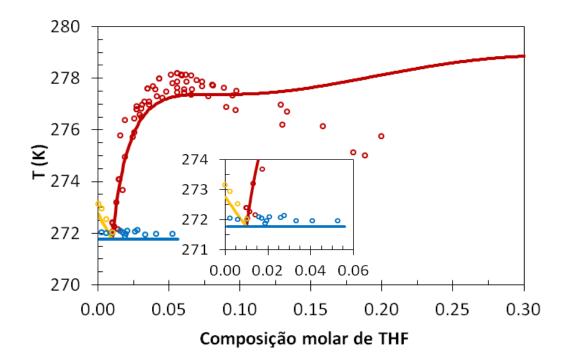


Figura 8 - Diagrama de equilíbrio líquido-sólido do sistema isobárico de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com o conjuntos de parâmetros do Caso 1 a 101,33 kPa. Os círculos vermelhos (Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000) e a curva vermelha contínua prevê o equilíbrio hidrato-líquido. Os círculos azuis (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva azul contínua prevê o equilíbrio hidrato-gelo-líquido. Os círculos amarelos (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva amarela contínua prevê o equilíbrio gelo-líquido.

A modelagem avaliada no Caso 1 é adequada à previsão do equilíbrio líquidovapor em temperaturas elevadas e diferentes pressões e prevê adequadamente o equilíbrio sólido-líquido a pressão ambiente na região promotora de hidrato de THF, porém erra a previsão na região inibidora.

IV.2.2 Caso 2: ELV (298,15 K)

Na previsão do equilíbrio THF/H₂O com a estratégia do Caso 2 foi utilizado o conjunto de parâmetros estimados para dados de ELV na condição de 298,15 K. A Figura 9 apresenta a comparação dos diagramas isobáricos preditos por cálculo de *flash*

com os dados experimentais da literatura. O modelo descreveu com boa precisão o equilíbrio líquido-vapor em diversas pressões e temperaturas, superiores às condições de estimação, inclusive o ponto de azeótropo (0,82 molar) em 101,33 kPa (Delahaye *et al.*, 2006). Entretanto, para as mais altas pressões e temperaturas (80 kPa, 93 kPa e 101,33 kPa) foi observado um maior desvio nas composições inferiores a 0,1 molar de THF.

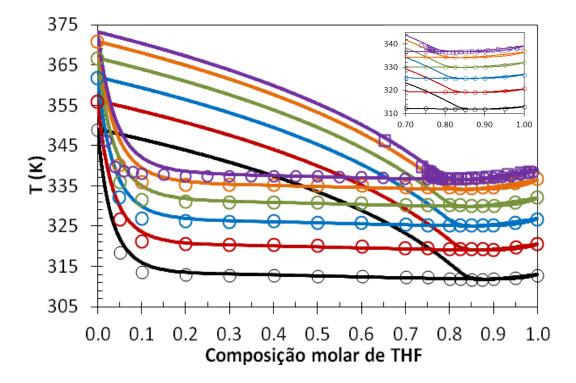


Figura 9 - Diagrama de equilíbrio líquido-vapor de sistemas isobáricos de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com os conjuntos de parâmetros do Caso 2 a 101,33 kPa (círculos e quadrados roxos (Kogan *et al.*, 1968) e curva roxa contínua), a 93 kPa (círculos laranjas (Matsuda *et al.*, 2011) e curva laranja contínua), em 80 kPa (círculos verdes (Matsuda *et al.*, 2011) e curva verde contínua), a 67 kPa (círculos azuis (Matsuda *et al.*, 2011) e curva azul contínua), a 53,3 kPa (círculos vermelhos (Matsuda *et al.*, 2011) e curva vermelha contínua) e a 40 kPa (círculos pretos (Matsuda *et al.*, 2011) e curva contínua preta).

Diagramas isotérmicos do equilíbrio líquido-vapor também foram calculados. Na Figura 10, são observados ajustes adequados da modelagem aos equilíbrios a 298,15 K

em toda a faixa de composição e maiores erros para a previsão a 343,15 K e 323,15 K em composições inferiores a 0,15 molar de THF.

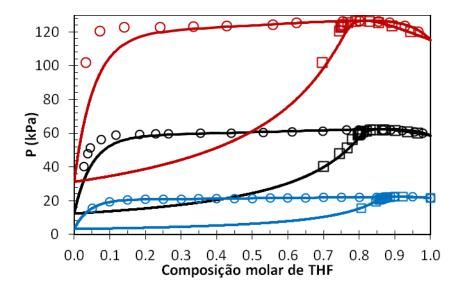


Figura 10 - Equilíbrio líquido-vapor de sistemas isotérmicos de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem deste trabalho com os conjuntos de parâmetros do Caso 2 a 343,15 K (círculos e quadrados vermelhos (Matous *et al.*, 1972) e curva vermelha contínua), a 323,15 K (círculos e quadrados pretos (Matous *et al.*, 1972) e curva preta contínua) e a 298.15 K (Círculos e quadrados azuis (Signer *et al.*, 1969) e curva azul contínua).

O cálculo do coeficiente de diluição infinita reproduziu a tendência esperada. A pouca dependência do coeficiente de atividade com a temperatura para a condição de diluição infinita de H₂O em THF (vermelho), próximas aos valores dos dados experimentais, e a redução do coeficiente de atividade com o aumento da temperatura para THF em H₂O (azul), podem ser vistas na Figura 11.

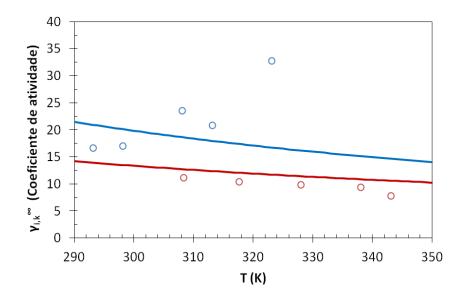


Figura 11 - Coeficientes de atividade na condição de diluição infinita versus temperatura a 101,33 kPa. Os símbolos são os dados experimentais e as curvas contínuas os valores calculados pelo modelo NRTL com os parâmetros do Caso 2 para diluição infinita de THF em H₂O (círculos azuis (Zhang, 1995; Pividal *et al.*, 1992) e curva azul contínua) e de H₂O em THF (círculos vermelhos (Bergmann e Eckert, 1991; Shealy e Sandler, 1988) e curva vermelha contínua).

O conjunto de parâmetros obtido pela estratégia do Caso 2 do modelo NRTL e do potencial de Kihara, dada a modelagem anterior, geraram o diagrama da Figura 12. O resultado apresenta o equilíbrio hidrato-gelo-líquido (azul) em 271,9 K, adequado a temperatura experimental de 272,0 \pm 0,2 K (Delahaye *et al.*, 2006; Anderson *et al.*, 2007), e gelo-líquido (amarelo) dentro da margem de erro experimental, \pm 0,2 K.

O equilíbrio hidrato-líquido (vermelho), Figura 12, apresentou uma previsão concordante, para toda a faixa de composição, dentro da variação de 0,8 K, máxima diferença entre as medições obtidas na literatura. A exceção a essa variação foi observada apenas para dois pontos experimentais nas composições em torno de 0,185 de fração molar de THF no trabalho de Makino *et al.* (2005), no qual a composição da fase líquida não foi medida experimentalmente e sim calculada pela equação de estado PR-SV. Na composição de fusão congruente (277,55 ± 0,1 K, Gough e Davidson, 1971), 5,56% molar, a temperatura máxima do equilíbrio foi calculada com o valor de 277,50 K.

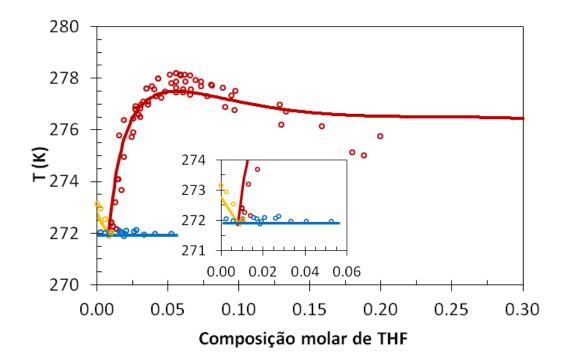


Figura 12 - Equilíbrio sólido-líquido do sistema isobárico de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com o conjuntos de parâmetros do Caso 2 a 101,33 kPa. Os círculos vermelhos (Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000) e a curva vermelha contínua prevê o equilíbrio hidrato-líquido. Os círculos azuis (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva azul contínua prevê o equilíbrio hidrato-gelo-líquido. Os círculos amarelos (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva amarela contínua prevê o equilíbrio gelo-líquido.

A modelagem proposta com os parâmetros estimados pela estratégia do Caso 2 permitiu cálculos mais precisos das condições de equilíbrio avaliadas. Então, com o objetivo de validação dos parâmetros obtidos, esses conjuntos foram usados no cálculo da temperatura de equilíbrio da formação de hidrato duplo de THF e CH₄, apresentado a seguir.

Na Figura 13, apresenta-se o diagrama de P versus T para o sistema THF/H₂O/CH₄ em diferentes composições de THF (1,07 mol%, 3,0 mol%, 5,0 mol%, 6,0 mol% e 10,08 mol%) e o diagrama do sistema H₂O/CH₄, que forma estrutura I, calculado pela modelagem com os parâmetros de Kihara de Sloan e Koh (2008). O cálculo do equilíbrio foi adequado aos dados experimentais apresentando um leve desvio em temperaturas muito elevadas na presença de THF. Observa-se o efeito promotor de hidrato do THF (aumento da temperatura de formação para uma mesma

pressão) em comparação com o sistema de formação de hidrato de metano puro. Porém, existe um limite para o efeito promotor do THF. Acima de 3,0 mol% (azul) o aumento da temperatura deixa de ser significativo e o THF apresenta um leve efeito inibidor, já que a curva de equilíbrio em 5,0 mol% (amarela) está a temperaturas levemente mais altas que a 10,08 mol% (verde), que sobrepõem a curva a 3,0 mol% (azul).

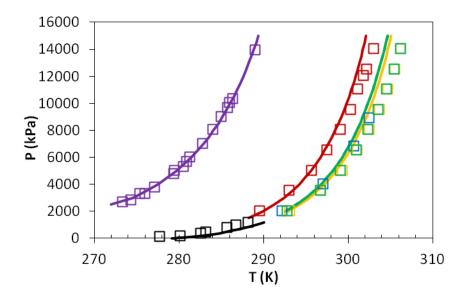


Figura 13 - Diagrama P-T do sistema THF/H₂O/CH₄. Cálculo da temperatura de equilíbrio para 1,07 mol% (quadrados (Deugd *et al.*, 2001) e curva contínua vermelhos), 3,0 mol% (quadrados (Seo *et al.*, 2001) e curva contínua azuis), 5,0 mol% (quadrados (Deugd *et al.*, 2001) e curva contínua amarelos), 6.0 mol% (quadrados (Zhang *et al.*, 2005) e curva contínua pretos) e 10,08 mol% (quadrados (Deugd *et al.*, 2001) e curva contínua verdes) com os parâmetros do Caso 2. Diagrama P-T do sistema H₂O/CH₄ (quadrados (De Roo *et al.*, 1983) e curva contínua roxos).

IV.2.3 Caso 3: ELV

A modelagem do Caso 3 utilizou os parâmetros estimados com ajuste de dados de ELV em todas as condições de pressão e temperatura dos dados experimentais descritos anteriormente.

A Figura 14 apresenta diagramas isobáricos de equilíbrio líquido-vapor do sistema THF/H₂O. Esses equilíbrios preditos pelo cálculo de *flash* se adequam aos dados experimentais da literatura, inclusive o azeótropo a 0,82 molar e 101,33 kPa.

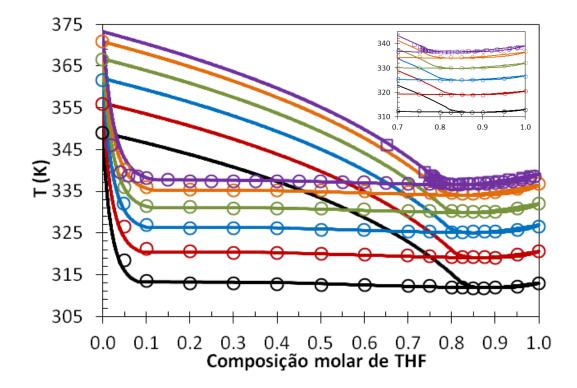


Figura 14 - Equilíbrio líquido-vapor de sistemas isobáricos de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com os conjuntos de parâmetros do Caso 3 a 101,33 kPa (círculos e quadrados roxos (Kogan *et al.*, 1968) e curva roxa contínua), a 93 kPa (círculos laranjas (Matsuda *et al.*, 2011) e curva laranja contínua), a 80 kPa (círculos verdes (Matsuda *et al.*, 2011) e curva verde contínua), a 67 kPa (círculos azuis (Matsuda *et al.*, 2011) e curva azul contínua), a 53,3 kPa (círculos vermelhos (Matsuda *et al.*, 2011) e curva vermelha contínua) e a 40 kPa (círculos pretos (Matsuda *et al.*, 2011) e curva contínua preta).

Diagramas isotérmicos do equilíbrio líquido-vapor também foram previstos com parâmetros do Caso 3 com boa adequação, como demonstra a Figura 15.

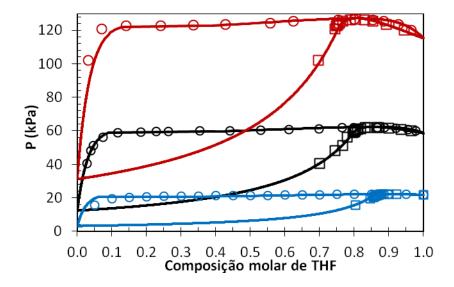


Figura 15 - Equilíbrio líquido-vapor de sistemas isotérmicos de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem deste trabalho com os conjuntos de parâmetros do Caso 3 a 343,15 K (círculos e quadrados vermelhos (Matous *et al.*, 1972) e curva vermelha contínua), a 323,15 K (círculos e quadrados pretos (Matous *et al.*, 1972) e curva preta contínua) e a 298.15 K (Círculos e quadrados azuis (Signer *et al.*, 1969) e curva azul contínua).

O coeficiente de diluição infinita foi calculado utilizando os parâmetros obtidos neste Caso. Na Figura 16, a tendência dos dados experimentais para a condição de diluição infinita de H₂O em THF (vermelha) é reproduzida, porém o modelo não é preciso no cálculo do coeficiente de atividade, enquanto o cálculo da condição de diluição infinita de THF em H₂O (azul) apresenta a tendência esperada, porém diferente dos dados experimentais. Vale observar ainda que os dados experimentais nessas condições são escassos e não reproduzem os fenômenos esperados para DI de THF em H₂O, Item II.5.

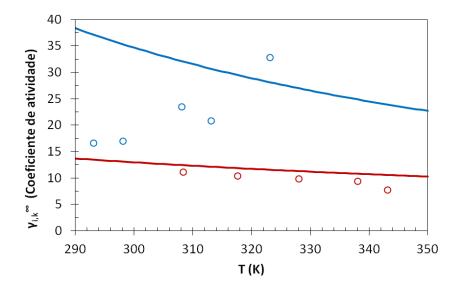


Figura 16 - Coeficientes de atividade na condição de diluição infinita versus temperatura a 101,33 kPa. Os símbolos são os dados experimentais e as curvas contínuas os valores calculados pelo modelo NRTL com os parâmetros do Caso 3 para diluição infinita de THF em H₂O (círculos azuis (Zhang, 1995; Pividal *et al.*, 1992) e curva azul contínua) e de H₂O em THF (círculos vermelhos (Bergmann e Eckert, 1991; Shealy e Sandler, 1988) e curva vermelha contínua).

Na Figura 17 está o cálculo de equilíbrio líquido-sólido com os parâmetros da abordagem do Caso 3. Observa-se o equilíbrio de hidrato-gelo-líquido (azul) no limite inferior do erro experimental 272,0 ± 0,2 K (Delahaye *et al.*, 2006; Anderson *et al.*, 2007), assim como o equilíbrio gelo-líquido (amarelo). O equilíbrio hidrato-líquido (vermelho) se adequou aos dados experimentais até a composição de 0,1 molar e apresentou, em maiores concentrações, temperaturas superiores à temperatura de fusão congruente. Tal temperatura foi predita em 277,32 K na composição de fusão congruente, 5,56 mol%, inferior ao valor de 277,55 ± 0,1 K de Gough e Davidson (1971).

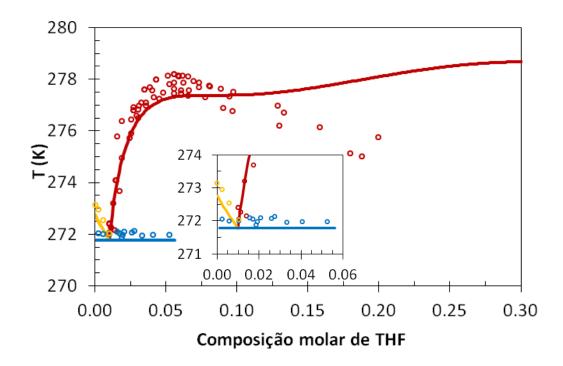


Figura 17 - Equilíbrio sólido-líquido do sistema isobárico de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com o conjuntos de parâmetros do Caso 3 a 101,33 kPa. Os círculos vermelhos (Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000) e a curva vermelha contínua prevê o equilíbrio hidrato-líquido. Os círculos azuis (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva azul contínua prevê o equilíbrio hidrato-gelo-líquido. Os círculos amarelos (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva amarela contínua prevê o equilíbrio gelo-líquido.

A modelagem com os parâmetros do Caso 3 apresentou boa previsão do equilíbrio líquido-vapor, porém acerta o equilíbrio hidrato-líquido apenas na região promotora de hidrato do THF, resultado similar ao apresentado pelo Caso 1.

IV.2.4 Caso 4: ELV (101,33 kPa) e DI

As estratégias de estimação de parâmetros dos Casos 4, 5 e 6 contemplou os arranjos experimentais dos Casos 1, 2 e 3, respectivamente, adicionando a esses os dados de diluição infinita do sistema. Para o Caso 4 foram utilizados os dados de ELV a 101,33 kPa junto aos dados de DI.

Na Figura 18, o cálculo de *flash* reproduz adequadamente o comportamento dos dados experimentais nas pressões avaliadas. Porém, nas pressões de 53,3 kPa e 40 kPa, os cálculos apresentam uma mudança menos suave em torno de 0,5 molar.

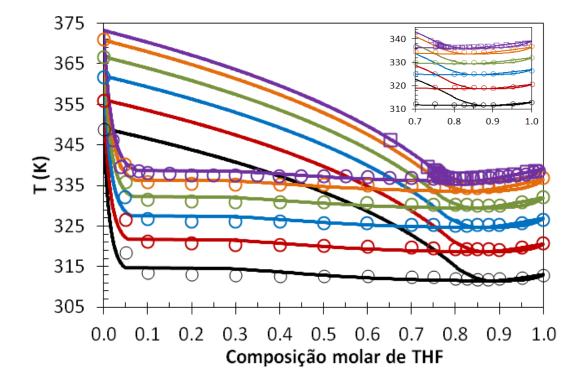


Figura 18 - Equilíbrio líquido-vapor de sistemas isobáricos de THF/H_2O . Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com os conjuntos de parâmetros do Caso 4 a 101,33 kPa (círculos e quadrados roxos (Kogan et~al., 1968) e curva roxa contínua), a 93 kPa (círculos laranjas (Matsuda et~al., 2011) e curva laranja contínua), a 80 kPa (círculos verdes (Matsuda et~al., 2011) e curva verde contínua), a 67 kPa (círculos azuis (Matsuda et~al., 2011) e curva azul contínua), a 53,3 kPa (círculos vermelhos (Matsuda et~al., 2011) e curva vermelha contínua) e a 40 kPa (círculos pretos (Matsuda et~al., 2011) e curva contínua preta).

A Figura 19 mostra a predição de diagramas isotérmicos do equilíbrio líquidovapor de THF/H₂O do Caso 4. Neste Caso, os cálculos reproduziram os dados experimentais e a mesma mudança menos suave em torno de 0,5 molar foi observada a 298,15 K.

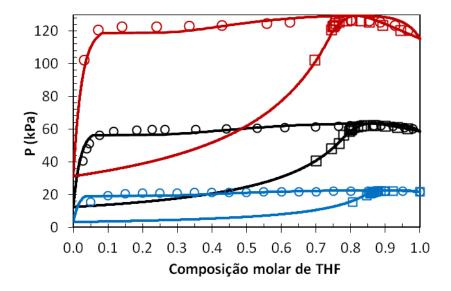


Figura 19 - Equilíbrio líquido-vapor de sistemas isotérmicos de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem deste trabalho com os conjuntos de parâmetros do Caso 4 a 343,15 K (círculos e quadrados vermelhos (Matous *et al.*, 1972) e curva vermelha contínua), a 323,15 K (círculos e quadrados pretos (Matous *et al.*, 1972) e curva preta contínua) e a 298.15 K (Círculos e quadrados azuis (Signer *et al.*, 1969) e curva azul contínua).

Também foram calculados com os parâmetros do Caso 4 os coeficientes de atividade em diluição infinita, como mostrado na Figura 20. O comportamento qualitativo foi reproduzido, porém os desvios dos dados experimentais foram até 20 unidades superiores aos observados nos Casos anteriores, mesmo para a condição de DI de H₂O em THF (vermelho), dados que apresentam maior confiabilidade.

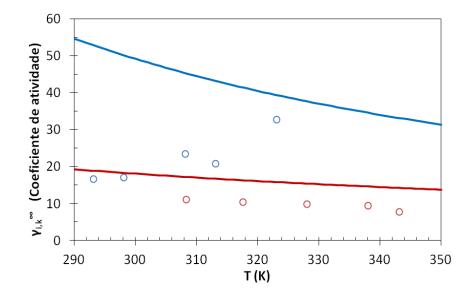


Figura 20 - Coeficientes de atividade na condição de diluição infinita versus temperatura a 101,33 kPa. Os símbolos são os dados experimentais e as curvas contínuas os valores calculados pelo modelo NRTL com os parâmetros do Caso 4 para diluição infinita de THF em H₂O (círculos azuis (Zhang, 1995; Pividal *et al.*, 1992) e curva azul contínua) e de H₂O em THF (círculos vermelhos (Bergmann e Eckert, 1991; Shealy e Sandler, 1988) e curva vermelha contínua).

O conjunto de parâmetros do modelo NRTL e do potencial de Kihara da modelagem do Caso 4 foi empregado na determinação das condições estáveis do equilíbrio sólido-líquido apresentado na Figura 21. O equilíbrio hidrato-gelo-líquido (azul) foi predito na temperatura de 271,6 K. Esse Caso apresentou o maior erro, entre os Casos estudados, em relação aos dados experimentais em 272,0 ± 0,2 K (Delahaye *et al.*, 2006; Anderson *et al.*, 2007) e o equilíbrio gelo-líquido (amarelo) foi concordante com os dados experimentais. O cálculo de equilíbrio hidrato-líquido (vermelho) reproduziu os dados experimentais até a composição de 0,125 molar com acurácia e apresentou a temperatura máxima de 277,62 K na composição de 5,56 mol%, concordante com a precisão do ponto de fusão congruente segundo a literatura, 277,55 ± 0,1 K (Gough e Davidson, 1971). Porém, nesse cálculo um segundo máximo de temperatura em torno de 0,22 molar em 277,0 K foi observado. Esse ponto não é reportado pelos dados experimentais, escassos nessa região.

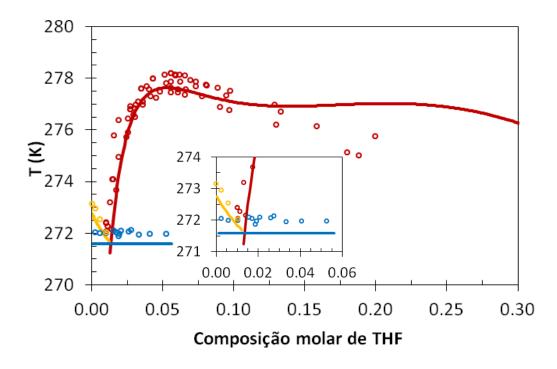


Figura 21 - Equilíbrio sólido-líquido do sistema isobárico de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com o conjuntos de parâmetros do Caso 4 a 101,33 kPa. Os círculos vermelhos (Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000) e a curva vermelha contínua prevê o equilíbrio hidrato-líquido. Os círculos azuis (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva azul contínua prevê o equilíbrio hidrato-gelo-líquido. Os círculos amarelos (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva amarela contínua prevê o equilíbrio gelo-líquido.

A abordagem do Caso 4 permitiu boas avaliações do ELV e foi capaz de predizer o equilíbrio de hidrato de THF dentro da variação dos resultados experimentais, com exceção aos dados em torno de 0,2 molar, discutíveis quanto a sua exatidão. Ou seja, a precisão desse cálculo foi similar à do Caso 2. Embora tenha apresentado um segundo máximo fora da composição de fusão congruente, a boa predição de uma ampla faixa da região estudada motivou a realização de cálculos de equilíbrio do sistema THF/H₂O/CH₄ com esse conjunto de parâmetros, a fim de testar a transferibilidade dos mesmos.

Na Figura 22, o equilíbrio do sistema THF/H₂O/CH₄ apresentou em todas as composições de THF um deslocamento para temperaturas inferiores às experimentais. A falta de acurácia dos cálculos com esse conjunto de parâmetros permite verificar que os mesmos não são transferíveis para condições distintas às estimadas do Caso 4.

Resultado esse justificado pelo uso de dois pontos extremos no mesmo conjunto de dados comtemplados para a estimação dos parâmetros do NRTL: o ponto de maior (373,15 K a 101,33 kPa) e de menor (293,15 K a 101,33 kPa) temperatura, prejudicando o processo de busca pelo ótimo.

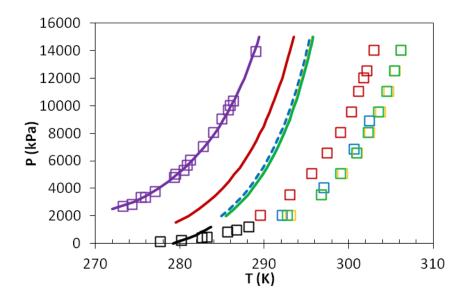


Figura 22 - Diagrama P-T do sistema THF/H₂O/CH₄. Cálculo da temperatura de equilíbrio para 1,07 mol% (quadrados (Deugd *et al.*, 2001) e curva contínua vermelhos), 3,0 mol% (quadrados (Seo *et al.*, 2001) e curva contínua azuis), 5,0 mol% (quadrados (Deugd *et al.*, 2001) e curva contínua amarelos), 6.0 mol% (quadrados (Zhang *et al.*, 2005) e curva contínua pretos) e 10,08 mol% (quadrados (Deugd *et al.*, 2001) e curva contínua verdes) com os parâmetros do Caso 4. Diagrama P-T do sistema H₂O/CH₄ (quadrados (De Roo *et al.*, 1983) e curva contínua roxos).

IV.2.5 Caso 5: ELV (298,15 K) e DI

Os parâmetros do NRTL no Caso 5 foram estimados com os dados de ELV a 298,15 K acrescidos dos dados de DI. O resultado do cálculo das condições de equilíbrio líquido-vapor estáveis nesse Caso está nas Figura 23 e Figura 24.

Na Figura 23, o equilíbrio líquido-vapor foi reproduzido com acurácia de até 0,1 molar para todas as pressões calculadas. Nas pressões mais altas (101,33 kPa e 93 kPa)

a partir dessa composição a predição é menos precisa. O ponto do azeótropo também foi obtido com exatidão (0,82 molar).

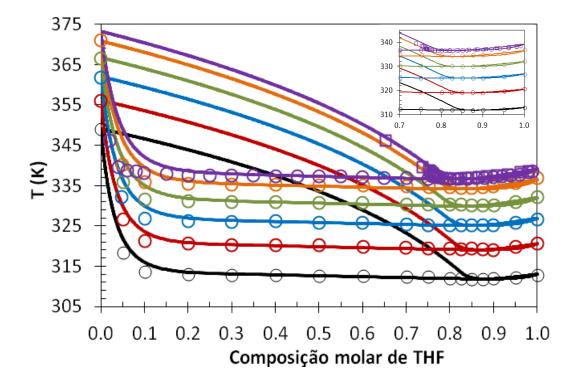


Figura 23 - Equilíbrio líquido-vapor de sistemas isobáricos de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com os conjuntos de parâmetros do Caso 5 a 101,33 kPa (círculos e quadrados roxos (Kogan *et al.*, 1968) e curva roxa contínua), a 93 kPa (círculos laranjas (Matsuda *et al.*, 2011) e curva laranja contínua), a 80 kPa (círculos verdes (Matsuda *et al.*, 2011) e curva verde contínua), a 67 kPa (círculos azuis (Matsuda *et al.*, 2011) e curva azul contínua), a 53,3 kPa (círculos vermelhos (Matsuda *et al.*, 2011) e curva vermelha contínua) e a 40 kPa (círculos pretos (Matsuda *et al.*, 2011) e curva contínua preta).

A Figura 24 mostra cálculos precisos de equilíbrio líquido-vapor para temperaturas constantes com exceção dos pontos a partir de 0,1 molar a 343,15 K e 323,15 K.

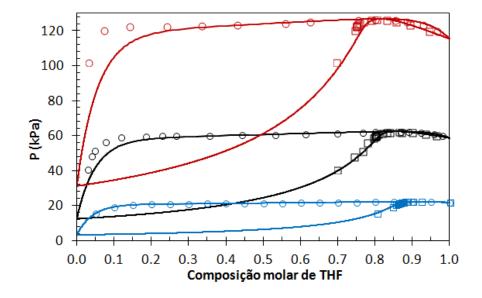


Figura 24 - Equilíbrio líquido-vapor de sistemas isotérmicos de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem deste trabalho com os conjuntos de parâmetros do Caso 5 a 343,15 K (círculos e quadrados vermelhos (Matous *et al.*, 1972) e curva vermelha contínua), a 323,15 K (círculos e quadrados pretos (Matous *et al.*, 1972) e curva preta contínua) e a 298.15 K (Círculos e quadrados azuis (Signer *et al.*, 1969) e curva azul contínua).

Na Figura 25, o cálculo do coeficiente de atividade em diluição infinita versus temperatura com esse conjunto de parâmetros foi reproduzido de acordo com a tendência esperada. Na condição de DI de H₂O em THF (vermelho), os valores estão levemente mais altos que os calculados experimentalmente e na DI de THF em H₂O (azul), a curva representa a média dos valores experimentais, entretanto esses dados apresentam uma tendência contraria à esperada, como discutido no Item II.5.

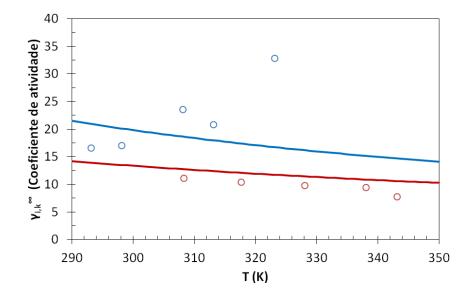


Figura 25 - Coeficientes de atividade na condição de diluição infinita versus temperatura a 101,33 kPa. Os símbolos são os dados experimentais e as curvas contínuas os valores calculados pelo modelo NRTL com os parâmetros do Caso 5 para diluição infinita de THF em H₂O (círculos azuis (Zhang, 1995; Pividal *et al.*, 1992) e curva azul contínua) e de H₂O em THF (círculos vermelhos (Bergmann e Eckert, 1991; Shealy e Sandler, 1988) e curva vermelha contínua).

Os parâmetros do NRTL anteriores foram usados na estimação dos parâmetros de Kihara com dados do equilíbrio sólido-líquido a 101,33 kPa. A predição do equilíbrio sólido-líquido com esses parâmetros é mostrada na Figura 26. Os resultados para o equilíbrio hidrato-gelo-líquido (azul), gelo-líquido (amarelo) e hidrato-líquido (vermelho) foram idênticos aos resultados obtidos no Caso 2, no qual a estimação contemplou apenas os dados de ELV a 298,15 K. Esse resultado era esperado pela obtenção do mesmo valor do DME ($\approx 0,57\ 10^{-4}$) e da FO₂ ($\approx 0,91\ 10^{4}$) na estimação dos parâmetros de Kihara.

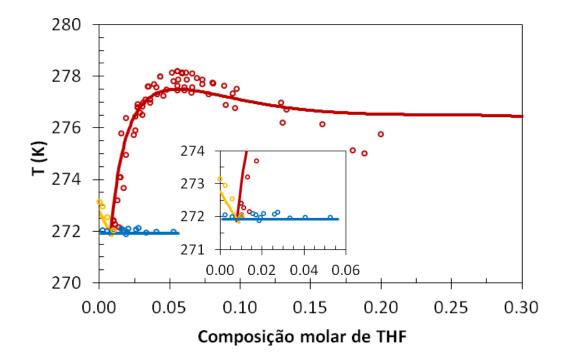


Figura 26 - Equilíbrio sólido-líquido do sistema isobárico de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com o conjuntos de parâmetros do Caso 5 a 101,33 kPa. Os círculos vermelhos (Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000) e a curva vermelha contínua prevê o equilíbrio hidrato-líquido. Os círculos azuis (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva azul contínua prevê o equilíbrio hidrato-gelo-líquido. Os círculos amarelos (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva amarela contínua prevê o equilíbrio gelo-líquido.

Devido à acurácia da predição do equilíbrio sólido-líquido, a transferibilidade desses parâmetros foi testada no cálculo de equilíbrio do sistema THF/H₂O/CH₄. O resultado desse cálculo é mostrado na Figura 27. Observa-se que a metodologia foi capaz de predizer os dados experimentais apresentando um pequeno erro a pressões elevadas, resultado análogo ao do Caso 2.

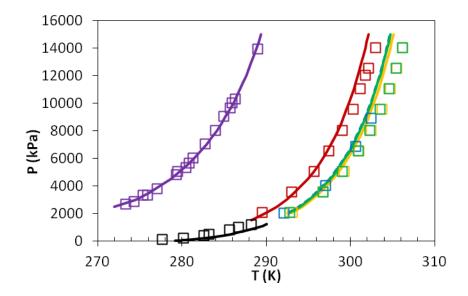


Figura 27 - Diagrama P-T do sistema THF/H₂O/CH₄. Cálculo da temperatura de equilíbrio para 1,07 mol% (quadrados (Deugd *et al.*, 2001) e curva contínua vermelhos), 3,0 mol% (quadrados (Seo *et al.*, 2001) e curva contínua azuis), 5,0 mol% (quadrados (Deugd *et al.*, 2001) e curva contínua amarelos), 6.0 mol% (quadrados (Zhang *et al.*, 2005) e curva contínua pretos) e 10,08 mol% (quadrados (Deugd *et al.*, 2001) e curva contínua verdes) com os parâmetros do Caso 5. Diagrama P-T do sistema H₂O/CH₄ (quadrados (De Roo *et al.*, 1983) e curva contínua roxos).

IV.2.6 Caso 6: ELV e DI

Para o Caso 6, os parâmetros do NRTL foram estimados contemplando todos dados experimentais de ELV e os dados de DI. A Figura 28 mostra a predição do equilíbrio desse Caso com acurácia nas diferentes pressões, com exceção do ponto em 0,05 molar de THF para 101,33 kPa, similar ao Caso 3.

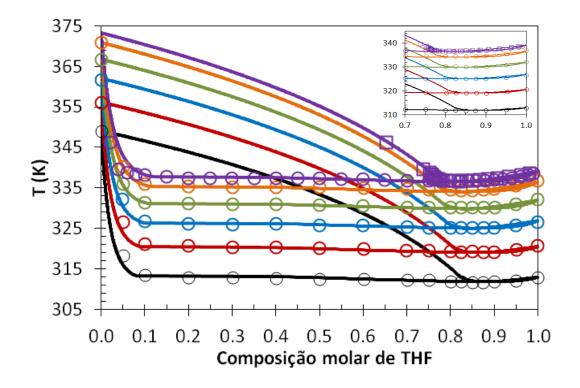


Figura 28 - Equilíbrio líquido-vapor de sistemas isobáricos de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com os conjuntos de parâmetros do Caso 6 a 101,33 kPa (círculos e quadrados roxos (Kogan *et al.*, 1968) e curva roxa contínua), a 93 kPa (círculos laranjas (Matsuda *et al.*, 2011) e curva laranja contínua), a 80 kPa (círculos verdes (Matsuda *et al.*, 2011) e curva verde contínua), a 67 kPa (círculos azuis (Matsuda *et al.*, 2011) e curva azul contínua), a 53,3 kPa (círculos vermelhos (Matsuda *et al.*, 2011) e curva vermelha contínua) e a 40 kPa (círculos pretos (Matsuda *et al.*, 2011) e curva contínua preta).

Na Figura 29, o ELV calculado em diferentes temperaturas também é preciso em toda a faixa de composição.

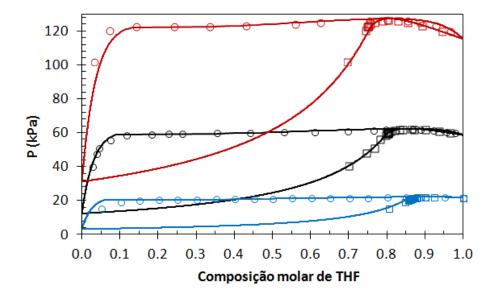


Figura 29 - Equilíbrio líquido-vapor de sistemas isotérmicos de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem deste trabalho com os conjuntos de parâmetros do Caso 6 a 343,15 K (círculos e quadrados vermelhos (Matous *et al.*, 1972) e curva vermelha contínua), a 323,15 K (círculos e quadrados pretos (Matous *et al.*, 1972) e curva preta contínua) e a 298.15 K (Círculos e quadrados azuis (Signer *et al.*, 1969) e curva azul contínua).

O cálculo do coeficiente de atividade em diluição infinita reproduziu o comportamento qualitativo esperado, conforme mostra na Figura 30. Para a condição de DI de H₂O em THF (vermelho), a curva está levemente deslocada para valores superiores aos experimentais. Já para os dados experimentais de THF em H₂O (azul), o modelo reproduz o comportamento esperado e a curva está bem acima da média dos mesmos. A falta de acurácia dos dados de DI de THF em H₂O dificultam a formulação de conclusões sobre os resultados.

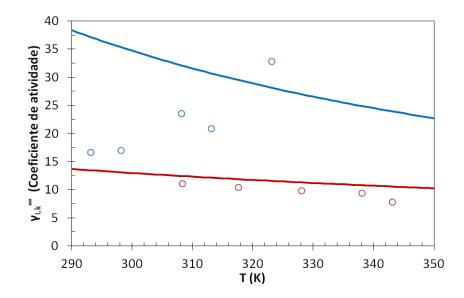


Figura 30 - Coeficientes de atividade na condição de diluição infinita versus temperatura a 101,33 kPa. Os símbolos são os dados experimentais e as curvas contínuas os valores calculados pelo modelo NRTL com os parâmetros do Caso 6 para diluição infinita de THF em H₂O (círculos azuis (Zhang, 1995; Pividal *et al.*, 1992) e curva azul contínua) e de H₂O em THF (círculos vermelhos (Bergmann e Eckert, 1991; Shealy e Sandler, 1988) e curva vermelha contínua).

O equilíbrio sólido-líquido predito com os parâmetros de Kihara, estimados com a modelagem do NRTL do Caso 6, foi idêntico ao comportamento obtido no Caso 3, conforme mostrado na Figura 31. Esse resultado ressalta a pouca influência dos dados de DI nessa estratégia de estimação.

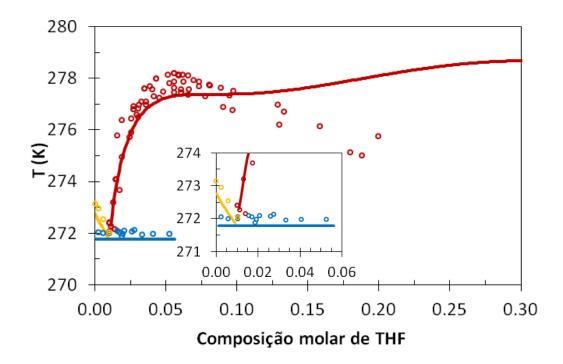


Figura 31 - Equilíbrio sólido-líquido do sistema isobárico de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com o conjuntos de parâmetros do Caso 6 a 101,33 kPa. Os círculos vermelhos (Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000) e a curva vermelha contínua prevê o equilíbrio hidrato-líquido. Os círculos azuis (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva azul contínua prevê o equilíbrio hidrato-gelo-líquido. Os círculos amarelos (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva amarela contínua prevê o equilíbrio gelo-líquido.

IV.2.7 Caso 7: DI

O Caso 7 contemplou os dados de DI somente na estimação dos parâmetros do NRTL, estratégia essa adotada com frequência nos trabalhos da literatura que fazem uso de modelos de energia livre de Gibbs em excesso no cálculo da fase líquida (Yoon, 2012; Deugd *et al.*, 2001). Esses trabalhos descrevem o comportamento do equilíbrio de fases do sistema THF/H₂O/CH₄ em diferentes condições, entretanto o equilíbrio do sistema THF/CH₄ não costuma ser ajustado.

Na Figura 32, o cálculo das condições estáveis do equilíbrio líquido-vapor com os parâmetros do Caso 7 não é preciso. O azeótropo do sistema THF/H₂O a 101,33 kPa e

0,82 molar, conhecido pela literatura (Matsuda *et al.*, 2011), está deslocado para 0,88 molar, assim como nas demais condições de pressão.

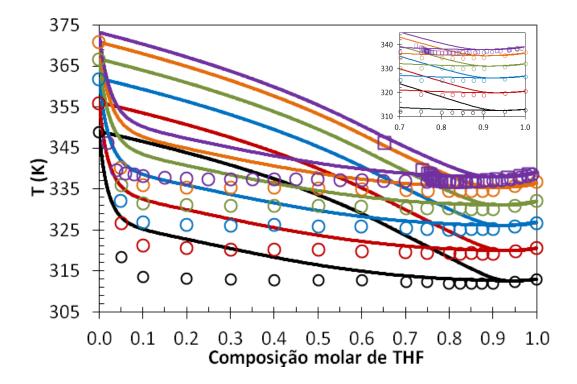


Figura 32 - Equilíbrio líquido-vapor de sistemas isobáricos de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com os conjuntos de parâmetros do Caso 7 a 101,33 kPa (círculos e quadrados roxos (Kogan *et al.*, 1968) e curva roxa contínua), a 93 kPa (círculos laranjas (Matsuda *et al.*, 2011) e curva laranja contínua), a 80 kPa (círculos verdes (Matsuda *et al.*, 2011) e curva verde contínua), a 67 kPa (círculos azuis (Matsuda *et al.*, 2011) e curva azul contínua), a 53,3 kPa (círculos vermelhos (Matsuda *et al.*, 2011) e curva vermelha contínua) e a 40 kPa (círculos pretos (Matsuda *et al.*, 2011) e curva contínua preta).

Os cálculos dos diagramas isotérmicos com os parâmetros da estratégia do Caso 7, Figura 33, também foram imprecisos em toda a faixa de composição.

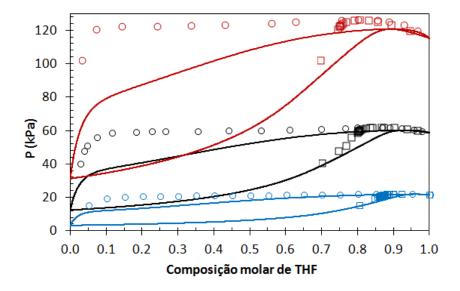


Figura 33 - Equilíbrio líquido-vapor de sistemas isotérmicos de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem deste trabalho com os conjuntos de parâmetros do Caso 7 a 343,15 K (círculos e quadrados vermelhos (Matous *et al.*, 1972) e curva vermelha contínua), a 323,15 K (círculos e quadrados pretos (Matous *et al.*, 1972) e curva preta contínua) e a 298.15 K (Círculos e quadrados azuis (Signer *et al.*, 1969) e curva azul contínua).

O cálculo do coeficiente de atividade em diluição infinita apresentou boa acurácia para a condição de DI de H₂O em THF (vermelho), como exposto na Figura 34, e valores em torno da média dos dados experimentais para a condição de DI de THF em H₂O (azul). Porém, o comportamento oposto ao esperado desse conjunto de dados experimentais não permite a formulação de conclusões sobre o resultado obtido. Entretanto, o comportamento qualitativo esperado foi corretamente reproduzido.

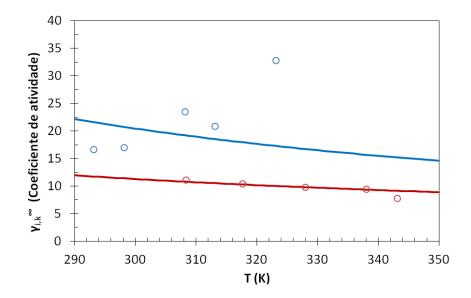


Figura 34 - Coeficientes de atividade na condição de diluição infinita versus temperatura a 101,33 kPa. Os símbolos são os dados experimentais e as curvas contínuas os valores calculados pelo modelo NRTL com os parâmetros do Caso 7 para diluição infinita de THF em H₂O (círculos azuis (Zhang, 1995; Pividal *et al.*, 1992) e curva azul contínua) e de H₂O em THF (círculos vermelhos (Bergmann e Eckert, 1991; Shealy e Sandler, 1988) e curva vermelha contínua).

Através dessa estratégia, parâmetros de Kihara para o THF foram estimados contemplando o conjunto de dados do ESL a 101,33 kPa. O diagrama sólido-líquido foi então predito pelo cálculo de *flash* e apresentou o comportamento mostrado na Figura 35.

Na Figura 35, o equilíbrio hidrato-gelo-líquido (azul) ocorre na temperatura de 272,1 K, resultado concordante com os dados experimentais em torno de 272,0 ± 0,2 K de Delahaye *et al.* (2006) e Anderson *et al.* (2007). O equilíbrio gelo-líquido (amarelo) também é predito dentro da faixa de erro experimental. O equilíbrio hidrato-líquido (vermelho) é condizente com todos os dados experimentais, inclusive nas composições próximas a 0,2 molar. O sistema encontra-se dentro do erro experimental da temperatura de fusão congruente, 277,55 ± 0,1 K (Gough e Davidson, 1971), na faixa de 5,0 mol% até 8,0 mol% e na composição de fusão congruente a temperatura obtida é de 277,53 K.

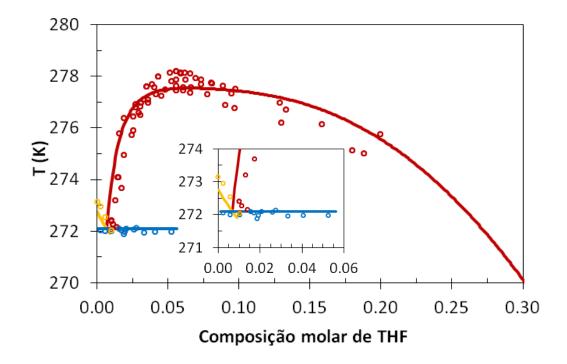


Figura 35 - Equilíbrio sólido-líquido do sistema isobárico de THF/H₂O. Os símbolos são os dados experimentais da literatura e as curvas são as previsões da modelagem com o conjuntos de parâmetros do Caso 7 a 101,33 kPa. Os círculos vermelhos (Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000) e a curva vermelha contínua prevê o equilíbrio hidrato-líquido. Os círculos azuis (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva azul contínua prevê o equilíbrio hidrato-gelo-líquido. Os círculos amarelos (Delahaye *et al.*, 2006) e a curva amarela contínua prevê o equilíbrio gelo-líquido.

A precisão do cálculo do equilíbrio sólido-líquido dessa estratégia motivou o teste de transferibilidade desses parâmetros para cálculo do equilíbrio de fases do sistema THF/H₂O/CH₄. A Figura 36 mostra que o cálculo do equilíbrio de fases do sistema apresentou boa acurácia, com exceção da faixa de 100 kPa a 140 kPa nas composições de 5 e 10 mol%, usando os parâmetros de Kihara para o CH₄ estimados no trabalho de Sloan e Koh (2008), os quais também foram usados na modelagem e predição do equilíbrio do sistema H₂O/CH₄ (roxo).

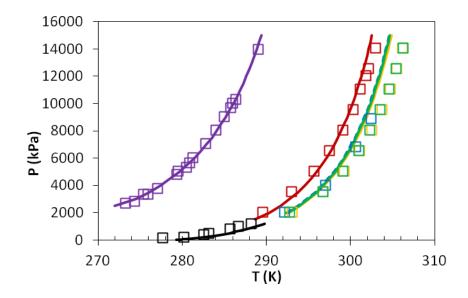


Figura 36 - Diagrama P-T do sistema THF/H₂O/CH₄. Calculo da temperatura de equilíbrio para 1,07 mol% (quadrados (Deugd *et al.*, 2001) e curva contínua vermelhos), 3,0 mol% (quadrados (Seo *et al.*, 2001) e curva contínua azuis), 5,0 mol% (quadrados (Deugd *et al.*, 2001) e curva contínua amarelos), 6.0 mol% (quadrados (Zhang *et al.*, 2005) e curva contínua pretos) e 10,08 mol% (quadrados (Deugd *et al.*, 2001) e curva contínua verdes) com os parâmetros do Caso 7. Diagrama P-T do sistema H₂O/CH₄ (quadrados (De Roo *et al.*, 1983) e curva contínua roxos).

Os resultados do Caso 7 apresentam grande importância no estudo da estratégia de estimação de parâmetros e modelagem termodinâmica do sistema THF/H₂O. Embora esses resultados tenham apresentado alta concordância com os dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido e boa acurácia quando utilizados na predição do sistema THF/H₂O/CH₄ (mais elevadas pressões), os mesmos parâmetros não foram eficazes na predição do equilíbrio líquido-vapor de THF/H₂O (temperaturas superiores).

IV.3 Comparação das estratégias

A necessidade de modelos consistentes na descrição simultânea das condições de equilíbrio líquido-vapor e sólido-líquido de THF/H₂O motivou a investigação do modelo da fase líquida do sistema. O modelo de energia de Gibbs em excesso, NRTL, apresentou, segundo a literatura (Bollas *et al.*, 2009), os melhores resultados de

predição dentre os modelos estudados (UNIQUAC (Bollas *et al.*, 2009), Wilson (Bollas *et al.*, 2009), CPA (Herslund *et al.*, 2013a) e SAFT (Míguez *et al.*, 2015)) para o equilíbrio líquido-vapor. Neste trabalho, realizou-se a análise de sete estratégias de estimação de parâmetros do modelo NRTL a fim de que o ELV e o ESL fossem descritos simultaneamente em diferentes condições. E por fim, a transferibilidade dos parâmetros para o sistema THF/H₂O/CH₄ foi testada.

Apenas a estratégia do Caso 7 não apresentou uma boa acurácia na representação dos dados de ELV do sistema. As estratégias dos Casos 2 e 5 apresentaram pequenos erros em composições muito pequenas de THF (abaixo de 0,1 molar), para as mais altas pressões e temperaturas e as demais estratégias modelaram, toda a faixa de composição, adequadamente.

No cálculo das condições estáveis do equilíbrio sólido-líquido, não consistente nos trabalhos em que foi adotada a modelagem clássica de van der Waals e Platteeuw (Yoon, 2012; Herslund *et al.*, 2014a), as estratégias podem ser comparadas na Figura 37. Dessa comparação, observa-se boa acurácia de todos os Casos até 0,1 molar e diferenciam-se as melhores predições pela região de maior composição, apesar dessa região apresentar poucos dados experimentais.

Os Casos de melhor ajuste desse equilíbrio foram os 2, 5 e 7, Casos para os quais os parâmetros do modelo NRTL foram estimados em condições de menores temperaturas. Porém, os parâmetros do Caso 7 não são eficazes no cálculo do ELV. Na comparação dos Casos 2 e 5, os resultados para o ESL são idênticos, evidenciando a pouca influência dos dados de DI. A diferença entre os resultados desses Casos está no desvio médio de validação dos resultados do cálculo de equilíbrio líquido-vapor em condições diferentes de 298,15 K. Neste cálculo, o conjunto de parâmetros do Caso 2 (DMV≈ 2,8 10⁻¹) apresentou uma predição melhor que o do Caso 5 (DMV≈ 3,2 10⁻¹).

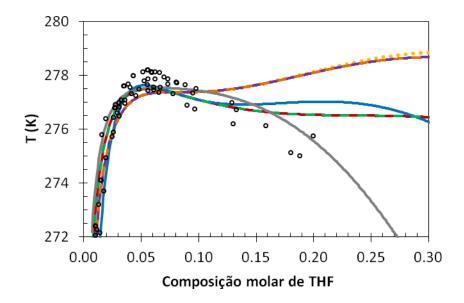


Figura 37 - Comparação dos resultados do equilíbrio hidrato-líquido de THF/H₂O a 101,33 kPa. Os círculos pretos (Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000) são os dados experimentais da literatura, a curva pontilhada amarela Caso 1, vermelha Caso 2, contínua roxa Caso 3, contínua azul Caso 4, tracejada verde Caso 5, tracejada laranja Caso 6 e contínua cinza Caso 7.

O Caso 2 apresentou os melhores resultados na reprodução das condições estáveis do equilíbrio líquido-vapor e do equilíbrio sólido-líquido simultaneamente. Além disso, esse conjunto de parâmetros ainda apresentou precisão no cálculo do sistema THF/H₂O/CH₄ em diferentes condições. Então, na Figura 38 (a) o diagrama sólido-líquido-vapor do sistema THF/H₂O, que apresenta um eutético em 0,1 mol% e 272,0 ± 0,2 K (Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006) e um ponto de fusão congruente em 5,56 mol% e 277,55 ± 0,1 K, é reproduzido pelo cálculo de *flash* utilizando a modelagem proposta e os parâmetros ajustados nessa estratégia. O sistema apresenta também, no equilíbrio líquido-vapor, um azeótropo a 82 mol% e 337,15 K (Matsuda *et al.*, 2011), que foi calculado com precisão. Esse ponto é mostrado na Figura 9, mas não aparece na faixa de composição da Figura 38 (a).

Entretanto, o ajuste do ELV do Caso 2 para a faixa de composição avaliada na Figura 38 (a) não é o melhor ajuste dentre os Casos avaliados. O Caso 1, exposto na Figura 38 (b), apresentou maior precisão no ajuste do ELV nessa faixa, porém erra no ESL acima de 10 mol%. Ou seja, nesta faixa de composição a estratégia do Caso 2

apresenta uma melhor precisão para o ELS do que para o ELV, enquanto para a estratégia do Caso 1 observa-se um comportamento oposto.

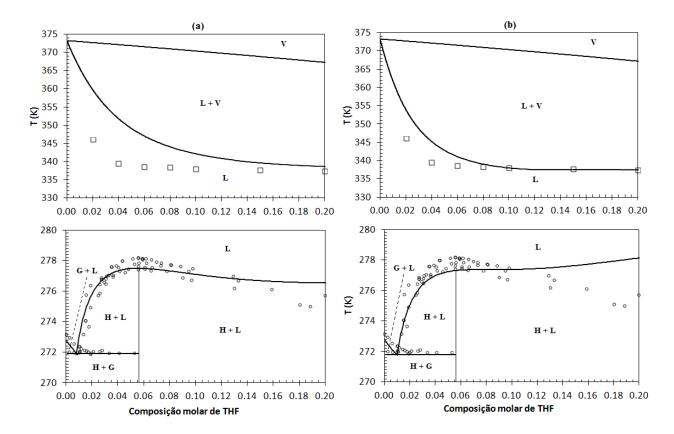


Figura 38 - Diagrama T-x do sistema de THF/H₂O a 101,33 kPa. Os círculos (Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000) são dados experimentais de ESL, os quadrados (Kogan *et al.*, 1968) dados experimentais de ELV e as curvas são as predições dos Casos 2 (a) e 1 (b). A reta na composição de 5,56 mol% de THF (THF·17H₂O) marca o ponto de fusão congruente.

Capítulo V Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Esse capítulo está divido entre as conclusões do trabalho e as propostas futuras resultantes do estudo realizado.

V.1 Conclusões

Neste trabalho, obteve-se uma estratégia de estimação de parâmetros e modelagem termodinâmica do sistema THF/H₂O, utilizando a teoria clássica de van der Waals e Platteeuw (1958), com o potencial de Kihara (fase hidrato), e o modelo NRTL no cálculo da fase líquida. O principal resultado dessa análise foi o cálculo consistente das condições de equilíbrio líquido-vapor e sólido-líquido de THF/H₂O simultaneamente.

Das sete estratégias de estimação realizadas, concluiu-se que parâmetros do modelo NRTL estimados com a contemplação de dados de equilíbrio líquido-vapor em baixas temperaturas (298,15 K) apresentam boa acurácia do cálculo de ELV, inclusive a temperaturas mais altas, e auxiliam na estimação de parâmetros de Kihara adequados a predisão do ESL a 101,33 kPa para o sistema THF/H₂O. Além disso, tal conjunto de parâmetros resultou em boa acurácia no cálculo do equilíbrio de fases do sistema THF/H₂O/CH₄.

O uso de dados de diluição infinita na estratégia de estimação foi pouco relevante na predição das condições de equilíbrio, comparando os Casos 2 (ELV a 298,15 K) e 5 (ELV a 298,15 K e DI) e os Casos 3 (ELV) e 6 (ELV e DI), entre os quais cada par obteve resultados idênticos. A estratégia do Caso 4 (ELV a 101,33 kPa e DI) apresentou baixa adequação da modelagem, alto valor do DME em comparação ao Caso 1 (ELV a 101,33 kPa), e embora tenha modelado adequadamente a região promotora de hidrato de THF não foi capaz de prever o equilibrio do sistema de hidrato duplo (THF+H₂O+CH₄).

Os parâmetros do Caso 7 resultaram em ótimos ajustes do ESL para o sistema THF/H₂O e THF/H₂O/CH₄, entretanto os parâmetros não se mostraram transferíveis para as condições de equilíbrio líquido-vapor. O Caso 7 permite questionamentos sobre a estratégia de estimação de parâmetros dos modelos de energia livre de Gibbs abordada pela literatura (Strobel *et al.*, 2009), a qual contempla somente dados de DI na estimação dos parâmetros, e apresenta boa correlação com os dados do EHL (inclusive para sistemas de hidratos duplos), porém não avalia a transferibilidade dos parâmetros para o ELV.

Todos os Casos estudados apresentaram diferentes conjuntos de parâmetros do NRTL a depender do conjunto de dados experimentais utilizados. Entretanto, para os mesmos modelos, os parâmetros de Kihara estimados foram próximos entre si, com exceção do Caso 4. Por fim, apesar de parâmetros de Kihara similares, para as sete estratégias, a utilização desses em conjunto com os parâmetros do NRTL apresentaram previsões distintas do ELV e do ESL, entre os Caso estudado. Esse resultado permitiu concluir a grande influência do modelo e dos parâmetros envolvidos no cálculo da fase líquida sobre a predição do equilíbrio de fases do sistema THF/H₂O, principalmente do equilíbrio hidrato-líquido.

O resultado do Caso 4 permite questionar a estratégia de estimação de parâmetros abordada na literatura, a qual ajusta os parâmetros de Kihara com dados da região promotora de hidrato de THF e faz uso desses na modelagem de sistemas com mistura de gases (Yoon, 2012). Embora esse Caso tenha apresentado boa previsão do ESL e ELV, o modelo não foi capaz de modelar o sistema contendo metano (THF+H₂O+CH₄).

Este estudo conclui, portanto, que a melhor estratégia de estimação, que permite a obtenção de parâmetros consistentes para a descrição simultânea das condições de equilíbrio líquido-vapor e sólido-líquido do sistema THF/H₂O, é a do Caso 2 (ELV a 298,15K e EHL a 101,33 kPa) e que um modelo consistente é fundamental para predição das condições de formação de hidrato dos sistemas com THF.

V.2 Propostas de trabalhos futuros

A diversidade de dados experimentais de sistemas de formação de hidratos duplos com THF e gases (CO₂, H₂, N₂, H₂S e outros) na literatura e uma modelagem consistente para o sistema THF/H₂O permite a transferibilidade desse modelo para sistemas com outros gases e misturas, além de cálculos de equilíbrio desses sistemas, avaliando o efeito inibidor do THF em composições superiores a 10 mol%. Tal investigação também motiva a geração de dados experimentais nessa região, que ainda são escassos na literatura, auxiliando inclusive a formulação de conclusões sobre os resultados obtidos neste trabalho.

A estratégia apresentada pela literatura estimando parâmetros dos modelos de energia livre de Gibbs em excesso comtemplando dados de diluição infinita de THF e H₂O (Strobel *et al.*, 2009), o bom resultado apresentado pelo caso 7 (deste trabalho) para o cálculo do equilíbrio sólido-líquido do sistema THF/H₂O e a escassez e pouca confiabilidade nos dados de diluição infinita presentes na literatura incentivam estudos experimentais motivados na geração dados de diluição infinita mais adequados.

Recentemente, Sun e Kang (2015) propuseram um modelo para descrição da taxa de crescimento de hidrato, adotando a diferença da energia livre de Gibbs do sistema como força motriz. A busca do conhecimento da cinética de hidratos através de propriedades termodinâmicas requer modelos bem ajustados ao sistema de estudo. A partir da modelagem proposta neste trabalho, investigações de modelos cinéticos com essa abordagem fazem-se possíveis para o sistema THF/H₂O.

O equilíbrio de formação de hidrato de THF apresenta um comportamento promotor para concentrações inferiores ao ponto de fusão congruente e inibidor acima dessa composição. Trabalhos experimentais (Anderson *et al.*, 2009; Zhurko *et al.*, 2009; Makiya *et al.*, 2010) sugerem um comportamento similar para o etanol (EtOH), usado pela indústria como inibidor de hidratos. O estudo proposto para modelagem e predição do sistema de THF/H₂O também pode ser aplicado ao sistema EtOH/H₂O, visando a predição das condições de formação de hidrato de etanol e da sua faixa de atuação como promotor.

Referências

ABOLALA, M.; KARAMODDIN, M.; VARAMINIAN, F. Fluid Phase Equilibria Thermodynamic modeling of phase equilibrium for gas hydrate in single and mixed refrigerants by using sPC-SAFT equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 370, p. 69–74, 2014.

ALAVI, S.; RIPMEESTER, J. A. Effect of small cage guests on hydrogen bonding of tetrahydrofuran in binary structure II clathrate hydrates. **The Journal of Chemical Physics**, v.137, n. 54712, p. 1-7, 2012.

ANDERSON, R.; CHAPOY, A.; TOHIDI, B. Phase Relations and Binary Clathrate Hydrate Formation in the System H2-THF-H2O. **Langmuir**, v. 23, n. 06, p. 3440–3444, 2007.

ANDERSON, R.; CHAPOY, A.; HAGHIGHI, H.; TOHIDI, B. Binary Ethanol - Methane Clathrate Hydrate Formation in the System CH4-C2H5OH-H2O: Phase Equilibria and Compositional Analyses. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 113, p. 12602–12607, 2009.

ATAMAS, A. A., CUPPEN, H. M.; KOUDRIACHOVA, M. V.; LEEUW, S. W. Monte Carlo Calculations of the Free Energy of Binary SII Hydrogen Clathrate Hydrates for Identifying Efficient Promoter Molecules. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 117, n. 4, p. 1155-1165, 2013.

BABU, P.; LINGA, P.; KUMAR, R.; ENGLEZOS, P. A review of the hydrate based gas separation (HBGS) process for carbon dioxide pre-combustion capture. **Energy**, v. 85, p. 261–279, 2015.

BALLARD, A. L.; SLOAN JR., E. D. The next generation of hydrate prediction I. Hydrate standard states and incorporation of spectroscopy. **Fluid Phase Equilibria**, v. 194-197, p. 371–383, 2002.

BALLARD, A. L. A non ideal hydrate solid solution model for a multi-phase equilibria program. 2002. 345 f. Thesis (Doctorate of Chemical and Petroleum-Refining

Engineering) - Faculty and Board of Trustees, Colorado School of Mines, Colorado, 2002.

BERGMANN, D. L.; ECKERT, C. A. Measurement of limiting activity coefficients for aqueous systems by differential ebulliometry. **Fluid Phase Equilibria**, v. 63, p. 141–150, 1991.

BOLLAS, G. M.; BARTON, P. I.; MITSOS, A. Bilevel optimization formulation for parameter estimation in vapor – liquid (– liquid) phase equilibrium problems. **Chemical Engineering Science**, v. 64, p. 1768–1783, 2009.

BROYDEN, C. G. The Convergence of a Class of Double-Rank Minimization Algorithms. **Journal of the Institute of Mathematics and its Applications**, n. 6, p. 76-90, 1970.

CAI, X.; CUI, Z.; ZENG, J.; TAN, Y. Individual parameter selection strategy for particle swarm optimization. In: LAZINICA, A. Particle Swarm Optimization. 1. INTECH, 2009, 5, p. 89-112.

CARSON, D. B.; KARTZ, D. L. Natural Gas Hydrates, **Trans. AIME**, v. 146, p.150-158, 1942.

CHEN, G.; GUO, T. Thermodynamic modeling of hydrate formation based on new concepts. **Fluid Phase Equilibria**, v. 122, p. 43–65, 1996.

CHEN, G.; GUO, T. A new approach to gas hydrate modelling. **Chemical Engineering Journal**, v. 71, p. 145-151, 1998.

DAHL, S.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. The MHV2 Model: A UNIFAC-Based Equation of State Model for Prediction of Gas Solubility and Vapor-Liquid Equilibria at Low and High Pressures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, p. 1936-1945, 1991.

DELAHAYE, A.; FOURNAISON, L.; MARINHAS, S.; CHATTI, I. Effect of THF on equilibrium pressure and dissociation enthalpy of CO 2 hydrates applied to secondary refrigeration. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 1, p. 391–397, 2006.

DE DEUGD, R. M.; JAGER, M. D.; DE SWAAN ARONS, J. Mixed Hydrates of Methane and Water-Soluble Hydrocarbons Modeling of Empirical Results. **AIChE Journal**, v. 47, n. 3, p. 693–704, 2001.

DE ROO, J. L.; LICHTENTHALER, R. N.; DIEPEN, G. A. M. Ocurrence of methane hydrate in saturated and unsaturated solutions of sodium chloride and water in dependence of temperature and pressure. **AIChE Journal**, v. 29, n. 4, p. 651-657, 1983.

DEVARAKONDA, S.; GROYSMAN, A.; MYERSON, A. S. THF-water hydrate crystallization: an experimental investigation. **Journal of Crystal Growth**, v. 204, p. 525-538, 1999.

DHARMAWARDHANA, P. B.; PARRISH, W. R.; SLOAN, E. D. Experimental thermodynamic parameters for the prediction of natural gas hydrate dissociation conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 19, n. 4, p. 410-414, 1980.

ESLAMIMANESH, A.; MOHAMMADI, A. H.; RICHON, D.; NAIDOO, P. Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies. **The Journal of Chemical Termodynamics**, v. 46, p. 62-71, 2012.

FLORUSSE, L. J.; PETTERS, C. J.; SCHOONMAN, J.; HESTER, K. C.; KOH, C. A.; DEC, S. F.; MASH, K. N.; SLOAN, E. D. Stable Low-Pressure Hydrogen Clusters Stored in a Binary Clathrate Hydrate. **SCIENCE**, v. 306, p. 469-471, 2004.

FRANCESCONI, R.; COMELLI, F. Excess molar volumes of binary misxtures containing dimethyl carbonate + linear and cyclic ethers. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 39, n. 1, p. 106-107, 1994.

GMEHLING, J.; ONKEN, U. Vapor liquid equilibrium data collection/Pt. 1. Aqueous-organic systems. Part 1. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie eV, v.1, 1977.

GOUGH, S. R.; DAVIDSON, D. W. Composition of Tetrahydrofuran Hydrate and the Effect of Pressure on the Decomposition. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 49, n. 16, p. 2691–2699, 1971.

GUEMBAROSKI, A. Z.; FERRARI, P. F.; NETO, M. A. M.; MORALES, R. E. M.; SUM, A. K. Experimental and modelling of caron dioxide hydrate phase equilibrium in the presence of a thermodynamic inhibitor. VIII Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, Aracaju, 2015.

HAMMERSCHMIDT, E. G. Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, n. 8, p. 851-855, 1934.

HANLEY, H. J. M; MEYERS, G. J.; WHITE, J. W.; SLOAN, E. D. The melting curve of tetrahydrofuran hydrate in D2O. **International Journal of Thermophysics**, v. 10, n. 4, p. 903–909, 1989.

HERSLUND, P. J.; THOMSEN, K.; ABILDSKOV, J.; von SOLMS, N. Application of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to model the fluid phase behaviour of binary mixtures of water and tetrahydrofuran. **Fluid Phase Equilibria** v. 356, p. 209–222, 2013a.

HERSLUND, P. J. Thermodynamic and process modelling of gas hydrate sustems in CO2 capture processes. 2013. 327 f. Thesis (Doctorate of Chemical and Biochemical Engineering) - Center for Energy Resources Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby, 2013b.

HERSLUND, P. J.; THOMSEN, K.; ABILDSKOV, J.; von SOLMS, N. Modelling of tetrahydrofuran promoted gas hydrate systems for carbon dioxide capture processes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 375, p. 45-65, 2014a.

HERSLUND, P. J.; DARABOINA, N.; THOMSEN, K.; ABILDSKOV, J.; von SOLMS, N. Measuring and modelling of the combined thermodynamic promoting effect of tetrahydrofuran and cyclopentane on carbon dioxide hydrates. **Fluid Phase Equilibria**, v. 381, p. 20-27, 2014b.

HOLDER, G. D.; CORBIN, G; PAPADOPOULOS, K. D. Thermodynamic and Molecular properties of Gas Hydrates from Mixtures Containing Methane, Argon, and Krypton. **Industrial & Engineering Chemistry Research** v. 19, p. 282–286, 1980.

- HOLDER, G. D.; ZETTS, S. P.; PRADAN, N. Phase Behavior In Systems Containing Clathrate Hydrates, A Review. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 5, n. 1-4, p. 1-70, 1988.
- HSIEH, M.; YEH, Y.; CHEN, Y.; CHEN, P.; LIN, S.; CHEN, L. Predictive method for the change in equilibrium conditions of gas hydrates with addition of inhibitors and electrolytes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 2456-2469, 2012.
- IIDA, T.; MORI, H.; MOCHIZUKI, T.; MORI, Y. H. Formation and dissociation of clathrate hydrate in stoichiometric tetrahydrofuran-water mixture subjected to one-dimensional cooling or heating. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 4747–4758, 2001.
- IIZUKA, A.; HAYASHI, S.; TAJIMA, H.; KIYONO, F.; YANAGISAWA, Y. Gas separation using tetrahydrofuran clathrate hydrate crystals based on the molecular sieving effect. **Separation and Purification Technology**, v. 139, p. 70–77, 2015.
- JAGER, M. D.; SLOAN, E. D. The effect of pressure on methane hydration in pure water and sodium chloride solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 185, p. 89–99, 2001.
- JOHN, V. T.; HOLDER, D. Contribution of Second and Subsequent Water Shells to the Potential Energy of Gues-Host Interactions in Clathrate Hydrates. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, p. 455–459, 1982.
- JOHN, V. T.; PAPADOPOULOS, K. D.; HOLDER, G. D. A Generalized Model for Predicting Equilibrium Conditions for Gas Hydrates. **AIChE Journal**, v. 31, n. 2, p. 252–259, 1985.
- KAMATA, Y.; YAMAKOSHI, Y.; EBINUMA, T.; OYAMA, H.; SHIMADA, W.; NARITA, H. Hydrogen Sulfide Separation Using Tetra-n-butyl Ammonium Bromide Semi-clathrate (TBAB) Hydrate. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 1717–1722, 2005.

- KANG, S.; LEE, H. Recovery of CO2 from Flue Gas Using Gas Hydrate: Thermodynamic Verification through Phase Equilibrium Measurements. **Environmental Science & Technology**, v. 34, p. 4397-4400, 2000.
- KATZ, D. L. Prediction Of Conditions For Hydrate Formation In Natural Gases. **Trans. AIME**, v. 160, p. 140-149, 1945.
- KLAUDA, J. B.; SANDLER, S. I. A Fugacity Model for Gas Hydrate Phase Equilibria. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 3377–3386, 2000.
- KLAUDA, J. B.; SANDLER, S. I. Phase behavior of clathrate hydrates: a model for single and multiple gas component hydrates. **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 27–41, 2003.
- KOGAN, V.B. Liquid-Vapor Equilibrium in the Systems Tetrahydrofuran-Water and Tetrahydrofuran-Ethylene Glycol and a Method for Dehydration of Tetrahydrofuran. **J.Appl.Chem.USSR** v. 41, p. 1236-1242, 1968.
- KOJIMA, K.; ZHANG, S.; HIAKI, T. Measuring methods of infinite dilution activity coefficients and a database for systems including water. **Fluid Phase Equilibria**, v. 131, p. 145–179, 1997.
- KRICHEVSKY, I. R.; KASARNOVSKY, J. S. Thermodynamical calculations of solubilities of nitrogen and hydrogen in water at high pressures. **D. I. Mendeley FCFH chemical-technologist**, v. 957, p. 2168-2171, 1935.
- KUMAR, R.; WU, H.; ENGLEZOS, P. Incipient hydrate phase equilibrium for gas mixtures containing hydrogen, carbon dioxide and propane. **Fluid Phase Equilibria**, v. 244, p. 167–171, 2006.
- LAKHLIFI, A.; DAHOO, P. R.; PICAUD, S.; MOUSIS, O. A simple van't Hoff law for calculating Langmuir constants in clathrate hydrates. **Chemical Physics**, v. 448, p. 53–60, 2015.

- LEAIST, D. G.; MURRAY, J. J.; POST, M. L.; DAVIDSON, D. W. Decomposition and Heat Capacities of ethylene ocide and tetrahydrofuran hydrates. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 21, p. 4175–4178, 1982.
- LEE, J. Y.; YUN, T. S.; SANTAMARINA, J.; RUPPEL, C. C.Observations related to tetrahydrofuran and methane hydrates for laboratory studies of hydrate-bearing sediments. **Geochemistry Geophysics Geosystems**, v. 8, n. 6, p. 1–10, 2007.
- LEE, J.; CHO, J.; KIM, D.; PARK, S. Separation of tetrahydrofuran and water using pressure swing distillation: Modeling and optimization. **Korean Journal Chemical Engineering**, v. 28, n. 2, p. 591-596, 2011.
- LEE, Y.; KAWAMURA, T.; YAMAMOTO, Y.; YOON, J. Phase equilibrium studies of tetrahydrofuran (THF) + CH4, THF+ CO2, CH4+CO2, and THF+ CO 2+ CH4 hydrates. **Journal of Chemical & Engineering data**, v. 57, p. 3543-3548, 2012.
- LETCHER, P.; DOMANSKA, U. The excess volumes of (tributylamine + an ether) at the temperature 298.15 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 26, p. 1241-1247, 1994.
- LI, X.; WU, H.; ENGLEZOS, P. Prediction of Gas Hydrate Formation Conditions in the Presence of Methanol, Glycerol, Ethylene Glycol, and Triethylene Glycol with the Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 2131–2137, 2006.
- LINGA, P.; ADEYEMO, A.; ENGLEZOS, P. Medium-Pressure Clathrate hydrate/membrane hydrid process for postcombustion capture o carbon dioxide. **Environmental Science Technology**, v. 42, p. 315-320, 2007.
- LIU, W.; YANG, S.; YANG, M.; SONG, Y.; WNAG, S.; ZHAO, J. Investigation of the induction time for THF hydrate formation in porous media. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 24, p. 357–364, 2015.
- MA, Z. W.; ZHANG, P.; BAO, H. S.; DENG, S. Review of fundamental properties of CO2 hydrates and CO2 capture and separation using hydration method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1273–1302, 2016.

MAHABADIN, M. A.; CHAPOY, A.; BURGASS, R.; TOHIDI, B. Development of a multiphase flsh in presence of hydrates: Experimental measurements and validation with CPA equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 414, p. 117-132, 2016.

MAKINO, T.; SUGAHARA, T.; OHGAKI, K. Stability boundaries of tetrahydrofuran + water system. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 50, n. 6, p. 2058–2060, 2005.

MAKIYA, T.; MURAKAMI, T.; TAKEYA, S.; SUM, A. K.; ALAVI, S.; OHMURA, R. Synthesis and characterization of clathrate hydrates containing carbon dioxide and ethanol., **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, p. 9927-9932, 2010.

MARINI, F.; WALCZAK, B. Particle swarm optimization (PSO). A tutorial. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v.149, p. 153-165, 2015.

MATOUS, J.; NOVAK, J. P.; SOBR, J.; PINK, J. Phase equilibria in the system tetrahydrofuran(1)-water(2). **Collection Czechoslov. Chem. Commun.**, v. 37, p. 2653-2663, 1972.

MATSUDA, H.; KAMIHAMA, N.; KURIHARA, K.; TOCHIGI, K.; YOKAYAMA, K. Measurement of isobaric vapor-liquid equilibria for binary systems contining tetrahydrofuran using an automatic apparatus. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 44, n. 3, p. 131-139, 2011.

MCKOY, V.; SINANOGLU, O. Theory of dissociation pressures of some gas hydrates. **Journal of chemical Physics**, v. 38, n. 12, p. 2946-2956, 1963.

MÍGUEZ, J. M.; PIÑEIRO, M. M.; ALGABA, J.; MENDIBOURE, B.; TORRÉ, J. P.; BLAS, F. J. Understanding the Phase Behavior of Tetrahydrofuran + Carbon Dioxide, + Methane, and + Water Binary Mixtures from the SAFT-VR Approach. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 119, n. 44, p. 14288–14302, 2015.

MOHAMMADI, A. H.; RICHON, D. Phase Equilibria of Clathrate Hydrates of Tetrahydrofuran + Hydrogen Sulfide and Tetrahydrofuran + Methane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 7838–7841, 2009.

MORADI, G.; KHOSRAVANI, E. Modeling of hydrate formation conditions for CH4, C2H6, C3H8, N2, CO2 and their mixtures using the PRSV2 equation of state and obtaining the Kihara potential parameters for these components. **Fluid Phase Equilibria**, v. 338, p. 179–187, 2013.

MOUDRAKOVSKI, I. L.; UDACHIN, K. A.; ALAVI, S.; RATCLIFFE, C. I.; RIPMEESTER, J. A. Facilitating guest transport in clathrate hydrates by tuning guest-host interactions Facilitating guest transport in clathrate hydrates by tuning guest-host interactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 142, n. 74705, p. 1-10, 2015.

MUNCK, J.; SKJOLD-JORGENSEN, S.; RASMUSSEN, P. Computations of the formation of gas hydrates. **Chemical Engineering Science**, v. 43, n. 10, p. 2661-2672, 1988.

NAEIJI, P.; ARJOMANDI, A.; VARAMINIAN, F. Journal of Natural Gas Science and Engineering Amino acids as kinetic inhibitors for tetrahydrofuran hydrate formation: Experimental study and kinetic modeling. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 21, p. 64–70, 2014.

OTAKE, K.; TSUJI, T.; SATO, I.; AKIYA, T.; SAKO, T.; HONGO, M. A proposal of a new technique for the density measurement of solids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 171, p. 175–179, 2000.

PAHLAVANZADEH, H.; KAMRAN-PIRZAMAN, A.; MOHAMMADI, A. H. Fluid Phase Equilibria Thermodynamic modeling of pressure – temperature phase diagrams of binary clathrate hydrates of methane, carbon dioxide or nitrogen + tetrahydrofuran, 1,4-dioxane or acetone. **Fluid Phase Equilibria**, v. 320, p. 32–37, 2012.

PARRISHL, W. R.; PRAUSNITZ, J. M. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Process Desing and Development**, v. 11, n. 1, p. 26-34, 1972.

PINDER, K. L. Activity of water in solution with tetrahydrofuran. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 18, n. 3, p. 275–277, 1973.

- PIVIDAL, K. A.; BIRTIGH, A.; SANDLER, S. I. Infinite dilution activity coefficients for oxygenate systems determined using a differential static cell. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 37, p. 484–487, 1992.
- PRAUNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. New Jersey: 3. Prentice Hall PTR, 1999. 886 p.
- PRESS, W. H.; TUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W.T.; FLANNERY, B. P. Numerical Recipes in FOTRAN. 2. Cambidge University Press, 1992. 1724 p.
- RIBEIRO, C. P.; LAGE, P. L. C. Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 2007-2034, 2008.
- RICAURTE, M.; DICHARRY, C.; BROSETA, D.; RENAUD, X.; TORRÉ, J. CO2 Removal from a CO2-CH4 Gas Mixture by Clathrate Hydrate Formation Using THF and SDS as Water-Soluble Hydrate Promoters. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 899-910, 2013.
- RIPMEESTER, J. A.; TSE, J. S.; RATCLIFFE, C. I.; POWELL, B. M. A new clathrate hydrate structure. **Nature**, v. 328, n. 8, p. 135-136, 1987.
- SAITO, S.; MARSHALL, D. R.; KOOBAYA, R. Hydrates at high pressures: Part II. Application of Statistical Mechanics to the Study of the Hydrates of Methane, Argon, and Nitrogen. **AIChE Journal**, v. 10, n. 5, p. 734-740, 1964.
- SCHWAAB, M. Avaliação de Algoritmos Heurísticos de otimização em problemas de estimação de parâmetros. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), PEQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.
- SCHWAAB, M.; PINTO, J.C. Análise de Dados Experimentais Volume I Fundamentos de Estatística. 1. e-papers, 2007. 463 p.
- SEGTOVICH, I. S. V.; Cálculo de Flash Multifásico com Análise de Estabilidade Simultânea Incluindo Hidratos. 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), TPQB/UFRJ, Rio de Janeiro, 2014.

- SEO, Y. T.; KANG, S. P.; LEE, H. Experimental determination and thermodynamic modeling of methane and nitrogen hydrates in the presence of THF, propylene oxide, 1,4-dioxane and acetone. **Fluid Phase Equilibria**, v. 189, n. 1-2, p. 99–110, 2001.
- SEO, Y.; TAJIMA, H.; YAMASAKI, A.; TAKEYA, S.; EBINUMA, T.; KIYONO, F. A new method for separating HFC-134a from gas mixtures using clathrate hydrate formation. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 4635-4639, 2004.
- SHANNO, D. F. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization. **Mathematics of Computation**, v. 24, n. 111, p. 647–647, 1970.
- SHEALY, G. S.; SANDLER, S. I. Gibbs Free Energy of Aqueous Nonelectrolyte Solutions. **AIChE Journal**, v. 34, n. 7, p. 1065–1074, 1988.
- SIGNER, R; ARM, H; DAENIKER, H. Dampfdrucke, Dichten, thermodynamische Mischungsfunktionen und Brechungsindices der binaren Systeme Wasser-Tetrahydrofuran und Wasser-Diathylather bei 25. **Helvetica Chimica Act.** v. 52, p. 2347–2351, 1969.
- SLOAN, E. D.; KHOURY, F. M.; KOBAYASHI, R. Water Content of Methane Gas in Equilibrium with Hydrates. **Industrial & Engineering Chemestry Fundamentals**, v. 15, n. 4, p. 318-323, 1976.
- SLOAN Jr., E. D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. **NATURE**, v. 462, p. 353-359, 2003.
- SLOAN, E. D.; KOH, C. A. Clathrate Hydrates of Natural Gases. 30. CRC Press, 2008. 758 p.
- STROBEL, T. A. Guest-Guest Interactions between Small Molecules and THF in Binary Clathrate Hydrates. In: CHGN 504, April 26th, 2006.
- STROBEL, T. A.; KOH, C. A.; SLOAN, E. D. Fluid Phase Equilibria Thermodynamic predictions of various tetrahydrofuran and hydrogen clathrate hydrates. **Fluid Phase Equilibria**, v. 280, p. 61–67, 2009.

- STRYJEK, R.; VERA, J. H. PRSV: An Improved Peng- Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, p. 323-333, 1986a.
- STRYJEK, R.; VERA, J. H. PRSV An Improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Nonideal Mixtures. **The Canadian Journal of Chemical Engineering,** v. 64, p. 334-340, 1986b.
- SUGAHARA, T; HAAG, J. C.; PARASAD, P. S. R.; WARNTJES, A. A.; SLOAN, E. D.; SUM, A. K.; KOH, C. A. Increasing Hydrogen Storage Capacity Using Tetrahydrofuran. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 14616–14617, 2009.
- SUN, C.; CHEN, G.; ZHANG, L. Hydrate phase equilibrium and structure for (methane + ethane + tetrahydrofuran + water) system. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, p. 1173-1179, 2010.
- SUN, C.; LI, W.; YANG, X.; LI, F.; YUAN, Q.; MU, L.; CHEN, J.; LIU, B.; CHEN, G. Progress in research of gas hydrate. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n. 1, p. 151-162, 2011.
- SUN, Q.; CHEN, G.; GUO, X.; LIU, A. Experiments on the continuous separation of gas mixtures via dissolution and hydrate formation in the presence of THF. **Fluid Phase Equilibria**, v. 361, p. 250–256, 2014.
- SUN, Q.; GUO, G.; CHAPMAN, W. G.; LIU, A.; YANG, L.; ZHANG, J.. Vapor–hydrate two-phase and vapor–liquid–hydrate three-phase equilibrium calculation of THF/CH4/N2 hydrates. **Fluid Phase Equilibria**, v. 401, p. 70–76, 2015.
- SUN, Q.; KANG, Y. T. Experimental correlation for the formation rate of CO2 hydrate with THF (tetrahydrofuran) for cooling application. **Energy**, v. 91, p. 712–719, 2015.
- TRUEBA, A. T.; ROVETTO L. J.; FLORUSSE, L. J.; KROON, M. C.; PETERS, C. J. Phase equilibrium measurements of structure II clathrate hydrates of hydrogen with various promoters. **Fluid Phase Equilibria**, v. 307, n. 1, p. 6–10, 2011.

- VAN DER WAALS, J. H.; PLATTEEUW, J. C. Clathrate solutions. **Advances** in Chemical Physics, v. 2, p. 1–57, 1958.
- VELUSWAMY, H. P.; KUMAR, R.; LINGA, P. Hydrogen storage in clathrate hydrates: Current state of the art and future directions. **Applied Energy**, v. 122, p. 112-132, 2014.
- VON STACKELBERG M. Diffraction data on hydrate crystals. **Naturwiss**, v. 36, p. 359, 1949.
- WILCOX, W. I.; CARSON, D. B.; KATZ, D. L. Natural gas hydrates. **Industrial** and **Engineering Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 662-665, 1941.
- WILSON, P. W.; LESTER, D.; HAYMET, A. D. J. Heterogeneous nucleation of clathrates from supercooled tetrahydrofuran (THF)/ water mixtures, and the effect of an added catalyst. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 2937-2941, 2005.
- WILSON, P. W.; HAYMET, A. D. J. Hydrate formation and re-formation in nucleating THF/water mixtures show no evidence to support a "memory" effect. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, n. 1-2, p. 146–150, 2010.
- YANG, S.; KLEEHAMMER, D. M.; HUO, Z.; SLOAN JR., E. D.; MILLER, K. T. Temperature dependence of particle particle adherence forces in ice and clathrate hydrates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 335–341, 2004.
- YOON, J. H. A theoretical prediction of cage occupancy and heat of dissociation of THF-CH4 hydrate. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 12, p. 1670–1673, 2012.
- ZANOTA, M. L.; DICHARRY, C.; GRACIAA, A. Hydrate Plug Prevention by Quaternary Ammonium Salts. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 2, p. 584–590, 2005.
- ZHANG, S. J., Mensurements of infinite dilution activity coeficiente at pressure conditions from atmospherica. Postdoctoral research report, Beijing, University of Chemical Technology, 1995, 58 p.

- ZHANG, L.; CHEN, G.; GUO, X.; SUN, C.; YANG, L. The partition coefficients of ethane between vapor and hydrate phase for methane + ethane + water and methane + ethane + THF + water systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 225, p. 141–144, 2004.
- ZHANG, Q.; CHEN, G.; HUANG, Q.; SUN, C.; GUO, X.; MA, Q. Hydrate Formation Conditions of a Hydrogen + Methane Gas Mixture in Tetrahydrofuran + Water. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 50, p. 234–236, 2005.
- ZHANG, J. S.; LEE, J. W. Equilibrium of Hydrogen + Cyclopentane and Carbon Dioxide + Cyclopentane Binary Hydrates. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, p. 659–661, 2009.
- ZHANG, J.; YEDLAPALLI, P.; LEE, J. W. Thermodynamic analysis of hydrate-based pre-combustion capture of CO2. **Chemical Engineering Science**, v. 64, p. 4732–4736, 2009.
- ZHONG, D. L. LI, Z.; LU, Y.; YAN, J. Evaluation of CO2 removal from a CO2+CH4 gas mixture using gas hydrate formation in liquid water and THF solutions. **Applied Energy**, v. 158, p. 133–141, 2015.
- ZHONG, D.; WANG, Y.; LU, Y.; WANG, W.; WANG, J. Phase equilibrium and kinetics of gas hydrates formed from CO2/H2 in the presence of tetrahydrofuran and cyclohexane. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, In Press, Corrected Proof, Available online 19 March 2016. DOI: 10.1016/j.jngse.2016.03.036.
- ZHURKO, F. V; YU, A.; KOSYAKOV, V. I. Formation of gas hydrates in the systems methane water ROH (ROH = ethanol, n -propano, i -propanol, i -butanol). **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 2, p. 900–905, 2010.

Anexo - Tabelas de desvios pontuais

Caso 1: ELV (101,33 kPa)

Equilíbrio líquido-vapor

Vocan et al. (1069). Bindon et al. (1062) a Creakling a Onlan (1077)							
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$	an et al. (1968); Pinder et al. (1963) e Gmehling e Onken (1977)						
	277	ove.		33 kPa	anla		
$T_{\rm exp}[{ m K}]$	$\mathcal{X}_{l}^{\mathrm{exp}}$	y_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DME(P)	\mathcal{Y}_{1}^{calc}	$DME(y_1)$	
366.150	0.002	0.230	101.325	2.56E-06	0.231	5.16E-03	
358.850	0.005	0.420	101.325	2.97E-06	0.421	3.57E-03	
346.850	0.013	0.650	101.325	4.41E-06	0.650	7.11E-04	
346.050	0.018	0.690	101.327	2.03E-05	0.662	4.05E-02	
346.050	0.020	0.710	101.329	3.84E-05	0.662	6.71E-02	
346.050	0.022	0.720	101.330	4.76E-05	0.662	7.99E-02	
346.070	0.028	0.720	101.330	4.94E-05	0.662	8.03E-02	
346.050	0.029	0.720	101.330	4.94E-05	0.663	7.98E-02	
345.650	0.031	0.730	101.330	5.22E-05	0.668	8.43E-02	
345.470	0.032	0.730	101.330	4.96E-05	0.671	8.07E-02	
344.990	0.033	0.730	101.329	4.25E-05	0.678	7.14E-02	
344.770	0.034	0.730	101.329	3.95E-05	0.681	6.71E-02	
344.730	0.035	0.730	101.329	3.92E-05	0.682	6.64E-02	
344.210	0.036	0.730	101.328	3.19E-05	0.689	5.65E-02	
344.030	0.037	0.730	101.328	2.96E-05	0.691	5.31E-02	
343.900	0.038	0.730	101.328	2.81E-05	0.693	5.06E-02	
343.510	0.039	0.730	101.327	2.30E-05	0.698	4.34E-02	
343.000	0.040	0.740	101.327	2.42E-05	0.705	4.70E-02	
343.130	0.041	0.740	101.328	2.64E-05	0.704	4.93E-02	
342.850	0.042	0.740	101.327	2.29E-05	0.707	4.43E-02	
342.070	0.043	0.740	101.326	1.26E-05	0.717	3.06E-02	
342.250	0.044	0.740	101.327	1.55E-05	0.715	3.37E-02	
341.770	0.045	0.740	101.326	9.35E-06	0.721	2.55E-02	
341.690	0.046	0.740	101.326	8.71E-06	0.722	2.41E-02	
341.610	0.047	0.740	101.326	8.07E-06	0.723	2.27E-02	
341.360	0.048	0.740	101.326	5.05E-06	0.726	1.85E-02	

341.190	0.049	0.750	101 226	1 04E 05	0.729	2 86E 02
			101.326	1.04E-05		2.86E-02
341.170	0.050	0.750	101.326	1.06E-05	0.729	2.82E-02
340.850	0.051	0.750	101.326	6.40E-06	0.733	2.30E-02 2.17E-02
340.770	0.052	0.750	101.326	5.76E-06	0.734	
340.660	0.053	0.750	101.325	4.65E-06	0.735	1.99E-02
340.790	0.054	0.750	101.326	7.25E-06	0.734	2.20E-02
340.290	0.055	0.750	101.325	1.08E-07	0.740	1.39E-02
340.230	0.056	0.750	101.325	4.53E-07	0.740	1.29E-02
340.250	0.057	0.750	101.325	5.74E-07	0.740	1.32E-02
340.080	0.058	0.750	101.325	1.66E-06	0.742	1.05E-02
339.900	0.059	0.750	101.325	4.21E-06	0.744	7.61E-03
340.050	0.060	0.750	101.325	7.45E-07	0.743	9.98E-03
339.700	0.061	0.750	101.324	6.54E-06	0.747	4.43E-03
339.680	0.062	0.750	101.324	6.13E-06	0.747	4.11E-03
339.550	0.063	0.750	101.324	7.98E-06	0.748	2.06E-03
339.490	0.065	0.750	101.324	7.53E-06	0.749	1.10E-03
339.290	0.066	0.750	101.324	1.12E-05	0.752	2.02E-03
339.410	0.067	0.750	101.324	7.48E-06	0.750	1.72E-04
339.380	0.068	0.750	101.324	7.23E-06	0.750	6.52E-04
339.220	0.069	0.750	101.324	9.98E-06	0.752	3.14E-03
339.180	0.070	0.750	101.324	9.97E-06	0.753	3.77E-03
338.910	0.071	0.750	101.323	1.63E-05	0.756	7.93E-03
338.950	0.072	0.760	101.324	7.39E-06	0.756	5.81E-03
338.910	0.073	0.760	101.324	7.46E-06	0.756	5.19E-03
339.010	0.074	0.760	101.325	3.52E-06	0.755	6.68E-03
339.020	0.075	0.760	101.325	2.18E-06	0.755	6.82E-03
338.730	0.077	0.760	101.324	8.46E-06	0.758	2.43E-03
338.810	0.078	0.760	101.325	4.69E-06	0.757	3.61E-03
338.620	0.079	0.760	101.324	9.79E-06	0.759	7.61E-04
338.570	0.080	0.760	101.324	1.04E-05	0.760	2.63E-06
338.600	0.081	0.760	101.324	7.89E-06	0.760	4.29E-04
338.590	0.082	0.760	101.324	6.92E-06	0.760	2.63E-04
338.530	0.083	0.760	101.324	7.79E-06	0.760	6.43E-04
338.470	0.084	0.760	101.324	8.76E-06	0.761	1.55E-03
338.390	0.086	0.760	101.324	9.21E-06	0.762	2.76E-03
338.400	0.087	0.760	101.324	7.27E-06	0.762	2.64E-03
338.300	0.088	0.760	101.324	1.03E-05	0.763	4.12E-03
338.260	0.090	0.760	101.324	9.01E-06	0.764	4.75E-03
338.220	0.091	0.760	101.324	9.39E-06	0.764	5.35E-03
338.240	0.092	0.760	101.324	6.68E-06	0.764	5.08E-03
338.240	0.095	0.760	101.325	1.62E-06	0.764	5.15E-03
338.200	0.097	0.760	101.325	5.33E-08	0.764	5.78E-03
338.070	0.099	0.760	101.325	3.27E-06	0.766	7.71E-03

	1		1	•		
338.070	0.101	0.760	101.325	6.05E-07	0.766	7.76E-03
338.060	0.102	0.760	101.325	2.00E-06	0.766	7.93E-03
338.040	0.103	0.760	101.325	2.85E-06	0.766	8.24E-03
337.930	0.106	0.760	101.325	2.23E-06	0.768	9.90E-03
337.890	0.107	0.760	101.325	1.58E-06	0.768	1.05E-02
337.950	0.110	0.760	101.326	1.24E-05	0.767	9.74E-03
337.950	0.113	0.760	101.327	1.91E-05	0.767	9.83E-03
337.870	0.116	0.760	101.327	2.16E-05	0.768	1.11E-02
337.830	0.121	0.760	101.328	3.19E-05	0.769	1.18E-02
337.860	0.125	0.760	101.329	4.38E-05	0.769	1.15E-02
337.870	0.126	0.760	101.330	4.67E-05	0.769	1.14E-02
337.890	0.136	0.760	101.332	7.33E-05	0.769	1.15E-02
337.900	0.150	0.770	101.337	1.19E-04	0.769	1.20E-03
337.400	0.200	0.770	101.337	1.22E-04	0.775	6.35E-03
337.400	0.250	0.770	101.324	1.28E-05	0.773	4.23E-03
337.390	0.300	0.770	101.313	1.20E-04	0.772	2.58E-03
337.400	0.350	0.770	101.312	1.28E-04	0.772	2.23E-03
337.350	0.400	0.770	101.312	1.28E-04	0.773	3.40E-03
337.300	0.450	0.770	101.317	8.10E-05	0.774	5.80E-03
337.250	0.500	0.770	101.324	1.14E-05	0.777	9.12E-03
337.150	0.550	0.770	101.327	1.98E-05	0.780	1.34E-02
337.050	0.600	0.770	101.330	5.41E-05	0.784	1.86E-02
336.950	0.650	0.770	101.334	8.56E-05	0.789	2.49E-02
336.850	0.700	0.770	101.336	1.08E-04	0.795	3.26E-02
336.650	0.750	0.780	101.326	1.38E-05	0.803	2.99E-02
336.560	0.800	0.800	101.324	5.09E-06	0.814	1.80E-02
336.470	0.850	0.830	101.314	1.10E-04	0.831	1.09E-03
336.950	0.900	0.870	101.334	8.86E-05	0.868	2.51E-03
337.660	0.950	0.920	101.328	3.26E-05	0.920	8.70E-06

Matsuda <i>et al.</i> (2011)						
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$		40				
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)			
348.950	0.000	349.025	2.15E-04			
318.420	0.051	347.829	9.24E-02			
313.550	0.100	346.553	1.05E-01			
313.030	0.200	343.814	9.83E-02			
312.890	0.300	340.772	8.91E-02			
312.760	0.400	337.340	7.86E-02			
312.630	0.501	333.388	6.64E-02			
312.630	0.601	328.706	5.14E-02			

312.370	0.701	322.913	3.38E-02
312.370	0.750	319.384	2.25E-02
311.970	0.800	315.225	1.04E-02
311.970	0.825	344.665	1.05E-01
311.840	0.850	312.018	5.71E-04
311.840	0.830	345.760	1.09E-01
311.970	0.900	311.886	2.69E-01
	0.900		
312.240		312.343	3.30E-04
312.890	1.000	313.007	3.74E-04
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$		53,3	T
$T_{\text{exp}}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)
355.920	0.000	356.105	5.20E-04
326.580	0.051	354.853	8.66E-02
321.180	0.100	353.520	1.01E-01
320.660	0.200	350.657	9.35E-02
320.260	0.300	347.480	8.50E-02
320.260	0.400	343.898	7.38E-02
320.130	0.501	339.779	6.14E-02
319.870	0.601	334.903	4.70E-02
319.610	0.700	328.882	2.90E-02
319.470	0.750	325.224	1.80E-02
319.340	0.801	320.939	5.01E-03
319.210	0.825	319.298	2.76E-04
319.340	0.850	319.050	9.08E-04
319.210	0.876	325.162	1.86E-02
319.080	0.900	319.213	4.17E-04
319.740	0.952	319.801	1.91E-04
320.660	1.000	320.559	3.15E-04
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$		67	
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)
361.710	0.000	361.985	7.60E-04
332.110	0.048	360.687	8.60E-02
326.840	0.100	359.305	9.93E-02
326.180	0.200	356.338	9.25E-02
326.050	0.300	353.046	8.28E-02
326.180	0.400	349.339	7.10E-02
325.790	0.501	345.078	5.92E-02
325.790	0.600	340.041	4.37E-02
325.390	0.701	333.832	2.59E-02
325.260	0.750	330.071	1.48E-02
325.130	0.800	325.832	2.16E-03
325.130	0.825	325.090	1.23E-04

$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		0.850	325.011	7.66E-04
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	325.260	0.876	325.162	3.01E-04
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	325.260	0.900	325.363	3.17E-04
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	325.790	0.951	326.053	8.07E-04
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	326.580	1.000	326.891	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			80	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	366.580	0.000	366.698	3.22E-04
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	335.920	0.051	365.362	8.76E-02
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	331.450	0.100	363.940	9.80E-02
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	331.180	0.200	360.888	8.97E-02
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	330.920	0.300	357.504	8.03E-02
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	330.920	0.400	353.695	6.88E-02
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	330.790	0.501	349.320	5.60E-02
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	330.660	0.600	344.153	4.08E-02
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	330.260	0.701	337.794	2.28E-02
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	330.260	0.750	333.954	1.12E-02
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	330.260	0.800	330.246	4.24E-05
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	330.260	0.825	329.830	1.30E-03
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	330.130	0.850	329.850	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	330.130	0.876	330.088	1.27E-04
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		0.901		6.09E-04
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	330.920	0.951	331.102	5.50E-04
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	332.110	1.000	332.005	3.16E-04
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		1	93	•
340.130 0.049 369.441 8.62E-02 335.920 0.100 367.983 9.54E-02 335.390 0.200 364.856 8.79E-02 335.260 0.300 361.391 7.79E-02 335.260 0.400 357.492 6.63E-02	$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}		DMV(T)
340.130 0.049 369.441 8.62E-02 335.920 0.100 367.983 9.54E-02 335.390 0.200 364.856 8.79E-02 335.260 0.300 361.391 7.79E-02 335.260 0.400 357.492 6.63E-02	370.920	0.000	370.811	2.94E-04
335.920 0.100 367.983 9.54E-02 335.390 0.200 364.856 8.79E-02 335.260 0.300 361.391 7.79E-02 335.260 0.400 357.492 6.63E-02			369.441	8.62E-02
335.390 0.200 364.856 8.79E-02 335.260 0.300 361.391 7.79E-02 335.260 0.400 357.492 6.63E-02			367.983	9.54E-02
335.260 0.300 361.391 7.79E-02 335.260 0.400 357.492 6.63E-02	335.390	0.200	364.856	8.79E-02
	335.260	0.300	361.391	7.79E-02
225 120 0 501 252 017 5 24E 02	335.260	0.400	357.492	6.63E-02
333.130 0.301 333.017 3.34E-02		0.501	353.017	5.34E-02
335.000 0.601 347.736 3.80E-02	335.130			
334.740 0.701 341.249 1.94E-02		0.601	347.736	3.80E-02
334.610 0.751 337.345 8.17E-03	335.000			
334.610 0.800 334.228 1.14E-03	335.000 334.740	0.701	341.249	1.94E-02
334.470 0.825 334.020 1.35E-03	335.000 334.740 334.610	0.701 0.751	341.249 337.345	1.94E-02 8.17E-03
334.470 0.850 334.109 1.08E-03	335.000 334.740 334.610 334.610	0.701 0.751 0.800	341.249 337.345 334.228	1.94E-02 8.17E-03 1.14E-03
334.610 0.876 334.417 5.77E-04	335.000 334.740 334.610 334.610 334.470	0.701 0.751 0.800 0.825	341.249 337.345 334.228 334.020	1.94E-02 8.17E-03 1.14E-03 1.35E-03
334.740 0.900 334.695 1.34E-04	335.000 334.740 334.610 334.610 334.470 334.470	0.701 0.751 0.800 0.825 0.850	341.249 337.345 334.228 334.020 334.109	1.94E-02 8.17E-03 1.14E-03 1.35E-03 1.08E-03
335.660 0.951 335.535 3.72E-04	335.000 334.740 334.610 334.610 334.470 334.470 334.610	0.701 0.751 0.800 0.825 0.850 0.876	341.249 337.345 334.228 334.020 334.109 334.417	1.94E-02 8.17E-03 1.14E-03 1.35E-03 1.08E-03 5.77E-04

336.840 | 1.000 | 336.496 | 1.02E-03

Signer <i>et al.</i> (1962)						
$T_{\rm exp}[K]$		298,15				
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$	y_1^{exp}	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DMV(P)	y_1^{calc}	$DMV(y_1)$
15.465	0.805	0.050	15.975	3.30E-02	0.028	9.66E-01
19.318	0.847	0.100	20.145	4.28E-02	0.053	9.38E-01
20.345	0.856	0.150	21.233	4.36E-02	0.498	4.18E-01
20.718	0.859	0.200	21.407	3.32E-02	0.556	3.53E-01
20.918	0.860	0.250	21.459	2.59E-02	0.574	3.33E-01
21.038	0.862	0.300	21.557	2.46E-02	0.607	2.95E-01
21.145	0.863	0.350	21.602	2.16E-02	0.623	2.77E-01
21.238	0.863	0.400	21.602	1.71E-02	0.623	2.78E-01
21.332	0.864	0.450	21.645	1.47E-02	0.639	2.61E-01
21.425	0.866	0.500	21.724	1.40E-02	0.667	2.30E-01
21.545	0.868	0.550	21.795	1.16E-02	0.694	2.00E-01
21.638	0.869	0.600	21.828	8.75E-03	0.706	1.88E-01
21.745	0.872	0.650	21.914	7.78E-03	0.739	1.52E-01
21.838	0.874	0.700	21.964	5.74E-03	0.758	1.32E-01
21.958	0.877	0.750	22.027	3.15E-03	0.783	1.07E-01
22.051	0.880	0.800	22.080	1.29E-03	0.804	8.64E-02
22.158	0.887	0.850	22.170	5.23E-04	0.842	5.05E-02
22.251	0.900	0.900	22.251	3.78E-05	0.888	1.36E-02
22.225	0.923	0.950	22.237	5.50E-04	0.934	1.16E-02
21.601	1.000	1.000	21.623	1.04E-03	1.000	0.00E+00
Matous et al. (1972)						
$T_{\text{exp}}[K]$	323,15					
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$	y_1^{exp}	x_{l}^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DMV(P)	y_1^{calc}	$DMV(y_1)$
40.423	0.700	0.028	40.468	1.11E-03	0.026	9.63E-01
47.969	0.745	0.039	47.303	1.39E-02	0.037	9.50E-01
51.116	0.767	0.046	51.528	8.05E-03	0.047	9.38E-01
56.062	0.781	0.075	54.606	2.60E-02	0.058	9.26E-01
58.715	0.797	0.117	58.549	2.83E-03	0.080	9.00E-01
59.382	0.800	0.183	59.339	7.31E-04	0.088	8.90E-01
59.595	0.802	0.228	60.025	7.21E-03	0.411	4.88E-01
59.702	0.800	0.264	59.339	6.09E-03	0.088	8.90E-01
59.915	0.802	0.354	60.025	1.83E-03	0.411	4.88E-01
60.142	0.803	0.441	60.169	4.42E-04	0.442	4.49E-01
60.462	0.805	0.531	60.430	5.23E-04	0.488	3.94E-01
60.822	0.810	0.611	60.976	2.52E-03	0.572	2.94E-01
61.302	0.820	0.698	61.727	6.93E-03	0.686	1.63E-01

61.700	0.000	0.56	62.217	5.05 F.02	0.550	5 00F 00
61.782	0.832	0.765	62.217	7.05E-03	0.772	7.23E-02
61.968	0.840	0.798	62.381	6.66E-03	0.810	3.57E-02
62.048	0.865	0.868	62.403	5.72E-03	0.882	1.98E-02
61.902	0.871	0.888	62.336	7.01E-03	0.894	2.66E-02
61.608	0.901	0.922	61.757	2.42E-03	0.935	3.82E-02
60.848	0.936	0.956	60.773	1.24E-03	0.966	3.19E-02
59.995	0.965	0.979	59.826	2.82E-03	0.984	1.94E-02
$T_{\rm exp}[K]$			34	3,15		
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$	y_1^{exp}	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DMV(P)	y_1^{calc}	$DMV(y_1)$
102.045	0.697	0.032	99.936	2.07E-02	0.046	9.34E-01
120.590	0.745	0.072	117.166	2.84E-02	0.085	8.86E-01
122.710	0.749	0.141	118.827	3.16E-02	0.092	8.77E-01
122.657	0.750	0.241	119.247	2.78E-02	0.094	8.74E-01
123.003	0.751	0.335	119.669	2.71E-02	0.097	8.71E-01
123.350	0.754	0.429	120.945	1.95E-02	0.105	8.61E-01
124.323	0.758	0.558	122.662	1.34E-02	0.122	8.39E-01
125.256	0.768	0.625	125.126	1.04E-03	0.555	2.78E-01
126.216	0.790	0.754	127.078	6.83E-03	0.739	6.42E-02
126.443	0.805	0.800	127.333	7.04E-03	0.785	2.48E-02
126.056	0.830	0.854	126.903	6.72E-03	0.867	4.45E-02
125.256	0.855	0.886	125.775	4.14E-03	0.906	5.96E-02
123.390	0.893	0.928	123.405	1.22E-04	0.944	5.73E-02
120.097	0.945	0.966	119.571	4.38E-03	0.977	3.39E-02

Diluição infinita

Kojima <i>et al.</i> (1997)							
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$			101,33				
$T_{\rm exp}[K]$	$\gamma_{12}^{\infty} \exp$	$\gamma_{21}^{\infty} \exp$	$\gamma_{12}^{\infty} calc$	$\gamma_{21}^{\infty} calc$	$DMV(\gamma_{ij}^{\infty})$		
293.15	16.6	1.0	37.2	1.0	1.24E+00		
298.15	17.0	1.0	35.4	1.0	1.08E+00		
308.15	23.5	1.0	32.2	1.0	3.68E-01		
313.15	20.8	1.0	30.7	1.0	4.77E-01		
323.15	32.8	1.0	28.1	1.0	1.42E-01		
308.35	1.0	11.1	1.0	12.5	1.28E-01		
317.65	1.0	10.4	1.0	12.0	1.50E-01		
328.05	1.0	9.8	1.0	11.4	1.61E-01		
338.05	1.0	9.4	1.0	10.9	1.57E-01		

343.15 1.0 7.8 1.0 10.6 3	343.15	1.0	7.8	1.0	10.6	3.69E-01
-------------------------------------	--------	-----	-----	-----	------	----------

Equilíbrio hidrato-líquido

Referências							
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$	101,33 kPa						
$T_{\rm exp}[K]$	x_{l}^{exp}	$T_{calc}[K]$	x_1^{calc}	$DME(\mu)$			
272.270	0.011	272.263	0.012	4.67E-06			
275.730	0.024	275.741	0.024	6.64E-06			
277.260	0.045	277.241	0.046	1.18E-05			
277.450	0.056	277.412	0.057	2.45E-05			
277.370	0.065	277.373	0.065	1.93E-06			
276.900	0.090	277.089	0.090	1.36E-04			
276.210	0.130	276.648	0.140	3.49E-04			
275.140	0.180	276.063	0.200	8.00E-04			
275.020	0.188	276.013	0.208	8.67E-04			
272.400	0.010	272.380	0.012	1.29E-05			
274.100	0.015	274.101	0.015	6.25E-07			
276.800	0.027	276.744	0.030	3.42E-05			
277.600	0.035	277.465	0.041	8.38E-05			
278.000	0.043	277.782	0.050	1.38E-04			
278.200	0.056	277.907	0.062	1.91E-04			
278.100	0.059	277.839	0.064	1.72E-04			
275.790	0.015	275.715	0.020	4.61E-05			
276.390	0.019	276.304	0.024	5.25E-05			
276.450	0.026	276.420	0.028	1.84E-05			
276.910	0.027	276.842	0.031	4.21E-05			
277.570	0.040	277.462	0.045	6.81E-05			
277.810	0.052	277.654	0.057	1.01E-04			
277.880	0.056	277.700	0.060	1.18E-04			
277.860	0.062	277.684	0.066	1.17E-04			
277.690	0.073	277.574	0.074	7.91E-05			
277.730	0.081	277.596	0.082	9.25E-05			
277.510	0.098	277.465	0.097	3.22E-05			
277.090	0.033	277.034	0.036	3.44E-05			
272.060	0.010	272.042	0.012	1.12E-05			
273.200	0.013	273.207	0.012	4.28E-06			
274.950	0.019	274.954	0.019	2.31E-06			
275.900	0.026	275.911	0.025	6.54E-06			
276.820	0.030	276.787	0.032	2.03E-05			
276.990	0.031	276.938	0.034	3.23E-05			

276.970	0.036	276.953	0.037	1.04E-05
277.090	0.036	277.055	0.038	2.17E-05
277.320	0.041	277.270	0.043	3.15E-05
277.480	0.048	277.416	0.050	4.06E-05
277.650	0.055	277.548	0.058	6.66E-05
277.460	0.061	277.426	0.061	2.22E-05
277.570	0.061	277.498	0.062	4.73E-05
277.570	0.066	277.500	0.067	4.67E-05
277.320	0.077	277.347	0.077	1.87E-05
276.760	0.097	276.998	0.098	1.75E-04
273.690	0.017	273.717	0.014	1.71E-05
276.490	0.030	276.492	0.030	1.08E-06
278.100	0.066	277.831	0.070	1.80E-04
276.990	0.129	277.163	0.132	1.35E-04
272.410	0.010	272.389	0.012	1.34E-05
274.100	0.015	274.099	0.015	7.65E-07
276.800	0.027	276.745	0.030	3.40E-05
277.610	0.035	277.472	0.041	8.62E-05
278.000	0.043	277.782	0.050	1.38E-04
278.210	0.055	277.914	0.062	1.93E-04
278.140	0.059	277.864	0.065	1.81E-04
272.160	0.014	272.174	0.013	8.97E-06
276.600	0.029	276.581	0.030	1.14E-05
277.690	0.039	277.548	0.045	8.92E-05
278.140	0.051	277.874	0.058	1.72E-04
278.140	0.059	277.865	0.064	1.81E-04
278.140	0.062	277.861	0.067	1.85E-04
277.940	0.070	277.729	0.072	1.42E-04
277.860	0.073	277.678	0.075	1.24E-04
277.750	0.080	277.609	0.081	9.78E-05
277.650	0.088	277.548	0.088	7.18E-05
277.340	0.095	277.359	0.095	1.38E-05
276.720	0.133	276.991	0.139	2.14E-04
276.140	0.159	276.662	0.171	4.34E-04
275.750	0.200	276.541	0.215	6.84E-04

^{*} Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000.

Caso 2: ELV (298,15 K)

Ko	Kogan <i>et al.</i> (1968); Pinder <i>et al.</i> (1963) e Gmehling e Onken (1977)						
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$		101,33 kPa					
$T_{\rm exp}[{ m K}]$	x_1^{exp}	y_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)	\mathcal{X}_{1}^{calc}	$DMV(x_1)$	
366.150	0.002	0.230	366.234	2.29E-04	0.009	3.54E+00	
358.850	0.005	0.420	359.034	5.13E-04	0.021	3.28E+00	
346.850	0.013	0.650	347.160	8.94E-04	0.059	3.56E+00	
346.050	0.018	0.690	344.504	4.47E-03	0.076	3.24E+00	
346.050	0.020	0.710	343.085	8.57E-03	0.089	3.45E+00	
346.050	0.022	0.720	342.350	1.07E-02	0.097	3.42E+00	
346.070	0.028	0.720	342.350	1.07E-02	0.097	2.47E+00	
346.050	0.029	0.720	342.350	1.07E-02	0.097	2.35E+00	
345.650	0.031	0.730	341.600	1.17E-02	0.097	2.13E+00	
345.470	0.032	0.730	341.600	1.12E-02	0.097	2.04E+00	
344.990	0.033	0.730	341.600	9.83E-03	0.097	1.94E+00	
344.770	0.034	0.730	341.600	9.19E-03	0.097	1.86E+00	
344.730	0.035	0.730	341.600	9.08E-03	0.097	1.78E+00	
344.210	0.036	0.730	341.600	7.58E-03	0.097	1.70E+00	
344.030	0.037	0.730	341.600	7.06E-03	0.097	1.63E+00	
343.900	0.038	0.730	341.600	6.69E-03	0.097	1.56E+00	
343.510	0.039	0.730	341.600	5.56E-03	0.097	1.49E+00	
343.000	0.040	0.740	340.835	6.31E-03	0.120	2.00E+00	
343.130	0.041	0.740	340.835	6.69E-03	0.120	1.93E+00	
342.850	0.042	0.740	340.835	5.88E-03	0.120	1.86E+00	
342.070	0.043	0.740	340.835	3.61E-03	0.120	1.79E+00	
342.250	0.044	0.740	340.835	4.13E-03	0.120	1.73E+00	
341.770	0.045	0.740	340.835	2.74E-03	0.120	1.67E+00	
341.690	0.046	0.740	340.835	2.50E-03	0.120	1.61E+00	
341.610	0.047	0.740	340.835	2.27E-03	0.120	1.56E+00	
341.360	0.048	0.740	340.835	1.54E-03	0.120	1.50E+00	
341.190	0.049	0.750	340.056	3.32E-03	0.138	1.81E+00	
341.170	0.050	0.750	340.056	3.27E-03	0.138	1.75E+00	
340.850	0.051	0.750	340.056	2.33E-03	0.138	1.70E+00	
340.770	0.052	0.750	340.056	2.10E-03	0.138	1.65E+00	
340.660	0.053	0.750	340.056	1.77E-03	0.138	1.60E+00	

340.790	0.054	0.750	340.056	2.15E-03	0.138	1.55E+00
340.790	0.055	0.750	340.056	6.88E-04	0.138	1.50E+00
340.230	0.056	0.750	340.056	5.11E-04	0.138	1.46E+00
340.250	0.050	0.750	340.056	5.70E-04	0.138	1.40E+00 1.41E+00
340.230	0.057	0.750	340.056	7.06E-05	0.138	1.41E+00 1.37E+00
339.900	0.059	0.750	340.056	4.59E-04	0.138	1.37E+00 1.33E+00
340.050	0.059	0.750	340.056	1.76E-05	0.138	1.33E+00 1.29E+00
339.700	0.061	0.750	340.056	1.05E-03	0.138	1.29E+00 1.26E+00
339.680	0.061	0.750	340.056	1.03E-03 1.11E-03	0.138	1.20E+00 1.22E+00
339.550	0.062	0.750	340.056	1.11E-03 1.49E-03	0.138	1.18E+00
339.490	0.065	0.750	340.056	1.49E-03	0.138	1.13E+00 1.12E+00
339.490	0.066	0.750	340.056	2.26E-03	0.138	1.12E+00 1.09E+00
339.290	0.067	0.750	340.056	1.90E-03	0.138	1.05E+00
339.380	0.068	0.750	340.056	1.90E-03	0.138	1.03E+00 1.02E+00
		0.750			0.138	
339.220	0.069		340.056	2.46E-03 2.58E-03	0.138	9.94E-01
339.180	0.070	0.750	340.056			9.66E-01
338.910 338.950	0.071	0.750	340.056 339.270	3.38E-03	0.138	9.38E-01
	0.072	0.760		9.44E-04	0.164	1.27E+00
338.910	0.073	0.760	339.270	1.06E-03	0.164	1.24E+00
339.010	0.074	0.760	339.270	7.67E-04	0.164	1.21E+00
339.020	0.075	0.760	339.270	7.37E-04	0.164	1.18E+00
338.730	0.077	0.760	339.270	1.59E-03	0.164	1.13E+00
338.810	0.078	0.760	339.270	1.36E-03	0.164	1.10E+00
338.620	0.079	0.760	339.270	1.92E-03	0.164	1.07E+00
338.570	0.080	0.760	339.270	2.07E-03	0.164	1.05E+00
338.600	0.081	0.760	339.270	1.98E-03	0.164	1.02E+00
338.590	0.082	0.760	339.270	2.01E-03	0.164	9.96E-01
338.530	0.083	0.760	339.270	2.19E-03	0.164	9.72E-01
338.470	0.084	0.760	339.270	2.36E-03	0.164	9.49E-01
338.390	0.086	0.760	339.270	2.60E-03	0.164	9.04E-01
338.400	0.087	0.760	339.270	2.57E-03	0.164	8.82E-01
338.300	0.088	0.760	339.270	2.87E-03	0.164	8.60E-01
338.260	0.090	0.760	339.270	2.99E-03	0.164	8.19E-01
338.220	0.091	0.760	339.270	3.10E-03	0.164	7.99E-01
338.240	0.092	0.760	339.270	3.05E-03	0.164	7.79E-01
338.240	0.095	0.760	339.270	3.05E-03	0.164	7.23E-01
338.200	0.097	0.760	339.270	3.16E-03	0.164	6.88E-01
338.070	0.099	0.760	339.270	3.55E-03	0.164	6.54E-01
338.070	0.101	0.760	339.270	3.55E-03	0.164	6.21E-01
338.060	0.102	0.760	339.270	3.58E-03	0.164	6.05E-01
338.040	0.103	0.760	339.270	3.64E-03	0.164	5.89E-01
337.930	0.106	0.760	339.270	3.97E-03	0.164	5.44E-01
337.890	0.107	0.760	339.270	4.08E-03	0.164	5.30E-01

•			-			
337.950	0.110	0.760	339.270	3.91E-03	0.164	4.88E-01
337.950	0.113	0.760	339.270	3.91E-03	0.164	4.49E-01
337.870	0.116	0.760	339.270	4.14E-03	0.164	4.11E-01
337.830	0.121	0.760	339.270	4.26E-03	0.164	3.53E-01
337.860	0.125	0.760	339.270	4.17E-03	0.164	3.10E-01
337.870	0.126	0.760	339.270	4.14E-03	0.164	2.99E-01
337.890	0.136	0.760	339.270	4.08E-03	0.164	2.04E-01
337.900	0.150	0.770	338.488	1.74E-03	0.211	4.04E-01
337.400	0.200	0.770	338.488	3.22E-03	0.211	5.33E-02
337.400	0.250	0.770	338.488	3.22E-03	0.211	1.57E-01
337.390	0.300	0.770	338.488	3.25E-03	0.211	2.98E-01
337.400	0.350	0.770	338.488	3.22E-03	0.211	3.98E-01
337.350	0.400	0.770	338.488	3.37E-03	0.211	4.73E-01
337.300	0.450	0.770	338.488	3.52E-03	0.211	5.32E-01
337.250	0.500	0.770	338.488	3.67E-03	0.211	5.79E-01
337.150	0.550	0.770	338.488	3.97E-03	0.211	6.17E-01
337.050	0.600	0.770	338.488	4.27E-03	0.211	6.49E-01
336.950	0.650	0.770	338.488	4.56E-03	0.211	6.76E-01
336.850	0.700	0.770	338.488	4.86E-03	0.211	6.99E-01
336.650	0.750	0.780	337.760	3.30E-03	0.138	8.17E-01
336.560	0.800	0.800	336.880	9.51E-04	0.655	1.81E-01
336.470	0.850	0.830	336.575	3.12E-04	0.933	9.81E-02
336.950	0.900	0.870	336.846	3.09E-04	0.912	1.39E-02
337.660	0.950	0.920	337.583	2.28E-04	0.960	1.09E-02

Matsuda et al. (2011)						
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$		40				
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)			
348.950	0.000	349.025	2.15E-04			
318.420	0.051	347.839	9.24E-02			
313.550	0.100	346.574	1.05E-01			
313.030	0.200	343.859	9.85E-02			
312.890	0.300	340.844	8.93E-02			
312.760	0.400	337.446	7.89E-02			
312.630	0.501	333.537	6.69E-02			
312.630	0.601	328.915	5.21E-02			
312.370	0.701	323.218	3.47E-02			
312.370	0.750	319.770	2.37E-02			
311.970	0.800	315.756	1.21E-02			
311.970	0.825	344.702	1.05E-01			
311.840	0.850	312.146	9.81E-04			

311.840	0.875	345.787	1.09E-01
311.970	0.900	311.884	2.76E-04
312.240	0.951	312.337	3.11E-04
312.890	1.000	313.007	3.74E-04
$P_{\text{exp}}[kPa]$		53,3	
$T_{\rm exp}[K]$	x_{l}^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)
355.920	0.000	356.105	5.20E-04
326.580	0.051	354.865	8.66E-02
321.180	0.100	353.544	1.01E-01
320.660	0.200	350.709	9.37E-02
320.260	0.300	347.564	8.53E-02
320.260	0.400	344.023	7.42E-02
320.130	0.501	339.954	6.19E-02
319.870	0.601	335.149	4.78E-02
319.610	0.700	329.245	3.01E-02
319.470	0.750	325.689	1.95E-02
319.340	0.801	321.610	7.11E-03
319.210	0.825	319.538	1.03E-03
319.340	0.850	319.127	6.67E-04
319.210	0.876	325.181	1.87E-02
319.080	0.900	319.217	4.29E-04
319.740	0.952	319.798	1.81E-04
320.660	1.000	320.559	3.15E-04
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$		67	
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)
361.710	0.000	361.986	7.63E-04
332.110	0.048	360.701	8.61E-02
326.840	0.100	359.332	9.94E-02
326.180	0.200	356.397	9.26E-02
326.050	0.300	353.142	8.31E-02
326.180	0.400	349.480	7.14E-02
325.790	0.501	345.278	5.98E-02
325.790	0.600	340.322	4.46E-02
325.390	0.701	334.251	2.72E-02
325.260	0.750	330.614	1.65E-02
325.130	0.800	326.558	4.39E-03
325.130	0.825	325.243	3.48E-04
325.260	0.850	325.075	5.69E-04
325.260	0.876	325.181	2.43E-04
325.260	0.900	325.370	3.38E-04
325.790	0.951	326.052	8.04E-04
326.580	1.000	326.891	9.52E-04

$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$		80	
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)
366.580	0.000	366.699	3.25E-04
335.920	0.051	365.377	8.77E-02
331.450	0.100	363.970	9.81E-02
331.180	0.200	360.953	8.99E-02
330.920	0.300	357.610	8.07E-02
330.920	0.400	353.851	6.93E-02
330.790	0.501	349.540	5.67E-02
330.660	0.600	344.465	4.17E-02
330.260	0.701	338.263	2.42E-02
330.260	0.750	334.572	1.31E-02
330.260	0.800	330.726	1.41E-03
330.260	0.825	329.952	9.33E-04
330.130	0.850	329.909	6.69E-04
330.130	0.876	330.110	6.06E-05
330.130	0.901	330.342	6.42E-04
330.920	0.951	331.103	5.53E-04
332.110	1.000	332.005	3.16E-04
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$		03	
. 1		93	
$T_{\text{exp}}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)
	x_1^{exp} 0.000		<i>DMV(T)</i> 2.94E-04
$T_{\rm exp}[K]$		$T_{calc}[K]$	` ,
$T_{\rm exp}[K]$ 370.920	0.000	<i>T_{calc}</i> [<i>K</i>] 370.811	2.94E-04
$T_{\text{exp}}[K]$ 370.920 340.130	0.000	<i>T_{calc}</i> [<i>K</i>] 370.811 369.457	2.94E-04 8.62E-02
$T_{\text{exp}}[K]$ 370.920 340.130 335.920	0.000 0.049 0.100	T _{calc} [K] 370.811 369.457 368.016	2.94E-04 8.62E-02 9.55E-02
$T_{\text{exp}}[K]$ 370.920 340.130 335.920 335.390	0.000 0.049 0.100 0.200	T _{calc} [K] 370.811 369.457 368.016 364.927	2.94E-04 8.62E-02 9.55E-02 8.81E-02
$T_{\text{exp}}[K]$ 370.920 340.130 335.920 335.390 335.260	0.000 0.049 0.100 0.200 0.300	T _{calc} [K] 370.811 369.457 368.016 364.927 361.506	2.94E-04 8.62E-02 9.55E-02 8.81E-02 7.83E-02
$T_{\text{exp}}[K]$ 370.920 340.130 335.920 335.390 335.260	0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400	T _{calc} [K] 370.811 369.457 368.016 364.927 361.506 357.662	2.94E-04 8.62E-02 9.55E-02 8.81E-02 7.83E-02 6.68E-02
$T_{\text{exp}}[K]$ 370.920 340.130 335.920 335.390 335.260 335.130	0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501	T _{calc} [K] 370.811 369.457 368.016 364.927 361.506 357.662 353.258	2.94E-04 8.62E-02 9.55E-02 8.81E-02 7.83E-02 6.68E-02 5.41E-02
$T_{\text{exp}}[K]$ 370.920 340.130 335.920 335.390 335.260 335.260 335.130 335.000	0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601	T _{calc} [K] 370.811 369.457 368.016 364.927 361.506 357.662 353.258 348.078	2.94E-04 8.62E-02 9.55E-02 8.81E-02 7.83E-02 6.68E-02 5.41E-02 3.90E-02
$T_{\text{exp}}[K]$ 370.920 340.130 335.920 335.390 335.260 335.130 335.000 334.740	0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701	T _{calc} [K] 370.811 369.457 368.016 364.927 361.506 357.662 353.258 348.078 341.766	2.94E-04 8.62E-02 9.55E-02 8.81E-02 7.83E-02 6.68E-02 5.41E-02 3.90E-02 2.10E-02
$T_{\text{exp}}[K]$ 370.920 340.130 335.920 335.390 335.260 335.260 335.130 335.000 334.740 334.610	0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701 0.751	T _{calc} [K] 370.811 369.457 368.016 364.927 361.506 357.662 353.258 348.078 341.766 338.037	2.94E-04 8.62E-02 9.55E-02 8.81E-02 7.83E-02 6.68E-02 5.41E-02 3.90E-02 2.10E-02 1.02E-02
$T_{\text{exp}}[K]$ 370.920 340.130 335.920 335.390 335.260 335.130 335.000 334.740 334.610	0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701 0.751 0.800	T _{calc} [K] 370.811 369.457 368.016 364.927 361.506 357.662 353.258 348.078 341.766 338.037 334.575	2.94E-04 8.62E-02 9.55E-02 8.81E-02 7.83E-02 6.68E-02 5.41E-02 3.90E-02 2.10E-02 1.02E-02
$T_{\rm exp}[K]$ 370.920 340.130 335.920 335.390 335.260 335.260 335.130 335.000 334.740 334.610 334.470	0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701 0.751 0.800 0.825	T _{calc} [K] 370.811 369.457 368.016 364.927 361.506 357.662 353.258 348.078 341.766 338.037 334.575 334.128	2.94E-04 8.62E-02 9.55E-02 8.81E-02 7.83E-02 6.68E-02 5.41E-02 3.90E-02 2.10E-02 1.02E-02 1.02E-04 1.02E-03
$T_{\rm exp}[K]$ 370.920 340.130 335.920 335.390 335.260 335.130 335.000 334.740 334.610 334.470 334.470	0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.701 0.751 0.800 0.825 0.850	T _{calc} [K] 370.811 369.457 368.016 364.927 361.506 357.662 353.258 348.078 341.766 338.037 334.575 334.128 334.167	2.94E-04 8.62E-02 9.55E-02 8.81E-02 7.83E-02 6.68E-02 5.41E-02 3.90E-02 2.10E-02 1.02E-02 1.05E-04 1.02E-03 9.06E-04
$T_{\rm exp}[K]$ 370.920 340.130 335.920 335.390 335.260 335.260 335.130 335.000 334.740 334.610 334.470 334.610	0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.751 0.800 0.825 0.850 0.876	T _{calc} [K] 370.811 369.457 368.016 364.927 361.506 357.662 353.258 348.078 341.766 338.037 334.575 334.128 334.167 334.441	2.94E-04 8.62E-02 9.55E-02 8.81E-02 7.83E-02 6.68E-02 5.41E-02 3.90E-02 1.02E-02 1.02E-03 9.06E-04 5.05E-04

Signer <i>et al.</i> (1962)							
$T_{\rm exp}[{\rm kPa}]$		298,15					
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$	y_1^{exp}	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DME(P)	y_1^{calc}	$DME(y_1)$	
15.465	0.805	0.050	15.486	1.33E-03	0.802	3.57E-03	
19.318	0.847	0.100	19.215	5.33E-03	0.844	3.53E-03	
20.345	0.856	0.150	20.407	3.05E-03	0.854	1.70E-03	
20.718	0.859	0.200	20.796	3.76E-03	0.858	1.51E-03	
20.918	0.860	0.250	20.938	9.64E-04	0.859	1.57E-03	
21.038	0.862	0.300	21.020	8.63E-04	0.860	2.29E-03	
21.145	0.863	0.350	21.101	2.08E-03	0.861	1.67E-01	
21.238	0.863	0.400	21.196	2.00E-03	0.862	1.51E-03	
21.332	0.864	0.450	21.303	1.32E-03	0.863	1.34E-03	
21.425	0.866	0.500	21.418	3.31E-04	0.865	1.58E-03	
21.545	0.868	0.550	21.533	5.28E-04	0.867	1.03E-03	
21.638	0.869	0.600	21.647	3.95E-04	0.869	7.32E-04	
21.745	0.872	0.650	21.756	5.27E-04	0.871	8.91E-04	
21.838	0.874	0.700	21.864	1.17E-03	0.874	2.75E-04	
21.958	0.877	0.750	21.972	6.27E-04	0.877	8.25E-04	
22.051	0.880	0.800	22.083	1.44E-03	0.883	2.67E-03	
22.158	0.887	0.850	22.192	1.53E-03	0.891	4.57E-03	
22.251	0.900	0.900	22.265	6.20E-04	0.906	6.40E-03	
22.225	0.923	0.950	22.191	1.51E-03	0.935	1.26E-02	
21.601	1.000	1.000	21.623	1.04E-03	1.000	0.00E+00	
		Mat	tous <i>et al</i> . (19	972)			
$T_{\rm exp}[{\rm kPa}]$			323	3,15			
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$	y_1^{exp}	$\mathcal{X}_{1}^{\mathrm{exp}}$	$P_{calc}[kPa]$	DMV(P)	y_1^{calc}	$DMV(y_1)$	
40.423	0.700	0.028	39.867	1.38E-02	0.045	9.36E-01	
47.969	0.745	0.039	46.357	3.36E-02	0.066	9.11E-01	
51.116	0.767	0.046	50.299	1.60E-02	0.086	8.88E-01	
56.062	0.781	0.075	53.122	5.24E-02	0.106	8.64E-01	
58.715	0.797	0.117	56.639	3.54E-02	0.153	8.08E-01	
59.382	0.800	0.183	57.322	3.47E-02	0.169	7.89E-01	
59.595	0.802	0.228	57.776	3.05E-02	0.183	7.71E-01	
59.702	0.800	0.264	57.322	3.99E-02	0.169	7.89E-01	
59.915	0.802	0.354	57.776	3.57E-02	0.183	7.71E-01	
60.142	0.803	0.441	58.002	3.56E-02	0.192	7.61E-01	
60.462	0.805	0.531	58.450	3.33E-02	0.213	7.35E-01	
60.822	0.810	0.611	59.501	2.17E-02	0.319	6.07E-01	
61.302	0.820	0.698	60.953	5.69E-03	0.568	3.07E-01	
61.782	0.832	0.765	61.837	8.85E-04	0.726	1.28E-01	
61.968	0.840	0.798	62.129	2.59E-03	0.784	6.71E-02	
62.048	0.865	0.868	62.321	4.40E-03	0.876	1.23E-02	

61.902	0.871	0.888	62.273	6.00E-03	0.889	2.10E-02
61.608	0.901	0.922	61.744	2.20E-03	0.934	3.68E-02
60.848	0.936	0.956	60.776	1.19E-03	0.966	3.18E-02
59.995	0.965	0.979	59.830	2.75E-03	0.984	1.94E-02
$T_{\rm exp}[{\rm kPa}]$			343	3,15		
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$	y_1^{exp}	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DMV(P)	y_1^{calc}	$DMV(y_1)$
102.045	0.697	0.032	97.721	4.24E-02	0.078	8.88E-01
120.590	0.745	0.072	113.385	5.97E-02	0.146	8.04E-01
122.710	0.749	0.141	114.838	6.42E-02	0.159	7.88E-01
122.657	0.750	0.241	115.203	6.08E-02	0.162	7.84E-01
123.003	0.751	0.335	115.569	6.04E-02	0.166	7.79E-01
123.350	0.754	0.429	116.667	5.42E-02	0.179	7.62E-01
124.323	0.758	0.558	118.127	4.98E-02	0.202	7.34E-01
125.256	0.768	0.625	121.575	2.94E-02	0.320	5.84E-01
126.216	0.790	0.754	125.728	3.87E-03	0.672	1.50E-01
126.443	0.805	0.800	126.393	3.95E-04	0.746	7.32E-02
126.056	0.830	0.854	126.510	3.60E-03	0.856	3.15E-02
125.256	0.855	0.886	125.562	2.44E-03	0.901	5.41E-02
123.390	0.893	0.928	123.318	5.84E-04	0.943	5.56E-02
120.097	0.945	0.966	119.549	4.56E-03	0.977	3.36E-02

Kojima <i>et al.</i> (1997)							
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$			101,33				
$T_{\text{exp}}[K]$	$\gamma_{12}^{\infty} \exp$	$\gamma_{21}^{\infty} \exp$	$\gamma_{12}^{\infty} calc$	$\gamma_{21}^{\infty} calc$	$DMV(\gamma_{ij}^{\infty})$		
293.15	16.6	1.0	20.9	1.0	2.61E-01		
298.15	17.0	1.0	20.1	1.0	1.83E-01		
308.15	23.5	1.0	18.6	1.0	2.07E-01		
313.15	20.8	1.0	18.0	1.0	1.37E-01		
323.15	32.8	1.0	16.7	1.0	4.90E-01		
308.35	1.0	11.1	1.0	12.7	1.46E-01		
317.65	1.0	10.4	1.0	12.1	1.61E-01		
328.05	1.0	9.8	1.0	11.4	1.66E-01		
338.05	1.0	9.4	1.0	10.9	1.56E-01		
343.15	1.0	7.8	1.0	10.6	3.64E-01		

Referências*							
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$		101,33 kPa					
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	x_1^{calc}	$DME(\mu)$			
272.270	0.011	272.282	0.010	7.70E-06			
275.730	0.024	275.767	0.021	2.28E-05			
277.260	0.045	277.289	0.044	1.81E-05			
277.450	0.056	277.464	0.055	8.64E-06			
277.370	0.065	277.398	0.064	1.79E-05			
276.900	0.090	277.017	0.086	7.61E-05			
276.210	0.130	276.467	0.126	1.74E-04			
275.140	0.180	275.729	0.178	4.16E-04			
275.020	0.188	275.648	0.187	4.46E-04			
272.400	0.010	272.402	0.010	1.59E-06			
274.100	0.015	274.122	0.013	1.35E-05			
276.800	0.027	276.794	0.027	3.57E-06			
277.600	0.035	277.550	0.038	3.08E-05			
278.000	0.043	277.899	0.048	6.27E-05			
278.200	0.056	278.033	0.062	1.05E-04			
278.100	0.059	277.949	0.065	9.48E-05			
275.790	0.015	275.760	0.018	1.90E-05			
276.390	0.019	276.356	0.021	2.15E-05			
276.450	0.026	276.460	0.025	6.28E-06			
276.910	0.027	276.896	0.028	8.79E-06			
277.570	0.040	277.541	0.042	1.82E-05			
277.810	0.052	277.747	0.055	3.93E-05			
277.880	0.056	277.796	0.060	5.27E-05			
277.860	0.062	277.766	0.066	5.90E-05			
277.690	0.073	277.609	0.076	5.13E-05			
277.730	0.081	277.603	0.085	8.11E-05			
277.510	0.098	277.385	0.100	8.10E-05			
277.090	0.033	277.089	0.033	5.45E-07			
272.060	0.010	272.064	0.010	2.69E-06			
273.200	0.013	273.223	0.010	1.46E-05			
274.950	0.019	274.977	0.016	1.69E-05			
275.900	0.026	275.938	0.022	2.34E-05			
276.820	0.030	276.832	0.030	7.62E-06			
276.990	0.031	276.990	0.031	9.66E-08			
276.970	0.036	276.997	0.034	1.64E-05			

277.090	0.036	277.105	0.035	9.20E-06
277.320	0.041	277.328	0.041	4.96E-06
277.480	0.048	277.481	0.048	4.69E-07
277.650	0.055	277.621	0.057	1.83E-05
277.460	0.061	277.471	0.060	6.87E-06
277.570	0.061	277.555	0.061	9.63E-06
277.570	0.066	277.545	0.067	1.57E-05
277.320	0.077	277.338	0.077	1.18E-05
276.760	0.097	276.907	0.092	9.59E-05
273.690	0.017	273.730	0.012	2.56E-05
276.490	0.030	276.525	0.028	2.18E-05
278.100	0.066	277.922	0.072	1.12E-04
276.990	0.129	276.948	0.129	2.76E-05
272.410	0.010	272.412	0.010	1.03E-06
274.100	0.015	274.120	0.013	1.26E-05
276.800	0.027	276.794	0.027	3.35E-06
277.610	0.035	277.557	0.038	3.27E-05
278.000	0.043	277.899	0.048	6.27E-05
278.210	0.055	278.041	0.062	1.06E-04
278.140	0.059	277.978	0.065	1.02E-04
272.160	0.014	272.189	0.011	1.80E-05
276.600	0.029	276.621	0.027	1.28E-05
277.690	0.039	277.638	0.042	3.22E-05
278.140	0.051	278.000	0.057	8.74E-05
278.140	0.059	277.979	0.065	1.01E-04
278.140	0.062	277.967	0.068	1.08E-04
277.940	0.070	277.795	0.075	9.17E-05
277.860	0.073	277.724	0.078	8.63E-05
277.750	0.080	277.618	0.084	8.44E-05
277.650	0.088	277.516	0.092	8.61E-05
277.340	0.095	277.290	0.096	3.24E-05
276.720	0.133	276.772	0.132	3.50E-05
276.140	0.159	276.365	0.157	1.55E-04
275.750	0.200	276.087	0.199	2.38E-04

^{*} Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000.

Caso 3: ELV

Kogan et al. (1968); Pinder et al. (1963) e Gmehling e Onken (1977)								
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$		101,33 kPa						
$T_{\rm exp}[{ m K}]$	$\mathcal{X}_{1}^{\mathrm{exp}}$	y_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DME(P)	y_1^{calc}	$DME(y_1)$		
366.150	0.002	0.230	101.291	3.39E-04	0.231	4.08E-03		
358.850	0.005	0.420	101.203	1.20E-03	0.421	1.89E-03		
346.850	0.013	0.650	100.884	4.36E-03	0.648	3.11E-03		
346.050	0.018	0.690	100.854	4.65E-03	0.660	4.29E-02		
346.050	0.020	0.710	100.855	4.63E-03	0.661	6.94E-02		
346.050	0.022	0.720	100.856	4.63E-03	0.661	8.21E-02		
346.070	0.028	0.720	100.858	4.61E-03	0.661	8.25E-02		
346.050	0.029	0.720	100.856	4.62E-03	0.661	8.21E-02		
345.650	0.031	0.730	100.840	4.79E-03	0.667	8.66E-02		
345.470	0.032	0.730	100.829	4.89E-03	0.669	8.30E-02		
344.990	0.033	0.730	100.809	5.09E-03	0.676	7.37E-02		
344.770	0.034	0.730	100.799	5.19E-03	0.679	6.95E-02		
344.730	0.035	0.730	100.796	5.22E-03	0.680	6.87E-02		
344.210	0.036	0.730	100.772	5.46E-03	0.687	5.89E-02		
344.030	0.037	0.730	100.762	5.56E-03	0.689	5.55E-02		
343.900	0.038	0.730	100.757	5.61E-03	0.691	5.31E-02		
343.510	0.039	0.730	100.736	5.82E-03	0.697	4.59E-02		
343.000	0.040	0.740	100.711	6.06E-03	0.703	4.95E-02		
343.130	0.041	0.740	100.719	5.98E-03	0.702	5.18E-02		
342.850	0.042	0.740	100.701	6.16E-03	0.705	4.68E-02		
342.070	0.043	0.740	100.658	6.58E-03	0.715	3.32E-02		
342.250	0.044	0.740	100.668	6.48E-03	0.713	3.63E-02		
341.770	0.045	0.740	100.639	6.77E-03	0.719	2.81E-02		
341.690	0.046	0.740	100.634	6.82E-03	0.720	2.67E-02		
341.610	0.047	0.740	100.630	6.85E-03	0.721	2.54E-02		
341.360	0.048	0.740	100.614	7.01E-03	0.724	2.12E-02		
341.190	0.049	0.750	100.604	7.12E-03	0.727	3.13E-02		
341.170	0.050	0.750	100.603	7.12E-03	0.727	3.09E-02		
340.850	0.051	0.750	100.581	7.34E-03	0.731	2.57E-02		
340.770	0.052	0.750	100.577	7.39E-03	0.732	2.44E-02		
340.660	0.053	0.750	100.569	7.47E-03	0.733	2.26E-02		

340.790	0.054	0.750	100.579	7.37E-03	0.731	2.47E-02
340.290	0.055	0.750	100.544	7.71E-03	0.738	1.67E-02
340.230	0.056	0.750	100.541	7.73E-03	0.738	1.57E-02
340.250	0.057	0.750	100.542	7.72E-03	0.738	1.60E-02
340.080	0.058	0.750	100.530	7.85E-03	0.740	1.33E-02
339.900	0.059	0.750	100.515	8.00E-03	0.742	1.05E-02
340.050	0.060	0.750	100.526	7.88E-03	0.740	1.28E-02
339.700	0.061	0.750	100.501	8.13E-03	0.745	7.31E-03
339.680	0.062	0.750	100.501	8.13E-03	0.745	6.98E-03
339.550	0.063	0.750	100.488	8.26E-03	0.746	4.95E-03
339.490	0.065	0.750	100.485	8.29E-03	0.747	4.00E-03
339.290	0.066	0.750	100.471	8.43E-03	0.749	9.09E-04
339.410	0.067	0.750	100.478	8.36E-03	0.748	2.74E-03
339.380	0.068	0.750	100.476	8.38E-03	0.748	2.27E-03
339.220	0.069	0.750	100.465	8.49E-03	0.750	2.03E-04
339.180	0.070	0.750	100.461	8.52E-03	0.751	8.28E-04
338.910	0.071	0.750	100.439	8.74E-03	0.754	4.94E-03
338.950	0.072	0.760	100.441	8.73E-03	0.753	8.75E-03
338.910	0.073	0.760	100.440	8.73E-03	0.754	8.14E-03
339.010	0.074	0.760	100.447	8.67E-03	0.753	9.62E-03
339.020	0.075	0.760	100.448	8.65E-03	0.753	9.75E-03
338.730	0.077	0.760	100.424	8.89E-03	0.756	5.41E-03
338.810	0.078	0.760	100.429	8.84E-03	0.755	6.57E-03
338.620	0.079	0.760	100.413	9.00E-03	0.757	3.75E-03
338.570	0.080	0.760	100.411	9.02E-03	0.758	3.00E-03
338.600	0.081	0.760	100.414	8.99E-03	0.757	3.43E-03
338.590	0.082	0.760	100.412	9.01E-03	0.758	3.26E-03
338.530	0.083	0.760	100.407	9.06E-03	0.758	2.36E-03
338.470	0.084	0.760	100.402	9.11E-03	0.759	1.47E-03
338.390	0.086	0.760	100.393	9.19E-03	0.760	2.66E-04
338.400	0.087	0.760	100.397	9.16E-03	0.760	3.93E-04
338.300	0.088	0.760	100.385	9.28E-03	0.761	1.08E-03
338.260	0.090	0.760	100.381	9.31E-03	0.761	1.70E-03
338.220	0.091	0.760	100.380	9.33E-03	0.762	2.29E-03
338.240	0.092	0.760	100.379	9.33E-03	0.762	2.03E-03
338.240	0.095	0.760	100.380	9.32E-03	0.762	2.09E-03
338.200	0.097	0.760	100.378	9.35E-03	0.762	2.72E-03
338.070	0.099	0.760	100.366	9.47E-03	0.764	4.63E-03
338.070	0.101	0.760	100.363	9.49E-03	0.764	4.68E-03
338.060	0.102	0.760	100.363	9.49E-03	0.764	4.85E-03
338.040	0.103	0.760	100.364	9.49E-03	0.764	5.16E-03
337.930	0.106	0.760	100.351	9.61E-03	0.765	6.80E-03
337.890	0.107	0.760	100.348	9.64E-03	0.766	7.39E-03

337.950	0.110	0.760	100.355	9.57E-03	0.765	6.63E-03
337.950	0.113	0.760	100.355	9.58E-03	0.765	6.72E-03
337.870	0.116	0.760	100.347	9.65E-03	0.766	7.95E-03
337.830	0.121	0.760	100.343	9.69E-03	0.767	8.69E-03
337.860	0.125	0.760	100.347	9.66E-03	0.766	8.39E-03
337.870	0.126	0.760	100.346	9.66E-03	0.766	8.28E-03
337.890	0.136	0.760	100.348	9.64E-03	0.766	8.34E-03
337.900	0.150	0.770	100.352	9.60E-03	0.767	4.29E-03
337.400	0.200	0.770	100.371	9.42E-03	0.773	3.44E-03
337.400	0.250	0.770	100.451	8.63E-03	0.771	1.68E-03
337.390	0.300	0.770	100.551	7.64E-03	0.770	5.25E-04
337.400	0.350	0.770	100.664	6.52E-03	0.771	7.65E-04
337.350	0.400	0.770	100.771	5.47E-03	0.772	2.55E-03
337.300	0.450	0.770	100.860	4.59E-03	0.774	5.51E-03
337.250	0.500	0.770	100.936	3.84E-03	0.777	9.36E-03
337.150	0.550	0.770	100.999	3.22E-03	0.781	1.42E-02
337.050	0.600	0.770	101.045	2.76E-03	0.785	1.98E-02
336.950	0.650	0.770	101.084	2.38E-03	0.790	2.64E-02
336.850	0.700	0.770	101.110	2.12E-03	0.796	3.44E-02
336.650	0.750	0.780	101.119	2.04E-03	0.805	3.20E-02
336.560	0.800	0.800	101.134	1.89E-03	0.816	2.01E-02
336.470	0.850	0.830	101.144	1.79E-03	0.832	3.01E-03
336.950	0.900	0.870	101.205	1.18E-03	0.869	1.11E-03
337.660	0.950	0.920	101.260	6.43E-04	0.921	7.05E-04

Matsuda <i>et al.</i> (2011)						
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$		40				
$T_{\rm exp}[K]$	x_{l}^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DME(P)			
348.950	0.000	40.000	0.00E+00			
318.420	0.051	43.972	9.93E-02			
313.550	0.100	41.227	3.07E-02			
313.030	0.200	40.177	4.43E-03			
312.890	0.300	39.427	1.43E-02			
312.760	0.400	39.370	1.57E-02			
312.630	0.501	39.624	9.39E-03			
312.630	0.601	40.152	3.80E-03			
312.370	0.701	40.211	5.27E-03			
312.370	0.750	40.430	1.07E-02			
311.970	0.800	39.967	8.19E-04			
311.970	0.825	40.053	1.31E-03			
311.840	0.850	39.906	2.35E-03			

311.840	0.875	39.940	1.50E-03
311.970	0.900	40.135	3.37E-03
312.240	0.951	40.205	5.14E-03
312.890	1.000	39.817	4.58E-03
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$		53,3	
$T_{\rm exp}[K]$	x_{l}^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DME(P)
355.920	0.000	53.000	0.00E+00
326.580	0.051	58.976	1.06E-01
321.180	0.100	55.279	3.71E-02
320.660	0.200	54.485	2.22E-02
320.260	0.300	53.058	4.55E-03
320.260	0.400	53.243	1.06E-03
320.130	0.501	53.546	4.61E-03
319.870	0.601	53.660	6.75E-03
319.610	0.700	53.719	7.86E-03
319.470	0.750	53.701	7.51E-03
319.340	0.801	53.662	6.80E-03
319.210	0.825	53.476	3.30E-03
319.340	0.850	53.803	9.44E-03
319.210	0.876	53.535	4.40E-03
319.080	0.900	53.189	2.09E-03
319.740	0.952	53.846	1.03E-02
320.660	1.000	53.499	3.73E-03
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$		67	
$T_{\rm exp}[K]$	$\mathcal{X}_{1}^{\mathrm{exp}}$	$P_{calc}[kPa]$	DME(P)
361.710	0.000	67.000	0.00E+00
332.110	0.048	70.354	5.01E-02
326.840	0.100	68.050	1.57E-02
326.180	0.200	67.251	3.75E-03
326.050	0.300	66.308	1.03E-02
326.180	0.400	66.854	2.17E-03
325.790	0.501	66.546	6.77E-03
325.790	0.600	67.316	4.71E-03
325.390	0.701	67.038	5.66E-04
325.260	0.750	67.020	3.02E-04
325.130	0.800	66.943	8.53E-04
325.130	0.825	67.028	4.13E-04
1			
325.260	0.850	67.388	5.79E-03
	0.850 0.876	67.388 67.343	5.79E-03 5.12E-03
325.260			
325.260 325.260	0.876	67.343	5.12E-03

$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$		80	
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DME(P)
366.580	0.000	80.000	0.00E+00
335.920	0.051	81.098	1.37E-02
331.450	0.100	80.144	1.80E-03
331.180	0.200	80.836	1.04E-02
330.920	0.300	79.459	6.76E-03
330.920	0.400	79.715	3.56E-03
330.790	0.501	80.101	1.27E-03
330.660	0.600	80.602	7.53E-03
330.260	0.701	80.265	3.31E-03
330.260	0.750	80.609	7.61E-03
330.260	0.800	80.867	1.08E-02
330.260	0.825	80.939	1.17E-02
330.130	0.850	80.562	7.03E-03
330.130	0.876	80.460	5.75E-03
330.130	0.901	80.194	2.42E-03
330.920	0.951	81.039	1.30E-02
332.110	1.000	80.286	3.58E-03
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$		93	
T [V]	O.V.		
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DME(P)
$I_{\text{exp}}[K]$ 370.920	x_1^{exp} 0.000	$P_{calc}[kPa]$ 93.000	<i>DME</i> (P) 0.00E+00
			` '
370.920	0.000	93.000	0.00E+00
370.920 340.130	0.000	93.000 92.440	0.00E+00 6.02E-03
370.920 340.130 335.920	0.000 0.049 0.100	93.000 92.440 93.489	0.00E+00 6.02E-03 5.25E-03
370.920 340.130 335.920 335.390	0.000 0.049 0.100 0.200	93.000 92.440 93.489 93.941	0.00E+00 6.02E-03 5.25E-03 1.01E-02
370.920 340.130 335.920 335.390 335.260	0.000 0.049 0.100 0.200 0.300	93.000 92.440 93.489 93.941 92.913	0.00E+00 6.02E-03 5.25E-03 1.01E-02 9.30E-04
370.920 340.130 335.920 335.390 335.260 335.260	0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400	93.000 92.440 93.489 93.941 92.913 93.212	0.00E+00 6.02E-03 5.25E-03 1.01E-02 9.30E-04 2.28E-03
370.920 340.130 335.920 335.390 335.260 335.260 335.130	0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501	93.000 92.440 93.489 93.941 92.913 93.212 93.638	0.00E+00 6.02E-03 5.25E-03 1.01E-02 9.30E-04 2.28E-03 6.86E-03
370.920 340.130 335.920 335.390 335.260 335.260 335.130 335.000	0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601	93.000 92.440 93.489 93.941 92.913 93.212 93.638 94.206	0.00E+00 6.02E-03 5.25E-03 1.01E-02 9.30E-04 2.28E-03 6.86E-03 1.30E-02
370.920 340.130 335.920 335.390 335.260 335.260 335.130 335.000 334.740	0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701	93.000 92.440 93.489 93.941 92.913 93.212 93.638 94.206 94.259	0.00E+00 6.02E-03 5.25E-03 1.01E-02 9.30E-04 2.28E-03 6.86E-03 1.30E-02 1.35E-02
370.920 340.130 335.920 335.390 335.260 335.260 335.130 335.000 334.740 334.610	0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701 0.751	93.000 92.440 93.489 93.941 92.913 93.212 93.638 94.206 94.259 94.205	0.00E+00 6.02E-03 5.25E-03 1.01E-02 9.30E-04 2.28E-03 6.86E-03 1.30E-02 1.35E-02
370.920 340.130 335.920 335.390 335.260 335.260 335.130 335.000 334.740 334.610	0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701 0.751 0.800	93.000 92.440 93.489 93.941 92.913 93.212 93.638 94.206 94.259 94.255 94.455	0.00E+00 6.02E-03 5.25E-03 1.01E-02 9.30E-04 2.28E-03 6.86E-03 1.30E-02 1.35E-02 1.56E-02
370.920 340.130 335.920 335.390 335.260 335.260 335.130 335.000 334.740 334.610 334.470	0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701 0.751 0.800 0.825	93.000 92.440 93.489 93.941 92.913 93.212 93.638 94.206 94.259 94.205 94.455 94.043	0.00E+00 6.02E-03 5.25E-03 1.01E-02 9.30E-04 2.28E-03 6.86E-03 1.30E-02 1.35E-02 1.56E-02 1.12E-02
370.920 340.130 335.920 335.390 335.260 335.260 335.130 335.000 334.740 334.610 334.610 334.470	0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.701 0.751 0.800 0.825 0.850	93.000 92.440 93.489 93.941 92.913 93.212 93.638 94.206 94.259 94.255 94.455 94.043 94.007	0.00E+00 6.02E-03 5.25E-03 1.01E-02 9.30E-04 2.28E-03 6.86E-03 1.30E-02 1.35E-02 1.56E-02 1.12E-02 1.08E-02
370.920 340.130 335.920 335.390 335.260 335.260 335.130 335.000 334.740 334.610 334.470 334.470 334.610	0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.751 0.800 0.825 0.850 0.876	93.000 92.440 93.489 93.941 92.913 93.212 93.638 94.206 94.259 94.205 94.455 94.043 94.007 94.295	0.00E+00 6.02E-03 5.25E-03 1.01E-02 9.30E-04 2.28E-03 6.86E-03 1.30E-02 1.30E-02 1.56E-02 1.12E-02 1.08E-02 1.39E-02

Signer <i>et al.</i> (1962)						
$T_{\rm exp}[{ m K}]$	298,15					
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$	y_1^{exp}	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DME(P)	y_1^{calc}	$DME(y_1)$
15.465	0.805	0.050	15.973	3.28E-02	0.028	9.65E-01
19.318	0.847	0.100	20.135	4.23E-02	0.055	9.35E-01
20.345	0.856	0.150	21.122	3.82E-02	0.494	4.23E-01
20.718	0.859	0.200	21.299	2.80E-02	0.546	3.64E-01
20.918	0.860	0.250	21.353	2.08E-02	0.563	3.46E-01
21.038	0.862	0.300	21.455	1.98E-02	0.594	3.11E-01
21.145	0.863	0.350	21.502	1.69E-02	0.609	4.10E-01
21.238	0.863	0.400	21.502	1.24E-02	0.609	2.94E-01
21.332	0.864	0.450	21.548	1.01E-02	0.624	2.78E-01
21.425	0.866	0.500	21.632	9.67E-03	0.652	2.47E-01
21.545	0.868	0.550	21.708	7.59E-03	0.678	2.18E-01
21.638	0.869	0.600	21.744	4.88E-03	0.691	2.06E-01
21.745	0.872	0.650	21.839	4.31E-03	0.725	1.69E-01
21.838	0.874	0.700	21.893	2.53E-03	0.745	1.47E-01
21.958	0.877	0.750	21.965	2.90E-04	0.772	1.20E-01
22.051	0.880	0.800	22.024	1.25E-03	0.794	9.75E-02
22.158	0.887	0.850	22.126	1.47E-03	0.835	5.81E-02
22.251	0.900	0.900	22.221	1.36E-03	0.884	1.74E-02
22.225	0.923	0.950	22.222	1.43E-04	0.933	1.02E-02
21.601	1.000	1.000	21.623	1.04E-03	1.000	0.00E+00
		M	atous <i>et al</i> . (19	972)		
$T_{\rm exp}[{ m K}]$			32.	3,15		
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$	y_1^{exp}	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DME(P)	y_1^{calc}	$DME(y_1)$
40.423	0.700	0.028	41.993	3.88E-02	0.712	1.71E-02
47.969	0.745	0.039	47.683	5.96E-03	0.748	3.81E-03
51.116	0.767	0.046	50.701	8.13E-03	0.764	4.29E-03
56.062	0.781	0.075	57.295	2.20E-02	0.793	1.53E-02
58.715	0.797	0.117	60.074	2.31E-02	0.804	8.42E-03
59.382	0.800	0.183	60.134	1.27E-02	0.804	4.86E-03
59.595	0.802	0.228	59.723	2.15E-03	0.802	8.73E-05
59.702	0.800	0.264	59.486	3.63E-03	0.801	1.16E-03
59.915	0.802	0.354	59.396	8.66E-03	0.800	1.87E-03
60.142	0.803	0.441	59.793	5.81E-03	0.803	1.98E-04
60.462	0.805	0.531	60.410	8.61E-04	0.808	4.02E-03
60.822	0.810	0.611	60.987	2.71E-03	0.814	5.35E-03
61.302	0.820	0.698	61.571	4.39E-03	0.823	3.77E-03
61.782	0.832	0.765	61.962	2.91E-03	0.833	8.16E-04
61.968	0.840	0.798	62.118	2.43E-03	0.839	1.05E-03
62.048	0.865	0.868	62.248	3.23E-03	0.860	5.44E-03

61.902	0.871	0.888	62.182	4.52E-03	0.870	1.13E-03
61.608	0.901	0.922	61.853	3.98E-03	0.891	1.12E-02
60.848	0.936	0.956	61.053	3.37E-03	0.924	1.31E-02
59.995	0.965	0.979	60.048	8.85E-04	0.957	8.33E-03
$T_{\rm exp}[{ m K}]$			34	3,15		
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$	y_1^{exp}	$\mathcal{X}_{1}^{\mathrm{exp}}$	$P_{calc}[kPa]$	DME(P)	y_1^{calc}	$DME(y_1)$
102.045	0.697	0.032	87.323	1.44E-01	0.652	6.44E-02
120.590	0.745	0.072	112.293	6.88E-02	0.734	1.43E-02
122.710	0.749	0.141	122.094	5.02E-03	0.759	1.29E-02
122.657	0.750	0.241	122.367	2.36E-03	0.759	1.23E-02
123.003	0.751	0.335	122.165	6.81E-03	0.759	1.02E-02
123.350	0.754	0.429	122.795	4.50E-03	0.761	9.52E-03
124.323	0.758	0.558	124.295	2.28E-04	0.769	1.51E-02
125.256	0.768	0.625	125.107	1.19E-03	0.776	1.01E-02
126.216	0.790	0.754	126.363	1.17E-03	0.795	6.15E-03
126.443	0.805	0.800	126.559	9.15E-04	0.806	1.28E-03
126.056	0.830	0.854	126.337	2.23E-03	0.826	5.40E-03
125.256	0.855	0.886	125.763	4.05E-03	0.843	1.45E-02
123.390	0.893	0.928	124.047	5.32E-03	0.876	1.91E-02
120.097	0.945	0.966	120.774	5.63E-03	0.925	2.07E-02

Kojima <i>et al.</i> (1997)							
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$			101,33				
$T_{\rm exp}[K]$	$\gamma_{12}^{\infty} \exp$	$\gamma_{21}^{\infty} \exp$	$\gamma_{12}^{\infty} calc$	$\gamma_{21}^{\infty} calc$	$DMV(\gamma_{ij}^{\infty})$		
293.15	16.6	1.0	37.1	1.0	1.24E+00		
298.15	17.0	1.0	35.3	1.0	1.08E+00		
308.15	23.5	1.0	32.1	1.0	3.67E-01		
313.15	20.8	1.0	30.7	1.0	4.75E-01		
323.15	32.8	1.0	28.1	1.0	1.43E-01		
308.35	1.0	11.1	1.0	12.4	1.20E-01		
317.65	1.0	10.4	1.0	11.9	1.41E-01		
328.05	1.0	9.8	1.0	11.3	1.53E-01		
338.05	1.0	9.4	1.0	10.8	1.50E-01		
343.15	1.0	7.8	1.0	10.6	3.60E-01		

Referências							
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$		101,33 kPa					
$T_{\rm exp}[K]$	x_{l}^{exp}	$T_{calc}[K]$	x_1^{calc}	$DME(\mu)$			
272.270	0.011	272.262	0.012	4.67E-06			
275.730	0.024	275.741	0.024	6.64E-06			
277.260	0.045	277.242	0.046	1.18E-05			
277.450	0.056	277.413	0.057	2.45E-05			
277.370	0.065	277.375	0.065	1.93E-06			
276.900	0.090	277.090	0.091	1.36E-04			
276.210	0.130	276.649	0.140	3.49E-04			
275.140	0.180	276.060	0.199	8.00E-04			
275.020	0.188	276.011	0.207	8.67E-04			
272.400	0.010	272.379	0.012	1.29E-05			
274.100	0.015	274.101	0.015	6.25E-07			
276.800	0.027	276.744	0.030	3.42E-05			
277.600	0.035	277.464	0.041	8.38E-05			
278.000	0.043	277.780	0.050	1.38E-04			
278.200	0.056	277.906	0.062	1.91E-04			
278.100	0.059	277.838	0.064	1.72E-04			
275.790	0.015	275.715	0.020	4.61E-05			
276.390	0.019	276.304	0.024	5.25E-05			
276.450	0.026	276.420	0.028	1.84E-05			
276.910	0.027	276.841	0.031	4.21E-05			
277.570	0.040	277.461	0.045	6.81E-05			
277.810	0.052	277.653	0.057	1.01E-04			
277.880	0.056	277.699	0.060	1.18E-04			
277.860	0.062	277.684	0.065	1.17E-04			
277.690	0.073	277.575	0.074	7.91E-05			
277.730	0.081	277.599	0.081	9.25E-05			
277.510	0.098	277.468	0.097	3.22E-05			
277.090	0.033	277.034	0.036	3.44E-05			
272.060	0.010	272.042	0.012	1.12E-05			
273.200	0.013	273.206	0.012	4.28E-06			
274.950	0.019	274.954	0.019	2.31E-06			
275.900	0.026	275.911	0.025	6.54E-06			
276.820	0.030	276.787	0.032	2.03E-05			
276.990	0.031	276.938	0.034	3.23E-05			
276.970	0.036	276.954	0.037	1.04E-05			

277.090	0.036	277.055	0.038	2.17E-05
277.320	0.041	277.270	0.043	3.15E-05
277.480	0.048	277.417	0.050	4.06E-05
277.650	0.055	277.548	0.058	6.66E-05
277.460	0.061	277.427	0.061	2.22E-05
277.570	0.061	277.499	0.062	4.73E-05
277.570	0.066	277.501	0.067	4.67E-05
277.320	0.077	277.349	0.077	1.87E-05
276.760	0.097	277.000	0.099	1.75E-04
273.690	0.017	273.717	0.014	1.71E-05
276.490	0.030	276.492	0.030	1.08E-06
278.100	0.066	277.831	0.070	1.80E-04
276.990	0.129	277.164	0.132	1.35E-04
272.410	0.010	272.389	0.012	1.34E-05
274.100	0.015	274.099	0.015	7.65E-07
276.800	0.027	276.744	0.030	3.40E-05
277.610	0.035	277.470	0.041	8.62E-05
278.000	0.043	277.780	0.050	1.38E-04
278.210	0.055	277.912	0.062	1.93E-04
278.140	0.059	277.863	0.064	1.81E-04
272.160	0.014	272.174	0.013	8.97E-06
276.600	0.029	276.582	0.030	1.14E-05
277.690	0.039	277.547	0.045	8.92E-05
278.140	0.051	277.872	0.058	1.72E-04
278.140	0.059	277.864	0.064	1.81E-04
278.140	0.062	277.860	0.067	1.85E-04
277.940	0.070	277.730	0.072	1.42E-04
277.860	0.073	277.679	0.075	1.24E-04
277.750	0.080	277.611	0.081	9.78E-05
277.650	0.088	277.551	0.088	7.18E-05
277.340	0.095	277.361	0.095	1.38E-05
276.720	0.133	276.992	0.139	2.14E-04
276.140	0.159	276.662	0.171	4.34E-04
275.750	0.200	276.534	0.214	6.84E-04

^{*} Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000.

Caso 4: ELV (101,33 kPa) e DI

Kogan <i>et al.</i> (1968); Pinder <i>et al.</i> (1963) e Gmehling e Onken (1977)								
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$		101,33 kPa						
$T_{\rm exp}[{ m K}]$	x_1^{exp}	y_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DME(P)	y_1^{calc}	$DME(y_1)$		
366.150	0.002	0.230	90.266	1.09E-01	0.134	4.17E-01		
358.850	0.005	0.420	83.631	1.75E-01	0.294	3.00E-01		
346.850	0.013	0.650	77.890	2.31E-01	0.537	1.74E-01		
346.050	0.018	0.690	86.517	1.46E-01	0.598	1.33E-01		
346.050	0.020	0.710	90.197	1.10E-01	0.615	1.33E-01		
346.050	0.022	0.720	93.589	7.64E-02	0.630	1.25E-01		
346.070	0.028	0.720	102.318	9.80E-03	0.662	8.03E-02		
346.050	0.029	0.720	103.503	2.15E-02	0.667	7.43E-02		
345.650	0.031	0.730	104.529	3.16E-02	0.676	7.44E-02		
345.470	0.032	0.730	105.023	3.65E-02	0.680	6.88E-02		
344.990	0.033	0.730	104.469	3.10E-02	0.685	6.20E-02		
344.770	0.034	0.730	104.722	3.35E-02	0.689	5.67E-02		
344.730	0.035	0.730	105.528	4.15E-02	0.692	5.25E-02		
344.210	0.036	0.730	104.684	3.32E-02	0.696	4.64E-02		
344.030	0.037	0.730	104.931	3.56E-02	0.699	4.20E-02		
343.900	0.038	0.730	105.304	3.93E-02	0.702	3.81E-02		
343.510	0.039	0.730	104.764	3.39E-02	0.706	3.33E-02		
343.000	0.040	0.740	103.785	2.43E-02	0.710	4.12E-02		
343.130	0.041	0.740	104.914	3.54E-02	0.711	3.90E-02		
342.850	0.042	0.740	104.633	3.26E-02	0.714	3.52E-02		
342.070	0.043	0.740	102.647	1.30E-02	0.718	2.95E-02		
342.250	0.044	0.740	103.839	2.48E-02	0.719	2.79E-02		
341.770	0.045	0.740	102.795	1.45E-02	0.722	2.37E-02		
341.690	0.046	0.740	103.062	1.71E-02	0.724	2.13E-02		
341.610	0.047	0.740	103.304	1.95E-02	0.726	1.90E-02		
341.360	0.048	0.740	102.950	1.60E-02	0.728	1.62E-02		
341.190	0.049	0.750	102.841	1.50E-02	0.730	2.69E-02		
341.170	0.050	0.750	103.214	1.86E-02	0.731	2.52E-02		
340.850	0.051	0.750	102.554	1.21E-02	0.733	2.24E-02		
340.770	0.052	0.750	102.683	1.34E-02	0.735	2.06E-02		
340.660	0.053	0.750	102.691	1.35E-02	0.736	1.87E-02		

340.790	0.054	0.750	103.496	2.14E-02	0.737	1.79E-02
340.790	0.055	0.750	103.490	8.09E-03	0.737	1.47E-02
340.230	0.056	0.750	102.143	9.31E-03	0.739	1.47E-02 1.33E-02
340.250	0.057	0.750	102.208	1.31E-02	0.740	1.23E-02
340.230	0.057	0.750	102.367	1.03E-02	0.741	1.05E-02
339.900	0.059	0.750	102.307	7.03E-02	0.742	8.86E-03
340.050	0.059	0.750	102.037	1.47E-02	0.743	8.43E-03
339.700	0.061	0.750	102.817	5.47E-03	0.744	6.24E-03
339.680	0.062	0.750	102.054	7.19E-03	0.746	5.29E-03
339.550	0.063	0.750	101.841	5.09E-03	0.747	3.99E-03
339.490	0.065	0.750	102.063	7.29E-03	0.748	2.24E-03
339.490	0.066	0.750	102.003	2.49E-03	0.749	8.25E-04
339.410	0.067	0.750	102.176	8.40E-03	0.750	5.69E-04
339.380	0.068	0.750	102.170	9.15E-03	0.750	1.79E-04
339.220	0.069	0.750	102.232	5.40E-03	0.750	1.79E-04 1.34E-03
339.180	0.070	0.750	101.896	5.63E-03	0.751	2.06E-03
338.910	0.070	0.750	101.122	2.00E-03	0.753	3.53E-03
338.950	0.071	0.760	101.122	7.64E-04	0.753	9.30E-03
338.910	0.072	0.760	101.401	7.52E-04	0.753	8.69E-03
339.010	0.073	0.760	101.401	5.43E-03	0.753	8.56E-03
339.020	0.075	0.760	102.033	6.99E-03	0.754	8.16E-03
338.730	0.073	0.760	102.033	6.67E-04	0.755	6.41E-03
338.810	0.078	0.760	101.637	3.08E-03	0.755	6.30E-03
338.620	0.079	0.760	101.078	2.44E-03	0.756	5.34E-03
338.570	0.080	0.760	100.997	3.24E-03	0.756	4.85E-03
338.600	0.081	0.760	101.187	1.36E-03	0.756	4.64E-03
338.590	0.082	0.760	101.234	9.02E-04	0.757	4.32E-03
338.530	0.083	0.760	101.102	2.20E-03	0.757	3.86E-03
338.470	0.084	0.760	100.966	3.54E-03	0.757	3.41E-03
338.390	0.086	0.760	100.819	4.99E-03	0.758	2.69E-03
338.400	0.087	0.760	100.913	4.07E-03	0.758	2.52E-03
338.300	0.088	0.760	100.621	6.95E-03	0.758	2.01E-03
338.260	0.090	0.760	100.580	7.35E-03	0.759	1.53E-03
338.220	0.091	0.760	100.486	8.28E-03	0.759	1.25E-03
338.240	0.092	0.760	100.596	7.20E-03	0.759	1.17E-03
338.240	0.095	0.760	100.700	6.17E-03	0.759	7.91E-04
338.200	0.097	0.760	100.616	6.99E-03	0.760	4.68E-04
338.070	0.099	0.760	100.209	1.10E-02	0.760	9.21E-05
338.070	0.101	0.760	100.245	1.07E-02	0.760	2.24E-04
338.060	0.102	0.760	100.226	1.09E-02	0.760	3.09E-04
338.040	0.103	0.760	100.169	1.14E-02	0.760	4.16E-04
337.930	0.106	0.760	99.814	1.49E-02	0.761	8.47E-04
337.890	0.107	0.760	99.680	1.62E-02	0.761	9.88E-04

1	1 1		i	1	1	
337.950	0.110	0.760	99.898	1.41E-02	0.761	8.42E-04
337.950	0.113	0.760	99.895	1.41E-02	0.761	8.32E-04
337.870	0.116	0.760	99.602	1.70E-02	0.761	1.02E-03
337.830	0.121	0.760	99.422	1.88E-02	0.761	9.79E-04
337.860	0.125	0.760	99.480	1.82E-02	0.761	7.20E-04
337.870	0.126	0.760	99.503	1.80E-02	0.760	6.41E-04
337.890	0.136	0.760	99.420	1.88E-02	0.760	1.32E-06
337.900	0.150	0.770	99.208	2.09E-02	0.759	1.40E-02
337.400	0.200	0.770	96.789	4.48E-02	0.758	1.54E-02
337.400	0.250	0.770	96.802	4.46E-02	0.758	1.53E-02
337.390	0.300	0.770	97.373	3.90E-02	0.761	1.22E-02
337.400	0.350	0.770	98.391	2.90E-02	0.765	6.82E-03
337.350	0.400	0.770	99.386	1.91E-02	0.770	3.21E-04
337.300	0.450	0.770	100.428	8.86E-03	0.776	8.44E-03
337.250	0.500	0.770	101.417	9.07E-04	0.783	1.70E-02
337.150	0.550	0.770	102.109	7.74E-03	0.790	2.59E-02
337.050	0.600	0.770	102.643	1.30E-02	0.797	3.47E-02
336.950	0.650	0.770	103.005	1.66E-02	0.803	4.33E-02
336.850	0.700	0.770	103.196	1.85E-02	0.810	5.18E-02
336.650	0.750	0.780	102.871	1.53E-02	0.817	4.72E-02
336.560	0.800	0.800	102.788	1.44E-02	0.825	3.08E-02
336.470	0.850	0.830	102.490	1.15E-02	0.835	6.49E-03
336.950	0.900	0.870	103.712	2.36E-02	0.853	1.95E-02
337.660	0.950	0.920	104.122	2.76E-02	0.892	3.06E-02

Matsuda <i>et al.</i> (2011)							
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$		40					
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)				
348.950	0.000	349.025	2.15E-04				
318.420	0.051	347.824	9.23E-02				
313.550	0.100	346.544	1.05E-01				
313.030	0.200	343.795	9.83E-02				
312.890	0.300	340.740	8.90E-02				
312.760	0.400	337.294	7.84E-02				
312.630	0.501	333.326	6.62E-02				
312.630	0.601	328.622	5.12E-02				
312.370	0.701	322.797	3.34E-02				
312.370	0.750	319.245	2.20E-02				
311.970	0.800	315.057	9.90E-03				
311.970	0.825	344.648	1.05E-01				
311.840	0.850	312.070	7.38E-04				

311.840	0.875	345.747	1.09E-01
311.970	0.900	311.550	1.35E-03
312.240	0.951	312.175	2.08E-04
312.890	1.000	313.007	3.74E-04
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$		53,3	
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)
355.920	0.000	356.105	5.20E-04
326.580	0.051	354.848	8.66E-02
321.180	0.100	353.509	1.01E-01
320.660	0.200	350.634	9.35E-02
320.260	0.300	347.443	8.49E-02
320.260	0.400	343.845	7.36E-02
320.130	0.501	339.705	6.11E-02
319.870	0.601	334.802	4.67E-02
319.610	0.700	328.743	2.86E-02
319.470	0.750	325.057	1.75E-02
319.340	0.801	320.966	5.09E-03
319.210	0.825	319.431	6.92E-04
319.340	0.850	318.800	1.69E-03
319.210	0.876	324.769	1.74E-02
319.080	0.900	318.877	6.36E-04
319.740	0.952	319.637	3.22E-04
320.660	1.000	320.559	3.15E-04
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$		67	
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)
361.710	0.000	361.985	7.60E-04
332.110	0.048	360.681	8.60E-02
326.840	0.100	359.292	9.93E-02
326.180	0.200	356.311	9.24E-02
326.050	0.300	353.004	8.27E-02
326.180	0.400	349.277	7.08E-02
325.790	0.501	344.993	5.89E-02
325.790	0.600	339.925	4.34E-02
325.390	0.701	333.671	2.54E-02
325.260	0.750	329.878	1.42E-02
325.130	0.800	326.171	3.20E-03
325.130	0.825	324.950	5.54E-04
325.260	0.850	324.628	1.94E-03
325.260	0.876	324.769	1.51E-03
325.260	0.900	325.028	7.13E-04
325.790	0.951	325.892	3.13E-04
326.580	1.000	326.891	9.52E-04

$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$		80	
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)
366.580	0.000	366.698	3.22E-04
335.920	0.051	365.356	8.76E-02
331.450	0.100	363.926	9.80E-02
331.180	0.200	360.858	8.96E-02
330.920	0.300	357.456	8.02E-02
330.920	0.400	353.626	6.86E-02
330.790	0.501	349.225	5.57E-02
330.660	0.600	344.023	4.04E-02
330.260	0.701	337.614	2.23E-02
330.260	0.750	333.738	1.05E-02
330.260	0.800	330.444	5.57E-04
330.260	0.825	329.520	2.24E-03
330.130	0.850	329.415	2.17E-03
330.130	0.876	329.692	1.33E-03
330.130	0.901	329.998	4.00E-04
330.920	0.951	330.943	6.95E-05
332.110	1.000	332.005	3.16E-04
332.110	1.000	332.008	0.10E 0.
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$	1.000	93	
	x_1^{exp}		DMV(T)
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$		93	I
$\frac{P_{\text{exp}}[\text{kPa}]}{T_{\text{exp}}[K]}$	x_1^{exp}	93 <i>T_{calc}</i> [K]	DMV(T)
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$ $T_{\text{exp}}[K]$ 370.920	x_1^{exp} 0.000	93 <i>T_{calc}</i> [K] 370.811	<i>DMV</i> (T) 2.94E-04
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$ $T_{\text{exp}}[K]$ 370.920 340.130	x ₁ ^{exp} 0.000 0.049	93 <i>T_{calc}</i> [K] 370.811 369.434	DMV(T) 2.94E-04 8.62E-02
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$ $T_{\text{exp}}[K]$ 370.920 340.130 335.920	x ₁ ^{exp} 0.000 0.049 0.100	93 T _{calc} [K] 370.811 369.434 367.968	DMV(T) 2.94E-04 8.62E-02 9.54E-02
$\begin{array}{c} P_{\rm exp}[{\rm kPa}] \\ T_{\rm exp}[K] \\ 370.920 \\ 340.130 \\ 335.920 \\ 335.390 \\ \end{array}$	x ₁ ^{exp} 0.000 0.049 0.100 0.200	93 <i>T_{calc}</i> [K] 370.811 369.434 367.968 364.824	DMV(T) 2.94E-04 8.62E-02 9.54E-02 8.78E-02
$\begin{array}{c} P_{\rm exp}[{\rm kPa}] \\ T_{\rm exp}[K] \\ 370.920 \\ 340.130 \\ 335.920 \\ 335.390 \\ 335.260 \\ \end{array}$	x ₁ ^{exp} 0.000 0.049 0.100 0.200 0.300	93 T _{calc} [K] 370.811 369.434 367.968 364.824 361.339	DMV(T) 2.94E-04 8.62E-02 9.54E-02 8.78E-02 7.78E-02
$\begin{array}{c} P_{\rm exp}[{\rm kPa}] \\ T_{\rm exp}[K] \\ 370.920 \\ 340.130 \\ 335.920 \\ 335.390 \\ 335.260 \\ 335.260 \\ \end{array}$	x ₁ ^{exp} 0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400	93 T _{calc} [K] 370.811 369.434 367.968 364.824 361.339 357.416	DMV(T) 2.94E-04 8.62E-02 9.54E-02 8.78E-02 7.78E-02 6.61E-02
$\begin{array}{c} P_{\rm exp}[{\rm kPa}] \\ T_{\rm exp}[K] \\ \hline 370.920 \\ \hline 340.130 \\ \hline 335.920 \\ \hline 335.390 \\ \hline 335.260 \\ \hline 335.130 \\ \hline \end{array}$	x ₁ ^{exp} 0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501	93 T _{calc} [K] 370.811 369.434 367.968 364.824 361.339 357.416 352.913	DMV(T) 2.94E-04 8.62E-02 9.54E-02 8.78E-02 7.78E-02 6.61E-02 5.31E-02
$\begin{array}{c} P_{\rm exp}[{\rm kPa}] \\ T_{\rm exp}[K] \\ 370.920 \\ 340.130 \\ 335.920 \\ 335.390 \\ 335.260 \\ 335.260 \\ 335.130 \\ 335.000 \\ \end{array}$	x_1^{exp} 0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601	93 T _{calc} [K] 370.811 369.434 367.968 364.824 361.339 357.416 352.913 347.594	DMV(T) 2.94E-04 8.62E-02 9.54E-02 8.78E-02 7.78E-02 6.61E-02 5.31E-02 3.76E-02
$\begin{array}{c} P_{\rm exp}[{\rm kPa}] \\ T_{\rm exp}[K] \\ \hline 370.920 \\ 340.130 \\ \hline 335.920 \\ \hline 335.390 \\ \hline 335.260 \\ \hline 335.260 \\ \hline 335.130 \\ \hline 335.000 \\ \hline 334.740 \\ \hline \end{array}$	x_1^{exp} 0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701	93 T _{calc} [K] 370.811 369.434 367.968 364.824 361.339 357.416 352.913 347.594 341.050	DMV(T) 2.94E-04 8.62E-02 9.54E-02 8.78E-02 7.78E-02 6.61E-02 5.31E-02 3.76E-02 1.89E-02
$\begin{array}{c} P_{\rm exp}[{\rm kPa}] \\ T_{\rm exp}[K] \\ \hline 370.920 \\ 340.130 \\ 335.920 \\ \hline 335.390 \\ \hline 335.260 \\ \hline 335.260 \\ \hline 335.130 \\ \hline 335.000 \\ \hline 334.740 \\ \hline 334.610 \\ \hline \end{array}$	x_1^{exp} 0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701 0.751	93 T _{calc} [K] 370.811 369.434 367.968 364.824 361.339 357.416 352.913 347.594 341.050 337.108	DMV(T) 2.94E-04 8.62E-02 9.54E-02 8.78E-02 7.78E-02 6.61E-02 5.31E-02 3.76E-02 1.89E-02 7.47E-03
$\begin{array}{c} P_{\rm exp}[{\rm kPa}] \\ T_{\rm exp}[K] \\ \hline 370.920 \\ 340.130 \\ 335.920 \\ \hline 335.390 \\ \hline 335.260 \\ \hline 335.260 \\ \hline 335.130 \\ \hline 335.000 \\ \hline 334.740 \\ \hline 334.610 \\ \hline \end{array}$	x_1^{exp} 0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701 0.751 0.800	93 T _{calc} [K] 370.811 369.434 367.968 364.824 361.339 357.416 352.913 347.594 341.050 337.108 334.252	DMV(T) 2.94E-04 8.62E-02 9.54E-02 8.78E-02 7.78E-02 6.61E-02 5.31E-02 3.76E-02 1.89E-02 7.47E-03
$\begin{array}{c} P_{\rm exp}[{\rm kPa}] \\ T_{\rm exp}[K] \\ \hline 370.920 \\ 340.130 \\ 335.920 \\ 335.390 \\ 335.260 \\ \hline 335.260 \\ \hline 335.130 \\ \hline 335.000 \\ \hline 334.740 \\ \hline 334.610 \\ \hline 334.470 \\ \hline \end{array}$	x_1^{exp} 0.000 0.049 0.100 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701 0.751 0.800 0.825	93 T _{calc} [K] 370.811 369.434 367.968 364.824 361.339 357.416 352.913 347.594 341.050 337.108 334.252 333.613	DMV(T) 2.94E-04 8.62E-02 9.54E-02 8.78E-02 7.78E-02 6.61E-02 5.31E-02 3.76E-02 1.89E-02 7.47E-03 1.07E-03 2.56E-03
$\begin{array}{c} P_{\rm exp}[{\rm kPa}] \\ T_{\rm exp}[K] \\ \hline 370.920 \\ 340.130 \\ 335.920 \\ \hline 335.390 \\ \hline 335.260 \\ \hline 335.260 \\ \hline 335.130 \\ \hline 335.000 \\ \hline 334.740 \\ \hline 334.610 \\ \hline 334.470 \\ \hline 334.470 \\ \hline \end{array}$	x_1^{exp} 0.000 0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701 0.751 0.800 0.825 0.850	93 T _{calc} [K] 370.811 369.434 367.968 364.824 361.339 357.416 352.913 347.594 341.050 337.108 334.252 333.613 333.650	DMV(T) 2.94E-04 8.62E-02 9.54E-02 8.78E-02 7.78E-02 6.61E-02 3.76E-02 1.89E-02 7.47E-03 1.07E-03 2.56E-03 2.45E-03
$\begin{array}{c} P_{\rm exp}[{\rm kPa}] \\ T_{\rm exp}[K] \\ \hline 370.920 \\ 340.130 \\ 335.920 \\ \hline 335.390 \\ \hline 335.260 \\ \hline 335.260 \\ \hline 335.130 \\ \hline 335.000 \\ \hline 334.740 \\ \hline 334.610 \\ \hline 334.470 \\ \hline 334.610 \\ \hline \end{array}$	x_1^{exp} 0.000 0.049 0.100 0.300 0.400 0.501 0.601 0.751 0.800 0.825 0.876	93 T _{calc} [K] 370.811 369.434 367.968 364.824 361.339 357.416 352.913 347.594 341.050 337.108 334.252 333.613 333.650 334.020	DMV(T) 2.94E-04 8.62E-02 9.54E-02 8.78E-02 7.78E-02 6.61E-02 5.31E-02 3.76E-02 1.89E-02 7.47E-03 1.07E-03 2.56E-03 2.45E-03 1.76E-03

	Signer <i>et al.</i> (1962)							
$T_{\rm exp}[{ m K}]$	298,15							
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$	y_1^{exp}	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DMV(P)	y_1^{calc}	$DMV(y_1)$		
15.465	0.805	0.050	16.069	3.91E-02	0.021	9.74E-01		
19.318	0.847	0.100	20.007	3.56E-02	0.374	5.58E-01		
20.345	0.856	0.150	20.645	1.47E-02	0.449	4.75E-01		
20.718	0.859	0.200	20.848	6.24E-03	0.474	4.48E-01		
20.918	0.860	0.250	20.914	2.07E-04	0.482	4.40E-01		
21.038	0.862	0.300	21.045	3.04E-04	0.498	4.22E-01		
21.145	0.863	0.350	21.109	1.70E-03	0.507	5.09E-01		
21.238	0.863	0.400	21.109	6.09E-03	0.507	4.13E-01		
21.332	0.864	0.450	21.173	7.45E-03	0.515	4.04E-01		
21.425	0.866	0.500	21.298	5.94E-03	0.532	3.86E-01		
21.545	0.868	0.550	21.419	5.84E-03	0.549	3.67E-01		
21.638	0.869	0.600	21.479	7.37E-03	0.558	3.58E-01		
21.745	0.872	0.650	21.651	4.31E-03	0.585	3.29E-01		
21.838	0.874	0.700	21.761	3.53E-03	0.604	3.09E-01		
21.958	0.877	0.750	21.916	1.90E-03	0.634	2.77E-01		
22.051	0.880	0.800	22.059	3.47E-04	0.665	2.44E-01		
22.158	0.887	0.850	22.330	7.73E-03	0.748	1.57E-01		
22.251	0.900	0.900	22.551	1.35E-02	0.876	2.64E-02		
22.225	0.923	0.950	22.509	1.28E-02	0.944	2.23E-02		
21.601	1.000	1.000	21.623	1.04E-03	1.000	0.00E+00		
		M	atous et al. (19	972)				
$T_{\rm exp}[{ m K}]$			32:	3,15				
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$	y_1^{exp}	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DMV(P)	y_1^{calc}	$DMV(y_1)$		
40.423	0.700	0.028	40.702	6.89E-03	0.019	9.73E-01		
47.969	0.745	0.039	47.657	6.51E-03	0.029	9.61E-01		
51.116	0.767	0.046	51.969	1.67E-02	0.038	9.50E-01		
56.062	0.781	0.075	55.114	1.69E-02	0.049	9.37E-01		
58.715	0.797	0.117	58.327	6.60E-03	0.382	5.20E-01		
59.382	0.800	0.183	58.773	1.03E-02	0.408	4.91E-01		
59.595	0.802	0.228	59.061	8.96E-03	0.424	4.72E-01		
59.702	0.800	0.264	58.773	1.56E-02	0.408	4.91E-01		
59.915	0.802	0.354	59.061	1.43E-02	0.424	4.72E-01		
60.142	0.803	0.441	59.202	1.56E-02	0.432	4.62E-01		
60.462	0.805	0.531	59.480	1.62E-02	0.447	4.44E-01		
60.822	0.810	0.611	60.144	1.11E-02	0.486	4.00E-01		
61.302	0.820	0.698	61.332	4.81E-04	0.563	3.13E-01		
61.782	0.832	0.765	62.455	1.09E-02	0.662	2.04E-01		
61.968	0.840	0.798	62.971	1.62E-02	0.733	1.28E-01		
62.048	0.865	0.868	63.364	2.12E-02	0.882	1.94E-02		

61.902	0.871	0.888	63.288	2.24E-02	0.899	3.22E-02
61.608	0.901	0.922	62.518	1.48E-02	0.946	5.02E-02
60.848	0.936	0.956	61.243	6.50E-03	0.973	4.00E-02
59.995	0.965	0.979	60.069	1.24E-03	0.988	2.35E-02
$T_{\rm exp}[{ m K}]$			343	3,15		
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$	y_1^{exp}	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DMV(P)	y_1^{calc}	$DMV(y_1)$
102.045	0.697	0.032	100.822	1.20E-02	0.036	9.49E-01
120.590	0.745	0.072	118.484	1.75E-02	0.084	8.87E-01
122.710	0.749	0.141	119.819	2.36E-02	0.315	5.79E-01
122.657	0.750	0.241	120.097	2.09E-02	0.327	5.63E-01
123.003	0.751	0.335	120.370	2.14E-02	0.339	5.49E-01
123.350	0.754	0.429	121.159	1.78E-02	0.369	5.11E-01
124.323	0.758	0.558	122.153	1.75E-02	0.404	4.67E-01
125.256	0.768	0.625	124.374	7.04E-03	0.483	3.72E-01
126.216	0.790	0.754	127.922	1.35E-02	0.646	1.82E-01
126.443	0.805	0.800	128.829	1.89E-02	0.720	1.06E-01
126.056	0.830	0.854	129.052	2.38E-02	0.867	4.49E-02
125.256	0.855	0.886	127.724	1.97E-02	0.917	7.22E-02
123.390	0.893	0.928	124.806	1.15E-02	0.955	6.90E-02
120.097	0.945	0.966	120.226	1.07E-03	0.982	3.95E-02

Kojima <i>et al.</i> (1997)								
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$			101,33					
$T_{\rm exp}[K]$	$\gamma_{12}^{\infty} \exp$	$\gamma_{21}^{\infty} \exp$	$\gamma_{12}^{\infty} calc$	$\gamma_{21}^{\infty} calc$	$DME(\gamma_{ij}^{\infty})$			
293.15	16.6	1.0	52.9	1.0	2.19E+00			
298.15	17.0	1.0	50.2	1.0	1.95E+00			
308.15	23.5	1.0	45.4	1.0	9.30E-01			
313.15	20.8	1.0	43.2	1.0	1.08E+00			
323.15	32.8	1.0	39.4	1.0	2.01E-01			
308.35	1.0	11.1	1.0	17.2	5.51E-01			
317.65	1.0	10.4	1.0	16.3	5.69E-01			
328.05	1.0	9.8	1.0	15.4	5.74E-01			
338.05	1.0	9.4	1.0	14.6	5.58E-01			
343.15	1.0	7.8	1.0	14.3	8.37E-01			

Referências*							
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$		101,33 kPa					
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	x_1^{calc}	$DME(\mu)$			
272.270	0.011	272.228	0.015	5.94E-05			
275.730	0.024	275.737	0.024	2.13E-05			
277.260	0.045	277.368	0.042	3.99E-05			
277.450	0.056	277.535	0.056	3.42E-05			
277.370	0.065	277.433	0.067	2.30E-05			
276.900	0.090	276.972	0.095	3.79E-05			
276.210	0.130	276.385	0.141	1.52E-04			
275.140	0.180	275.682	0.190	5.55E-04			
275.020	0.188	275.608	0.195	6.06E-04			
272.400	0.010	272.339	0.015	7.00E-05			
274.100	0.015	274.074	0.017	4.59E-05			
276.800	0.027	276.762	0.029	4.35E-05			
277.600	0.035	277.515	0.038	7.01E-05			
278.000	0.043	277.834	0.046	1.24E-04			
278.200	0.056	277.971	0.055	1.72E-04			
278.100	0.059	277.916	0.057	1.46E-04			
275.790	0.015	275.692	0.022	8.09E-05			
276.390	0.019	276.294	0.025	7.66E-05			
276.450	0.026	276.429	0.027	3.51E-05			
276.910	0.027	276.861	0.030	4.94E-05			
277.570	0.040	277.541	0.041	3.96E-05			
277.810	0.052	277.746	0.053	6.40E-05			
277.880	0.056	277.788	0.055	8.43E-05			
277.860	0.062	277.770	0.060	8.52E-05			
277.690	0.073	277.632	0.071	6.60E-05			
277.730	0.081	277.645	0.077	9.00E-05			
277.510	0.098	277.444	0.093	8.09E-05			
277.090	0.033	277.078	0.033	3.07E-05			
272.060	0.010	272.003	0.015	6.72E-05			
273.200	0.013	273.176	0.015	4.80E-05			
274.950	0.019	274.935	0.020	3.63E-05			
275.900	0.026	275.911	0.025	1.78E-05			
276.820	0.030	276.817	0.031	2.65E-05			
276.990	0.031	276.972	0.032	3.40E-05			
276.970	0.036	277.009	0.034	3.10E-06			

277.090	0.036	277.114	0.035	1.04E-05
277.320	0.041	277.361	0.039	1.65E-06
277.480	0.048	277.544	0.047	1.56E-05
277.650	0.055	277.655	0.056	2.07E-05
277.460	0.061	277.520	0.062	1.81E-05
277.570	0.061	277.591	0.061	9.16E-06
277.570	0.066	277.570	0.066	2.37E-05
277.320	0.077	277.344	0.079	5.65E-06
276.760	0.097	276.843	0.102	5.09E-05
273.690	0.017	273.695	0.017	2.25E-05
276.490	0.030	276.513	0.029	1.17E-05
278.100	0.066	277.917	0.062	1.50E-04
276.990	0.129	276.992	0.129	2.14E-05
272.410	0.010	272.347	0.015	7.10E-05
274.100	0.015	274.071	0.017	4.79E-05
276.800	0.027	276.763	0.029	4.42E-05
277.610	0.035	277.520	0.038	7.44E-05
278.000	0.043	277.835	0.046	1.24E-04
278.210	0.055	277.977	0.055	1.75E-04
278.140	0.059	277.940	0.057	1.57E-04
272.160	0.014	272.147	0.015	3.87E-05
276.600	0.029	276.602	0.029	2.24E-05
277.690	0.039	277.612	0.041	6.90E-05
278.140	0.051	277.931	0.052	1.55E-04
278.140	0.059	277.943	0.057	1.57E-04
278.140	0.062	277.939	0.059	1.58E-04
277.940	0.070	277.813	0.066	1.15E-04
277.860	0.073	277.752	0.069	1.03E-04
277.750	0.080	277.660	0.076	9.32E-05
277.650	0.088	277.570	0.083	8.90E-05
277.340	0.095	277.313	0.093	4.66E-05
276.720	0.133	276.780	0.137	3.59E-05
276.140	0.159	276.367	0.168	2.12E-04
275.750	0.200	276.142	0.202	3.85E-04

^{*} Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000.

Caso 5: ELV (298,15 K) e DI

Ko	Kogan et al. (1968); Pinder et al. (1963) e Gmehling e Onken (1977)						
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$	101,33 kPa						
$T_{\rm exp}[{ m K}]$	$\mathcal{X}_{l}^{\mathrm{exp}}$	y_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)	\mathcal{X}_{1}^{calc}	$DMV(x_1)$	
366.150	0.002	0.230	366.234	2.29E-04	0.009	3.54E+00	
358.850	0.005	0.420	359.034	5.13E-04	0.021	3.28E+00	
346.850	0.013	0.650	347.160	8.94E-04	0.059	3.56E+00	
346.050	0.018	0.690	344.504	4.47E-03	0.076	3.24E+00	
346.050	0.020	0.710	343.085	8.57E-03	0.089	3.45E+00	
346.050	0.022	0.720	342.350	1.07E-02	0.097	3.42E+00	
346.070	0.028	0.720	342.350	1.07E-02	0.097	2.47E+00	
346.050	0.029	0.720	342.350	1.07E-02	0.097	2.35E+00	
345.650	0.031	0.730	341.600	1.17E-02	0.097	2.13E+00	
345.470	0.032	0.730	341.600	1.12E-02	0.097	2.04E+00	
344.990	0.033	0.730	341.600	9.83E-03	0.097	1.94E+00	
344.770	0.034	0.730	341.600	9.19E-03	0.097	1.86E+00	
344.730	0.035	0.730	341.600	9.08E-03	0.097	1.78E+00	
344.210	0.036	0.730	341.600	7.58E-03	0.097	1.70E+00	
344.030	0.037	0.730	341.600	7.06E-03	0.097	1.63E+00	
343.900	0.038	0.730	341.600	6.69E-03	0.097	1.56E+00	
343.510	0.039	0.730	341.600	5.56E-03	0.097	1.49E+00	
343.000	0.040	0.740	340.835	6.31E-03	0.120	2.00E+00	
343.130	0.041	0.740	340.835	6.69E-03	0.120	1.93E+00	
342.850	0.042	0.740	340.835	5.88E-03	0.120	1.86E+00	
342.070	0.043	0.740	340.835	3.61E-03	0.120	1.79E+00	
342.250	0.044	0.740	340.835	4.13E-03	0.120	1.73E+00	
341.770	0.045	0.740	340.835	2.74E-03	0.120	1.67E+00	
341.690	0.046	0.740	340.835	2.50E-03	0.120	1.61E+00	
341.610	0.047	0.740	340.835	2.27E-03	0.120	1.56E+00	
341.360	0.048	0.740	340.835	1.54E-03	0.120	1.50E+00	
341.190	0.049	0.750	340.056	3.32E-03	0.138	1.81E+00	
341.170	0.050	0.750	340.056	3.27E-03	0.138	1.75E+00	
340.850	0.051	0.750	340.056	2.33E-03	0.138	1.70E+00	
340.770	0.052	0.750	340.056	2.10E-03	0.138	1.65E+00	
340.660	0.053	0.750	340.056	1.77E-03	0.138	1.60E+00	

i i	Ì	1 1		1		1
340.790	0.054	0.750	340.056	2.15E-03	0.138	1.55E+00
340.290	0.055	0.750	340.056	6.88E-04	0.138	1.50E+00
340.230	0.056	0.750	340.056	5.11E-04	0.138	1.46E+00
340.250	0.057	0.750	340.056	5.70E-04	0.138	1.41E+00
340.080	0.058	0.750	340.056	7.06E-05	0.138	1.37E+00
339.900	0.059	0.750	340.056	4.59E-04	0.138	1.33E+00
340.050	0.060	0.750	340.056	1.76E-05	0.138	1.29E+00
339.700	0.061	0.750	340.056	1.05E-03	0.138	1.26E+00
339.680	0.062	0.750	340.056	1.11E-03	0.138	1.22E+00
339.550	0.063	0.750	340.056	1.49E-03	0.138	1.18E+00
339.490	0.065	0.750	340.056	1.67E-03	0.138	1.12E+00
339.290	0.066	0.750	340.056	2.26E-03	0.138	1.09E+00
339.410	0.067	0.750	340.056	1.90E-03	0.138	1.05E+00
339.380	0.068	0.750	340.056	1.99E-03	0.138	1.02E+00
339.220	0.069	0.750	340.056	2.46E-03	0.138	9.94E-01
339.180	0.070	0.750	340.056	2.58E-03	0.138	9.66E-01
338.910	0.071	0.750	340.056	3.38E-03	0.138	9.38E-01
338.950	0.072	0.760	339.270	9.44E-04	0.164	1.27E+00
338.910	0.073	0.760	339.270	1.06E-03	0.164	1.24E+00
339.010	0.074	0.760	339.270	7.67E-04	0.164	1.21E+00
339.020	0.075	0.760	339.270	7.37E-04	0.164	1.18E+00
338.730	0.077	0.760	339.270	1.59E-03	0.164	1.13E+00
338.810	0.078	0.760	339.270	1.36E-03	0.164	1.10E+00
338.620	0.079	0.760	339.270	1.92E-03	0.164	1.07E+00
338.570	0.080	0.760	339.270	2.07E-03	0.164	1.05E+00
338.600	0.081	0.760	339.270	1.98E-03	0.164	1.02E+00
338.590	0.082	0.760	339.270	2.01E-03	0.164	9.96E-01
338.530	0.083	0.760	339.270	2.19E-03	0.164	9.72E-01
338.470	0.084	0.760	339.270	2.36E-03	0.164	9.49E-01
338.390	0.086	0.760	339.270	2.60E-03	0.164	9.04E-01
338.400	0.087	0.760	339.270	2.57E-03	0.164	8.82E-01
338.300	0.088	0.760	339.270	2.87E-03	0.164	8.60E-01
338.260	0.090	0.760	339.270	2.99E-03	0.164	8.19E-01
338.220	0.091	0.760	339.270	3.10E-03	0.164	7.99E-01
338.240	0.092	0.760	339.270	3.05E-03	0.164	7.79E-01
338.240	0.095	0.760	339.270	3.05E-03	0.164	7.23E-01
338.200	0.097	0.760	339.270	3.16E-03	0.164	6.88E-01
338.070	0.099	0.760	339.270	3.55E-03	0.164	6.54E-01
338.070	0.101	0.760	339.270	3.55E-03	0.164	6.21E-01
338.060	0.102	0.760	339.270	3.58E-03	0.164	6.05E-01
338.040	0.103	0.760	339.270	3.64E-03	0.164	5.89E-01
337.930	0.106	0.760	339.270	3.97E-03	0.164	5.44E-01
337.890	0.107	0.760	339.270	4.08E-03	0.164	5.30E-01

			-			
337.950	0.110	0.760	339.270	3.91E-03	0.164	4.88E-01
337.950	0.113	0.760	339.270	3.91E-03	0.164	4.49E-01
337.870	0.116	0.760	339.270	4.14E-03	0.164	4.11E-01
337.830	0.121	0.760	339.270	4.26E-03	0.164	3.53E-01
337.860	0.125	0.760	339.270	4.17E-03	0.164	3.10E-01
337.870	0.126	0.760	339.270	4.14E-03	0.164	2.99E-01
337.890	0.136	0.760	339.270	4.08E-03	0.164	2.04E-01
337.900	0.150	0.770	338.488	1.74E-03	0.211	4.04E-01
337.400	0.200	0.770	338.488	3.22E-03	0.211	5.33E-02
337.400	0.250	0.770	338.488	3.22E-03	0.211	1.57E-01
337.390	0.300	0.770	338.488	3.25E-03	0.211	2.98E-01
337.400	0.350	0.770	338.488	3.22E-03	0.211	3.98E-01
337.350	0.400	0.770	338.488	3.37E-03	0.211	4.73E-01
337.300	0.450	0.770	338.488	3.52E-03	0.211	5.32E-01
337.250	0.500	0.770	338.488	3.67E-03	0.211	5.79E-01
337.150	0.550	0.770	338.488	3.97E-03	0.211	6.17E-01
337.050	0.600	0.770	338.488	4.27E-03	0.211	6.49E-01
336.950	0.650	0.770	338.488	4.56E-03	0.211	6.76E-01
336.850	0.700	0.770	338.488	4.86E-03	0.211	6.99E-01
336.650	0.750	0.780	337.760	3.30E-03	0.138	8.17E-01
336.560	0.800	0.800	336.880	9.51E-04	0.655	1.81E-01
336.470	0.850	0.830	336.576	3.15E-04	0.933	9.81E-02
336.950	0.900	0.870	336.846	3.09E-04	0.912	1.38E-02
337.660	0.950	0.920	337.583	2.28E-04	0.960	1.09E-02

Matsuda <i>et al.</i> (2011)					
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$	40				
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)		
348.950	0.000	349.025	2.15E-04		
318.420	0.051	347.839	9.24E-02		
313.550	0.100	346.574	1.05E-01		
313.030	0.200	343.859	9.85E-02		
312.890	0.300	340.844	8.93E-02		
312.760	0.400	337.446	7.89E-02		
312.630	0.501	333.537	6.69E-02		
312.630	0.601	328.915	5.21E-02		
312.370	0.701	323.218	3.47E-02		
312.370	0.750	319.770	2.37E-02		
311.970	0.800	315.756	1.21E-02		
311.970	0.825	344.702	1.05E-01		
311.840	0.850	312.146	9.81E-04		

311.840	0.875	345.787	1.09E-01
311.970	0.900	311.885	2.72E-04
312.240	0.951	312.337	3.11E-04
312.890	1.000	313.007	3.74E-04
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$		53,3	
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[{ m K}]$	DMV(T)
355.920	0.000	356.105	5.20E-04
326.580	0.051	354.865	8.66E-02
321.180	0.100	353.544	1.01E-01
320.660	0.200	350.709	9.37E-02
320.260	0.300	347.564	8.53E-02
320.260	0.400	344.023	7.42E-02
320.130	0.501	339.954	6.19E-02
319.870	0.601	335.149	4.78E-02
319.610	0.700	329.245	3.01E-02
319.470	0.750	325.689	1.95E-02
319.340	0.801	321.610	7.11E-03
319.210	0.825	319.539	1.03E-03
319.340	0.850	319.128	6.64E-04
319.210	0.876	325.181	1.87E-02
319.080	0.900	319.217	4.29E-04
319.740	0.952	319.798	1.81E-04
320.660	1.000	320.559	3.15E-04
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$		67	
$T_{\text{exp}}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)
361.710	0.000	361.986	7.63E-04
332.110	0.048	360.701	8.61E-02
326.840	0.100	359.332	9.94E-02
326.180	0.200	356.397	9.26E-02
326.050	0.300	353.142	8.31E-02
326.180	0.400	349.480	7.14E-02
325.790	0.501	345.278	5.98E-02
325.790	0.600	340.322	4.46E-02
325.390	0.701	334.251	2.72E-02
325.260	0.750	330.614	1.65E-02
325.130	0.800	326.558	4.39E-03
325.130	0.825	325.243	3.48E-04
325.260	0.850	325.075	5.69E-04
325.260	0.876	325.181	2.43E-04
325.260	0.900	325.370	3.38E-04
325.790	0.951	326.052	8.04E-04
326.580	1.000	326.891	9.52E-04

$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$		80	
$T_{\rm exp}[K]$	x_{l}^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)
366.580	0.000	366.699	3.25E-04
335.920	0.051	365.377	8.77E-02
331.450	0.100	363.970	9.81E-02
331.180	0.200	360.953	8.99E-02
330.920	0.300	357.610	8.07E-02
330.920	0.400	353.851	6.93E-02
330.790	0.501	349.540	5.67E-02
330.660	0.600	344.465	4.17E-02
330.260	0.701	338.263	2.42E-02
330.260	0.750	334.572	1.31E-02
330.260	0.800	330.726	1.41E-03
330.260	0.825	329.952	9.33E-04
330.130	0.850	329.909	6.69E-04
330.130	0.876	330.110	6.06E-05
330.130	0.901	330.342	6.42E-04
330.920	0.951	331.103	5.53E-04
332.110	1.000	332.005	3.16E-04
$P_{\text{exp}}[kPa]$		93	
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)
370.920	0.000	370.811	2.94E-04
340.130	0.049	369.457	8.62E-02
335.920			
	0.100	368.016	9.55E-02
335.390	0.100	368.016 364.927	9.55E-02 8.81E-02
335.390	0.200	364.927	8.81E-02
335.390 335.260	0.200	364.927 361.506	8.81E-02 7.83E-02
335.390 335.260 335.260	0.200 0.300 0.400	364.927 361.506 357.662	8.81E-02 7.83E-02 6.68E-02
335.390 335.260 335.260 335.130	0.200 0.300 0.400 0.501	364.927 361.506 357.662 353.258	8.81E-02 7.83E-02 6.68E-02 5.41E-02
335.390 335.260 335.260 335.130 335.000	0.200 0.300 0.400 0.501 0.601	364.927 361.506 357.662 353.258 348.078	8.81E-02 7.83E-02 6.68E-02 5.41E-02 3.90E-02
335.390 335.260 335.260 335.130 335.000 334.740	0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701	364.927 361.506 357.662 353.258 348.078 341.766	8.81E-02 7.83E-02 6.68E-02 5.41E-02 3.90E-02 2.10E-02
335.390 335.260 335.260 335.130 335.000 334.740 334.610	0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701 0.751	364.927 361.506 357.662 353.258 348.078 341.766 338.037	8.81E-02 7.83E-02 6.68E-02 5.41E-02 3.90E-02 2.10E-02 1.02E-02
335.390 335.260 335.260 335.130 335.000 334.740 334.610	0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701 0.751 0.800	364.927 361.506 357.662 353.258 348.078 341.766 338.037 334.575	8.81E-02 7.83E-02 6.68E-02 5.41E-02 3.90E-02 2.10E-02 1.02E-02 1.05E-04
335.390 335.260 335.260 335.130 335.000 334.740 334.610 334.470	0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701 0.751 0.800 0.825	364.927 361.506 357.662 353.258 348.078 341.766 338.037 334.575 334.128	8.81E-02 7.83E-02 6.68E-02 5.41E-02 3.90E-02 2.10E-02 1.02E-02 1.05E-04 1.02E-03
335.390 335.260 335.260 335.130 335.000 334.740 334.610 334.610 334.470	0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701 0.751 0.800 0.825 0.850	364.927 361.506 357.662 353.258 348.078 341.766 338.037 334.575 334.128 334.167	8.81E-02 7.83E-02 6.68E-02 5.41E-02 3.90E-02 2.10E-02 1.02E-02 1.05E-04 1.02E-03 9.06E-04
335.390 335.260 335.260 335.130 335.000 334.740 334.610 334.470 334.470 334.610	0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701 0.751 0.800 0.825 0.850 0.876	364.927 361.506 357.662 353.258 348.078 341.766 338.037 334.575 334.128 334.167 334.441	8.81E-02 7.83E-02 6.68E-02 5.41E-02 3.90E-02 2.10E-02 1.02E-02 1.02E-03 9.06E-04 5.05E-04

	Signer <i>et al.</i> (1962)						
$T_{\rm exp}[{ m K}]$	298,15						
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$	y_1^{exp}	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DME(P)	y_1^{calc}	$DME(y_1)$	
15.465	0.805	0.050	15.486	1.33E-03	0.802	3.57E-03	
19.318	0.847	0.100	19.215	5.33E-03	0.844	3.53E-03	
20.345	0.856	0.150	20.407	3.05E-03	0.854	1.70E-03	
20.718	0.859	0.200	20.796	3.76E-03	0.858	1.51E-03	
20.918	0.860	0.250	20.938	9.65E-04	0.859	1.56E-03	
21.038	0.862	0.300	21.020	8.63E-04	0.860	2.29E-03	
21.145	0.863	0.350	21.101	2.08E-03	0.861	1.67E-01	
21.238	0.863	0.400	21.196	2.00E-03	0.862	1.51E-03	
21.332	0.864	0.450	21.303	1.33E-03	0.863	1.34E-03	
21.425	0.866	0.500	21.418	3.36E-04	0.865	1.58E-03	
21.545	0.868	0.550	21.533	5.33E-04	0.867	1.03E-03	
21.638	0.869	0.600	21.647	3.89E-04	0.869	7.34E-04	
21.745	0.872	0.650	21.756	5.21E-04	0.871	8.93E-04	
21.838	0.874	0.700	21.864	1.16E-03	0.874	2.74E-04	
21.958	0.877	0.750	21.972	6.21E-04	0.877	8.24E-04	
22.051	0.880	0.800	22.083	1.44E-03	0.883	2.67E-03	
22.158	0.887	0.850	22.192	1.52E-03	0.891	4.57E-03	
22.251	0.900	0.900	22.265	6.16E-04	0.906	6.41E-03	
22.225	0.923	0.950	22.191	1.51E-03	0.935	1.26E-02	
21.601	1.000	1.000	21.623	1.04E-03	1.000	0.00E+00	
		M	atous <i>et al</i> . (19	972)			
$T_{\rm exp}[{ m K}]$			323	,15			
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$	y_1^{exp}	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DMV(P)	y_1^{calc}	$DMV(y_1)$	
40.423	0.700	0.028	39.867	1.38E-02	0.045	9.36E-01	
47.969	0.745	0.039	46.357	3.36E-02	0.066	9.11E-01	
51.116	0.767	0.046	50.299	1.60E-02	0.086	8.88E-01	
56.062	0.781	0.075	53.122	5.24E-02	0.106	8.64E-01	
58.715	0.797	0.117	56.639	3.54E-02	0.153	8.08E-01	
59.382	0.800	0.183	57.322	3.47E-02	0.169	7.89E-01	
59.595	0.802	0.228	57.776	3.05E-02	0.183	7.71E-01	
59.702	0.800	0.264	57.322	3.99E-02	0.169	7.89E-01	
59.915	0.802	0.354	57.776	3.57E-02	0.183	7.71E-01	
60.142	0.803	0.441	58.002	3.56E-02	0.192	7.61E-01	
60.462	0.805	0.531	58.450	3.33E-02	0.213	7.35E-01	
60.822	0.810	0.611	59.501	2.17E-02	0.319	6.07E-01	
61.302	0.820	0.698	60.953	5.69E-03	0.568	3.07E-01	
61.782	0.832	0.765	61.836	8.81E-04	0.726	1.28E-01	
61.968	0.840	0.798	62.128	2.59E-03	0.784	6.71E-02	
62.048	0.865	0.868	62.321	4.40E-03	0.876	1.23E-02	

61.902	0.871	0.888	62.273	5.99E-03	0.889	2.10E-02
61.608	0.901	0.922	61.744	2.20E-03	0.934	3.68E-02
60.848	0.936	0.956	60.776	1.19E-03	0.966	3.18E-02
59.995	0.965	0.979	59.830	2.75E-03	0.984	1.94E-02
$T_{\rm exp}[{ m K}]$			343	3,15		
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$	y_1^{exp}	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DMV(P)	y_1^{calc}	$DMV(y_1)$
102.045	0.697	0.032	97.721	4.24E-02	0.078	8.88E-01
120.590	0.745	0.072	113.385	5.97E-02	0.146	8.04E-01
122.710	0.749	0.141	114.838	6.42E-02	0.159	7.88E-01
122.657	0.750	0.241	115.203	6.08E-02	0.162	7.84E-01
123.003	0.751	0.335	115.569	6.04E-02	0.166	7.79E-01
123.350	0.754	0.429	116.667	5.42E-02	0.179	7.62E-01
124.323	0.758	0.558	118.127	4.98E-02	0.202	7.34E-01
125.256	0.768	0.625	121.575	2.94E-02	0.320	5.84E-01
126.216	0.790	0.754	125.728	3.87E-03	0.672	1.50E-01
126.443	0.805	0.800	126.393	3.95E-04	0.746	7.32E-02
126.056	0.830	0.854	126.510	3.60E-03	0.856	3.15E-02
125.256	0.855	0.886	125.562	2.44E-03	0.901	5.41E-02
123.390	0.893	0.928	123.318	5.84E-04	0.943	5.56E-02
120.097	0.945	0.966	119.549	4.56E-03	0.977	3.36E-02

Kojima <i>et al.</i> (1997)							
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$	101,33						
$T_{\rm exp}[K]$	$\gamma_{12}^{\infty} \exp$	$\gamma_{21}^{\infty} \exp$	$\gamma_{12}^{\infty} calc$	$\gamma_{21}^{\infty} calc$	$DME(\gamma_{ij}^{\infty})$		
293.15	16.6	1.0	20.9	1.0	2.61E-01		
298.15	17.0	1.0	20.1	1.0	1.83E-01		
308.15	23.5	1.0	18.6	1.0	2.07E-01		
313.15	20.8	1.0	18.0	1.0	1.37E-01		
323.15	32.8	1.0	16.7	1.0	4.90E-01		
308.35	1.0	11.1	1.0	12.7	1.46E-01		
317.65	1.0	10.4	1.0	12.1	1.61E-01		
328.05	1.0	9.8	1.0	11.4	1.66E-01		
338.05	1.0	9.4	1.0	10.9	1.56E-01		
343.15	1.0	7.8	1.0	10.6	3.64E-01		

Referências*							
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$		101,33 kPa					
$T_{\text{exp}}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	\mathcal{X}_{1}^{calc}	$DME(\mu)$			
272.270	0.011	272.282	0.010	4.63E-06			
275.730	0.024	275.767	0.021	2.14E-05			
277.260	0.045	277.289	0.044	1.80E-05			
277.450	0.056	277.464	0.055	8.83E-06			
277.370	0.065	277.398	0.064	1.84E-05			
276.900	0.090	277.017	0.086	7.66E-05			
276.210	0.130	276.466	0.126	1.74E-04			
275.140	0.180	275.727	0.178	4.16E-04			
275.020	0.188	275.647	0.187	4.47E-04			
272.400	0.010	272.403	0.010	1.42E-06			
274.100	0.015	274.122	0.013	1.09E-05			
276.800	0.027	276.795	0.027	4.81E-06			
277.600	0.035	277.551	0.038	3.12E-05			
278.000	0.043	277.899	0.048	6.24E-05			
278.200	0.056	278.033	0.062	1.04E-04			
278.100	0.059	277.949	0.065	9.42E-05			
275.790	0.015	275.760	0.018	2.08E-05			
276.390	0.019	276.356	0.021	2.25E-05			
276.450	0.026	276.460	0.025	5.27E-06			
276.910	0.027	276.896	0.028	9.69E-06			
277.570	0.040	277.541	0.042	1.81E-05			
277.810	0.052	277.747	0.055	3.89E-05			
277.880	0.056	277.796	0.060	5.22E-05			
277.860	0.062	277.766	0.066	5.85E-05			
277.690	0.073	277.610	0.076	5.09E-05			
277.730	0.081	277.603	0.085	8.06E-05			
277.510	0.098	277.385	0.100	8.05E-05			
277.090	0.033	277.089	0.033	1.03E-06			
272.060	0.010	272.065	0.010	1.77E-07			
273.200	0.013	273.223	0.010	1.17E-05			
274.950	0.019	274.977	0.016	1.50E-05			
275.900	0.026	275.938	0.022	2.22E-05			
276.820	0.030	276.833	0.030	6.62E-06			
276.990	0.031	276.990	0.031	1.03E-06			
276.970	0.036	276.997	0.034	1.61E-05			

277.090	0.036	277.105	0.035	8.85E-06
277.320	0.041	277.328	0.041	4.87E-06
277.480	0.048	277.481	0.048	5.95E-07
277.650	0.055	277.621	0.057	1.78E-05
277.460	0.061	277.471	0.060	7.30E-06
277.570	0.061	277.554	0.061	9.08E-06
277.570	0.066	277.545	0.067	1.52E-05
277.320	0.077	277.338	0.077	1.25E-05
276.760	0.097	276.906	0.092	9.65E-05
273.690	0.017	273.730	0.012	2.30E-05
276.490	0.030	276.525	0.028	2.06E-05
278.100	0.066	277.922	0.072	1.12E-04
276.990	0.129	276.947	0.129	2.70E-05
272.410	0.010	272.412	0.010	1.88E-06
274.100	0.015	274.120	0.013	9.99E-06
276.800	0.027	276.795	0.027	4.32E-06
277.610	0.035	277.558	0.038	3.29E-05
278.000	0.043	277.900	0.048	6.26E-05
278.210	0.055	278.041	0.062	1.06E-04
278.140	0.059	277.978	0.065	1.01E-04
272.160	0.014	272.189	0.011	1.50E-05
276.600	0.029	276.621	0.027	1.19E-05
277.690	0.039	277.638	0.042	3.24E-05
278.140	0.051	278.000	0.057	8.70E-05
278.140	0.059	277.979	0.065	1.00E-04
278.140	0.062	277.968	0.068	1.08E-04
277.940	0.070	277.795	0.075	9.13E-05
277.860	0.073	277.724	0.078	8.57E-05
277.750	0.080	277.618	0.084	8.38E-05
277.650	0.088	277.516	0.092	8.55E-05
277.340	0.095	277.290	0.096	3.18E-05
276.720	0.133	276.771	0.132	3.56E-05
276.140	0.159	276.364	0.157	1.55E-04
275.750	0.200	276.086	0.199	2.38E-04

^{*} Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000.

Caso 6: ELV e DI

Equilíbrio líquido-vapor

Kogan et al. (1968); Pinder et al. (1963) e Gmehling e Onken (1977)								
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$		101,33 kPa						
$T_{\rm exp}[{ m K}]$	$\mathcal{X}_{1}^{\mathrm{exp}}$	y_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DME(P)	y_1^{calc}	$DME(y_1)$		
366.150	0.002	0.230	101.287	3.74E-04	0.231	3.96E-03		
358.850	0.005	0.420	101.198	1.26E-03	0.421	1.81E-03		
346.850	0.013	0.650	100.878	4.41E-03	0.648	3.14E-03		
346.050	0.018	0.690	100.848	4.71E-03	0.660	4.29E-02		
346.050	0.020	0.710	100.850	4.69E-03	0.661	6.94E-02		
346.050	0.022	0.720	100.850	4.69E-03	0.661	8.22E-02		
346.070	0.028	0.720	100.852	4.67E-03	0.661	8.25E-02		
346.050	0.029	0.720	100.851	4.68E-03	0.661	8.21E-02		
345.650	0.031	0.730	100.834	4.84E-03	0.667	8.66E-02		
345.470	0.032	0.730	100.824	4.94E-03	0.669	8.30E-02		
344.990	0.033	0.730	100.804	5.14E-03	0.676	7.37E-02		
344.770	0.034	0.730	100.794	5.24E-03	0.679	6.95E-02		
344.730	0.035	0.730	100.791	5.27E-03	0.680	6.87E-02		
344.210	0.036	0.730	100.767	5.51E-03	0.687	5.89E-02		
344.030	0.037	0.730	100.757	5.60E-03	0.689	5.55E-02		
343.900	0.038	0.730	100.752	5.65E-03	0.691	5.31E-02		
343.510	0.039	0.730	100.731	5.86E-03	0.696	4.59E-02		
343.000	0.040	0.740	100.706	6.10E-03	0.703	4.95E-02		
343.130	0.041	0.740	100.714	6.03E-03	0.702	5.18E-02		
342.850	0.042	0.740	100.696	6.20E-03	0.705	4.68E-02		
342.070	0.043	0.740	100.654	6.62E-03	0.715	3.33E-02		
342.250	0.044	0.740	100.664	6.53E-03	0.713	3.64E-02		
341.770	0.045	0.740	100.635	6.81E-03	0.719	2.81E-02		
341.690	0.046	0.740	100.630	6.86E-03	0.720	2.68E-02		
341.610	0.047	0.740	100.627	6.89E-03	0.721	2.54E-02		
341.360	0.048	0.740	100.611	7.05E-03	0.724	2.12E-02		
341.190	0.049	0.750	100.600	7.16E-03	0.727	3.13E-02		
341.170	0.050	0.750	100.600	7.16E-03	0.727	3.09E-02		
340.850	0.051	0.750	100.578	7.37E-03	0.731	2.57E-02		
340.770	0.052	0.750	100.573	7.42E-03	0.732	2.44E-02		
340.660	0.053	0.750	100.565	7.50E-03	0.733	2.26E-02		

340.790	0.054	0.750	100.576	7.40E-03	0.731	2.47E-02
340.790	0.055	0.750	100.570	7.40E-03 7.74E-03	0.731	1.67E-02
340.230	0.055	0.750	100.539	7.74E-03 7.76E-03	0.738	1.57E-02
340.250	0.057	0.750	100.539	7.76E-03 7.75E-03	0.738	1.60E-02
340.230	0.057	0.750	100.539	7.73E-03 7.88E-03	0.738	1.33E-02
339.900	0.059	0.750	100.527	8.02E-03	0.740	1.05E-02
340.050	0.059	0.750	100.512	7.91E-03	0.742	1.03E-02 1.28E-02
339.700	0.061	0.750	100.324	8.15E-03	0.745	7.31E-03
339.680	0.062	0.750	100.499	8.15E-03	0.745	6.99E-03
339.550	0.063	0.750	100.499	8.13E-03 8.28E-03	0.745	4.96E-03
339.490	0.065	0.750	100.482	8.32E-03	0.747	4.01E-03
339.290	0.066	0.750	100.469	8.45E-03	0.749	9.15E-04
339.410	0.067	0.750	100.476	8.38E-03	0.748	2.75E-03
339.380	0.068	0.750	100.474	8.40E-03	0.748	2.27E-03
339.220	0.069	0.750	100.463	8.51E-03	0.750	1.99E-04
339.180	0.070	0.750	100.459	8.54E-03	0.751	8.24E-04
338.910	0.071	0.750	100.438	8.76E-03	0.754	4.94E-03
338.950	0.071	0.760	100.439	8.74E-03	0.753	8.75E-03
338.910	0.072	0.760	100.439	8.75E-03	0.754	8.14E-03
339.010	0.074	0.760	100.445	8.68E-03	0.753	9.62E-03
339.020	0.075	0.760	100.447	8.67E-03	0.753	9.76E-03
338.730	0.077	0.760	100.423	8.90E-03	0.756	5.41E-03
338.810	0.078	0.760	100.427	8.86E-03	0.755	6.58E-03
338.620	0.079	0.760	100.412	9.01E-03	0.757	3.75E-03
338.570	0.080	0.760	100.409	9.04E-03	0.758	3.01E-03
338.600	0.081	0.760	100.412	9.01E-03	0.757	3.43E-03
338.590	0.082	0.760	100.411	9.02E-03	0.758	3.26E-03
338.530	0.083	0.760	100.406	9.07E-03	0.758	2.37E-03
338.470	0.084	0.760	100.401	9.12E-03	0.759	1.47E-03
338.390	0.086	0.760	100.392	9.20E-03	0.760	2.66E-04
338.400	0.087	0.760	100.396	9.17E-03	0.760	3.93E-04
338.300	0.088	0.760	100.384	9.29E-03	0.761	1.08E-03
338.260	0.090	0.760	100.381	9.32E-03	0.761	1.70E-03
338.220	0.091	0.760	100.379	9.34E-03	0.762	2.29E-03
338.240	0.092	0.760	100.379	9.34E-03	0.762	2.03E-03
338.240	0.095	0.760	100.380	9.33E-03	0.762	2.09E-03
338.200	0.097	0.760	100.377	9.35E-03	0.762	2.72E-03
338.070	0.099	0.760	100.365	9.47E-03	0.764	4.63E-03
338.070	0.101	0.760	100.363	9.49E-03	0.764	4.68E-03
338.060	0.102	0.760	100.363	9.50E-03	0.764	4.85E-03
338.040	0.103	0.760	100.363	9.49E-03	0.764	5.16E-03
337.930	0.106	0.760	100.351	9.62E-03	0.765	6.80E-03
337.890	0.107	0.760	100.348	9.64E-03	0.766	7.39E-03

227.050	0.110	0.7.0	100.055	0.555.00	0.745	6 60E 00
337.950	0.110	0.760	100.355	9.57E-03	0.765	6.63E-03
337.950	0.113	0.760	100.354	9.58E-03	0.765	6.72E-03
337.870	0.116	0.760	100.347	9.65E-03	0.766	7.95E-03
337.830	0.121	0.760	100.343	9.69E-03	0.767	8.69E-03
337.860	0.125	0.760	100.347	9.66E-03	0.766	8.39E-03
337.870	0.126	0.760	100.346	9.66E-03	0.766	8.29E-03
337.890	0.136	0.760	100.348	9.64E-03	0.766	8.34E-03
337.900	0.150	0.770	100.353	9.60E-03	0.767	4.29E-03
337.400	0.200	0.770	100.373	9.40E-03	0.773	3.45E-03
337.400	0.250	0.770	100.453	8.61E-03	0.771	1.69E-03
337.390	0.300	0.770	100.553	7.62E-03	0.770	5.32E-04
337.400	0.350	0.770	100.665	6.51E-03	0.771	7.70E-04
337.350	0.400	0.770	100.771	5.47E-03	0.772	2.55E-03
337.300	0.450	0.770	100.860	4.59E-03	0.774	5.51E-03
337.250	0.500	0.770	100.936	3.84E-03	0.777	9.35E-03
337.150	0.550	0.770	100.999	3.22E-03	0.781	1.41E-02
337.050	0.600	0.770	101.044	2.77E-03	0.785	1.98E-02
336.950	0.650	0.770	101.083	2.38E-03	0.790	2.64E-02
336.850	0.700	0.770	101.110	2.12E-03	0.796	3.44E-02
336.650	0.750	0.780	101.118	2.04E-03	0.805	3.20E-02
336.560	0.800	0.800	101.133	1.90E-03	0.816	2.01E-02
336.470	0.850	0.830	101.143	1.80E-03	0.832	3.00E-03
336.950	0.900	0.870	101.204	1.19E-03	0.869	1.11E-03
337.660	0.950	0.920	101.259	6.50E-04	0.921	7.12E-04

Matsuda <i>et al.</i> (2011)						
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$		40				
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DME(P)			
348.950	0.000	40.000	0.00E+00			
318.420	0.051	43.970	9.93E-02			
313.550	0.100	41.228	3.07E-02			
313.030	0.200	40.179	4.47E-03			
312.890	0.300	39.428	1.43E-02			
312.760	0.400	39.371	1.57E-02			
312.630	0.501	39.624	9.39E-03			
312.630	0.601	40.152	3.79E-03			
312.370	0.701	40.211	5.26E-03			
312.370	0.750	40.429	1.07E-02			
311.970	0.800	39.967	8.27E-04			
311.970	0.825	40.052	1.31E-03			
311.840	0.850	39.906	2.35E-03			

311.840	0.875	39.940	1.51E-03
311.970	0.900	40.134	3.36E-03
312.240	0.951	40.205	5.13E-03
312.890	1.000	39.817	4.58E-03
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$		53,3	
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DME(P)
355.920	0.000	53.000	0.00E+00
326.580	0.051	58.974	1.06E-01
321.180	0.100	55.280	3.71E-02
320.660	0.200	54.487	2.23E-02
320.260	0.300	53.059	4.53E-03
320.260	0.400	53.244	1.05E-03
320.130	0.501	53.546	4.61E-03
319.870	0.601	53.660	6.75E-03
319.610	0.700	53.719	7.85E-03
319.470	0.750	53.700	7.51E-03
319.340	0.801	53.662	6.79E-03
319.210	0.825	53.476	3.30E-03
319.340	0.850	53.803	9.43E-03
319.210	0.876	53.534	4.39E-03
319.080	0.900	53.188	2.09E-03
319.740	0.952	53.846	1.02E-02
320.660	1.000	53.499	3.73E-03
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$		67	
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DME(P)
361.710	0.000	67.000	0.00E+00
332.110	0.048	70.351	5.00E-02
326.840	0.100	68.050	1.57E-02
326.180	0.200	67.253	3.78E-03
326.050	0.300	66.310	1.03E-02
326.180	0.400	66.855	2.16E-03
325.790	0.501	66.546	6.77E-03
325.790	0.600	67.315	4.71E-03
325.390	0.701	67.037	5.58E-04
325.260	0.750	67.020	2.95E-04
325.130	0.800	66.942	8.60E-04
325.130	0.825	67.027	4.06E-04
325.260	0.850	67.388	5.79E-03
325.260	0.876	67.342	5.11E-03
325.260	0.900	67.184	2.75E-03
325.790	0.951	67.461	6.88E-03
326.580	1.000	66.267	1.09E-02

$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$		80	
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DME(P)
366.580	0.000	80.000	0.00E+00
335.920	0.051	81.095	1.37E-02
331.450	0.100	80.144	1.80E-03
331.180	0.200	80.838	1.05E-02
330.920	0.300	79.461	6.74E-03
330.920	0.400	79.716	3.55E-03
330.790	0.501	80.101	1.27E-03
330.660	0.600	80.602	7.53E-03
330.260	0.701	80.264	3.30E-03
330.260	0.750	80.608	7.60E-03
330.260	0.800	80.866	1.08E-02
330.260	0.825	80.938	1.17E-02
330.130	0.850	80.562	7.02E-03
330.130	0.876	80.459	5.74E-03
330.130	0.901	80.193	2.42E-03
330.920	0.951	81.038	1.30E-02
332.110	1.000	80.286	3.58E-03
$P_{\text{exp}}[kPa]$		93	
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DME(P)
370.920	0.000	93.000	0.00E+00
340.130	0.049	92.436	6.07E-03
335.920	0.100	93.488	5.25E-03
335.390	0.200	93.943	1.01E-02
335.260	0.300	92.915	9.13E-04
335.260	0.400	93.213	2.29E-03
335.130	0.501	93.638	6.86E-03
335.000	0.601	94.206	1.30E-02
334.740	0.701	94.258	1.35E-02
334.610	0.751	94.205	1.30E-02
334.610	0.800	94.454	1.56E-02
334.470	0.825	94.043	1.12E-02
334.470	0.850	94.006	1.08E-02
334.610	0.876	94.294	1.39E-02
			l
334.740	0.900	94.361	1.46E-02
334.740 335.660	0.900 0.951	94.361 95.461	1.46E-02 2.65E-02

Signer <i>et al.</i> (1962)						
$T_{\rm exp}[{ m K}]$	298,15					
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$	y_1^{exp}	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DME(P)	y_1^{calc}	$DME(y_1)$
15.465	0.805	0.050	15.973	3.28E-02	0.028	9.65E-01
19.318	0.847	0.100	20.135	4.23E-02	0.055	9.35E-01
20.345	0.856	0.150	21.123	3.82E-02	0.494	4.23E-01
20.718	0.859	0.200	21.299	2.80E-02	0.547	3.64E-01
20.918	0.860	0.250	21.353	2.08E-02	0.563	3.46E-01
21.038	0.862	0.300	21.455	1.98E-02	0.594	3.10E-01
21.145	0.863	0.350	21.502	1.69E-02	0.609	4.10E-01
21.238	0.863	0.400	21.502	1.24E-02	0.609	2.94E-01
21.332	0.864	0.450	21.548	1.01E-02	0.624	2.78E-01
21.425	0.866	0.500	21.632	9.67E-03	0.652	2.47E-01
21.545	0.868	0.550	21.709	7.60E-03	0.678	2.18E-01
21.638	0.869	0.600	21.744	4.88E-03	0.691	2.06E-01
21.745	0.872	0.650	21.839	4.31E-03	0.725	1.69E-01
21.838	0.874	0.700	21.893	2.53E-03	0.745	1.47E-01
21.958	0.877	0.750	21.964	2.85E-04	0.772	1.20E-01
22.051	0.880	0.800	22.024	1.26E-03	0.794	9.75E-02
22.158	0.887	0.850	22.126	1.47E-03	0.835	5.80E-02
22.251	0.900	0.900	22.221	1.36E-03	0.884	1.74E-02
22.225	0.923	0.950	22.222	1.47E-04	0.933	1.02E-02
21.601	1.000	1.000	21.623	1.04E-03	1.000	0.00E+00
		M	atous et al. (19	972)		
$T_{\rm exp}[{ m K}]$			323	3,15		
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$	y_1^{exp}	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DME(P)	y_1^{calc}	$DME(y_1)$
40.423	0.700	0.028	41.990	3.88E-02	0.712	1.71E-02
47.969	0.745	0.039	47.680	6.01E-03	0.748	3.80E-03
51.116	0.767	0.046	50.698	8.17E-03	0.764	4.31E-03
56.062	0.781	0.075	57.294	2.20E-02	0.793	1.53E-02
58.715	0.797	0.117	60.075	2.32E-02	0.804	8.43E-03
59.382	0.800	0.183	60.136	1.27E-02	0.804	4.87E-03
59.595	0.802	0.228	59.725	2.18E-03	0.802	9.73E-05
59.702	0.800	0.264	59.487	3.60E-03	0.801	1.17E-03
59.915	0.802	0.354	59.397	8.64E-03	0.801	1.87E-03
60.142	0.803	0.441	59.793	5.80E-03	0.803	1.98E-04
60.462	0.805	0.531	60.410	8.63E-04	0.808	4.02E-03
60.822	0.810	0.611	60.986	2.70E-03	0.814	5.35E-03
61.302	0.820	0.698	61.571	4.38E-03	0.823	3.76E-03
61.782	0.832	0.765	61.962	2.91E-03	0.833	8.10E-04
61.968	0.840	0.798	62.118	2.42E-03	0.839	1.05E-03
62.048	0.865	0.868	62.248	3.22E-03	0.860	5.44E-03

61.902	0.871	0.888	62.181	4.51E-03	0.870	1.13E-03
61.608	0.901	0.922	61.852	3.97E-03	0.891	1.12E-02
60.848	0.936	0.956	61.052	3.36E-03	0.924	1.31E-02
59.995	0.965	0.979	60.048	8.80E-04	0.957	8.32E-03
$T_{\rm exp}[{ m K}]$			343	3,15		
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$	y_1^{exp}	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DME(P)	y_1^{calc}	$DME(y_1)$
102.045	0.697	0.032	87.318	1.44E-01	0.652	6.44E-02
120.590	0.745	0.072	112.290	6.88E-02	0.734	1.43E-02
122.710	0.749	0.141	122.096	5.01E-03	0.759	1.29E-02
122.657	0.750	0.241	122.370	2.34E-03	0.759	1.23E-02
123.003	0.751	0.335	122.167	6.80E-03	0.759	1.02E-02
123.350	0.754	0.429	122.795	4.50E-03	0.761	9.52E-03
124.323	0.758	0.558	124.294	2.32E-04	0.769	1.50E-02
125.256	0.768	0.625	125.106	1.20E-03	0.776	1.01E-02
126.216	0.790	0.754	126.362	1.16E-03	0.795	6.14E-03
126.443	0.805	0.800	126.558	9.08E-04	0.806	1.28E-03
126.056	0.830	0.854	126.336	2.22E-03	0.826	5.40E-03
125.256	0.855	0.886	125.762	4.04E-03	0.843	1.45E-02
123.390	0.893	0.928	124.046	5.32E-03	0.876	1.91E-02
120.097	0.945	0.966	120.773	5.63E-03	0.925	2.07E-02

Diluição infinita

Kojima <i>et al.</i> (1997)							
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$			101,33	3			
$T_{\rm exp}[K]$	$\gamma_{12}^{\infty} \exp$	$\gamma_{21}^{\infty} \exp$	$\gamma_{12}^{\infty} calc$	$\gamma_{21}^{\infty} calc$	$DME(\gamma_{ij}^{\infty})$		
293.15	16.6	1.0	37.1	1.0	1.24E+00		
298.15	17.0	1.0	35.3	1.0	1.08E+00		
308.15	23.5	1.0	32.1	1.0	3.66E-01		
313.15	20.8	1.0	30.7	1.0	4.75E-01		
323.15	32.8	1.0	28.1	1.0	1.43E-01		
308.35	1.0	11.1	1.0	12.4	1.19E-01		
317.65	1.0	10.4	1.0	11.9	1.41E-01		
328.05	1.0	9.8	1.0	11.3	1.53E-01		
338.05	1.0	9.4	1.0	10.8	1.50E-01		
343.15	1.0	7.8	1.0	10.6	3.60E-01		

Equilíbrio hidrato-líquido

Referências							
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$		101,33 kPa					
$T_{\text{exp}}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	\mathcal{X}_{1}^{calc}	$DME(\mu)$			
272.270	0.011	272.262	0.012	4.77E-06			
275.730	0.024	275.741	0.024	6.74E-06			
277.260	0.045	277.242	0.046	1.13E-05			
277.450	0.056	277.413	0.057	2.41E-05			
277.370	0.065	277.375	0.065	3.03E-06			
276.900	0.090	277.090	0.091	1.37E-04			
276.210	0.130	276.649	0.140	3.52E-04			
275.140	0.180	276.062	0.199	7.99E-04			
275.020	0.188	276.010	0.207	8.65E-04			
272.400	0.010	272.379	0.012	1.31E-05			
274.100	0.015	274.101	0.015	5.91E-07			
276.800	0.027	276.744	0.030	3.43E-05			
277.600	0.035	277.464	0.041	8.45E-05			
278.000	0.043	277.780	0.050	1.40E-04			
278.200	0.056	277.906	0.062	1.92E-04			
278.100	0.059	277.838	0.064	1.73E-04			
275.790	0.015	275.715	0.020	4.62E-05			
276.390	0.019	276.304	0.024	5.26E-05			
276.450	0.026	276.420	0.028	1.84E-05			
276.910	0.027	276.841	0.031	4.22E-05			
277.570	0.040	277.461	0.045	6.85E-05			
277.810	0.052	277.653	0.057	1.02E-04			
277.880	0.056	277.699	0.060	1.18E-04			
277.860	0.062	277.684	0.065	1.17E-04			
277.690	0.073	277.575	0.074	7.83E-05			
277.730	0.081	277.598	0.081	9.13E-05			
277.510	0.098	277.468	0.097	3.05E-05			
277.090	0.033	277.034	0.036	3.43E-05			
272.060	0.010	272.042	0.012	1.13E-05			
273.200	0.013	273.207	0.012	4.18E-06			
274.950	0.019	274.954	0.019	2.28E-06			
275.900	0.026	275.911	0.025	6.67E-06			
276.820	0.030	276.787	0.032	2.02E-05			

276.990	0.031	276.938	0.034	3.23E-05
276.970	0.036	276.954	0.037	1.02E-05
277.090	0.036	277.055	0.038	2.16E-05
277.320	0.041	277.270	0.043	3.14E-05
277.480	0.048	277.417	0.050	4.05E-05
277.650	0.055	277.548	0.058	6.66E-05
277.460	0.061	277.427	0.061	2.15E-05
277.570	0.061	277.499	0.062	4.69E-05
277.570	0.066	277.501	0.067	4.61E-05
277.320	0.077	277.349	0.077	2.02E-05
276.760	0.097	276.999	0.099	1.76E-04
273.690	0.017	273.717	0.014	1.70E-05
276.490	0.030	276.492	0.030	1.37E-06
278.100	0.066	277.831	0.070	1.80E-04
276.990	0.129	277.164	0.132	1.36E-04
272.410	0.010	272.389	0.012	1.36E-05
274.100	0.015	274.099	0.015	8.34E-07
276.800	0.027	276.745	0.030	3.40E-05
277.610	0.035	277.470	0.041	8.69E-05
278.000	0.043	277.780	0.050	1.40E-04
278.210	0.055	277.912	0.062	1.95E-04
278.140	0.059	277.863	0.064	1.82E-04
272.160	0.014	272.174	0.013	8.83E-06
276.600	0.029	276.582	0.030	1.13E-05
277.690	0.039	277.547	0.045	9.00E-05
278.140	0.051	277.872	0.058	1.74E-04
278.140	0.059	277.864	0.064	1.82E-04
278.140	0.062	277.860	0.067	1.85E-04
277.940	0.070	277.730	0.072	1.42E-04
277.860	0.073	277.679	0.075	1.23E-04
277.750	0.080	277.611	0.081	9.67E-05
277.650	0.088	277.551	0.088	7.03E-05
277.340	0.095	277.361	0.095	1.54E-05
276.720	0.133	276.992	0.139	2.16E-04
276.140	0.159	276.662	0.171	4.35E-04
275.750	0.200	276.533	0.214	6.78E-04

^{*} Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000.

Caso 7: DI

Equilíbrio líquido-vapor

Ko	Kogan et al. (1968); Pinder et al. (1963) e Gmehling e Onken (1977)							
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$		101,33 kPa						
$T_{\rm exp}[{ m K}]$	$\mathcal{X}_{1}^{\mathrm{exp}}$	y_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)	\mathcal{X}_{1}^{calc}	$DMV(x_1)$		
366.150	0.002	0.230	366.233	2.27E-04	0.009	3.71E+00		
358.850	0.005	0.420	359.066	6.02E-04	0.026	4.12E+00		
346.850	0.013	0.650	347.806	2.76E-03	0.181	1.29E+01		
346.050	0.018	0.690	345.750	8.67E-04	0.271	1.40E+01		
346.050	0.020	0.710	344.752	3.75E-03	0.317	1.48E+01		
346.050	0.022	0.720	344.260	5.17E-03	0.340	1.45E+01		
346.070	0.028	0.720	344.260	5.23E-03	0.340	1.12E+01		
346.050	0.029	0.720	344.260	5.17E-03	0.340	1.07E+01		
345.650	0.031	0.730	343.773	5.43E-03	0.340	9.98E+00		
345.470	0.032	0.730	343.773	4.91E-03	0.340	9.63E+00		
344.990	0.033	0.730	343.773	3.53E-03	0.340	9.31E+00		
344.770	0.034	0.730	343.773	2.89E-03	0.340	9.01E+00		
344.730	0.035	0.730	343.773	2.78E-03	0.340	8.72E+00		
344.210	0.036	0.730	343.773	1.27E-03	0.340	8.45E+00		
344.030	0.037	0.730	343.773	7.47E-04	0.340	8.20E+00		
343.900	0.038	0.730	343.773	3.69E-04	0.340	7.95E+00		
343.510	0.039	0.730	343.773	7.66E-04	0.340	7.73E+00		
343.000	0.040	0.740	343.291	8.48E-04	0.388	8.71E+00		
343.130	0.041	0.740	343.291	4.69E-04	0.388	8.47E+00		
342.850	0.042	0.740	343.291	1.29E-03	0.388	8.24E+00		
342.070	0.043	0.740	343.291	3.57E-03	0.388	8.03E+00		
342.250	0.044	0.740	343.291	3.04E-03	0.388	7.82E+00		
341.770	0.045	0.740	343.291	4.45E-03	0.388	7.63E+00		
341.690	0.046	0.740	343.291	4.69E-03	0.388	7.44E+00		
341.610	0.047	0.740	343.291	4.92E-03	0.388	7.26E+00		
341.360	0.048	0.740	343.291	5.66E-03	0.388	7.09E+00		
341.190	0.049	0.750	342.814	4.76E-03	0.413	7.43E+00		
341.170	0.050	0.750	342.814	4.82E-03	0.413	7.26E+00		
340.850	0.051	0.750	342.814	5.76E-03	0.413	7.10E+00		
340.770	0.052	0.750	342.814	6.00E-03	0.413	6.94E+00		
340.660	0.053	0.750	342.814	6.32E-03	0.413	6.79E+00		

340.790	0.054	0.750	342.814	5.94E-03	0.413	6.65E+00
340.290	0.055	0.750	342.814	7.42E-03	0.413	6.51E+00
340.230	0.056	0.750	342.814	7.59E-03	0.413	6.37E+00
340.250	0.050	0.750	342.814	7.54E-03	0.413	6.24E+00
340.080	0.057	0.750	342.814	8.04E-03	0.413	6.12E+00
339.900	0.058	0.750	342.814	8.57E-03	0.413	6.00E+00
340.050	0.057	0.750	342.814	8.13E-03	0.413	5.88E+00
339.700	0.061	0.750	342.814	9.17E-03	0.413	5.77E+00
339.680	0.061	0.750	342.814	9.17E-03 9.23E-03	0.413	5.66E+00
339.550	0.063	0.750	342.814	9.61E-03	0.413	5.55E+00
339.490	0.065	0.750	342.814	9.79E-03	0.413	5.35E+00
339.290	0.066	0.750	342.814	1.04E-02	0.413	5.26E+00
339.410	0.067	0.750	342.814	1.00E-02	0.413	5.16E+00
339.380	0.068	0.750	342.814	1.01E-02	0.413	5.07E+00
339.220	0.069	0.750	342.814	1.01E-02 1.06E-02	0.413	4.98E+00
339.220	0.009	0.750	342.814	1.00E-02 1.07E-02	0.413	4.90E+00 4.90E+00
338.910	0.070	0.750	342.814	1.07E-02 1.15E-02	0.413	4.90E+00 4.82E+00
338.950	0.071	0.760	342.344	1.13E-02 1.00E-02	0.413	5.09E+00
	0.072	0.760	342.344	1.00E-02 1.01E-02		
338.910			342.344		0.438	5.00E+00
339.010	0.074	0.760	342.344	9.83E-03 9.80E-03	0.438	4.92E+00 4.84E+00
339.020 338.730	0.075	0.760	342.344	1.07E-02	0.438	4.69E+00
338.810	0.078	0.760	342.344	1.04E-02	0.438	4.62E+00
338.620	0.079	0.760	342.344	1.10E-02	0.438	4.55E+00
338.570	0.080	0.760	342.344	1.11E-02	0.438	4.48E+00
338.600	0.081	0.760	342.344	1.11E-02	0.438	4.41E+00
338.590	0.082	0.760	342.344	1.11E-02	0.438	4.34E+00
338.530	0.083	0.760	342.344	1.13E-02	0.438	4.28E+00
338.470	0.084	0.760	342.344	1.14E-02	0.438	4.22E+00
338.390	0.086	0.760	342.344	1.17E-02	0.438	4.10E+00
338.400	0.087	0.760	342.344	1.17E-02	0.438	4.04E+00
338.300	0.088	0.760	342.344	1.20E-02	0.438	3.98E+00
338.260	0.090	0.760	342.344	1.21E-02	0.438	3.87E+00
338.220	0.091	0.760	342.344	1.22E-02	0.438	3.82E+00
338.240	0.092	0.760	342.344	1.21E-02	0.438	3.76E+00
338.240	0.095	0.760	342.344	1.21E-02	0.438	3.61E+00
338.200	0.097	0.760	342.344	1.23E-02	0.438	3.52E+00
338.070	0.099	0.760	342.344	1.26E-02	0.438	3.43E+00
338.070	0.101	0.760	342.344	1.26E-02	0.438	3.34E+00
338.060	0.102	0.760	342.344	1.27E-02	0.438	3.30E+00
338.040	0.103	0.760	342.344	1.27E-02	0.438	3.26E+00
337.930	0.106	0.760	342.344	1.31E-02	0.438	3.13E+00
337.890	0.107	0.760	342.344	1.32E-02	0.438	3.10E+00

	•					
337.950	0.110	0.760	342.344	1.30E-02	0.438	2.98E+00
337.950	0.113	0.760	342.344	1.30E-02	0.438	2.88E+00
337.870	0.116	0.760	342.344	1.32E-02	0.438	2.78E+00
337.830	0.121	0.760	342.344	1.34E-02	0.438	2.62E+00
337.860	0.125	0.760	342.344	1.33E-02	0.438	2.51E+00
337.870	0.126	0.760	342.344	1.32E-02	0.438	2.48E+00
337.890	0.136	0.760	342.344	1.32E-02	0.438	2.22E+00
337.900	0.150	0.770	341.881	1.18E-02	0.464	2.10E+00
337.400	0.200	0.770	341.881	1.33E-02	0.464	1.32E+00
337.400	0.250	0.770	341.881	1.33E-02	0.464	8.57E-01
337.390	0.300	0.770	341.881	1.33E-02	0.464	5.48E-01
337.400	0.350	0.770	341.881	1.33E-02	0.464	3.27E-01
337.350	0.400	0.770	341.881	1.34E-02	0.464	1.61E-01
337.300	0.450	0.770	341.881	1.36E-02	0.464	3.19E-02
337.250	0.500	0.770	341.881	1.37E-02	0.464	7.13E-02
337.150	0.550	0.770	341.881	1.40E-02	0.464	1.56E-01
337.050	0.600	0.770	341.881	1.43E-02	0.464	2.26E-01
336.950	0.650	0.770	341.881	1.46E-02	0.464	2.86E-01
336.850	0.700	0.770	341.881	1.49E-02	0.464	3.37E-01
336.650	0.750	0.780	341.426	1.42E-02	0.413	4.49E-01
336.560	0.800	0.800	340.547	1.18E-02	0.549	3.14E-01
336.470	0.850	0.830	339.347	8.55E-03	0.863	1.48E-02
336.950	0.900	0.870	338.188	3.67E-03	0.797	1.15E-01
337.660	0.950	0.920	337.963	8.97E-04	0.937	1.40E-02

Matsuda <i>et al.</i> (2011)						
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$		40				
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)			
348.950	0.000	349.025	2.15E-04			
318.420	0.051	347.838	9.24E-02			
313.550	0.100	346.573	1.05E-01			
313.030	0.200	343.858	9.85E-02			
312.890	0.300	340.845	8.93E-02			
312.760	0.400	337.455	7.90E-02			
312.630	0.501	333.568	6.70E-02			
312.630	0.601	329.008	5.24E-02			
312.370	0.701	323.672	3.62E-02			
312.370	0.750	320.949	2.75E-02			
311.970	0.800	318.238	2.01E-02			
311.970	0.825	344.700	1.05E-01			
311.840	0.850	315.556	1.19E-02			

311.840	0.875	345.786	1.09E-01
311.970	0.900	313.241	4.07E-03
312.240	0.951	312.564	1.04E-03
312.890	1.000	313.007	3.74E-04
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$		53,3	
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)
355.920	0.000	356.105	5.20E-04
326.580	0.051	354.864	8.66E-02
321.180	0.100	353.543	1.01E-01
320.660	0.200	350.708	9.37E-02
320.260	0.300	347.567	8.53E-02
320.260	0.400	344.036	7.42E-02
320.130	0.501	339.995	6.21E-02
319.870	0.601	335.279	4.82E-02
319.610	0.700	329.922	3.23E-02
319.470	0.750	327.269	2.44E-02
319.340	0.801	324.660	1.67E-02
319.210	0.825	323.135	1.23E-02
319.340	0.850	322.166	8.85E-03
319.210	0.876	326.671	2.34E-02
319.080	0.900	320.268	3.72E-03
319.740	0.952	319.998	8.07E-04
320.660	1.000	320.559	3.15E-04
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$		67	
$T_{\text{exp}}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)
361.710	0.000	361.986	7.63E-04
332.110	0.048	360.700	8.61E-02
326.840	0.100	359.331	9.94E-02
326.180	0.200	356.395	9.26E-02
326.050	0.300	353.146	8.31E-02
326.180	0.400	349.497	7.15E-02
325.790	0.501	345.330	6.00E-02
325.790	0.600	340.492	4.51E-02
325.390	0.701	335.156	3.00E-02
325.260	0.750	332.569	2.25E-02
325.130	0.800	330.061	1.52E-02
325.130	0.825	328.633	1.08E-02
325.260	0.850	327.754	7.67E-03
325.260	0.876	326.671	4.34E-03
325.260	0.900	326.236	3.00E-03
325.790	0.951	326.237	1.37E-03
326.580	1.000	326.891	9.52E-04

$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$		80	
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)
366.580	0.000	366.699	3.25E-04
335.920	0.051	365.376	8.77E-02
331.450	0.100	363.968	9.81E-02
331.180	0.200	360.952	8.99E-02
330.920	0.300	357.614	8.07E-02
330.920	0.400	353.871	6.94E-02
330.790	0.501	349.604	5.69E-02
330.660	0.600	344.676	4.24E-02
330.260	0.701	339.379	2.76E-02
330.260	0.750	336.852	2.00E-02
330.260	0.800	334.437	1.26E-02
330.260	0.825	333.097	8.59E-03
330.130	0.850	332.301	6.58E-03
330.130	0.876	331.394	3.83E-03
330.130	0.901	331.096	2.93E-03
330.920	0.951	331.276	1.08E-03
332.110	1.000	332.005	3.16E-04
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$		93	
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	DMV(T)
370.920	0.000	370.811	2045.04
	0.000	0,0011	2.94E-04
340.130	0.049	369.456	2.94E-04 8.62E-02
340.130	0.049	369.456	8.62E-02
340.130 335.920	0.049	369.456 368.014	8.62E-02 9.55E-02
340.130 335.920 335.390	0.049 0.100 0.200	369.456 368.014 364.926	8.62E-02 9.55E-02 8.81E-02
340.130 335.920 335.390 335.260	0.049 0.100 0.200 0.300	369.456 368.014 364.926 361.511	8.62E-02 9.55E-02 8.81E-02 7.83E-02
340.130 335.920 335.390 335.260 335.260	0.049 0.100 0.200 0.300 0.400	369.456 368.014 364.926 361.511 357.686	8.62E-02 9.55E-02 8.81E-02 7.83E-02 6.69E-02
340.130 335.920 335.390 335.260 335.260 335.130	0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501	369.456 368.014 364.926 361.511 357.686 353.332	8.62E-02 9.55E-02 8.81E-02 7.83E-02 6.69E-02 5.43E-02
340.130 335.920 335.390 335.260 335.260 335.130 335.000	0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601	369.456 368.014 364.926 361.511 357.686 353.332 348.333	8.62E-02 9.55E-02 8.81E-02 7.83E-02 6.69E-02 5.43E-02 3.98E-02
340.130 335.920 335.390 335.260 335.260 335.130 335.000 334.740	0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701	369.456 368.014 364.926 361.511 357.686 353.332 348.333 343.086	8.62E-02 9.55E-02 8.81E-02 7.83E-02 6.69E-02 5.43E-02 3.98E-02 2.49E-02
340.130 335.920 335.390 335.260 335.260 335.130 335.000 334.740 334.610	0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701	369.456 368.014 364.926 361.511 357.686 353.332 348.333 343.086 340.616	8.62E-02 9.55E-02 8.81E-02 7.83E-02 6.69E-02 5.43E-02 3.98E-02 2.49E-02 1.79E-02
340.130 335.920 335.390 335.260 335.260 335.130 335.000 334.740 334.610	0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701 0.751 0.800	369.456 368.014 364.926 361.511 357.686 353.332 348.333 343.086 340.616 338.292	8.62E-02 9.55E-02 8.81E-02 7.83E-02 6.69E-02 5.43E-02 3.98E-02 2.49E-02 1.79E-02 1.10E-02
340.130 335.920 335.390 335.260 335.260 335.130 335.000 334.740 334.610 334.470	0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701 0.751 0.800 0.825	369.456 368.014 364.926 361.511 357.686 353.332 348.333 343.086 340.616 338.292 337.038	8.62E-02 9.55E-02 8.81E-02 7.83E-02 6.69E-02 5.43E-02 3.98E-02 2.49E-02 1.79E-02 1.10E-02 7.68E-03
340.130 335.920 335.390 335.260 335.260 335.130 335.000 334.740 334.610 334.610 334.470	0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.701 0.751 0.800 0.825 0.850	369.456 368.014 364.926 361.511 357.686 353.332 348.333 343.086 340.616 338.292 337.038 336.322	8.62E-02 9.55E-02 8.81E-02 7.83E-02 6.69E-02 5.43E-02 3.98E-02 2.49E-02 1.79E-02 1.10E-02 7.68E-03 5.54E-03
340.130 335.920 335.390 335.260 335.260 335.130 335.000 334.740 334.610 334.470 334.470 334.610	0.049 0.100 0.200 0.300 0.400 0.501 0.601 0.751 0.800 0.825 0.850 0.876	369.456 368.014 364.926 361.511 357.686 353.332 348.333 343.086 340.616 338.292 337.038 336.322 335.575	8.62E-02 9.55E-02 8.81E-02 7.83E-02 6.69E-02 5.43E-02 3.98E-02 2.49E-02 1.79E-02 1.10E-02 7.68E-03 5.54E-03 2.88E-03

	Signer <i>et al.</i> (1962)						
$T_{\rm exp}[{ m K}]$				3,15			
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$	y_1^{exp}	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DMV(P)	y_1^{calc}	$DMV(y_1)$	
15.465	0.805	0.050	14.702	4.94E-02	0.285	6.46E-01	
19.318	0.847	0.100	16.904	1.25E-01	0.419	5.05E-01	
20.345	0.856	0.150	17.415	1.44E-01	0.451	4.73E-01	
20.718	0.859	0.200	17.588	1.51E-01	0.463	4.62E-01	
20.918	0.860	0.250	17.646	1.56E-01	0.466	4.58E-01	
21.038	0.862	0.300	17.762	1.56E-01	0.474	4.50E-01	
21.145	0.863	0.350	17.820	1.57E-01	0.478	5.37E-01	
21.238	0.863	0.400	17.820	1.61E-01	0.478	4.46E-01	
21.332	0.864	0.450	17.878	1.62E-01	0.482	4.43E-01	
21.425	0.866	0.500	17.996	1.60E-01	0.489	4.35E-01	
21.545	0.868	0.550	18.113	1.59E-01	0.497	4.27E-01	
21.638	0.869	0.600	18.172	1.60E-01	0.501	4.23E-01	
21.745	0.872	0.650	18.349	1.56E-01	0.514	4.11E-01	
21.838	0.874	0.700	18.468	1.54E-01	0.522	4.03E-01	
21.958	0.877	0.750	18.646	1.51E-01	0.535	3.90E-01	
22.051	0.880	0.800	18.825	1.46E-01	0.548	3.78E-01	
22.158	0.887	0.850	19.242	1.32E-01	0.579	3.47E-01	
22.251	0.900	0.900	20.003	1.01E-01	0.644	2.84E-01	
22.225	0.923	0.950	21.178	4.71E-02	0.785	1.50E-01	
21.601	1.000	1.000	21.623	1.04E-03	1.000	0.00E+00	
		M	atous et al. (19	972)			
$T_{\rm exp}[{ m K}]$			323	3,15			
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$	y_1^{exp}	x_{l}^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DMV(P)	y_1^{calc}	$DMV(y_1)$	
40.423	0.700	0.028	39.024	3.46E-02	0.154	7.79E-01	
47.969	0.745	0.039	43.744	8.81E-02	0.279	6.26E-01	
51.116	0.767	0.046	46.159	9.70E-02	0.339	5.58E-01	
56.062	0.781	0.075	47.731	1.49E-01	0.379	5.15E-01	
58.715	0.797	0.117	49.553	1.56E-01	0.427	4.65E-01	
59.382	0.800	0.183	49.897	1.60E-01	0.436	4.55E-01	
59.595	0.802	0.228	50.127	1.59E-01	0.442	4.49E-01	
59.702	0.800	0.264	49.897	1.64E-01	0.436	4.55E-01	
59.915	0.802	0.354	50.127	1.63E-01	0.442	4.49E-01	
60.142	0.803	0.441	50.242	1.65E-01	0.445	4.46E-01	
60.462	0.805	0.531	50.471	1.65E-01	0.451	4.39E-01	
60.822	0.810	0.611	51.046	1.61E-01	0.467	4.23E-01	
61.302	0.820	0.698	52.194	1.49E-01	0.500	3.90E-01	
61.782	0.832	0.765	53.559	1.33E-01	0.541	3.49E-01	
61.968	0.840	0.798	54.453	1.21E-01	0.571	3.21E-01	
62.048	0.865	0.868	57.067	8.03E-02	0.672	2.24E-01	

61.902	0.871	0.888	57.626	6.91E-02	0.698	1.98E-01
61.608	0.901	0.922	59.662	3.16E-02	0.841	6.64E-02
60.848	0.936	0.956	60.096	1.24E-02	0.944	8.83E-03
59.995	0.965	0.979	59.596	6.66E-03	0.978	1.37E-02
$T_{\rm exp}[{ m K}]$			343	3,15		
$P_{\rm exp}[{\rm kPa}]$	y_1^{exp}	x_1^{exp}	$P_{calc}[kPa]$	DMV(P)	y_1^{calc}	$DMV(y_1)$
102.045	0.697	0.032	92.674	9.18E-02	0.274	6.07E-01
120.590	0.745	0.072	101.711	1.57E-01	0.401	4.62E-01
122.710	0.749	0.141	102.460	1.65E-01	0.412	4.50E-01
122.657	0.750	0.241	102.647	1.63E-01	0.415	4.47E-01
123.003	0.751	0.335	102.833	1.64E-01	0.418	4.44E-01
123.350	0.754	0.429	103.392	1.62E-01	0.426	4.35E-01
124.323	0.758	0.558	104.135	1.62E-01	0.437	4.23E-01
125.256	0.768	0.625	105.978	1.54E-01	0.466	3.93E-01
126.216	0.790	0.754	109.919	1.29E-01	0.533	3.25E-01
126.443	0.805	0.800	111.630	1.17E-01	0.565	2.98E-01
126.056	0.830	0.854	116.238	7.79E-02	0.670	1.93E-01
125.256	0.855	0.886	119.072	4.94E-02	0.767	1.03E-01
123.390	0.893	0.928	120.651	2.22E-02	0.894	9.63E-04
120.097	0.945	0.966	118.874	1.02E-02	0.968	2.48E-02

Diluição infinita

Kojima <i>et al.</i> (1997)							
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$			101,33				
$T_{\rm exp}[K]$	$\gamma_{12}^{\infty} \exp$	$\gamma_{21}^{\infty} \exp$	$\gamma_{12}^{\infty} calc$	$\gamma_{21}^{\infty} calc$	$DME(\gamma_{ij}^{\infty})$		
293.15	16.6	1.0	21.6	1.0	3.00E-01		
298.15	17.0	1.0	20.7	1.0	2.20E-01		
308.15	23.5	1.0	19.2	1.0	1.82E-01		
313.15	20.8	1.0	18.5	1.0	1.09E-01		
323.15	32.8	1.0	17.3	1.0	4.73E-01		
308.35	1.0	11.1	1.0	10.8	2.78E-02		
317.65	1.0	10.4	1.0	10.3	1.04E-02		
328.05	1.0	9.8	1.0	9.8	1.05E-03		
338.05	1.0	9.4	1.0	9.4	4.87E-03		
343.15	1.0	7.8	1.0	9.1	1.77E-01		

Equilíbrio hidrato-líquido

Referências							
$P_{\text{exp}}[\text{kPa}]$		101,33 kPa					
$T_{\rm exp}[K]$	x_1^{exp}	$T_{calc}[K]$	x_1^{calc}	$DME(\mu)$			
272.270	0.011	272.294	0.009	1.61E-05			
275.730	0.024	275.795	0.019	4.38E-05			
277.260	0.045	277.315	0.043	4.07E-05			
277.450	0.056	277.477	0.055	2.08E-05			
277.370	0.065	277.428	0.064	4.50E-05			
276.900	0.090	277.092	0.086	1.55E-04			
276.210	0.130	276.514	0.121	2.52E-04			
275.140	0.180	275.463	0.164	2.64E-04			
275.020	0.188	275.311	0.173	2.36E-04			
272.400	0.010	272.416	0.008	1.07E-05			
274.100	0.015	274.136	0.011	2.41E-05			
276.800	0.027	276.818	0.026	1.22E-05			
277.600	0.035	277.535	0.037	4.65E-05			
278.000	0.043	277.851	0.047	1.10E-04			
278.200	0.056	277.995	0.060	1.56E-04			
278.100	0.059	277.926	0.063	1.33E-04			
275.790	0.015	275.782	0.016	5.04E-06			
276.390	0.019	276.376	0.020	9.10E-06			
276.450	0.026	276.489	0.023	2.66E-05			
276.910	0.027	276.916	0.027	3.93E-06			
277.570	0.040	277.532	0.042	2.79E-05			
277.810	0.052	277.726	0.055	6.37E-05			
277.880	0.056	277.776	0.058	7.95E-05			
277.860	0.062	277.762	0.064	7.55E-05			
277.690	0.073	277.643	0.074	3.71E-05			
277.730	0.081	277.664	0.082	5.24E-05			
277.510	0.098	277.494	0.098	1.28E-05			
277.090	0.033	277.110	0.032	1.41E-05			
272.060	0.010	272.078	0.008	1.18E-05			
273.200	0.013	273.233	0.009	2.21E-05			
274.950	0.019	274.997	0.014	3.13E-05			
275.900	0.026	275.969	0.020	4.61E-05			
276.820	0.030	276.862	0.028	2.90E-05			

276.990	0.031	277.013	0.030	1.60E-05
276.970	0.036	277.031	0.033	4.31E-05
277.090	0.036	277.132	0.034	2.97E-05
277.320	0.041	277.344	0.040	1.73E-05
277.480	0.048	277.486	0.048	4.36E-06
277.650	0.055	277.617	0.056	2.54E-05
277.460	0.061	277.488	0.060	2.17E-05
277.570	0.061	277.564	0.061	4.71E-06
277.570	0.066	277.564	0.066	4.52E-06
277.320	0.077	277.389	0.076	5.54E-05
276.760	0.097	276.986	0.092	1.85E-04
273.690	0.017	273.741	0.010	3.37E-05
276.490	0.030	276.563	0.026	5.01E-05
278.100	0.066	277.924	0.069	1.37E-04
276.990	0.129	277.059	0.127	5.64E-05
272.410	0.010	272.426	0.008	1.03E-05
274.100	0.015	274.135	0.011	2.30E-05
276.800	0.027	276.818	0.026	1.25E-05
277.610	0.035	277.541	0.037	4.93E-05
278.000	0.043	277.851	0.047	1.10E-04
278.210	0.055	278.002	0.060	1.58E-04
278.140	0.059	277.954	0.063	1.43E-04
272.160	0.014	272.198	0.009	2.52E-05
276.600	0.029	276.654	0.026	3.68E-05
277.690	0.039	277.616	0.041	5.35E-05
278.140	0.051	277.954	0.056	1.40E-04
278.140	0.059	277.954	0.063	1.43E-04
278.140	0.062	277.953	0.065	1.44E-04
277.940	0.070	277.814	0.072	9.86E-05
277.860	0.073	277.758	0.075	8.05E-05
277.750	0.080	277.678	0.082	5.73E-05
277.650	0.088	277.602	0.089	3.84E-05
277.340	0.095	277.383	0.094	3.52E-05
276.720	0.133	276.856	0.129	1.12E-04
276.140	0.159	276.323	0.151	1.50E-04
275.750	0.200	275.743	0.200	5.41E-06

^{*} Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; Dyandi *et al.*, 1973; Hanley *et al.*, 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino et al., 2005; Otake *et al.*, 2000.