



MODELAGEM DE SISTEMAS PARAFÍNICOS COM O AUXÍLIO DE  
CALORIMETRIA E AVALIAÇÃO PARAMÉTRICA DE CASOS COM  
PRESENÇA DE CO<sub>2</sub>

Rafael Pereira do Carmo

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Frederico Wanderley Tavares

Rio de Janeiro  
Março de 2023

MODELAGEM DE SISTEMAS PARAFÍNICOS COM O AUXÍLIO DE  
CALORIMETRIA E AVALIAÇÃO PARAMÉTRICA DE CASOS COM  
PRESENÇA DE CO<sub>2</sub>

Rafael Pereira do Carmo

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientador: Frederico Wanderley Tavares

Aprovada por: Prof. Frederico Wanderley Tavares  
Prof. Papa Matar Ndiaye  
Prof. Márcio Luis Lyra Paredes  
Prof. Martín Cismondi Duarte  
Prof. Marcelo Castier

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
MARÇO DE 2023

Carmo, Rafael Pereira do

Modelagem de sistemas parafínicos com o auxílio de calorimetria e avaliação paramétrica de casos com presença de CO<sub>2</sub>/Rafael Pereira do Carmo. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2023.

XX, 121 p.: il.; 29, 7cm.

Orientador: Frederico Wanderley Tavares

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2023.

Referências Bibliográficas: p. 106 – 113.

1. Parafina. 2. Dióxido de Carbono. 3. Calorimetria.  
I. Tavares, Frederico Wanderley. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*"Valeu a pena? Tudo vale a pena  
Se a alma não é pequena.  
Quem quer passar além do Bojador  
Tem que passar além da dor.  
Deus ao mar o perigo e o abismo deu,  
Mas nele é que espelhou o céu."  
Fernando Pessoa*

# Agradecimentos

Primeiramente, à minha família, que sempre me deu apoio nos momentos difíceis e incentivou meu crescimento profissional.

Ao meu orientador, professor Frederico W. Tavares, pelas discussões, sugestões, momentos de descontração e confiança no meu trabalho.

À minha esposa, Débora, por toda a sua amizade, confidencialidade, diversão, apoio e compreensibilidade.

A todos os amigos do laboratório ATOMS, especialmente aos meus amigos mais próximo Iuri, Guilherme e Fernando, pelas discussões filosóficas e científicas e pela amizade.

A todos os meus amigos que caminham comigo desde o ensino fundamental, o ensino médio e a graduação, pela duradoura amizade e pelos momentos de descontração.

À Petrobras, à CAPES e à CNPq, pelo apoio financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

MODELAGEM DE SISTEMAS PARAFÍNICOS COM O AUXÍLIO DE  
CALORIMETRIA E AVALIAÇÃO PARAMÉTRICA DE CASOS COM  
PRESENÇA DE CO<sub>2</sub>

Rafael Pereira do Carmo

Março/2023

Orientador: Frederico Wanderley Tavares

Programa: Engenharia Química

Durante a produção e refino, o óleo é submetido a condições de baixa temperatura e alta pressão que podem causar a precipitação de compostos como parafinas. Para ajudar a controlar esse fenômeno, podem ser utilizados cálculos termodinâmicos a fim de prever tais condições e auxiliar no projeto e controle dos processos. Além disso, a precipitação também sofre forte influência da presença de compostos leves, o que mostra-se importante não apenas pela existência de reservatórios com elevados teores de CO<sub>2</sub>, mas também pela prática de injeção de CO<sub>2</sub> para recuperação do óleo. Assim, foram comparados modelos de sólidos comumente empregados na literatura para parafinas e mostrou-se que o modelo UNIQUAC modificado apresenta as melhores previsões. Além disso, foram desenvolvidas estratégias para ajuste do modelo a dados de calorimetria que proporcionaram ótimas previsões das curvas de solubilidade de sistemas parafínicos sintéticos e de amostras de diesel. Para isso, foi empregada a equação de estado de Peng-Robinson com regras de mistura quadrática, sem a necessidade de um modelo mais complexo. Apesar de amplamente empregado na indústria, esse modelo para fases fluidas costuma apresentar dificuldades com sistemas assimétricos. No entanto, para os sistemas parafínicos testados com teores de CO<sub>2</sub> de até 80%, foi possível reproduzir as curvas de bolha e formação de sólido satisfatoriamente por meio do ajuste de apenas um parâmetro da regra de mistura. Contudo, como para casos com maiores teores de CO<sub>2</sub> e presença de equilíbrio líquido-líquido o modelo não performa tão bem, testou-se a regra de mistura cúbica. Os resultados de ambas as regras de mistura foram muito próximos nos sistemas binários estudados, sendo a regra cúbica superior, principalmente em regiões com presença de dois líquidos.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

## MODELING OF PARAFFINIC SYSTEMS USING CALORIMETRY DATA AND PARAMETRIC EVALUATION OF CASES WITH CO<sub>2</sub>

Rafael Pereira do Carmo

March/2023

Advisor: Frederico Wanderley Tavares

Department: Chemical Engineering

During production and refining, the oil undergoes low temperatures and high pressures, which may cause the precipitation of some compounds such as wax. To aid control this phenomena, thermodynamic calculations can be used to predict such physical conditions and help on the project and process control. Besides that, precipitation also suffers great influence of light components presence, which shows to be important not just for reservoirs with high CO<sub>2</sub> content, but also for the CO<sub>2</sub> injection practice aiming oil recovery. Thus, for solid phases usually employed in the literature for paraffins were compared and it was shown that the modified UNIQUAC model presents the best predictions among them. Further, strategies for fitting the model to calorimetry data were developed, rendering great predictions of the solubility curves of synthetic paraffins systems and diesel samples. For that, it was employed the Peng-Robinson equation of state with quadratic mixing rules, without the need for more complex models. Although being widely applied in industry, such model usually has difficulties with asymmetric systems. On the other hand, for the paraffinic systems tested with CO<sub>2</sub> contents up to 80%, it was possible to suitably reproduce the bubble and solid formation curves by means of fitting one single parameter of the mixing rule. Yet, for cases with higher CO<sub>2</sub> contents and liquid-liquid equilibrium the model does not perform very well, the performance of the cubic mixing rule was assessed. The results for both mixing rules were very close for the majority of the binary systems studied, being the cubic mixing rule superior mainly on regions with the presence of two liquids.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xv</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>xvi</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b>	<b>xx</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Contextualização e Motivação . . . . .	1
1.2 Objetivos . . . . .	2
1.3 Organização da Tese . . . . .	3
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>5</b>
2.1 Algoritmo . . . . .	5
2.1.1 Análise de Estabilidade . . . . .	5
2.1.2 Envelope de Fases . . . . .	12
2.1.3 Ponto Crítico . . . . .	17
2.2 Modelagem de Sistemas Parafínicos . . . . .	22
2.2.1 Solução Sólida . . . . .	23
2.2.2 Multisólido . . . . .	25
2.2.3 Múltiplas Soluções Sólidas . . . . .	26
2.2.4 Propriedades Críticas, de Fusão e de Transição Cristalina de Parafinas . . . . .	28
2.3 Análise da Precipitação de Parafinas a Partir de Dados Calorimétricos	29
2.4 Modelagem para Sistemas Assimétricos . . . . .	32
2.5 Dados Experimentais . . . . .	34
<b>3 Metodologia</b>	<b>41</b>
3.1 Modelagem do Equilíbrio de Fases . . . . .	41
3.1.1 Modelagem da Fase Fluida . . . . .	41
3.1.2 Modelagem da Fase Sólida . . . . .	43

3.2	Cálculo do Fluxo de Calor para Simulação da Curva de DSC . . . . .	45
3.3	Algoritmo para Cálculo de Equilíbrio de Fases . . . . .	48
3.3.1	Curva Calorimétrica . . . . .	51
3.3.2	Diagrama de Fases com Sólidos e Equilíbrio Líquido-Vapor . . . . .	52
3.3.3	Envelope de Fases Líquido-Vapor com Diferentes Especificações . . . . .	57
3.3.4	Cálculo do Ponto Crítico . . . . .	61
3.4	Estimação de Parâmetros . . . . .	64
3.4.1	Ajuste do Equilíbrio Sólido-Líquido de Sistemas Parafínicos a Dados Calorimétricos . . . . .	64
3.4.2	Ajuste do Equilíbrio de Fases de Sistemas Parafínicos com CO <sub>2</sub> a Dados de Solubilidade . . . . .	67
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>69</b>
4.1	Ajuste do Modelo para Sólidos Parafínicos via Dados Calorimétricos . . . . .	69
4.1.1	Sistemas Sintéticos . . . . .	70
4.1.2	Amostras de Diesel . . . . .	78
4.2	Modelagem de Sistemas Parafínicos com CO <sub>2</sub> . . . . .	81
4.2.1	Sistemas Multicomponentes . . . . .	81
4.2.2	Sistemas Binários . . . . .	88
<b>5</b>	<b>Conclusões e Sugestões</b>	<b>103</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>106</b>
<b>A</b>	<b>Dedução do Critério de Estabilidade da Distância do Plano Tan- gente à Energia de Gibbs</b>	<b>114</b>
<b>B</b>	<b>Relação Entre Coeficiente de Fugacidade a Pressão Especificada e a Volume Especificado</b>	<b>116</b>
<b>C</b>	<b>Cálculo de propriedades a partir da energia de Helmholtz</b>	<b>119</b>

# Lista de Figuras

2.1	Diagrama do sistema composto em base molar por 40% de propano e 60% de hexano a 362,67 K e 12,66 bar. . . . .	7
2.2	a) TPD para o ponto acima da curva de bolha na Fig 2.1; b) Energia de Gibbs nas mesmas pressão e temperatura da Fig. 2.1 e plano tangente traçado a partir da composição global. . . . .	8
2.3	a) TPD para o ponto na curva de bolha na Fig 2.1; b) Energia de Gibbs nas mesmas pressão e temperatura da Fig. 2.1 e plano tangente traçado a partir da composição global. . . . .	9
2.4	a) TPD para o ponto abaixo da curva de bolha na Fig 2.1; b) Energia de Gibbs nas mesmas pressão e temperatura da Fig. 2.1 e plano tangente traçado a partir da composição global. . . . .	10
2.5	Algoritmo proposto por HEIDEMANN e KHALIL (1980) para cálculo do ponto crítico. . . . .	21
2.6	Termogramas dos sistemas parafínicos sintetizados por FLEMING <i>et al.</i> (2017): a) Bim 0; b) Bim 3; c) Bim 5; d) Bim 9; e) Bim 13. . .	36
2.7	Termogramas das amostras de diesel sintetizados por DO CARMO <i>et al.</i> (2018): a) Amostra 1; b) Amostra 2. . . . .	38
2.8	Composição das fases líquida e sólida das amostras de diesel de DO CARMO <i>et al.</i> (2018) em diferentes temperaturas: a) Amostra 1 a 0,6 °C; b) Amostra 2 a 0,6 °C; c) Amostra 1 a -5 °C; d) Amostra 2 a -5 °C; e) Amostra 1 a -10 °C; f) Amostra 2 a -10 °C. . . . .	39
2.9	Dados de equilíbrio dos sistemas parafínicos com CO <sub>2</sub> sintetizados por DA SILVA <i>et al.</i> (2018): a) Amostra 1 (20% CO <sub>2</sub> ); b) Amostra 2 (40% CO <sub>2</sub> ); c) Amostra 3 (60% CO <sub>2</sub> ); d) Amostra 4 (80% CO <sub>2</sub> ). . .	40
3.1	Caminho termodinâmico empregado para o cálculo das entalpias molares das fases. . . . .	46
3.2	Algoritmo genérico composto pelos métodos das substituições sucessivas e de Newton para cálculo de equilíbrio de fases. . . . .	49
3.3	Diagrama de blocos do algoritmo para cálculo das curvas calorimétricas. . . . .	51

3.4	Diagrama de blocos do algoritmo utilizado para geração do ponto inicial de cálculo da curva de bolha dos sistemas parafínicos com CO <sub>2</sub> .	53
3.5	Diagrama de blocos do algoritmo utilizado para cálculo da curva de bolha dos sistemas parafínicos com CO <sub>2</sub> . . . . .	54
3.6	Diagrama de blocos do algoritmo utilizado para cálculo do ponto de encontro entre as curvas de bolha e de equilíbrio sólido-líquido (ponto de dupla saturação) em sistemas parafínicos com CO <sub>2</sub> . . . . .	55
3.7	Diagrama de blocos do algoritmo utilizado para cálculo das curvas de equilíbrio sólido-líquido e sólido-líquido-vapor dos sistemas parafínicos com CO <sub>2</sub> . . . . .	56
3.8	Diagrama de blocos do algoritmo para cálculo das curvas de equilíbrio líquido-vapor de forma automatizada por meio do método da continuação. . . . .	59
3.9	Diagrama de blocos do algoritmo utilizado para cálculo do ponto crítico.	63
4.1	Comparação entre modelos para fase líquida e dados experimentais de calorimetria, à esquerda, e de solubilidade, à direita, para a mistura Bim 0. Para a equação de Peng-Robinson, são apresentados resultados também com a estimacão do parâmetro $\Delta\lambda$ do modelo para sólidos ( $\Delta\lambda \neq 0$ ). . . . .	72
4.2	Comparação entre modelos para fase líquida e dados experimentais de calorimetria, à esquerda, e de solubilidade, à direita, para a mistura Bim 3. Para a equação de Peng-Robinson, são apresentados resultados também com a estimacão do parâmetro $\Delta\lambda$ do modelo para sólidos ( $\Delta\lambda \neq 0$ ). . . . .	72
4.3	Comparação entre modelos para fase líquida e dados experimentais de calorimetria, à esquerda, e de solubilidade, à direita, para a mistura Bim 5. Para a equação de Peng-Robinson, são apresentados resultados também com a estimacão do parâmetro $\Delta\lambda$ do modelo para sólidos ( $\Delta\lambda \neq 0$ ). . . . .	73
4.4	Comparação entre modelos para fase líquida e dados experimentais de calorimetria, à esquerda, e de solubilidade, à direita, para a mistura Bim 9. Para a equação de Peng-Robinson, são apresentados resultados também com a estimacão do parâmetro $\Delta\lambda$ do modelo para sólidos ( $\Delta\lambda \neq 0$ ). . . . .	73

4.5	Comparação entre modelos para fase líquida e dados experimentais de calorimetria, à esquerda, e de solubilidade, à direita, para a mistura Bim 13. Para a equação de Peng-Robinson, são apresentados resultados também com a estimação do parâmetro $\Delta\lambda$ do modelo para sólidos ( $\Delta\lambda \neq 0$ ). . . . .	74
4.6	Comparação entre dados experimentais de calorimetria, à esquerda, e de solubilidade, à direita, dos sistemas Bim 0 e cálculos utilizando-se a equação de Peng-Robinson para a fase líquida e, para a(s) fase(s) sólida(s), os modelos multisólido, de solução ideal e de múltiplas soluções sólidas. . . . .	75
4.7	Comparação entre dados experimentais de calorimetria, à esquerda, e de solubilidade, à direita, dos sistemas Bim 3 e cálculos utilizando-se a equação de Peng-Robinson para a fase líquida e, para a(s) fase(s) sólida(s), os modelos multisólido, de solução ideal e de múltiplas soluções sólidas. . . . .	75
4.8	Comparação entre dados experimentais de calorimetria, à esquerda, e de solubilidade, à direita, dos sistemas Bim 5 e cálculos utilizando-se a equação de Peng-Robinson para a fase líquida e, para a(s) fase(s) sólida(s), os modelos multisólido, de solução ideal e de múltiplas soluções sólidas. . . . .	76
4.9	Comparação entre dados experimentais de calorimetria, à esquerda, e de solubilidade, à direita, dos sistemas Bim 9 e cálculos utilizando-se a equação de Peng-Robinson para a fase líquida e, para a(s) fase(s) sólida(s), os modelos multisólido, de solução ideal e de múltiplas soluções sólidas. . . . .	76
4.10	Comparação entre dados experimentais de calorimetria, à esquerda, e de solubilidade, à direita, dos sistemas Bim 13 e cálculos utilizando-se a equação de Peng-Robinson para a fase líquida e, para a(s) fase(s) sólida(s), os modelos multisólido, de solução ideal e de múltiplas soluções sólidas. . . . .	77
4.11	Curvas de DSC experimental e calculada para as amostras de diesel 1 (a) e 2 (b). . . . .	79
4.12	Dados experimentais de formação de sólido e curvas calculadas para as amostras de diesel 1 (a) e 2 (b). . . . .	80
4.13	Composições experimentais e calculadas das fases líquido e sólido para as amostras de diesel 1 (a, c e e) e 2 (b, d e f) nas temperaturas de 0,6°C (a e b), -5°C (c e d) e -10 °C (e e f). . . . .	81

4.14	Curvas de bolha experimentais e calculadas para diferentes valores do parâmetro $k_{ij}$ entre parafinas e CO <sub>2</sub> : <b>a)</b> 20% molar de CO <sub>2</sub> ; <b>b)</b> 40% molar de CO <sub>2</sub> ; <b>c)</b> 60% molar de CO <sub>2</sub> ; <b>d)</b> 80% molar de CO <sub>2</sub> . . . . .	82
4.15	Diagrama de fases experimental e calculado para o sistema 1 (20% molar de CO <sub>2</sub> ) usando $k_{paraf-CO_2} = 0,094$ . <b>a)</b> Diagrama completo; <b>b)</b> Ampliação da região de encontro das curvas. . . . .	84
4.16	Diagrama de fases experimental e calculado para o sistema 2 (40% molar de CO <sub>2</sub> ) usando $k_{paraf-CO_2} = 0,094$ . <b>a)</b> Diagrama completo; <b>b)</b> Ampliação da região de encontro das curvas. . . . .	84
4.17	Diagrama de fases experimental e calculado para o sistema 3 (60% molar de CO <sub>2</sub> ) usando $k_{paraf-CO_2} = 0,094$ . <b>a)</b> Diagrama completo; <b>b)</b> Ampliação da região de encontro das curvas. . . . .	85
4.18	Diagrama de fases experimental e calculado para o sistema 4 (80% molar de CO <sub>2</sub> ) usando $k_{paraf-CO_2} = 0,094$ . <b>a)</b> Diagrama completo; <b>b)</b> Ampliação da região de encontro das curvas. . . . .	85
4.19	Efeito da utilização do parâmetro $l_{paraf-CO_2}$ no sistema contendo 20% molar de CO <sub>2</sub> e com $k_{paraf-CO_2} = 0,094$ . . . . .	87
4.20	Comparação dos efeitos dos parâmetros $l_{ij}$ e $k_{ij}$ entre CO <sub>2</sub> e parafinas no sistema contendo 80% molar de CO <sub>2</sub> . . . . .	87
4.21	Valores estimados dos parâmetros $k_{ij}$ da RMQ em diversas temperaturas para os sistemas binários formados por <b>a)</b> CO <sub>2</sub> +C4; <b>b)</b> CO <sub>2</sub> +C10; <b>c)</b> CO <sub>2</sub> +C12; <b>d)</b> CO <sub>2</sub> +C16; <b>e)</b> CO <sub>2</sub> +C20; <b>f)</b> CO <sub>2</sub> +C22; <b>g)</b> CO <sub>2</sub> +C24; <b>h)</b> CO <sub>2</sub> +C28. . . . .	93
4.22	As curvas pretas são valores estimados dos parâmetros $k_{122}$ (figuras à esquerda) e $k_{112}$ (figuras à direita) da RMC em diversas temperaturas, em que o subscrito (1) refere-se ao CO <sub>2</sub> e o (2) a <b>a1/a2)</b> C4; <b>b1/b2)</b> C10; <b>c1/c2)</b> C12; <b>d1/d2)</b> C16; <b>e1/e2)</b> C20; <b>f1/f2)</b> C22; <b>g1/g2)</b> C24; <b>h1/h2)</b> C28. As curvas cinzas são obtidas pelas Eqs. 4.7 e 4.8. . . . .	94
4.23	Diagramas de fases de pressão versus composição de CO <sub>2</sub> descrevendo as curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas e experimental para o sistema binário CO <sub>2</sub> +butano nas temperaturas de: <b>a)</b> 319 K; <b>b)</b> 344 K; <b>c)</b> 366 K; <b>d)</b> 393 K; <b>e)</b> 418 K. . . . .	95
4.24	Diagramas de fases de pressão versus composição de CO <sub>2</sub> descrevendo as curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas e experimental para o sistema binário CO <sub>2</sub> +decano nas temperaturas de: <b>a)</b> 311 K; <b>b)</b> 344 K; <b>c)</b> 377 K; <b>d)</b> 411 K; <b>e)</b> 477 K. . . . .	96

4.25	Diagramas de fases de pressão versus composição de CO <sub>2</sub> descrevendo as curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas e experimental para o sistema binário CO <sub>2</sub> +dodecano nas temperaturas de: <b>a)</b> 318 K; <b>b)</b> 344 K; <b>c)</b> 373 K. . . . .	97
4.26	Diagramas de fases de pressão versus composição de CO <sub>2</sub> descrevendo as curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas e experimental para o sistema binário CO <sub>2</sub> +hexadecano nas temperaturas de: <b>a)</b> 313 K; <b>b)</b> 323 K; <b>c)</b> 333 K; <b>d)</b> 353 K; <b>e)</b> 393 K. . . . .	98
4.27	Diagramas de fases de pressão versus composição de CO <sub>2</sub> descrevendo as curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas e experimental para o sistema binário CO <sub>2</sub> +eicosano nas temperaturas de: <b>a)</b> 323 K; <b>b)</b> 348 K; <b>c)</b> 373 K; <b>d)</b> 393 K; <b>e)</b> 473 K. . . . .	99
4.28	Diagramas de fases de pressão versus composição de CO <sub>2</sub> descrevendo as curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas e experimental para o sistema binário CO <sub>2</sub> +docosano nas temperaturas de: <b>a)</b> 323 K; <b>b)</b> 348 K; <b>c)</b> 373 K. . . . .	100
4.29	Diagramas de fases de pressão versus composição de CO <sub>2</sub> descrevendo as curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas e experimental para o sistema binário CO <sub>2</sub> +tetracosano nas temperaturas de: <b>a)</b> 323 K; <b>b)</b> 348 K; <b>c)</b> 373 K. . . . .	101
4.30	Diagramas de fases de pressão versus composição de CO <sub>2</sub> descrevendo as curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas e experimental para o sistema binário CO <sub>2</sub> +octacosano nas temperaturas de: <b>a)</b> 348 K; <b>b)</b> 373 K; <b>c)</b> 423 K. . . . .	102

# Lista de Tabelas

2.1	Composições dos sistemas parafínicos sintetizados por FLEMING <i>et al.</i> (2017). . . . .	35
2.2	Composições mássicas das amostras de diesel estudadas por DO CARMO <i>et al.</i> (2018) representadas por suas frações parafínicas e o resto dos componentes aglomerados em pseudocomponentes. . . . .	37
2.3	Densidade e peso molecular das amostras de diesel apresentadas por DO CARMO <i>et al.</i> (2018). . . . .	37
2.4	Fração mássica percentual de sólido parafínico obtida variando-se a temperatura das amostras de diesel de DO CARMO <i>et al.</i> (2018) . . . . .	38
2.5	Composições dos sistemas parafínicos com CO <sub>2</sub> sintetizados por DA SILVA <i>et al.</i> (2018). . . . .	38
3.1	Temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico do CO <sub>2</sub> (POLING <i>et al.</i> , 2001). . . . .	43
4.1	$R^2$ da correlação gerada para cada um dos parâmetros da Eq. 3.56. . . . .	70
4.2	Desvio relativo médio entre o $C_P^{gi}$ obtido por meio das correlações geradas no presente trabalho em relação aos parâmetros originais de PASSUT e DANNER (1972). . . . .	70
4.3	Valores dos parâmetros $\Delta\lambda$ estimados para cada um dos sistemas parafínicos descritos por meio do modelo UNIQUAC modificado para as fases sólidas e da equação de Peng-Robinson para a fase líquida. . . . .	71
4.4	Desvios absolutos entre as WAT calculadas e experimentais ( $WAT_{calc} - WAT_{exp}$ ). . . . .	77
4.5	Valores da WAT medidos por DAUPHIN <i>et al.</i> (1999) para os sistemas parafínicos sintéticos. . . . .	78
78	table.caption.51	
4.7	Valores da função objetivo relativos à RMQ e à RMC para diversos sistemas binários de CO <sub>2</sub> (1) e n-alcanos (2). . . . .	90
4.8	Valores dos parâmetros estimados relativos à RMQ e à RMC para diversos sistemas binários de CO <sub>2</sub> (1) e n-alcanos (2). . . . .	91

# Lista de Símbolos

## Letras Latinas

$A$	Energia de Helmholtz
$a$	Parâmetro energético da equação de estado cúbica
$b$	Covolume
$C1$	Primeira condição de criticalidade
$C2$	Segunda condição de criticalidade
$C_P$	Capacidade calorífica a pressão constante
$\Delta C_P$	Diferença entre as capacidades caloríficas do líquido e do sólido
$F^{res}$	Função resíduo
$F_{obj}$	Função objetivo
$f$	Fugacidade
$G$	Energia de Gibbs
$g$	Energia de Gibbs molar
$h$	Entalpia molar
$\Delta h$	Diferença entre a entalpia molar do sistema e um estado de referência
$K$	Fator de equilíbrio
$k_{ij}$	Parâmetro de interação binária do parâmetro energético na RMQ
$k_{ijk}$	Parâmetro de interação ternária do parâmetro energético na RMC

$l_{ij}$	Parâmetro de interação binária do covolume na RMQ
$l_{ijk}$	Parâmetro de interação ternária do covolume na RMC
$M$	Matriz da derivada segunda da energia de helmholtz em relação ao número de mols
$M^*$	Matriz $M$ modificada
$MW$	Peso molecular
$N$	Quantidade da propriedade indicada no subscrito
$n$	Número de mols
$P$	Pressão
$T$	Temperatura
$Q$	Calor
$q$	Parâmetro estrutural de área do modelo UNIQUAC
$R$	Constante universal dos gases
$r$	Parâmetro estrutural de volume do modelo UNIQUAC
$S$	Valor da variável especificada
$\Delta S$	Passo na variável especificada
$s$	Parâmetro de distância empregado no cálculo do ponto crítico
$T$	Temperatura
$t$	Tempo
$u$	Autovetor da matriz $M^*$
$V$	Volume
$v$	Volume molar
$\Delta v$	Diferença entre os volumes molares do líquido e do sólido
$X$	Variável independente
$x$	Composição

$Z$  Número de coordenação

## Letras Gregas

$\alpha$	Contribuição em função da temperatura no parâmetro energético da equação de estado cúbica
$\epsilon$	Varição infinitesimal para o cálculo de derivadas numéricas
$\phi$	Coefficiente de fugacidade
$\lambda$	Energia de interação par-a-par do modelo UNIQUAC
$\Delta\lambda$	Parâmetro de ajuste da interação par-a-par entre parafina
$\mu$	Potencial químico
$\nu$	Parâmetros de ajuste empregados na modelagem das amostras de diesel
$\omega$	Fator acêntrico
$\beta$	Fração molar da fase
$\gamma$	Coefficiente de atividade
$\zeta$	Primeira ou segunda condição de criticalidade

## Sobrescritos

$gi$	Gás ideal
$fus$	Propriedade de fusão
$tr$	Propriedade de transição cristalina
$sub$	Propriedade de sublimação
$ref$	Fase de referência
$inc$	Fase incipiente

<i>liq</i>	Fase líquida
<i>vap</i>	Fase vapor ou propriedade de vaporização
<i>solid</i>	Fase sólida
<i>E</i>	Propriedade em excesso
<i>R</i>	Propriedade residual
<i>T</i>	Vetor transposto

## Subscritos

<i>T</i>	Derivada em relação à temperatura
<i>V</i>	Derivada em relação à volume
<i>C</i>	Componentes
<i>E</i>	Elementos
<i>F</i>	Fases
<i>R</i>	Reações
<i>it</i>	Iterações
<i>tot</i>	Total
<i>mix</i>	Propriedade relativa à mistura

## Acentos

$\underline{x}$	Vetor $x$
$\underline{\underline{x}}$	Matriz $x$
$\hat{x}$	Propriedade $x$ na mistura

# Lista de Abreviaturas

DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria exploratória diferencial)
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido
ESLV	Equilíbrio Sólido-Líquido-Vapor
ESL	Equilíbrio Sólido-Líquido
LCVM	Regra de mistura <i>Linear Combination Vidal Michelsen</i>
PNA	Parafinas, naftênicos e aromáticos
PSO	<i>Particle Swarm Optimization</i> (Otimização por enxame de partículas)
RMC	Regra de mistura cúbica
RMQ	Regra de mistura quadrática
SCN	<i>Single Carbon Number</i> (Número de carbonos médio na cadeia)
TM	TPD modificada
TPD	<i>Tangent Plane Distance</i> (Distância do plano tangente à energia de Gibbs)
WAT	<i>Wax Appearance Temperature</i> (Temperatura de Aparição de Cera)
WDT	<i>Wax Disappearance Temperature</i> (Temperatura de Desaparição de Cera)

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Contextualização e Motivação

O petróleo, ainda hoje, é a principal fonte de energia utilizada pelo homem. Apesar disso, antes de ser aplicado em seu destino final, diversas etapas são necessárias, como exploração, completação, produção e refino. No reservatório, o óleo apresenta temperaturas que podem ultrapassar os 100°C. Durante as etapas de produção e refino, porém, o óleo é submetido a baixas temperaturas, além de elevadas pressões. Essas condições são propícias para que diversas espécies químicas precipitem, depositando-se sobre as paredes de tubos e equipamentos, causando redução na produção e podendo danificá-los (HUANG *et al.*, 2016, SHEU e MULLINS, 1995).

Entre as diversas espécies que precipitam a partir do petróleo, estão as parafinas, as quais consistem em alcanos, que podem ser lineares, conhecidos como n-alcanos, ou ramificados, conhecidos como iso-alcanos. O precipitado normalmente apresenta parafinas de cadeia longa, com a partir de aproximadamente de 20 carbonos (HUANG *et al.*, 2016).

Para mitigar este fenômeno e contornar os problemas causados, há um gasto elevado por parte das indústrias petrolíferas todos os anos com inibidores, isolamento de tubos e procedimentos mecânicos, como pigging. O problema gerado pela precipitação de parafinas tornou-se ainda mais custoso no final do século XX, quando a produção de petróleo offshore tomou maiores proporções frente à onshore (HUANG *et al.*, 2016). Este tipo de complicação torna-se um fator limitante em processos como a produção de petróleo em águas profundas, que envolve elevados custos e, desta forma, exige elevada eficiência para que seja vantajoso (MULLINS *et al.*, 2007).

Um complemento aos métodos químicos e físicos utilizados para contornar a precipitação consiste na utilização de modelagem termodinâmica. Com isso, torna-se possível conhecer o comportamento das espécies em questão com respeito às regiões de temperatura, pressão e composição em que cada fase é gerada. Isso possibi-

lita que medidas prévias sejam realizadas para mitigar a precipitação de parafinas, como o melhor planejamento das unidades de produção e refino de óleo, tal como tubulações e isolamentos. Além disso, simulações termodinâmicas podem auxiliar na manipulação das variáveis ligadas à injeção de fluido durante a produção a fim também de mitigar a precipitação de parafinas.

Ainda neste contexto, além de um dos métodos de recuperação avançada de petróleo ser através da injeção de  $\text{CO}_2$ , existem reservatórios nos quais os teores de compostos leves supera 60% em base molar. Esses compostos influenciam o diagrama de fases dos óleos, alterando não só o equilíbrio líquido-vapor, como também deslocando as regiões de aparição de precipitado. Sendo assim, a modelagem destes sistemas é de grande importância, principalmente a elevadas pressões, condição a que o óleo é submetido durante a produção.

## 1.2 Objetivos

Este trabalho tem como principal objetivo a modelagem de sistemas parafínicos na ausência ou presença de  $\text{CO}_2$ , podendo este apresentar altos teores. Para isso, duas frentes de estudo serão empregadas.

A primeira será direcionada a sistemas parafínicos na ausência de  $\text{CO}_2$ . Nesta etapa, o foco do estudo será empregar dados calorimétricos no desenvolvimento de uma estratégia para ajuste do modelo para sólidos. A utilização de calorimetria para tais fins pode revelar ser uma boa alternativa aos dados de solubilidade comumente empregados, os quais podem ser de difícil medição em óleos devido a fatores como sua cor escura, a elevada viscosidade e a demora dos procedimentos. Apesar do grande potencial, o ajuste de modelos por meio de dados calorimétricos, principalmente para previsão de fases sólidas, é pouco explorado na literatura. Assim, o presente trabalho visa aprofundar o estudo nesta linha e aperfeiçoar a utilização desse tipo de dado na modelagem de sólidos.

A outra etapa consiste na modelagem de sistemas parafínicos na presença de  $\text{CO}_2$ . Nela, visa-se determinar um modelo apropriado para lidar com as assimetrias do sistema em questão e estimar os parâmetros necessários de forma a propiciar a melhor representação dos dados experimentais estudados. Existem muitos estudos na literatura explorando a utilização das equações da família SAFT e das regras de mistura clássicas das equações de estado cúbicas na modelagem de sistemas assimétricos com presença de  $\text{CO}_2$ . Uma outra alternativa pouco explorada é a utilização das regras de mistura cúbicas para equações de estado cúbicas. Esta modelagem foi explorada em alguns trabalhos (CISMONDI *et al.*, 2010, 2012), porém, sempre acompanhada da estimação de diversos parâmetros simultaneamente, o que pode mascarar o real potencial da regra de mistura em questão. Assim, o presente tra-

balho se propõe a aprofundar o estudo dessa regra de mistura alternativa e realizar uma avaliação isolada de seu potencial juntamente às equações de estado cúbicas clássicas, ou seja, realizando o ajuste a dados experimentais por meio da estimação de parâmetros apenas da regra de mistura.

### 1.3 Organização da Tese

Este trabalho encontra-se dividido em três partes principais. Na primeira, a revisão bibliográfica, é apresentado inicialmente um estudo da literatura acerca das metodologias empregadas na implementação dos algoritmos de equilíbrio de fases. Em seguida, são discutidos os principais modelos existentes para modelagem de fases sólidas parafínicas, tal como uma breve discussão acerca de correlações empregadas no cálculo de propriedades necessárias para tais modelos. Adiante, são avaliados estudos acerca da utilização de dados calorimétricos para análise da precipitação de parafinas, o que será útil para o desenvolvimento da metodologia de ajuste do modelo de sólidos. A discussão seguinte permeia, então, nos modelos que podem ser empregados para descrição de fases fluidas em sistemas assimétricos, como é o caso da mistura entre  $\text{CO}_2$  e parafinas comumente encontrada em óleos. Por fim, são apresentados os dados experimentais que serão empregados no ajuste e validação dos modelos empregados neste trabalho.

A segunda parte consiste nas metodologias empregadas nos algoritmos para cálculo de equilíbrio de fases, nos modelos implementados e nas estimações de parâmetros realizadas. Primeiramente, são apresentados os modelos para fases fluidas e sólidas utilizados nesta tese, seguidos da modelagem termodinâmica do experimento de DSC e do algoritmo para cálculo da curva calorimétrica, formada basicamente por cálculos sequenciais de equilíbrio sólido-líquido. Em seguida, são discutidas em detalhes as estratégias empregadas para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor, líquido-sólido e sólido-líquido-vapor, tal como os métodos empregados para construção de diferentes tipos de envelopes de fases, como pressão versus temperatura e pressão versus composição, incluindo a obtenção do ponto crítico. Pra fechar esta parte do trabalho, discute-se acerca das etapas empregadas nas estimações de parâmetros para ajuste dos modelos em cada um dos casos estudados, incluindo o método de otimização, a função objetivo empregada, os dados utilizados e os parâmetros a serem estimados.

Na última etapa, são apresentados os resultados aqui obtidos para sistemas sintéticos parafínicos e amostras de diesel, em que os modelos são ajustados por meio de dados de calorimetria. Além disso, são comparadas as curvas calorimétricas obtidas através de diferentes modelos de sólidos e de fluidos. Em seguida, são estudados os resultados de diferentes modelos de fluido para sistemas assimétricos contendo  $\text{CO}_2$

e n-alcenos e são realizadas estimações de parâmetro para avaliação da capacidade preditiva de cada modelo empregado. Por fim, são expostas as conclusões acerca dos estudos realizados para a modelagem de sólidos com o auxílio de calorimetria e de sistemas assimétricos contemplando parafinas e CO<sub>2</sub>.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 Algoritmo

#### 2.1.1 Análise de Estabilidade

Normalmente, o cálculo de equilíbrio de fases é realizado de forma a satisfazer a igualdade de potenciais químicos dos componentes entre as fases e o balanço de massa (BAKER *et al.*, 1982). No entanto, essas são condições necessárias, porém não suficientes para a estabilidade de um sistema. Este só é dito estável uma vez que se encontre no ponto de mínimo global da energia de Gibbs, que é a condição suficiente para o equilíbrio sob valores especificados de temperatura, pressão e número de mols. Sabendo disso, é comum que algoritmos satisfaçam as duas condições inicialmente citadas por meio de soluções triviais, onde as fases possuem as mesmas composições, ou por meio de falsos equilíbrio de fases, em que fases em equilíbrio são calculadas, porém não representam o mínimo global da energia de Gibbs (BAKER *et al.*, 1982). Sendo assim, saber se nas condições do sistema o equilíbrio calculado é de fato estável torna-se uma questão a mais a ser resolvida.

Nesse sentido, GIBBS (1873) foi o primeiro a utilizar-se de um método geométrico para demonstrar a estabilidade de um sistema. Assim, introduziu o conceito de plano tangente para delimitar se uma alteração nas variáveis do problema seria capaz de gerar uma instabilidade, ou seja, uma redução na energia. Para isso, GIBBS (1873) sugere traçar a superfície gerada pela energia interna em função do volume e da entropia  $e$ , então, o plano tangente a um ponto dessa superfície supostamente em equilíbrio. Esse plano obtido representa a região no espaço que apresenta a mesmas temperatura e pressão. Se em algum local a superfície da energia fica abaixo do plano tangente, então existe alguma variação de pressão e temperatura capaz de levar esse sistema a um estado mais estável que o atual.

Nos problemas comumente encontrados, no entanto, costuma-se trabalhar especificando temperatura e pressão. Nesse cenário, é conveniente utilizar a energia

de Gibbs, pois sua variação será uma função do número de mols dos componentes quando temperatura e pressão forem especificadas. Graficamente, a energia de Gibbs será delimitada por um hiperespaço definido pelos  $N_C$  eixos representados pelos números de mols de cada componente do sistema. Com isso, BAKER *et al.* (1982) deduziu uma formulação para análise de estabilidade de fases com base na distância do plano tangente à superfície da energia de Gibbs (TPD), apresentada na Eq. 2.1. Nela,  $\underline{x}$  e  $\underline{x}^{ref}$  são as composições da fase teste e a composição de referência, respectivamente, e  $\mu$  é o potencial químico. Essa formulação já havia sido demonstrada por GIBBS (1873), apesar de não ter sido apresentada explicitamente nessa forma. A dedução dessa formulação encontra-se descrita no Apêndice A. Na Eq. 2.1, a composição de referência é o ponto na superfície da energia de Gibbs a partir do qual é traçado o plano tangente.

$$TPD = \sum_{i=1}^{N_C} x_i (\mu_i(\underline{x}) - \mu_i(\underline{x}^{ref})) \quad (2.1)$$

Basicamente, três cenários podem ser encontrados na análise do plano tangente, os quais serão aqui explorados com base no diagrama do sistema formado em base molar por 40% de propano e 60% de hexano a 362,67 K e 12,66 bar apresentado na Fig. 2.1.

A análise de estabilidade para o ponto localizado acima da curva de bolha é apresentada na Fig. 2.2. Nesse caso, o plano tangente é traçado usando como composição de referência a composição global do sistema, apontada pelo tracejado cinza. Como esse ponto encontra-se em uma região monofásica, toda a curva da energia de Gibbs encontra-se acima do plano tangente. A TPD é nula na composição global, como pode ser observado na figura, e representa o ponto de mínimo absoluto. Deve-se notar que, nesse caso, existe um outro mínimo na TPD com valor positivo, o qual é chamado de região sombra ou fase sombra. Esse comportamento é normalmente observado próximo à curva de saturação e consiste em uma fase que não é estável nas condições de temperatura e pressão em questão. Contudo, deve-se ter cuidado pois a análise de estabilidade é realizada por meio da minimização da TPD, o que será melhor discutido mais a frente, e pode convergir para esse tipo de mínimo que não deve ser considerado uma sinalização de instabilidade no sistema.

O ponto sobre a curva de bolha na Fig. 2.1 apresenta duas fases em equilíbrio: uma líquida com composição semelhante à composição global e uma fase vapor incipiente. Assim, é possível observar na Fig. 2.3 que o plano tangente traçado usando como referência a composição global toca a curva da energia de Gibbs nos dois pontos relativos às composições das fases em equilíbrio. Como o sistema é estável nessa condição, a TPD apresenta mínimos absolutos em ambos os pontos.

Para o caso do ponto abaixo da curva de bolha na Fig. 2.1, localizado na região

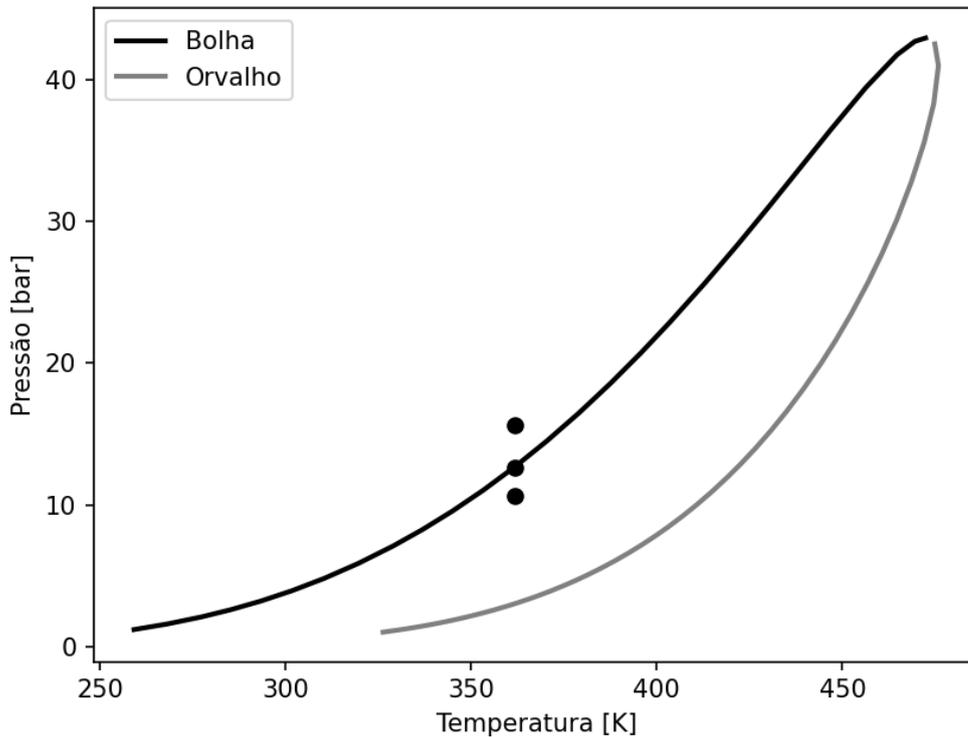


Figura 2.1: Diagrama do sistema composto em base molar por 40% de propano e 60% de hexano a 362,67 K e 12,66 bar.

bifásica, é esperado que nenhuma das duas fases tenha composição igual à composição global. Assim, traçando-se o plano tangente com referência na composição global, como mostrado na Fig. 2.4, nota-se que a existe uma região da curva da energia de Gibbs abaixo do plano tangente, gerando uma região de TPD negativa. Isso simboliza que existe uma composição capaz de reduzir ainda mais a energia do sistema. Em termos de algoritmo de equilíbrio, nesse cenário, uma nova fase com composição igual à do mínimo global da TPD deveria ser adicionada ao sistema e um novo cálculo de equilíbrio deveria ser efetuado. As composições do equilíbrio são representadas pelas linhas tracejadas na Fig. 2.4, com exceção à linha representando a composição global.

MICHELSEN (1982) aplicou a formulação apresentada na Eq. 2.1 para equações de estado, representando os potenciais químicos por meio de coeficientes de fugacidade,  $\hat{\phi}$ , como exposto na Eq. 2.2. No entanto, como  $\underline{x}$  representa um vetor de frações molares, a minimização da TPD estará sujeita à restrição do somatório das frações molares ser igual a um. Assim, MICHELSEN e MOLLERUP (2007) sugere a utilização de multiplicadores de Lagrange para a minimização. A fim de simplificar o problema, MICHELSEN (1982) sugere uma modificação de variável tal que a nova variável independente,  $X$ , comporte-se como o número de mols e a Eq. 2.3 seja

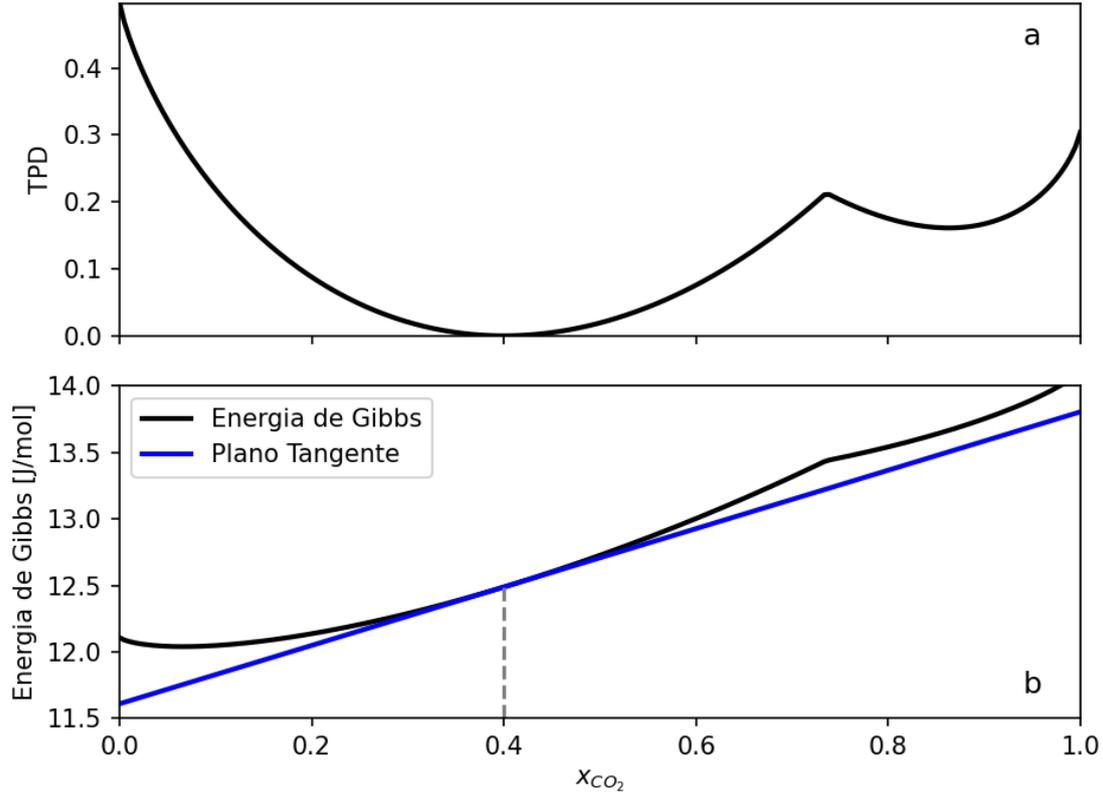


Figura 2.2: a) TPD para o ponto acima da curva de bolha na Fig 2.1; b) Energia de Gibbs nas mesmas pressão e temperatura da Fig. 2.1 e plano tangente traçado a partir da composição global.

válida. Assim, MICHELSEN (1982) introduz a TPD modificada (TM), apresentada na Eq. 2.4.

$$TPD = \sum_{i=1}^{N_C} x_i \left( \ln(x_i) + \ln(\hat{\phi}(\underline{x})) - \ln(x_i^{ref}) - \ln(\hat{\phi}(\underline{x}^{ref})) \right) \quad (2.2)$$

$$x_i = \frac{X_i}{\sum_{j=1}^{N_C} X_j} \quad (2.3)$$

$$TM = 1 + \sum_{i=1}^{N_C} X_i \left( \ln(X_i) + \ln(\hat{\phi}(\underline{X})) - \ln(x_i^{ref}) - \ln(\hat{\phi}(\underline{x}^{ref})) - 1 \right) \quad (2.4)$$

Para minimizar a TM, MICHELSEN (1982) sugere a utilização do método das substituições sucessivas, exposto na Eq. 2.5, em que um valor de  $X$  para a nova iteração é calculado com base em seu valor na iteração anterior. Casos em que a dependência do coeficiente de fugacidade com a composição é grande tendem a ter maior dificuldade de convergência. Assim, um método de Newton é proposto usando as Eqs. 2.6 e 2.7 para o gradiente e a Hessiana, respectivamente.

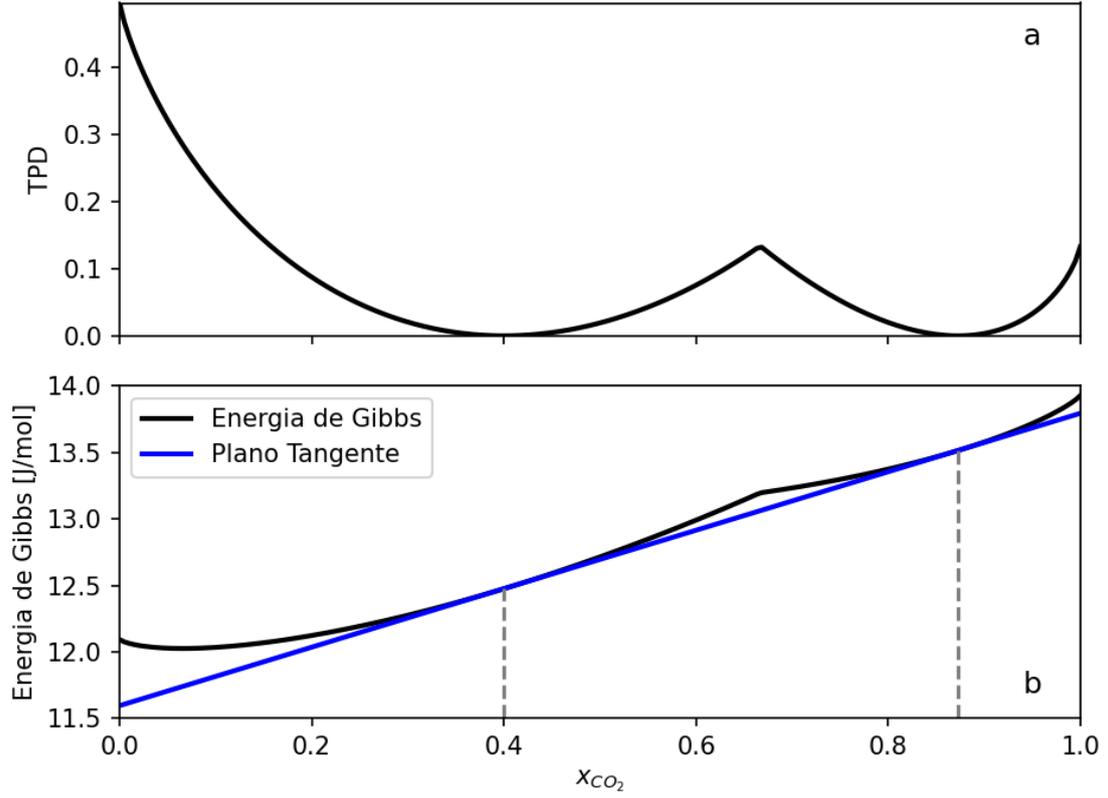


Figura 2.3: a) TPD para o ponto na curva de bolha na Fig 2.1; b) Energia de Gibbs nas mesmas pressão e temperatura da Fig. 2.1 e plano tangente traçado a partir da composição global.

$$\ln(X_i^{it+1}) = \ln(x_i^{ref}) + \ln(\hat{\phi}_i(\underline{x}^{ref})) - \ln(\hat{\phi}_i(\underline{X}^{it})) \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial TM}{\partial X_i} = \ln(X_i) + \ln(\hat{\phi}_i(\underline{X})) - \left( \ln(x_i^{ref}) + \ln(\hat{\phi}_i(\underline{x}^{ref})) \right) \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial^2 TM}{\partial X_i \partial X_j} = \frac{\delta_{ij}}{X_i} + \frac{\partial \ln(\hat{\phi}_i(\underline{X}))}{\partial X_j} \quad (2.7)$$

Além disso, MICHELSEN (1982) sugere ainda uma nova mudança de variável a fim de gerar um equacionamento computacionalmente mais eficiente. A minimização então é feita com respeito à variável  $\alpha_i = 2\sqrt{X_i}$  e as Eqs. 2.8 e 2.9 correspondem às novas fórmulas para o gradiente e para a Hessiana.

$$\frac{\partial TM}{\partial \alpha_i} = \sqrt{X_i} \left[ \ln(X_i) + \ln(\hat{\phi}_i(\underline{X})) - \left( \ln(x_i^{ref}) + \ln(\hat{\phi}_i(\underline{x}^{ref})) \right) \right] \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial^2 TM}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} = \delta_{ij} + \sqrt{X_i X_j} \frac{\partial \ln(\hat{\phi}_i(\underline{X}))}{\partial X_j} \quad (2.9)$$

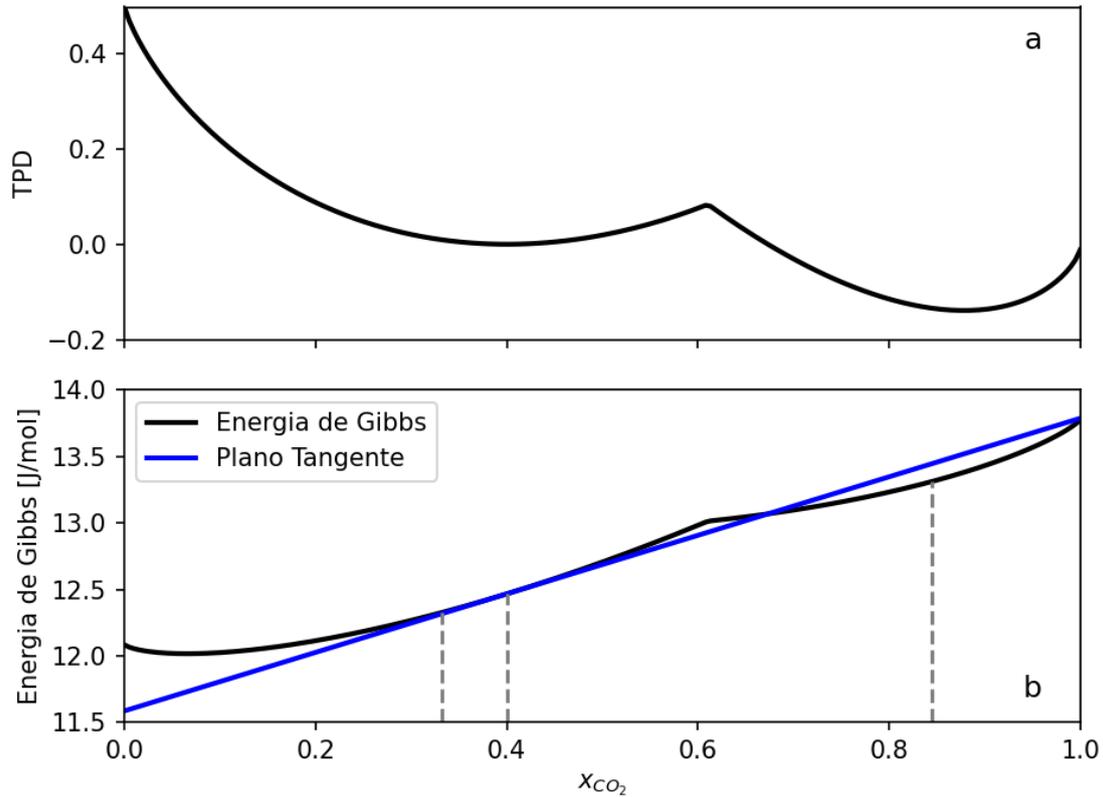


Figura 2.4: a) TPD para o ponto abaixo da curva de bolha na Fig 2.1; b) Energia de Gibbs nas mesmas pressão e temperatura da Fig. 2.1 e plano tangente traçado a partir da composição global.

É interessante notar que, no ponto de mínimo, o gradiente é nulo por definição. É possível observar que, nessa situação, a Eq. 2.6 se reduz à igualdade de fugacidades entre a fase de referência e a fase teste. Além disso, a TM, Eq. 2.4, se reduz à Eq. 2.10. Como a TM e a TPD devem apresentar os mesmos sinais com respeito aos três cenários descritos nas Figs. 2.4, 2.3 e 2.2, pode-se então concluir que, em caso de TM negativa, nula e positiva, o somatório das variáveis independentes  $X_i$  será, respectivamente, positivo, unitário e negativo.

$$TM = 1 - \sum_{i=1}^{N_C} X_i \quad (2.10)$$

Como a TPD pode apresentar diversos mínimos, as estimativas iniciais para a minimização devem ser estrategicamente selecionadas de forma a aumentar a probabilidade de alcançar o mínimo global, porém simultaneamente deve-se evitar uma elevação demasiada do custo computacional. Dessa forma, MICHELSEN (1982) sugere a inicialização de duas fases teste para casos de equilíbrio líquido vapor utilizando as Eqs. 2.11 e 2.12, nas quais o fator de equilíbrio ( $K$ ) é estimado usando a correlação de Wilson, apresentada na Eq. 2.13.

$$X_i = z_i K_i \quad (2.11)$$

$$X_i = \frac{z_i}{K_i} \quad (2.12)$$

$$\ln(K_i) = \ln\left(\frac{P_{c_i}}{P}\right) + 5.373(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{c_i}}{T}\right) \quad (2.13)$$

A busca pelo mínimo visando equilíbrio líquido-líquido é bem mais complexa e, assim, MICHELSEN (1982) sugere diversas formas de inicialização de fases teste, como uma contendo apenas o componente mais leve e outra apenas com o componente mais pesado.

Visando a melhorar o processo de minimização da TPD, ZHU *et al.* (2000) sugerem a utilização do método estocástico de otimização recozimento simulado (*simulated annealing*). Eles verificaram que, para sistemas de até seis componentes, os resultados obtidos são confiáveis com respeito ao mínimo global da energia de Gibbs. Apesar disso, os autores relatam que essa metodologia requer elevado custo computacional. ZHANG *et al.* (2011) revisaram diversos trabalhos envolvendo a minimização da TPD pro métodos determinísticos e estocásticos. Eles concluíram que tentar encontrar todos os pontos de mínimo da função, como alguns trabalhos sugerem, requer muito tempo e, assim, a melhor opção seria tentar buscar apenas o mínimo global. Diferentemente do apontado por ZHU *et al.* (2000), os trabalhos revisados por ZHANG *et al.* (2011) apontam resultados próximos em termos de tempo computacional quando comparando métodos determinísticos com estocásticos.

Uma vez realizada a minimização da TPD, caso o sistema seja instável, deve-se adicionar uma fase à estimativa inicial do cálculo de *flash* subsequente com a composição referente ao ponto de mínimo encontrado.

Outros trabalhos tentaram propor alternativas ao método de análise de estabilidade longamente discutido por MICHELSEN (1982). NAGARAJAN *et al.* (1991) alega que, para equações de estado cúbicas, a variação das raízes do volume ao longo da otimização pode prejudicar a convergência e gerar comportamentos oscilatórios. Para evitar isso, eles propõem uma reformulação da metodologia de MICHELSEN (1982) baseada na minimização de uma função derivada da energia de Helmholtz em vez da energia de Gibbs e utilizando como variáveis independentes densidades molares de cada componentes em vez do número de mols. GUPTA *et al.* (1991) propõem um algoritmo que resolve o cálculo de *flash* multifásico simultaneamente com o análise de estabilidade. Assim, não há a necessidade de intercalar sucessivos cálculos de *flash* com análises de estabilidade, como comumente é feito utilizando-se a metodologia de MICHELSEN (1982). O sistema não linear de equações proposto contempla

equações de balanço de massa, de equilíbrio de fases e de estabilidade e as variáveis independentes são as composições, as frações das fases e variáveis de estabilidade. Essas variáveis de estabilidade são acopladas às equações de equilíbrio de fases de forma a desconsiderar o equilíbrio em questão caso uma das fases envolvidas não seja estável. Um dos potenciais problemas desse método é o elevado custo computacional, uma vez que o número de equações do sistema não linear é proporcional ao número de fases teste definidas na inicialização. NICHITA e PETITFRERE (2013) propõem um método de redução de variáveis (*reduction method*) para minimização da TPD usando equações de estado cúbicas no qual os coeficientes de fugacidade são obtidos por meio de combinações lineares das variáveis independentes propostas para o problema. A quantidade de equações do sistema proposto é proporcional ao número de componentes com parâmetros de interação binária não nulos. Os autores afirmam que o método necessita de menos iterações que os convencionais e que outros métodos de redução de variáveis de acordo com testes realizados com diversos sistemas sintéticos e fluidos de reservatório. PETITFRERE e NICHITA (2015) compararam diversos métodos de redução de variáveis com métodos convencionais para o cálculo da análise de estabilidade e concluíram que o método proposto por NICHITA e PETITFRERE (2013) é o mais eficiente entre eles para tal tarefa independentemente do número de componentes do sistema.

### 2.1.2 Envelope de Fases

Envelopes de fases são úteis para avaliar o comportamento de um sistema de forma global, apresentando as diferentes curvas de equilíbrio, como líquido-vapor e líquido-líquido, no intervalo das condições desejadas. Tomando como exemplo os envelopes traçados com composição global constante e no plano definido pela temperatura e pressão, o tipo mais simples é o que contém apenas as curvas de bolha e de orvalho. A forma mais fácil e intuitiva de calcular as curvas de saturação que compõem o envelope é utilizando o método das substituições sucessivas. Nele, os fatores de equilíbrio são obtidos por meio da Eq. 2.14 e, então, uma vez que a temperatura é a variável especificada, a pressão é atualizada com base na Eq. 2.15 (PRAUSNITZ *et al.*, 1980). Esse método, porém, apresenta lenta convergência a elevadas pressões (XU *et al.*, 1992).

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^{ref}}{\hat{\phi}_i^{inc}} = \frac{x_i^{inc}}{x_i^{ref}} \quad (2.14)$$

$$P^{it+1} = P^{it} \sum_{i=1}^{N_C} K_i z_i \quad (2.15)$$

Uma alternativa à metodologia baseada completamente no método das substi-

tuições sucessivas é resolver o problema em duas etapas em conjunto com o método de Newton. Para isso, soluciona-se a Eq. 2.16 por meio do método de Newton de forma a atualizar a temperatura ou pressão, dependendo de qual delas foi fixada. A derivada usada no método de Newton é apresentada na Eq. 2.17 (MICHELSEN e MOLLERUP, 2007), em que  $X$  é a variável independente, pressão ou temperatura. Em seguida, atualizam-se os fatores de equilíbrio usando a Eq. 2.18. Nesse ponto, as fugacidades usadas são calculadas usando a temperatura ou pressão obtida após o método de Newton. (HEIDEMANN, 1983)

$$F^{res} = \sum_{i=1}^{N_C} K_i z_i - 1 \quad (2.16)$$

$$\frac{dF^{res}}{dX} = \sum_{i=1}^{N_C} K_i z_i \left( \frac{\partial \ln(\hat{\phi}_i^{ref})}{\partial X} - \frac{\partial \ln(\hat{\phi}_i^{inc})}{\partial X} \right) \quad (2.17)$$

$$K_i^{it+1} = K_i^{it} \frac{\hat{f}_i^{ref}}{\hat{f}_i^{inc}} \quad (2.18)$$

Alternativamente à Eq. 2.18, os fatores de equilíbrio podem ser recalculados diretamente a partir da Eq. 2.14 e então as composições da fase incipiente recalculadas por meio da Eq. 2.19.

$$x_i^{inc} = z_i K_i \quad (2.19)$$

Apesar do método descrito ser de simples implementação e útil para o cálculo de alguns pontos de saturação, sua utilização para traçar as curvas de bolha e orvalho por completo no diagrama pressão versus temperatura, por exemplo, envolve diversas dificuldades. Primeiramente, a escolha da variável especificada deverá ser feita manualmente para que os cálculos consigam passar adequadamente pela cricondenbar e pela cricondenterma (LI e NGHIE, 1982). Caso uma curva de saturação esteja sendo calculada por meio de sucessivas pressões especificadas de forma crescente, ao ultrapassar a cricondenbar, o algoritmo irá divergir, pois a pressão especificada estará acima do envelope de fases. O mesmo problema ocorrerá quando a temperatura estiver sendo especificada e seu valor ultrapassar a cricondenterma. Além disso, sistemas que apresentam condensação retrógrada possuem dois pontos de orvalho para a mesma temperatura. A não ser que as estimativas iniciais estejam próximas de cada um dos pontos, o algoritmo possivelmente tenderá a convergir para a mesma solução (LI e NGHIE, 1982, PENG, 1991). Por fim, os autovalores da matriz que rege a convergência do método das substituições sucessivas no cálculo de equilíbrio aproximam-se de um nas proximidades do ponto crítico, tornando a convergência lenta (HEIDEMANN e MICHELSEN, 1995). Quanto mais próximo

do ponto crítico, mais lenta será convergência de forma que em certo momento ela se torne proibitiva para o cálculo.

O problema envolvendo a cricondenbar e a cricondenterma pode ser solucionado avaliando-se a derivada  $dP/dT$  ao longo dos pontos calculados e, de acordo com o valor encontrado, determinando se a variável especificada para o próximo ponto deve ser a temperatura ou a pressão (ZIERVOGEL e POLING, 1983). Apesar disso, não pode-se garantir que essa metodologia é suficiente para o cálculo de regiões de condensação retrógrada e, como a solução continua baseada em parte no método das substituições sucessivas, o problema nas proximidades ponto crítica persistirá.

Para contornar todos esses problemas, MICHELSEN (1980) propôs o cálculo do envelope de fases em um diagrama pressão versus temperatura por meio da solução de um sistema de equação para todas as variáveis independentes simultaneamente usando o método de Newton e o método da continuação para geração das estimativas iniciais para o próximo ponto. Nessa metodologia, o sistema é resolvido para  $N_C + 2$  variáveis independentes, sendo elas  $N_C$  fatores de equilíbrio, a temperatura e a pressão. Para isso, são resolvidas  $N_C$  equações de equilíbrio, Eq. 2.20 (MICHELSEN e MOLLERUP, 2007), uma equação de balanço molar, Eq. 2.21 e uma equação de especificação, Eq. 2.22, em que  $S$  é o valor especificado para a variável independente  $X_{spec}$  no ponto sendo calculado. Como as variáveis independentes apresentam ordens de grandeza bem distintas, o logaritmo é aplicado a elas visando a obter uma matriz jacobiana bem condicionada. Assim, o vetor de variáveis independentes passa a ser  $\underline{X} = (\ln(K_1), \dots, \ln(K_{N_C}), \ln(T), \ln(P))$ . A jacobiana é calculada empregando-se as Eqs. 2.23, 2.24, 2.25, 2.26 e 2.27 (CARMO, 2016, MICHELSEN, 1980, MICHELSEN e MOLLERUP, 2007), em que  $X$  é a temperatura ou a pressão. Para a curva de bolha, a fase de referência é o líquido e, para a curva de orvalho, o vapor. Durante o método de Newton, sempre após a atualização das variáveis independentes a cada passo a composição da fase incipiente deve ser atualizada por meio da Eq. 2.19.

$$F_i^{res} = \ln(K_i) + \hat{\phi}_i^{ref} - \hat{\phi}_i^{inc} \quad (2.20)$$

$$F_{N_C+1}^{res} = \sum_{i=1}^{N_C} (x_i^{inc} - x_i^{ref}) \quad (2.21)$$

$$F_{N_C+2}^{res} = X_{spec} - S \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial F_i^{res}}{\partial \ln(K_j)} = \delta_{ij} + x_j^{inc} \frac{\partial \ln(\hat{\phi}_i^{inc})}{\partial x_j^{inc}} \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial F_i^{res}}{\partial \ln(X)} = \frac{\partial \ln(\hat{\phi}_i^{inc})}{\partial X} - \frac{\partial \ln(\hat{\phi}_i^{ref})}{\partial X} \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial F_{N_C+1}^{res}}{\partial \ln(K_j)} = x_j^{inc} \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial F_{N_C+1}^{res}}{\partial \ln(X)} = 0 \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial F_{N_C+2}^{res}}{\partial \underline{X}} = (0, \dots, 0, 1) \quad (2.27)$$

O primeiro ponto do envelope de fases é inicializado especificando-se uma pressão baixa e realizando alguns passos do método das substituições sucessivas, Eqs. 2.16, 2.17 e 2.18, para se aproximar da solução. Em seguida, a convergência do primeiro ponto é finalizada por meio do método de Newton. Para isso, como a pressão foi especificada, deve-se atribuir  $S = \ln(P_{spec})$ .

Após a convergência do ponto de saturação, é calculado o vetor de sensibilidades  $(\partial \underline{X} / \partial S)$  através da Eq. 2.28. Nela,  $\partial \underline{F}^{res} / \partial S$  é a derivada das funções resíduo em relação a  $S$  e é igual a  $(0, \dots, 0, -1)$ . Com isso, realiza-se a estimativa das variáveis independentes para o próximo ponto através da Eq. 2.29 e a variável a ser agora especificada é a cuja sensibilidade apresentar maior magnitude. Após a estimativa para o próximo ponto, faz-se então  $S = X_{spec}$ .

O passo a ser dado na variável especificada,  $\Delta S$ , é definido no início do algoritmo. Após o cálculo de cada ponto, o seu valor deve ser reduzido caso o método de Newton tenha levado muitas iterações para convergir ou pode ser aumentado caso poucas iterações tenham sido necessárias. MICHELSEN (1980) sugere um valor de referência de quatro iterações. Caso algum ponto divirja, deve-se descartá-lo, reduzir o passo dado nas variáveis independentes para a estimativa desse ponto e, então, tentar recalculá-lo.

$$\frac{\partial \underline{F}^{res}}{\partial \underline{X}} \frac{\partial \underline{X}}{\partial S} = - \frac{\partial \underline{F}^{res}}{\partial S} \quad (2.28)$$

$$\underline{X} = \underline{X} + \frac{\partial \underline{X}}{\partial S} \Delta S \quad (2.29)$$

No ponto crítico os fatores de equilíbrio são iguais a um e, conseqüentemente, seus logaritmos são nulos. Para detectar a proximidade de um ponto crítico, deve-se definir um valor pequeno de referência para os  $\ln(K_i)$ . Quando o maior valor absoluto de  $\ln(K_i)$  for inferior à referência estipulada, o ponto crítico estará próximo. Dessa forma, devem ser aplicado sucessivos passos nas variáveis independentes até que o maior valor entre os  $\ln(K_i)$  seja novamente superior à referência usada. Assim,

o próximo ponto passará pelo ponto crítico e dará início à nova curva de saturação. Como já mencionado, ao passar de uma curva de saturação para a outra, a fase de referência passa a ser a nova fase cuja fração molar é um (fase *bulk*).

LINDELOFF e MICHELSEN (2003) estenderam o algoritmo bifásico de MICHELSEN (1980) para sistemas contendo hidrocarbonetos e água, em que, além da região bifásica já discutida, haverá uma região trifásica. Assim, existirão duas curvas bifásicas e duas trifásicas. Os autores sugerem iniciar o cálculo pela curva de orvalho e realizar análises de estabilidade a cada certo intervalo de pontos. Quando uma instabilidade for detectada, é calculado o ponto em que coexistem duas fases líquidas incipientes, uma orgânica e outra aquosa. Assim, contando com a curva de orvalho já traçada, se encontram no ponto de duas fases incipientes um total de quatro curvas formadas por: vapor e líquido orgânico incipiente, vapor e líquido aquoso incipiente, vapor, líquido aquoso e líquido orgânico incipiente e, por último, vapor, líquido aquoso incipiente e líquido orgânico. O equacionamento específico para cada uma das curvas a ser aplicado no algoritmo de MICHELSEN (1980) encontra-se presente no trabalho de LINDELOFF e MICHELSEN (2003).

CISMONDI e MICHELSEN (2007b) apresentam o equacionamento a ser utilizado no método da continuação para calcular curvas de equilíbrio líquido-líquido-vapor e linhas críticas de sistemas binários dos diversos tipos explorados por VAN KONYNENBURG e SCOTT (1980). Deve-se notar que, para esses tipos de curvas em sistemas binários, o cálculo deverá ser repetido sucessivas vezes variando-se a composição global do sistema a fim de gerar uma projeção no diagrama pressão versus temperatura. RODRIGUEZ-REARTES *et al.* (2011) estendeu o trabalho de CISMONDI e MICHELSEN (2007b) com a análise de curvas envolvendo fase sólida parafínica em sistemas binários. Os autores implementaram o cálculo de curvas de equilíbrio sólido-líquido-vapor e sólido-líquido-líquido também através de projeções variando-se a composição global. CISMONDI e MICHELSEN (2007a) adaptou o método da continuação de forma a possibilitar o cálculo de diagramas de pressão versus composição e temperatura versus composição de sistemas binários. Nesses tipos de diagramas, respectivamente, a temperatura e a pressão são fixadas e a composição global varia, diferentemente do diagrama pressão versus temperatura, em que a composição global é fixa. Foram traçadas curvas de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido-vapor, além das linhas críticas utilizando-se de projeções dos diagramas em diferentes condições de temperatura e pressão fixadas. CISMONDI *et al.* (2008) introduziram o cálculo de pontos de azeotropia nos diagramas binários de pressão versus composição e temperatura versus composição. Utilizando-se de projeções de diagramas, conseguiram também traçar curvas de azeotropia. Diferentemente de MICHELSEN (1980), os trabalhos de CISMONDI e MICHELSEN (2007b), CISMONDI e MICHELSEN (2007a), CISMONDI *et al.* (2008) e RODRIGUEZ-REARTES *et al.*

(2011) utilizaram como variáveis independentes as composições em vez dos fatores de equilíbrio e o volume no lugar da pressão. Esta última substituição é realizada por ser mais conveniente para o cálculo de pontos críticos, como será discutido na Seção 2.1.3. AGGER e SØRENSEN (2018) and CISMONTI (2018) descreveram procedimentos próximos para traçar envelopes de fases de sistemas asfálticos em diagramas de pressão versus temperatura. Assim como no caso estudado por LINDELOFF e MICHELSEN (2003), esse diagrama apresenta também curvas de equilíbrio trifásico, no entanto, os diagramas para sistemas com asfaltos apresentam maior variabilidade das curvas e, conseqüentemente, maior complexidade que os sistemas envolvendo mistura de água e óleo. O algoritmo utilizado para traçar as curvas de equilíbrio líquido-vapor, líquido-vapor-asfáltico e líquido-asfáltico usam as mesmas variáveis independentes e equações que o apresentado originalmente por MICHELSEN (1980), porém acrescentando um conjunto de equações de equilíbrio, uma equação de balanço de mols e uma fração molar da fase ( $\beta$ ) como variável independente para cada fase além do equilíbrio bifásico. Indo na mesma direção, CARMO (2016) apresentou o equacionamento para um número genérico de fases, incluindo suas derivadas em relação às variáveis especificadas, a ser utilizado no método da continuação em diagramas de pressão versus temperatura. O algoritmo generalizado foi utilizado para traçar envelopes de fases contendo múltiplas fases sólidas parafínicas puras juntamente com a presença ou não das fases líquido e vapor. Por fim, MEDEIROS *et al.* (2022) sugere a utilização de uma abordagem alternativa baseada na formulação RAND para traçar envelopes de fases. Essa abordagem é baseada na solução do lagrangeano gerado a fim de minimizar a energia de Gibbs do sistema. A metodologia proposta consiste na solução de um problema de dimensão  $N_C + N_F - N_R + 2$ , tendo como variáveis independentes a temperatura, a pressão, as frações das fases e os  $N_E$  multiplicadores de lagrange, em que  $N_E = N_C - N_R$  e  $N_R$  é o número de reações. MEDEIROS *et al.* (2022) aplica a metodologia para sistemas reativos e não reativos e acopla a formulação RAND ao método da continuação usando uma lógica similar à proposta originalmente por MICHELSEN (1980). Levando-se em conta o número de equações resolvidas, o RAND torna-se mais vantajoso que a metodologia original quando o sistema apresenta muitas fases. Apesar disso, o RAND apresenta a vantagem de não necessitar da escolha de uma fase de referência, facilitando a implementação principalmente para o cálculo de sistemas multifásicos.

### 2.1.3 Ponto Crítico

O ponto crítico consiste no ponto em que duas fases apresentam mesmo volume molar e composição. Acima das condições do ponto crítico, na região conhecida

como supercrítica, considera-se que há apenas uma fase fluida, a qual não pode ser classificada com exatidão em um gás ou líquido. Levando-se em consideração a regra de fases de Gibbs, pode-se afirmar que o número de graus de liberdade para um componente é nulo e, conseqüentemente, o ponto crítico é invariante. Para dois componentes o grau de liberdade é um e há a presença de uma linha crítica no espaço tridimensional definido pela pressão, temperatura e composição de um dos componentes. Caso mais um componente seja adicionado, mais um grau de liberdade é somado, passando a existir uma superfície crítica no hiperespaço do problema e, seguindo essa tendência, mais complexa vai se tornando a região de criticalidade conforme a adição de mais componentes.

Para se calcular um ponto crítico, recorre-se à definição de TPD apresentada na Eq. 2.1. Essa equação pode ser representada alternativamente pela Eq. 2.30 por meio da adição e subtração de um mesmo termo ao final dela. Utilizando-se a definição de energia de Gibbs conforme a Eq. 2.31 para a fase genérica ( $\underline{n}$ ) e para a fase de referência ( $\underline{n}^{ref}$ ) e substituindo-se a abordagem de composição por número de mols, a equação da TPD pode ser representada também pela Eq. 2.32. Na equação, o lado esquerdo deve ser maior que zero para que a fase de referência seja estável. (HEIDEMANN e KHALIL, 1980)

$$TPD = \sum_{i=1}^{N_C} x_i \mu_i(\underline{x}) - \sum_{i=1}^{N_C} x_i \mu_i(\underline{x}^{ref}) + \sum_{i=1}^{N_C} x_i^{ref} \mu_i(\underline{x}^{ref}) - \sum_{i=1}^{N_C} x_i^{ref} \mu_i(\underline{x}^{ref}) \quad (2.30)$$

$$G = \sum_{i=1}^{N_C} n_i \mu_i \quad (2.31)$$

$$TPD = G - G^{ref} - \sum_{i=1}^{N_C} \mu_i(\underline{n}^{ref}) (n_i - n_i^{ref}) > 0 \quad (2.32)$$

Agora, expandindo-se a energia de Gibbs em uma série de Taylor em torno da fase de referência, obtém-se a Eq. 2.33, em que  $\Delta n_i = n_i - n_i^{ref}$ .

$$\begin{aligned} G = & G^{ref} + \sum_{i=1}^{N_C} \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,P} \Delta n_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{T,P} \Delta n_i \Delta n_j \\ & + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} \sum_{k=1}^{N_C} \left. \frac{\partial^3 G}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right|_{T,P} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k + \dots \end{aligned} \quad (2.33)$$

Passando-se os dois primeiros termos do lado direito da Eq. 2.33 para o outro lado, observa-se que o lado esquerdo iguala-se ao lado esquerdo da Eq. 2.32, o qual,

como já mencionado, necessita ser positivo para que a fase de referência seja estável. Dessa forma, pode-se escrever a Eq. 2.34.

$$\begin{aligned}
TPD = G - G^{ref} - \sum_{i=1}^{N_C} \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,P} \Delta n_i &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{T,P} \Delta n_i \Delta n_j \\
+ \frac{1}{6} \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} \sum_{k=1}^{N_C} \left. \frac{\partial^3 G}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right|_{T,P} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k + \dots &> 0
\end{aligned} \tag{2.34}$$

Conforme pode ser observado na Eq. 2.34, a matriz da derivada segunda de  $G$  precisa ser positiva-definida para que a desigualdade apontada seja satisfeita. No limite de estabilidade, ou seja, sobre a curva espinodal, a qual converge para o ponto crítico, a derivada segunda é nula. No caso em questão, isso simboliza que a determinante da derivada segunda é nula, conforme a Eq. 2.35. Com isso, para que a função seja convexa em torno do ponto crítico, é preciso que a primeira derivada não nula seja de ordem par. Assim, o termo de terceira ordem na série de Taylor também deve ser nula, como apresentado na Eq. 2.36. Assim, o cálculo do ponto crítico consiste basicamente em satisfazer os dois critérios apresentados nas Eqs. 2.35 e 2.36.

$$\text{Det} \left( \left. \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{T,P} \right) = 0 \tag{2.35}$$

$$\sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} \sum_{k=1}^{N_C} \left. \frac{\partial^3 G}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right|_{T,P} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k = 0 \tag{2.36}$$

PENG e ROBINSON (1977) foram os pioneiros a tentar calcular o ponto crítico para sistemas multicomponentes. No entanto, o método sugerido pelos autores apresenta elevado custo computacional, uma vez que a forma como propuseram resolver o critério da Eq. 2.36 necessita do cálculo de  $N_C - 1$  determinantes de uma matriz de ordem  $N_C - 1$ .

HEIDEMANN e KHALIL (1980) propuseram uma metodologia muito mais eficaz utilizando a energia de Helmholtz em vez da energia de Gibbs. Nesse caso, o problema é solucionado para temperatura e volume em vez da pressão, tornando o cálculo mais eficiente, uma vez que não necessita resolver a equação cúbica para o cálculo da pressão. O critérios apresentados nas Eqs. 2.35 e 2.36 passam a ser representados conforme as Eqs. 2.37 e 2.38, respectivamente, em termos das fugacidades. Deve-se notar que as fugacidades, nesse caso, são obtidas em função do volume. Como a implementação mais comum é em termos da pressão em vez do volume, a relação entre ambas é demonstrada no Apêndice B de forma a possibilitar

a adaptação da formulação baseada na energia de Gibbs para o algoritmo proposto por HEIDEMANN e KHALIL (1980).

$$Det \left( \frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} \Big|_{T,V} \right) = Det \left( \frac{\partial \ln \left( \hat{f}_i(T, V, n) \right)}{\partial n_j} \Big|_{T,V} \right) = 0 \quad (2.37)$$

$$\sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} \sum_{k=1}^{N_C} \frac{\partial^2 \ln \left( \hat{f}_i(T, V, n) \right)}{\partial n_j \partial n_k} \Big|_{T,V} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k = 0 \quad (2.38)$$

O algoritmo proposto é apresentado na Fig 2.5. Primeiramente, são realizadas as estimativas iniciais para a temperatura ( $T_0$ ) e o volume ( $V_0$ ) conforme as Eqs. 2.39 e 2.40, em que  $b_{mix}$  é o covolume da mistura (HEIDEMANN e KHALIL, 1980). Em seguida, o primeiro critério do ponto crítico, a Eq. 2.37, deve ser resolvido para a temperatura, mantendo-se o volume constante, por meio do método de Newton. Deve-se notar que, como a determinante será nula, então o menor autovalor da matriz também será nulo. Assim, existirá um autovetor  $\underline{\Delta n}$  relativo ao autovalor nulo para o qual a Eq. 2.41 deve ser satisfeita. Essa equação deve então ser solucionada após o primeiro critério do ponto crítico de forma a obter  $\underline{\Delta n}$ . Por fim, o segundo critério para o ponto crítico, Eq. 2.38, deve ser solucionado para o volume mantendo-se a temperatura constante também por meio do método de Newton. As derivadas do primeiro critério em relação à temperatura e do segundo critério em relação ao volume usadas no método de Newton são obtidas numericamente. O processo deve ser repetido até convergência das variáveis independentes e, de acordo com HEIDEMANN e KHALIL (1980), costuma convergir em cerca de cinco iterações. Os autores alegam que cada iteração pode apresentar elevado custo computacional dependendo do número de componentes, porém, apesar de ineficiente computacionalmente, o método proposto apresenta convergência assegurada.

$$T_0 = 1,5 \sum_{i=1}^{N_C} z_i T_{c_i} \quad (2.39)$$

$$V_0 = 4b_{mix} \quad (2.40)$$

$$\frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} \Big|_{T,V} \cdot \underline{\Delta n} = \underline{0} \quad (2.41)$$

MICHELSEN (1984) sugere a modificação de variável apresentada na Eq. 2.42 em relação à metodologia de HEIDEMANN e KHALIL (1980), em que  $s$  é um parâmetro de distância e  $\underline{u}$  é um vetor unitário, ou seja,  $\underline{u}^T \cdot \underline{u} = 1$ . Com base na derivada do número de mols dos componentes em relação ao parâmetro de distância

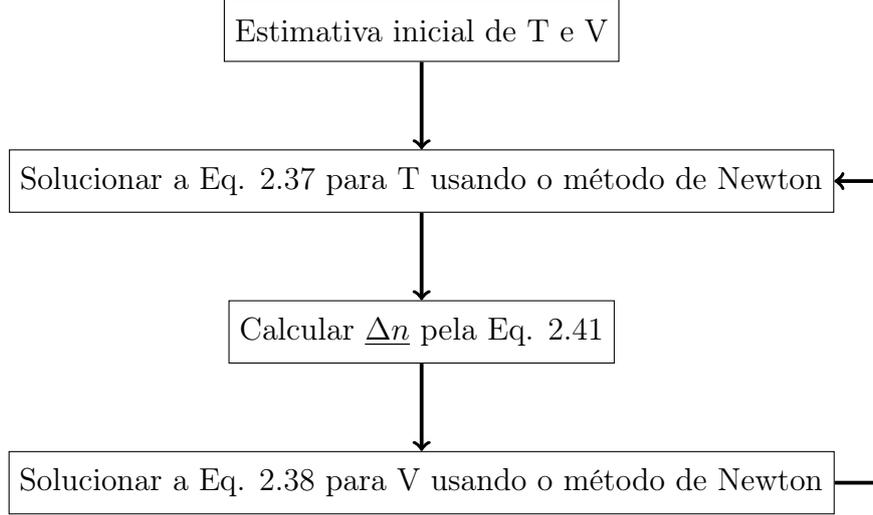


Figura 2.5: Algoritmo proposto por HEIDEMANN e KHALIL (1980) para cálculo do ponto crítico.

na Eq. 2.42, é possível representar os dois critérios para o cálculo do ponto crítico, Eqs. 2.37 e 2.38, em função de  $s$  em vez de  $\underline{n}$  conforme as Eqs. 2.43 e 2.44. Nelas,  $M$  é a matriz da derivada segunda da energia de helmholtz em relação ao número de mols e  $\underline{\underline{M}}^* = \sqrt{z_i z_j} M$ .

$$n_i = z_i + u_i s \sqrt{z_i} \quad (2.42)$$

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial^2 s} \right|_{T,V,s=0} = \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} u_i u_j \sqrt{z_i z_j} M_{ij} = \underline{\underline{u}}^T \cdot \underline{\underline{M}}^* \cdot \underline{\underline{u}} = 0 \quad (2.43)$$

$$\left. \frac{\partial^3 A}{\partial^3 s} \right|_{T,V,s=0} = 0 \quad (2.44)$$

Em seguida, deve-se notar que a relação entre a matriz  $\underline{\underline{M}}^*$  e seus autovalores e autovetores é expressa, por definição, conforme a Eq. 2.45. Assim, ao multiplicar ambos os lados da equação por  $\underline{u}$ , como o vetor é unitário, obtém-se a Eq. 2.46. Aplicando esse resultado à Eq. 2.43, pode-se concluir que o primeiro critério a ser satisfeito para o ponto crítico é que o menor autovalor da matriz  $\underline{\underline{M}}^*$  seja nulo, conforme a Eq. 2.47. Nesse ponto, vale recapitular que no método de HEIDEMANN e KHALIL (1980) o primeiro critério era que a determinante da derivada segunda da energia fosse nula. Isso significa que ao menos um autovalor da matriz é nulo, o que condiz com o primeiro critério modificado encontrado na Eq. 2.47. Com esse resultado em mãos, vale ressaltar também que o verdadeiro significado do vetor  $\underline{u}$  agora é evidente: é o autovetor da matriz  $\underline{\underline{M}}^*$  relativo ao menor autovalor.

$$\underline{\underline{M}}^* \cdot \underline{u} = \lambda \underline{u} \quad (2.45)$$

$$\underline{u}^T \cdot \underline{\underline{M}}^* \cdot \underline{u} = \lambda \underline{u}^T \underline{u} = \lambda \quad (2.46)$$

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial^2 s} \right|_{T,V,s=0} = \underline{u}^T \cdot \underline{\underline{M}}^* \cdot \underline{u} = \lambda = 0 \quad (2.47)$$

MICHELSEN e MOLLERUP (2007), com base nas Eqs. 2.34 e 2.1, sugerem que a segunda condição de criticalidade, Eq. 2.44, seja obtida por meio da derivada numérica de segunda ordem da TPD, exposta na Eq. 2.48. Deve-se notar que, para  $s = 0$ , a derivada é nula, logo, o termo central da derivada numérica é omitido.

$$\left. \frac{\partial^3 A}{\partial^3 s} \right|_{T,V,s=0} = \frac{1}{\epsilon^2} \left( \left. \frac{\partial TPD}{\partial s} \right|_{s=-\epsilon} + \left. \frac{\partial TPD}{\partial s} \right|_{s=\epsilon} \right) \quad (2.48)$$

Alternativamente, CISMONTI e MICHELSEN (2007b) sugerem a utilização da Eq. 2.49 para o cálculo da segunda condição de criticalidade por meio da derivada numérica de primeira ordem da primeira condição de criticalidade.

$$\left. \frac{\partial^3 A}{\partial^3 s} \right|_{T,V,s=0} = \frac{\lambda(s = \epsilon) - \lambda(s = -\epsilon)}{2\epsilon} \quad (2.49)$$

Para solução do problema, as duas condições de criticalidade são calculadas através das Eqs. 2.47 e 2.48 ou 2.49. Em seguida, as derivadas de ambas as condições são obtidas com respeito à temperatura e ao volume. Por fim, usando o método de Newton as variáveis independentes são atualizadas conforme a Eq. 2.50 e o procedimento é repetido até convergência. Na Eq. 2.50,  $C1$  e  $C2$  são, respectivamente, a primeira e a segunda condições de criticalidade. A fim de evitar números negativos e propiciar um melhor condicionamento para a jacobiana, CISMONTI e MICHELSEN (2007b) sugere a utilização do logaritmo da temperatura e do volume como variáveis independentes.

$$\begin{pmatrix} C1_T & C1_V \\ C2_T & C2_V \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Delta T \\ \Delta V \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -C1 \\ -C2 \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

Adicionalmente, MICHELSEN (1984) deduz diversas outras formas eficientes computacionalmente para o cálculo das condições de criticalidade e das derivadas das condições de criticalidade em função das variáveis independentes.

## 2.2 Modelagem de Sistemas Parafínicos

Para que o equilíbrio de fases envolvendo as fases líquida e sólida possa ser calculado, é necessário relacionar as composições de um componente em ambas as fases por meio do fator de equilíbrio. Para isso, deve ser definido o tipo de modelo que será

utilizado para descrever a precipitação de parafinas, tal como as correlações para cálculo de propriedades dos componentes puros. A expressão genérica utilizada para este tipo de cálculo é apresentada na Eq. 2.51 (JI *et al.*, 2004), em que  $\gamma$  é o coeficiente de atividade, os sobrescritos *s* e *liq* representam as fases sólida e líquida, respectivamente, e o subscrito *i* indica o componente a que a variável se refere. As propriedades  $\Delta h^{fus}$ ,  $\Delta h^{tr}$ ,  $T^{fus}$ ,  $T^{tr}$ ,  $\Delta Cp$  e  $\Delta v$  simbolizam, respectivamente, as entalpias molares de fusão e de transição cristalina, as temperaturas de fusão e de transição cristalina, a diferença entre as capacidades caloríficas do líquido e do sólido e a diferença entre os volumes molares do líquido e do sólido. Todas estas propriedades são referentes ao componente *i* puro, como indicado nos subscritos. Por fim,  $R$  é a constante universal dos gases.

$$\ln \left( \frac{x_i^{solid} \gamma_i^{solid}}{x_i^{liq} \gamma_i^{liq}} \right) = \frac{\Delta h_i^{fus}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^{fus}} \right) + \frac{\Delta h_i^{tr}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^{tr}} \right) + \frac{1}{RT} \int_{T_i^{fus}}^T \Delta Cp_i dT - \frac{1}{R} \int_{T_i^{fus}}^T \frac{\Delta Cp_i}{T} dT + \frac{1}{RT} \int_{P_i^{fus}}^P \Delta v_i dP \quad (2.51)$$

Adicionalmente, dependendo das condições em que será calculado o equilíbrio, algumas simplificações podem ainda ser realizadas. Por exemplo, pode-se desprezar o termo da integral em pressão caso o cálculo de equilíbrio seja realizado a pressões próximas à pressão de fusão,  $P^{fus}$ , normalmente fixada em 1 atm para o cálculo das demais propriedades de fusão. Além disso, caso a temperatura do cálculo de equilíbrio seja próxima às  $T^{fus}$  das parafinas, os valores das integrais das capacidades caloríficas tornam-se muito pequenos frente à contribuição dos termos relacionados às entalpias de fusão e de transição cristalina. Desta forma, os termos contendo as integrais em temperatura podem ser negligenciados.

Para o uso da Eq. 2.51, é necessário um modelo para o cálculo do coeficiente de atividade da fase sólida. Em virtude disso, diversos modelos foram desenvolvidos na literatura ao longo do tempo na tentativa de descrever corretamente o equilíbrio de fases envolvendo precipitação de parafinas. Entre os principais modelos desenvolvidos, encontram-se o de solução sólida, o multisólido e o de múltiplas soluções sólidas, os quais serão discutidos nas seções seguintes. Além disso, também são necessárias correlações para obtenção das propriedades de fusão e de transição cristalina.

### 2.2.1 Solução Sólida

WON (1986) apresentou o primeiro modelo pioneiro na literatura para previsão da formação de sólido em sistemas parafínicos. De acordo com WON (1986), os com-

ponentes de um sistema parafínico tendem a precipitar na forma de solução sólida, ou seja, diversos componentes precipitam conjuntamente em uma única fase sólida. O processo de precipitação se daria desta forma pois, com a formação da solução, a entropia do sistema aumentaria e, conseqüentemente, ocorreria uma redução na energia de Gibbs. Assim, seria possível haver formação de sólido acima das temperaturas de fusão individuais dos componentes que formam a fase. WON (1986) trabalhou com amostras de condensados de gás e, portanto, não utilizou parafinas bem caracterizadas, mas sim pseudocomponentes. Desta forma, as propriedades de fusão foram calculadas utilizando-se correlações empíricas, as quais levavam em consideração tanto a presença de outros componentes além das n-parafinas como também a influência das transições cristalinas. Assim, além de desprezar os termos integrais do lado direito da Eq. 2.51, WON (1986) também desconsiderou o termo referente à entalpia de transição cristalina. Os coeficientes de atividade do sólido e do líquido foram calculados por meio de uma modificação da teoria de soluções regulares. De acordo com HANSEN *et al.* (1988), o modelo de WON (1986) superestima a temperatura de aparição de cera (WAT) calculada para óleos reais. Para contornar este problema, HANSEN *et al.* (1988) desenvolveram novas correlações para o cálculo das entalpias de fusão dos pseudocomponentes e consideraram a fase sólida como sendo uma solução ideal pois, de acordo com seus cálculos, os coeficientes de atividade dos componentes na fase sólida calculados utilizando-se o modelo de WON (1986) são próximos a um. Além disso, utilizaram o modelo de Flory-Huggins para o cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida. PEDERSEN *et al.* (1991) estudaram o equilíbrio de fases em amostras de óleos reais e mostraram que os modelos de WON (1986) e de HANSEN *et al.* (1988) superestimam a fração de sólido formado. Assim, PEDERSEN *et al.* (1991) adaptaram o modelo desenvolvido por WON (1986), modificando a metodologia de cálculo dos parâmetros de solubilidade utilizados na teoria de soluções regulares modificada e desenvolvendo novas correlações para o cálculo das propriedades de fusão. Além disso, PEDERSEN *et al.* (1991) consideraram os efeitos das integrais das capacidades caloríficas no lado direito da Eq. 2.51. ERICKSON *et al.* (1993), assim como HANSEN *et al.* (1988), utilizaram a aproximação de solução ideal para as fases sólida e líquida. De acordo com eles, tanto o efeito dos parâmetros de solubilidade da teoria de soluções regulares modificada, responsáveis por levar em consideração a diferença entre as forças atrativas entre os solventes e as parafinas, quanto a contribuição do termo de Flory-Huggins, que leva em consideração a diferença de tamanhos entre solventes e parafinas e não foi utilizado por WON (1986), influenciam muito pouco no cálculo da WAT frente ao efeito das entalpias de fusão. Para comprovar essa teoria, ERICKSON *et al.* (1993) mostraram que diversos sistemas binários reportados na literatura formados por uma parafina e um solvente apresentam dependência linear da WAT

com a fração molar de parafina na mistura. Com essa aproximação, ERICKSON *et al.* (1993) conseguiram prever satisfatoriamente curvas de solubilidade de óleos reais. COUTINHO e STENBY (1996) modelaram a fase líquida utilizando a equação do volume livre de Flory para o cálculo da contribuição entrópica do coeficiente de atividade e o termo residual do coeficiente de atividade obtido por meio do modelo UNIFAC para incluir os efeitos energéticos gerados pelas interações entre moléculas. Para a fase sólida, foi utilizada uma versão preditiva da equação de Wilson, na qual as frações volumétricas locais são substituídas por frações molares locais. Com isso, COUTINHO e STENBY (1996) conseguiram prever corretamente curvas de solubilidade de sistemas parafínicos binários e ternários.

## 2.2.2 Multisólido

SNYDER *et al.* (1992) e SNYDER *et al.* (1993), por meio de experimentos, mostraram que hidrocarbonetos de cadeia longa são insolúveis entre si ao precipitar. Ao estudar sistemas parafínicos binários, SNYDER *et al.* (1992) e SNYDER *et al.* (1993) chegaram à conclusão de que, no início da precipitação, os componentes passam por uma etapa na qual existe uma única solução sólida instável. Após algum tempo, esta fase espontaneamente se separa em diferentes fases sólidas puras e imiscíveis. Argumentando que o modelo de solução sólida proposta por WON (1986) e que o modelo de solução ideal de HANSEN *et al.* (1988) superestimam tanto a WAT quanto a quantidade de parafina precipitada, LIRA-GALEANA *et al.* (1996) basearam-se nos estudos de SNYDER *et al.* (1992) e SNYDER *et al.* (1993) para desenvolver o modelo multisólido. Neste modelo, é considerado que serão formadas múltiplas fases sólidas puras imiscíveis entre si, ou seja, cada fase sólida é formada por um único componente. Desta forma, a Eq. 2.51 se reduz a uma relação direta entre as fugacidades de líquido e sólido puros, conforme apresentado na Eq. 2.52.

$$f_i^{solid} = f_i^{liq} \exp \left[ -\frac{\Delta h_i^{fus}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^{fus}} \right) - \frac{\Delta h_i^{tr}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^{tr}} \right) - \frac{1}{RT} \int_{T_i^{fus}}^T \Delta C p_i dT + \frac{1}{R} \int_{T_i^{fus}}^T \frac{\Delta C p_i}{T} dT - \frac{1}{RT} \int_{P_i^{fus}}^P \Delta v_i dP \right] \quad (2.52)$$

Para aplicar essa metodologia a óleos reais, LIRA-GALEANA *et al.* (1996) consideram cada pseudocomponente, que consiste no agrupamento de diversos componentes, como sendo um único componente que precipitará como um sólido puro. LIRA-GALEANA *et al.* (1996) calcularam a fugacidade dos componentes na fase líquida por meio da equação de estado de Peng-Robinson e desconsideraram a inte-

gral em pressão na Eq. 2.52. Foram desenvolvidas correlações para as propriedades de fusão dos pseudocomponentes com base em dados experimentais de pontos de fusão de diferentes parafinas, naftênicos e aromáticos. As capacidades caloríficas foram calculadas por meio da correlação proposta por PEDERSEN *et al.* (1991). LIRA-GALEANA *et al.* (1996) mostraram que o modelo consegue prever bem o comportamento tanto de sistemas parafínicos binários como de oito diferentes óleos reais. Além disso, mostraram a dependência do modelo desenvolvido com a capacidade calorífica, utilizada na Eq. 2.52, utilizando sistemas binários. PAN *et al.* (1997) adaptaram o trabalho de LIRA-GALEANA *et al.* (1996) aplicando análise PNA nos pseudocomponentes e propondo novas correlações para o cálculo das propriedades de fusão. Ainda, PAN *et al.* (1997) estudaram o efeito da concentração de compostos leves a elevadas pressões em óleos. Apesar dos bons resultados demonstrados, PEDERSEN *et al.* (1997) contrapuseram a modelagem proposta por LIRA-GALEANA *et al.* (1996) alegando que o equilíbrio entre as fases sólidas e a fase líquida e, conseqüentemente, a quantidade de sólido gerado serão dependentes do número de pseudocomponentes escolhidos para agregar as frações pesadas durante a etapa de *lumping*. Dessa forma, o bom resultado obtido no estudo original teria sido fruto da escolha do número de pseudocomponentes com base no número de degraus observados na curva experimental de precipitação de cera versus temperatura.

### 2.2.3 Múltiplas Soluções Sólidas

COUTINHO (1998) apresentou uma nova modelagem para a descrição de fases sólidas. Nela, é utilizado o modelo UNIQUAC modificado, o qual, diferentemente da equação de Wilson modificada, proposta por COUTINHO e STENBY (1996), possibilita a formação de múltiplas fases sólidas, sendo cada uma formada por uma solução. O modelo UNIQUAC modificado é expresso pela Eq. 2.53, em que os termos  $\theta_i$  e  $\Phi_i$  são obtidos, respectivamente, por meio das Eqs. 2.54 e 2.55 e  $g^E$  é a energia de Gibbs molar em excesso da fase. Na Eq. 2.54,  $N_C$  é o número de componentes na fase sólida,  $Z$  é o número de coordenação, igual a 6 para n-alcacos, e  $\lambda$  é a energia de interação par-a-par, calculada conforme a Eq. 2.56, na qual  $\Delta h_i^{sub}$  é a entalpia molar de sublimação da parafina  $i$ . Para energias de interação entre moléculas diferentes, atribui-se o valor da energia de interação do alcano de menor cadeia.

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^{N_C} x_i \ln \left( \frac{\Phi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} \sum_{i=1}^{N_C} q_i x_i \ln \left( \frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) - \sum_{i=1}^{N_C} \ln \left[ \sum_{j=1}^{N_C} \theta_j \exp \left( -\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{q_i RT} \right) \right] \quad (2.53)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{x_j}^{NC} x_j q_j} \quad (2.54)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{x_j}^{NC} x_j r_j} \quad (2.55)$$

$$\lambda_{ii} = -\frac{2}{Z} (\Delta h_i^{sub} - RT) \quad (2.56)$$

A entalpia molar de sublimação,  $\Delta h_i^{sub}$ , é calculada em função das entalpias molares de vaporização,  $\Delta h_i^{vap}$ , de fusão,  $\Delta h_i^{fus}$ , e de transição cristalina,  $\Delta h_i^{tr}$ , conforme apresentado na Eq. 2.57. A entalpia molar de vaporização é calculada de acordo com MORGAN e KOBAYASHI (1994) e as entalpias molares de fusão e transição cristalina de acordo com COUTINHO (1998).

$$\Delta h_i^{sub} = \Delta h_i^{vap} + \Delta h_i^{fus} + \Delta h_i^{tr} \quad (2.57)$$

Nas Equações 2.53, 2.54 e 2.55,  $q_i$  e  $r_i$  são parâmetros estruturais do modelo UNIQUAC relacionados, respectivamente, a área e ao volume dos grupos funcionais. Estes parâmetros são calculados a partir das Eqs. 2.58 e 2.59, respectivamente, nas quais SCN representa o número de carbonos da parafina.

$$q_i = 0,1SCN_i + 0,1141 \quad (2.58)$$

$$r_i = 0,1SCN_i + 0,0672 \quad (2.59)$$

COUTINHO (1998) comparou resultados obtidos em cálculos de equilíbrio de fases para cinco diferentes misturas parafínicas sintéticas e concluiu que o modelo UNIQUAC modificado apresentou resultados superiores a equação de Wilson modificada. COUTINHO *et al.* (2006) estenderam o trabalho de COUTINHO (1998) para sistemas a altas pressões. COUTINHO *et al.* (2006) descreveram a fase sólida por meio do modelo UNIQUAC modificado e fase líquida a partir da equação de estado de Soave-Redlich-Kwong com a regra de mistura LCVM, na qual foi aplicado o modelo UNIFAC modificado. Além disso, modificações foram aplicadas ao cálculo do fator de equilíbrio, Eq. 2.51, visando a considerar a variação de pressão e a adição da translação de volume de Pénélox.

## 2.2.4 Propriedades Críticas, de Fusão e de Transição Cristalina de Parafinas

Para que a fugacidade das fases líquida e vapor possam ser calculadas, é necessário o conhecimento das propriedades críticas dos componentes do sistema estudado, ou seja, temperatura crítica,  $T_c$ , pressão crítica,  $P_c$ , e fator acêntrico,  $\omega$ . Já para o cálculo do equilíbrio envolvendo fases sólidas, são necessárias as temperaturas de fusão,  $T^{fus}$ , e as entalpias de fusão,  $\Delta h^{fus}$ , das espécies envolvidas. Dependendo do composto cuja precipitação é estudada, ainda podem ser necessárias propriedades de transição cristalina, como no caso das parafinas. Com isso, torna-se necessário calcular as temperaturas,  $T^{tr}$ , e as entalpias,  $\Delta h^{tr}$ , de transição cristalina dos componentes. Em sistemas sintéticos ou completamente caracterizados, pode-se calcular as propriedades de cada uma das espécies individualmente. Por outro lado, em sistemas complexos, como amostras de óleo ou diesel, não são conhecidas todas as espécies que compõem o sistema. Assim, utilizam-se pseudocomponentes para simbolizar grupos de componentes com naturezas próximas. Ademais, para uma melhor descrição do sistema, os pseudocomponentes podem ser separados em diferentes grupos, como n-parafinas, iso-parafinas, naftênicos e aromáticos. Estas divisões são comumente realizadas por meio de correlações empíricas, como as propostas por RIAZI e DAUBERT (1986). Diversos trabalhos propuseram correlações para o cálculo de propriedades críticas, como TWU (1984), MARANO e HOLDER (1997), PAN *et al.* (1997) e NIKITIN e POPOV (2014). CARMO (2016) comparou previsões das temperaturas críticas e pressões críticas obtidas por meio das correlações de MARANO e HOLDER (1997), PAN *et al.* (1997) e NIKITIN e POPOV (2014) com dados experimentais. Para as temperaturas críticas, CARMO (2016) mostrou que as três correlações apresentam previsões similares para parafinas com tamanho de cadeia igual ou inferior a 30 carbonos. Para parafinas maiores, foi atestado que as correlações propostas por MARANO e HOLDER (1997) e NIKITIN e POPOV (2014) apresentam resultados muito próximos até tamanhos de cadeia próximos a 45 carbonos, enquanto a correlação de PAN *et al.* (1997) subestima as temperaturas críticas. Para parafinas com mais de 45 carbonos, a correlação de NIKITIN e POPOV (2014) apresenta resultados levemente melhores que os obtidos pela correlação de MARANO e HOLDER (1997). Deve-se observar, porém, que a correlação de NIKITIN e POPOV (2014) não apresenta caráter assintótico, como é o caso das outras duas correlações estudadas por CARMO (2016). Para as pressões críticas, o mesmo estudo foi realizado por CARMO (2016), mostrando que, para parafinas com tamanho de cadeia até aproximadamente 45 carbonos, os resultados obtidos por meio das três correlações são similares. Para parafinas maiores, os resultados obtidos utilizando-se a correlação de NIKITIN e POPOV (2014) mostram-se um

pouco melhores que os obtidos pelas outras duas correlações, que apresentam resultados similares. Assim como no caso das propriedades críticas, diversos trabalhos da literatura abordam o desenvolvimento de correlações para cálculo de propriedades de fusão de parafinas, como WON (1986), PAN *et al.* (1997), MARANO e HOLDER (1997), COUTINHO e DARIDON (2001) e JI *et al.* (2004). CARMO (2016) comparou previsões obtidas por meio das correlações propostas por PAN *et al.* (1997), COUTINHO e DARIDON (2001) e JI *et al.* (2004). Foi provado que as três correlações apresentam resultado bem próximo para parafinas com tamanhos de cadeia de até 70 carbonos. Porém, foi observado que a correlação proposta por JI *et al.* (2004) apresenta resultados levemente diferentes das demais para parafinas com tamanhos de cadeia pequenos, pois, nestas condições, as parafinas ímpares e pares precipitam a partir de estruturas cristalinas distintas. Este discernimento foi levado em consideração apenas por JI *et al.* (2004). CARMO (2016) também concluiu que as correlações de COUTINHO e DARIDON (2001) e JI *et al.* (2004) apresentam resultados similares e próximos aos dados experimentais para parafinas com cadeias de até aproximadamente 35 carbonos, enquanto a correlação de PAN *et al.* (1997) subestima as entalpias de fusão. Assim como no caso da temperatura de fusão, a correlação de JI *et al.* (2004) distingue os perfis das entalpias de fusão das parafina ímpares e pares de cadeia curta, diferentemente das demais correlações. Para parafinas com mais de 35 carbonos na cadeia, as três correlações subestimam as entalpias de fusão. No entanto, CARMO (2016) mostra que o resultado que mais se aproxima dos dados experimentais é o obtido por meio da correlação de COUTINHO e DARIDON (2001). Propriedades de transição cristalina podem ser calculadas também por correlações propostas por COUTINHO e DARIDON (2001) e JI *et al.* (2004), porém, dados experimentais deste tipo de transição de fase são escassos na literatura. Por fim, as diferenças entre as capacidades caloríficas de parafinas nas fases líquida e sólida podem ser calculadas por meio da correlação proposta por PEDERSEN *et al.* (1991), em  $cal/(mol.K)$ , como apresentado na Eq. 2.60, na qual  $MW_i$  é o peso molecular da parafina  $i$ .

$$\Delta Cp_i = MW_i \left( 0,3033 - 4,635 \times 10^{-4} T_i^{fus} \right) \quad (2.60)$$

## 2.3 Análise da Precipitação de Parafinas a Partir de Dados Calorimétricos

Os modelos utilizados para descrever as fases sólidas comumente necessitam ter parâmetros estimados com base em dados experimentais dos sistemas em estudo. Para isso, duas das técnicas mais utilizadas consistem no ajuste do modelo a curvas de

solubilidade ou à WAT. Contudo, ambas metodologias apresentam empecilhos capazes de dificultar o procedimento ou gerar ajustes errôneos do modelo. (FLEMING *et al.*, 2017)

O cálculo da WAT, realizado normalmente por meio de experimentos de resfriamento, é perturbado por efeitos cinéticos, que geram supersaturação e, consequentemente, deslocam a WAT da real temperatura em que o primeiro cristal deveria precipitar (COUTINHO e DARIDON, 2005, FLEMING *et al.*, 2017). Como o modelo termodinâmico prediz a WDT, que é uma medida de equilíbrio e não leva em conta efeitos cinéticos, seu ajuste à WAT experimental acopla efeitos cinéticos a um cálculo termodinâmico que deveria ser puramente de equilíbrio.

A medição de curvas de solubilidade por métodos diretos, em alguns casos, pode exigir procedimentos bastante complexos e demorados, o que dificulta a sua utilização (FLEMING *et al.*, 2017). Além disso, diversos outros fatores são responsáveis por originar erros nas medições experimentais. Por exemplo, amostras de óleos reais apresentam difícil visualização devido à escuridão da amostra, o que prejudica a identificação do equilíbrio de fases. Outra fonte de erro no cálculo de curvas de solubilidade consiste no aprisionamento de fase líquida em meio aos poros da fase sólida, gerando cálculos distorcidos da fração mássica de cada fase (FLEMING *et al.*, 2017).

A curva de solubilidade pode ser obtida de forma indireta, como, por exemplo, utilizando-se calorimetria exploratória diferencial (DSC) (COUTINHO e RUFFIER-MERAY, 1997, FLEMING *et al.*, 2017, JIANG *et al.*, 2001, KASUMU *et al.*, 2013). Neste método, a temperatura da amostra é variada com o tempo e o fluxo de calor através da amostra é medido. Desta forma, é possível obter uma relação entre o fluxo de calor na amostra e a temperatura do meio. O gráfico obtido pode ser integrado e, conhecendo-se a entalpia de fusão das parafinas na amostra, é possível calcular a fração de sólido formado (COUTINHO e RUFFIER-MERAY, 1997, LETOFFE *et al.*, 1995). Uma vantagem desta metodologia consiste na possibilidade de sua aplicação utilizando-se altas pressões, o que é necessário para o ajuste de modelos a fim de prever sistemas parafínicos em condições de reservatório de óleo (JUYAL *et al.*, 2011).

Como a amostra é submetida a uma variação de temperatura ao longo do tempo durante a análise de DSC, a ocorrência de efeitos cinéticos é inevitável. Porém, a taxa da variação de temperatura pode ser reduzida a fim de reduzir efeitos de supersaturação (DUMAS *et al.*, 2013, JIANG *et al.*, 2001, KASUMU *et al.*, 2013). JIANG *et al.* (2001) estudaram o efeito de taxas de resfriamento entre 10°C/min e 1°C/min sobre a WAT e mostraram que o efeito cinético é pequeno para a taxa de 1°C/min. KASUMU *et al.* (2013) estudaram o mesmo efeito utilizando taxas de resfriamento entre 0,4°C/min e 0,05°C/min e, diferentemente de JIANG *et al.* (2001),

mostraram que o efeito sobre a WAT é pequeno para taxas inferiores a  $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Para a taxa de  $0,4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , foi provado que efeitos cinéticos podem gerar uma WAT aproximadamente  $2,5^{\circ}\text{C}$  abaixo da WDT. Ambos os trabalhos concluíram também que as técnicas convencionais de calorimetria apresentam resultados satisfatórios para amostras contendo alto teor parafínico. Para amostras com baixa concentração de parafinas, a sensibilidade das técnicas convencionais de DSC é pequena e geram resultados com elevados erros incluídos. KLIMEŠ *et al.* (2020) realizaram uma ampla revisão acerca dos efeitos térmicos observados via DSC em alguns compostos, como parafinas, e, assim como os trabalhos citados anteriormente, puderam avaliar o efeito da histerese entre a curva de solidificação e de fusão variando-se a taxa de aquecimento ou resfriamento. Além disso, KLIMEŠ *et al.* (2020) reportaram também o efeito da massa da amostra utilizada no experimento sobre a curva calorimétrica. Durante o aquecimento, as amostras com maior massa apresentaram picos nos pontos de fusão com formato mais largo, o que pode ser justificado pela maior demora para transferência de calor para o interior da amostra.

Para o cálculo da fração de precipitado a partir do termograma obtido pelo DSC, é necessária a entalpia de fusão dos componentes precipitados, como citado anteriormente. Estes parâmetros, porém, são normalmente obtidos de forma empírica (FLEMING *et al.*, 2017). Visando dispensar a utilização de parâmetros empíricos, FLEMING *et al.* (2017) ajustaram o modelo termodinâmico utilizado diretamente à curva de DSC. Para isso, calcularam o equilíbrio sólido-líquido (ESL) de sistemas sintéticos de parafinas utilizando a equação de estado de Peng-Robinson para a fase fluida e o modelo UNIQUAC modificado (COUTINHO *et al.*, 2006), de forma a obter a composição de cada uma das fases em dadas condições de temperatura e pressão. Em seguida, utilizaram as entalpias de fusão e de transição cristalina das parafinas para o cálculo da variação de entalpia do sistema em função da variação de temperatura. Por fim, estimaram um parâmetro do modelo UNIQUAC modificado para que o resultado do modelo ajustasse-se ao termograma experimental.

KAZMIERCZAK *et al.* (2017) ajustaram a curva de DSC simulada à experimental por meio do algoritmo PSO de forma a obter a composição da mistura. Para sistemas binários com parafinas de tamanhos próximos, o modelo de solução sólida foi utilizado, porém a composição final apresentou certos desvios em relação à experimental, o que provavelmente se deve aos efeitos cinéticos não levados em conta na curva simulada. Por outro lado, KAZMIERCZAK *et al.* (2017) conseguiram prever com melhor precisão a composição das misturas para parafinas com tamanhos mais distintos usando o modelo multisólido. Nesse caso, os termogramas simulados conseguiram aproximar-se melhor dos experimentais que no primeiro grupo de misturas estudado.

Apesar da comum utilização de dados de solubilidade e da WAT para ajuste de

modelos termodinâmicos e do cálculo direto da fração de precipitado em sistemas parafínicos a partir de curvas de DSC, FLEMING *et al.* (2017) mostraram ser possível ajustar um modelo termodinâmico para cálculo de precipitação de parafinas diretamente a partir de uma curva calorimétrica.

## 2.4 Modelagem para Sistemas Assimétricos

As equações de estado cúbicas, como Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong, são os modelos mais usados para o cálculo de equilíbrio de fases devido à sua simplicidade e boa capacidade preditiva. As equações de estado são utilizadas em conjunto com regras de mistura e regras de combinação quando aplicadas a sistemas multicomponentes. Dependendo do sistema a ser modelado, pode ser necessária a estimação de parâmetros para que uma melhor representação do comportamento real do sistema seja possível. As regras de mistura quadráticas, mais comumente usadas e exibidas nas Eqs. 2.61 e 2.62, possibilitam a estimação dos parâmetros de interação binária  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$  para o parâmetro energético e o covolume respectivamente (KONTOGEORGIS e FOLAS, 2009). Os parâmetros mais comumente ajustados são os  $k_{ij}$ , fixando os  $l_{ij}$  em zero. De acordo com KONTOGEORGIS e FOLAS (2009), a estimação dos parâmetros  $l_{ij}$  é útil em sistemas assimétricos, nos quais os  $k_{ij}$  costumam não ser suficiente para a obtenção de um bom ajuste.

$$a_{mix} = \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.61)$$

$$b_{mix} = \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} x_i x_j \frac{(b_i + b_j)}{2} (1 - l_{ij}) \quad (2.62)$$

Uma alternativa às equações de estado cúbicas são os modelos de coeficiente de atividade. Alguns desses modelos, como o UNIQUAC e o UNIFAC, apresentam o termo combinatorial mais robusto que o da equação de estado cúbica, levando em conta o tamanho e forma da molécula (KONTOGEORGIS e FOLAS, 2009). Com isso, são capazes de gerar melhores resultados para sistemas assimétricos. Outra alternativa consiste na combinação de modelos de energia de Gibbs em excesso ( $G^E$ ) à equação de estado por meio de uma regra de mistura, como a LCVM (*Linear Combination Vidal Michelsen*). Por outro lado, deve-se ter cuidado pois algumas dessas regras de mistura não produzem bons resultados para sistemas assimétricos devido à forma como considera os termos combinatorias da equação de estado e do modelo de  $G^E$  simultaneamente, como é o caso da MHV1 (KONTOGEORGIS e FOLAS, 2009).

Equações de estado mais complexas, como as equações da família SAFT e a CPA,

também costumam ser empregadas na tentativa de modelar sistemas assimétricos. Dentre elas, a mais comumente empregada é a PC-SAFT e suas variantes. Os resultados obtidos usando sua forma clássica pode apresentar alto desvio das curvas de equilíbrio experimentais para sistemas altamente assimétricos (VON SOLMS *et al.*, 2003). Nesse caso, é necessário o ajuste do modelo por meio do parâmetro  $k_{ij}$ , assim como nas equações de estado cúbicas (VON SOLMS *et al.*, 2003, 2006). Ainda assim, desvios em relação aos dados experimentais são recorrentes a elevadas pressões e próximo ao ponto crítico (FU *et al.*, 2006). Além disso, o tempo computacional necessário para esses tipos de modelo são muitos mais elevados que o gasto pelas equações de estado cúbicas, podendo demorar até dez vezes mais (VON SOLMS *et al.*, 2003).

Alternativamente a modelos mais complexos como PC-SAFT ou UNIFAC, a equação de estado cúbica pode ser utilizada alterando a regra de mistura. No lugar da regra de mistura quadrática (RMQ) descrita anteriormente, é possível aplicar uma regra de mistura cúbica (RMC) ao parâmetro energético e ao covolume, conforme exposto nas Eqs. 2.63 e 2.64 (CISMONDI *et al.*, 2010, ZABALOY, 2008), nas quais os parâmetros de interação binária  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$  tornam-se os parâmetros de interação ternária  $k_{ijk}$  e  $l_{ijk}$ .

$$a_{mix} = \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} \sum_{k=1}^{N_C} x_i x_j x_k \sqrt[3]{a_i a_j a_k} (1 - k_{ijk}) \quad (2.63)$$

$$b_{mix} = \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} \sum_{k=1}^{N_C} x_i x_j x_k \frac{(b_i + b_j + b_k)}{3} (1 - l_{ijk}) \quad (2.64)$$

Os parâmetros em que houver apenas dois números distintos entre os índices  $ijk$  devem ser estimados baseando-se em dados de sistemas binários e, quando ohuver três valores distintos na tríade  $ijk$ , deve-se utilizar dados de sistemas ternários. Enquanto a RMQ envolve  $N_C^2$  parâmetros em cada matriz de parâmetros de interação binária, sendo  $(N_C^2 - N_C)/2$  parâmetros distintos, a RMC envolve  $N_C^3$  parâmetros no total e  $N_C! + N_C!/(3!(N_C - 3)!)$  parâmetros distintos a serem estimados. Para o caso de um sistema binário, o segundo termo na expressão que determina o número de parâmetros distintos da RMC deve ser desprezado, uma vez que resultaria em fatorial de um número negativo. CISMONDI *et al.* (2010) utilizaram a RMC juntamente com a equação de estado cúbica RK-PR a fim de modelar sistemas assimétricos formados por parafinas e CO<sub>2</sub>. Para isso, os autores estimaram os parâmetros  $k_{ijk}$  em função da temperatura e  $l_{ijk}$  independentes da temperatura. Eles usaram dados de linhas críticas e líquido-líquido-vapor de sistemas binários para realizar os ajustes e obtiveram bons resultados. No entanto, grandes desvios foram obtidos em relação às curvas de bolha em diagramas de pressão versus composição para o

nonadecano e o eicosano. Posteriormente, CISMONTI *et al.* (2012) incorporaram dados de ELV às estimações e representaram cada um dos parâmetros desejados por meio de polinômios, cujos coeficientes foram estimados. Com isso, de forma geral, conseguiram obter resultados ainda melhores que o trabalho anterior.

## 2.5 Dados Experimentais

FLEMING *et al.* (2017) sintetizaram cinco sistemas parafínicos previamente estudados por DAUPHIN *et al.* (1999), cujas composições são apresentadas na Tabela 2.1, e os submetem à análise calorimétrica via DSC. Anteriormente, DAUPHIN *et al.* (1999) mediram dados de solubilidade dos mesmos sistemas. Os sistemas são compostos por parafinas contendo entre 10 e 36 carbonos. No sistema Bim 0, a série de parafinas é contínua. Os demais sistemas são bimodais, sendo que o número após o termo “Bim” em seus nomes indicam quantas parafinas estão ausentes no meio da série com relação ao sistema Bim 0. Os dados foram obtidos aquecendo-se as amostras, as quais haviam sido previamente resfriadas a  $-20^{\circ}\text{C}$ , visando a amenizar os efeitos cinéticos. Para isso, foi utilizada uma taxa de resfriamento de  $0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Os termogramas obtidos por FLEMING *et al.* (2017) são apresentados na Fig. 2.6, sendo possível observar efeito direto da composição das misturas em relação ao número de picos captados nos termogramas e as distâncias entre eles.

DO CARMO *et al.* (2018) realizaram análises de DSC de duas amostras de diesel, apresentadas na Fig. 2.7, usando a mesma taxa de resfriamento que FLEMING *et al.* (2017). As densidades e pesos moleculares médios das amostras são exibidos na Tabela 2.3. A fração de parafinas em cada grupamento de SCN foi medida por meio de cromatografia gasosa e os demais componentes em cada SCN foram levados em conta por meio de pseudocomponentes, conforme retratado na Tabela 2.2. De forma a complementar à análise de DSC, utilizando-se de uma centrífuga com controle de temperatura, foram medidas as frações de sólidos geradas em três diferentes temperaturas apresentadas na Tabela 2.4. Considerou-se que o sólido foi formado unicamente por parafinas e as composições das fases sólida e líquida, expostas na Fig. 2.8, foram medidas por cromatografia usando, respectivamente, o precipitado e o sobrenadante obtidos após a centrifugação.

Para o estudo de misturas assimétricas em sistemas parafínicos, CISMONTI *et al.* (2012) realizou uma revisão da literatura e reuniu uma grande quantidade de dados experimentais de sistemas binários envolvendo  $\text{CO}_2$  e n-alcenos indo do metano até o dotriacontano ( $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ ). Grande parte dos dados correspondem ao equilíbrio líquido-vapor por meio de isotermas no diagrama pressão versus composição, porém, também foram reunidos dados de equilíbrio líquido-líquido-vapor e de ponto crítico.

Tabela 2.1: Composições dos sistemas parafínicos sintetizados por FLEMING *et al.* (2017).

Componente	Bim 0	Bim 3	Bim 5	Bim 9	Bim 13
n-C10	63,90	64,25	64,65	65,63	66,4
n-C18	4,285	4,922	5,362	6,967	10,6
n-C19	3,844	4,419	4,874	6,289	9,65
n-C20	3,473	3,944	4,388	5,684	8,71
n-C21	3,116	3,550	4,072	5,103	-
n-C22	2,789	3,213	3,541	4,601	-
n-C23	2,507	2,883	3,172	-	-
n-C24	2,254	2,656	2,824	-	-
n-C25	2,001	2,337	-	-	-
n-C26	2,006	-	-	-	-
n-C27	1,595	-	-	-	-
n-C28	1,442	-	-	-	-
n-C29	1,263	1,436	-	-	-
n-C30	1,120	1,277	1,442	-	-
n-C31	0,991	1,145	1,248	-	-
n-C32	0,877	1,000	1,115	1,444	-
n-C33	0,802	0,887	1,002	1,279	-
n-C34	0,694	0,787	0,865	1,128	1,723
n-C35	0,515	0,681	0,760	0,997	1,521
n-C36	0,530	0,617	0,682	0,880	1,377

Complementarmente, DA SILVA *et al.* (2018) estudaram sistemas multicomponentes envolvendo parafinas e CO<sub>2</sub> e mediram dados de equilíbrio líquido-vapor, sólido-líquido e sólido-líquido-vapor. Para isso, foram utilizadas temperaturas entre 290K e 353K e pressões de até 700 bar. Os dados foram obtidos de forma direta via inspeção visual variando-se as condições de pressão e temperatura da célula utilizada. As composições das amostras estudadas são apresentadas na Tabela 2.5 e os pontos experimentais medidos encontram-se na Fig. 2.9.

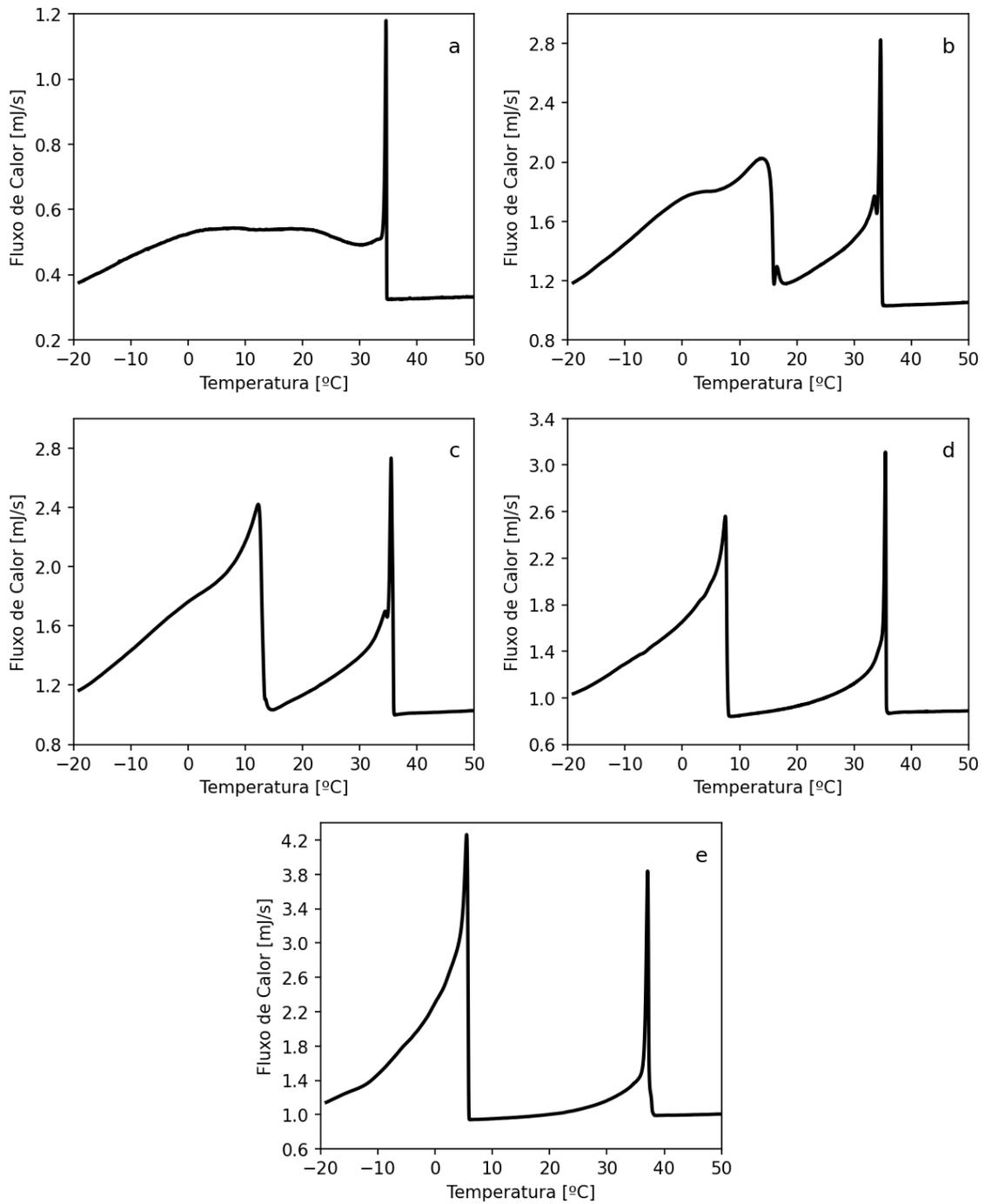


Figura 2.6: Termogramas dos sistemas parafínicos sintetizados por FLEMING *et al.* (2017): a) Bim 0; b) Bim 3; c) Bim 5; d) Bim 9; e) Bim 13.

Tabela 2.2: Composições mássicas das amostras de diesel estudadas por DO CARMO *et al.* (2018) representadas por suas frações parafínicas e o resto dos componentes aglomerados em pseudocomponentes.

SCN	Diesel 1		Diesel 2	
	Parafinas	Pseudocomponentes	Parafinas	Pseudocomponentes
7	0,0425	0,1648	0,0381	–
8	0,2675	0,3501	0,2739	0,6361
9	0,6065	1,8255	0,6904	2,0678
10	0,8774	3,6571	1,0023	4,2041
11	1,1587	5,5495	1,4262	5,9890
12	1,4446	6,5777	1,8173	7,3054
13	1,7070	8,2085	2,0958	9,0891
14	2,1668	7,9017	2,4777	8,9089
15	2,4542	7,8873	2,7530	7,6142
16	2,0144	5,9382	2,2158	5,7477
17	1,8993	6,5838	2,0610	6,5043
18	1,4592	5,2393	1,4776	4,7995
19	1,2696	3,9245	1,2305	3,4036
20	0,9988	2,9136	0,9250	2,3690
21	0,8265	2,2486	0,7235	1,7022
22	0,6255	1,9275	0,5303	1,4064
23	0,4629	1,5370	0,3918	1,0958
24	0,3227	1,1219	0,2712	0,7386
25	0,2451	0,8569	0,2176	0,5743
26	0,1707	0,7733	0,1600	0,4999
27	0,1368	0,6165	0,1296	0,4275
28	0,0937	0,6079	0,0980	0,3745
29	0,0625	0,4312	0,0658	0,3048
30	0,0428	0,4356	0,0461	0,2410
31	0,0253	0,3958	0,0310	0,2329
32	0,0159	0,3053	0,0182	0,1759
33	0,0085	0,2830	0,0106	0,1595
34	0,0070	0,3259	0,0054	0,1325
35	-	-	0,0033	0,1384

Tabela 2.3: Densidade e peso molecular das amostras de diesel apresentadas por DO CARMO *et al.* (2018).

Amostra	Densidade [kg/m <sup>3</sup> ]	Peso molecular [g/mol]
1	828,2	202,9
2	824,5	201,3

Tabela 2.4: Fração mássica percentual de sólido parafínico obtida variando-se a temperatura das amostras de diesel de DO CARMO *et al.* (2018)

Temperatura [°C]	Amostra 1	Amostra 2
0,6	0,29	0,26
-5	0,68	0,52
-10	1,37	1,14

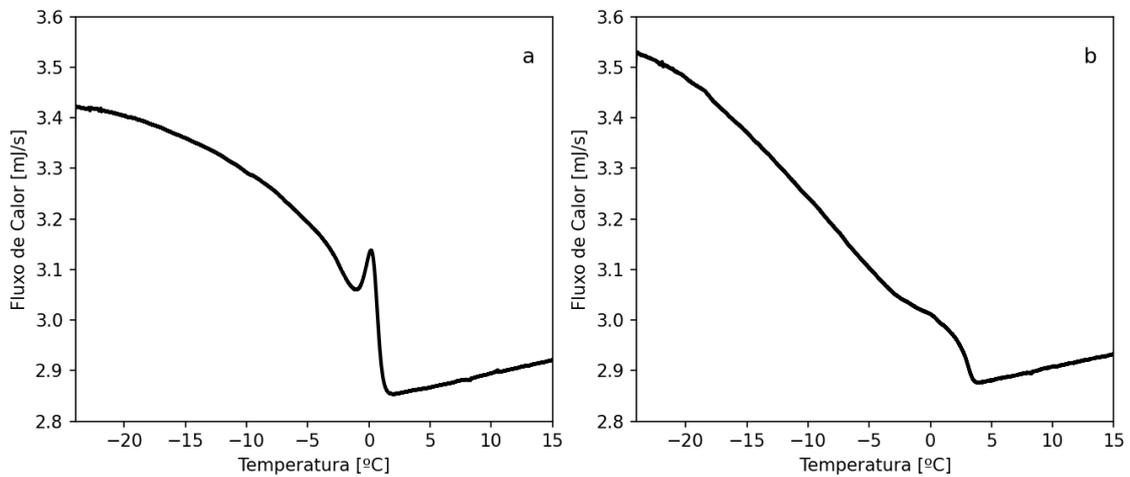


Figura 2.7: Termogramas das amostras de diesel sintetizados por DO CARMO *et al.* (2018): a) Amostra 1; b) Amostra 2.

Tabela 2.5: Composições dos sistemas parafínicos com CO<sub>2</sub> sintetizados por DA SILVA *et al.* (2018).

Componente	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
CO <sub>2</sub>	19,32	39,09	58,22	78,81
n-C12	69,65	52,58	36,07	18,29
n-C22	4,52	3,41	2,34	1,19
n-C23	3,62	2,73	1,87	0,95
n-C24	2,89	2,18	1,50	0,76

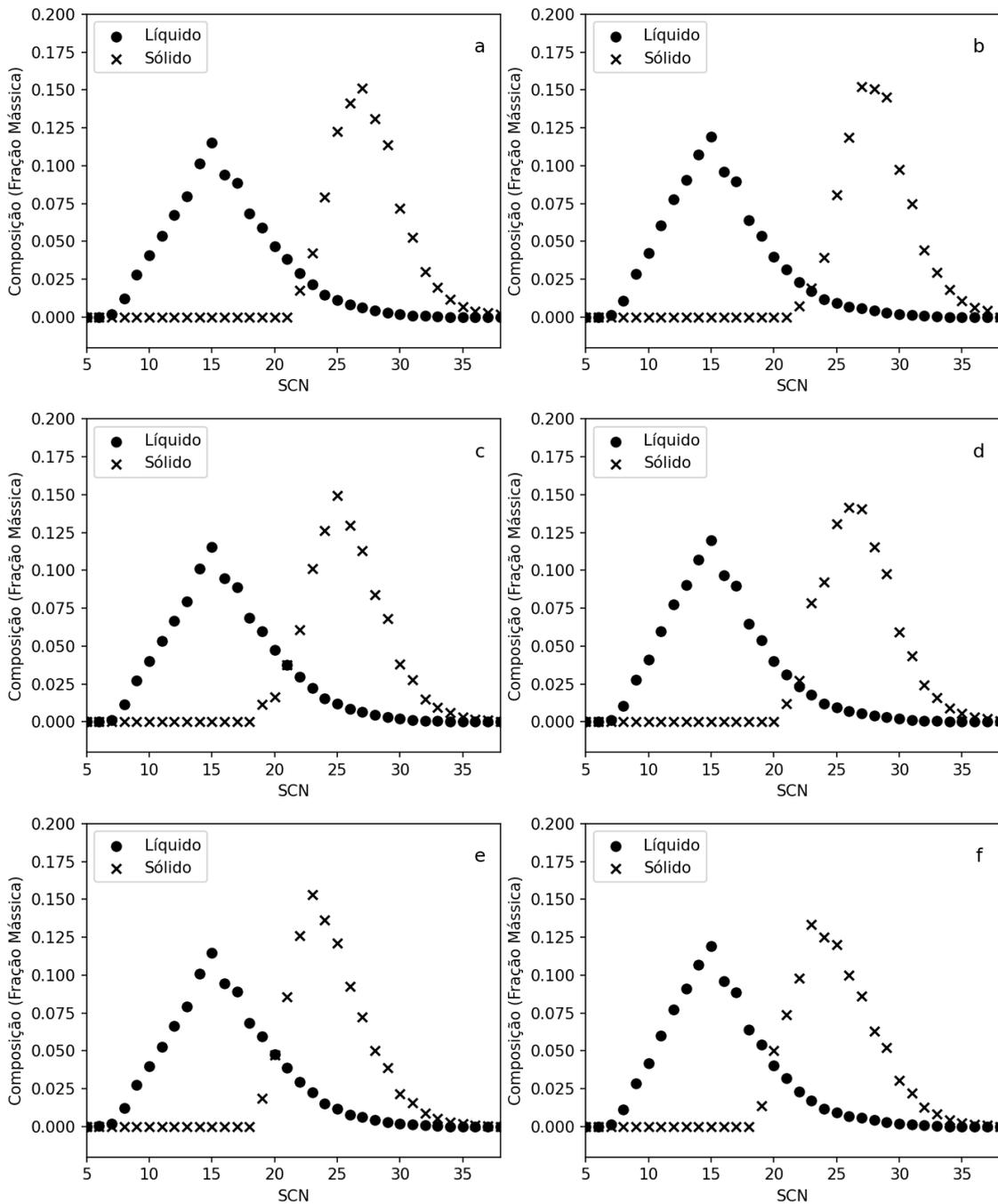


Figura 2.8: Composição das fases líquida e sólida das amostras de diesel de DO CARMO *et al.* (2018) em diferentes temperaturas: a) Amostra 1 a  $0,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; b) Amostra 2 a  $0,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; c) Amostra 1 a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; d) Amostra 2 a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; e) Amostra 1 a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; f) Amostra 2 a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

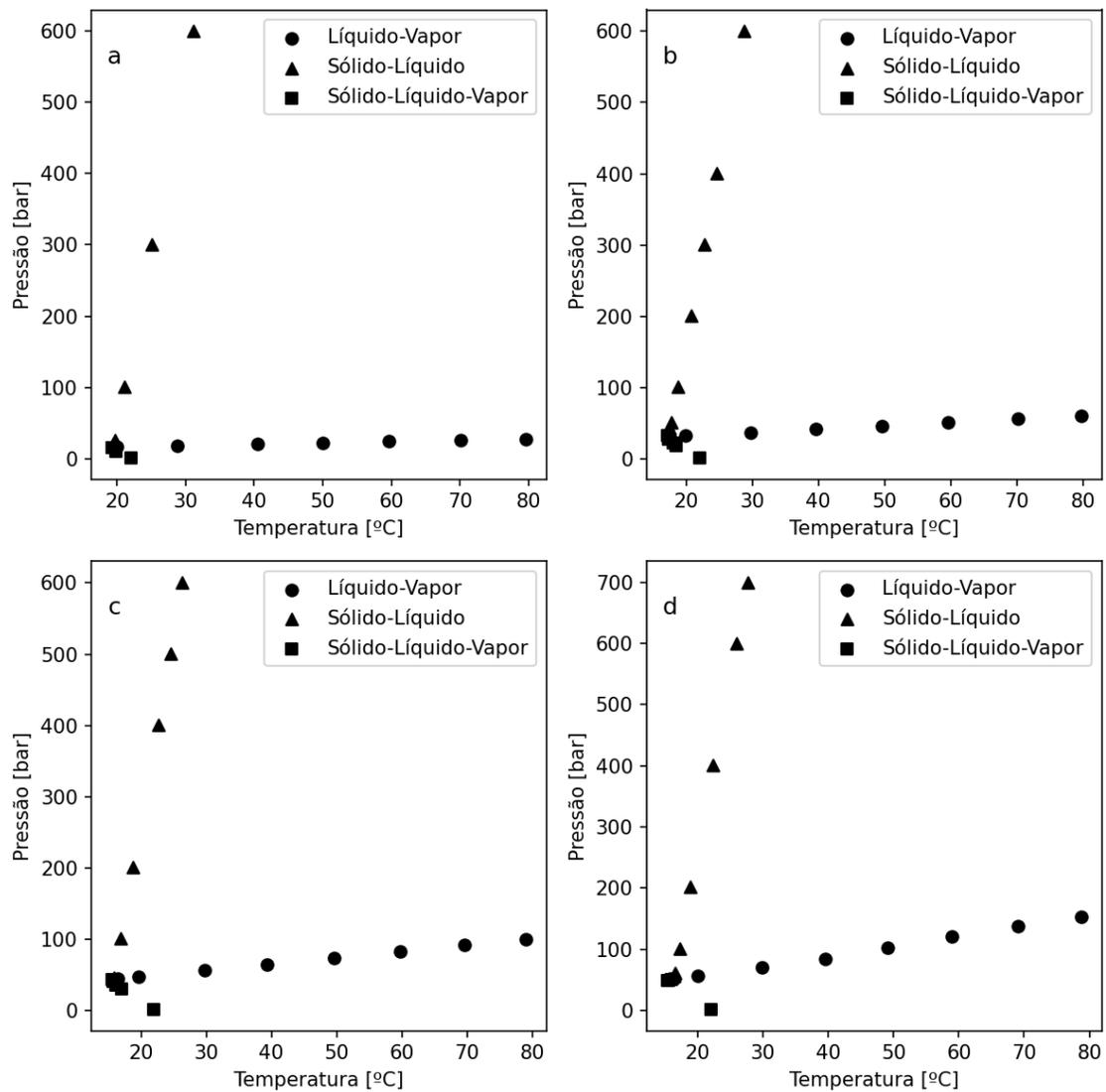


Figura 2.9: Dados de equilíbrio dos sistemas parafínicos com CO<sub>2</sub> sintetizados por DA SILVA *et al.* (2018): a) Amostra 1 (20% CO<sub>2</sub>); b) Amostra 2 (40% CO<sub>2</sub>); c) Amostra 3 (60% CO<sub>2</sub>); d) Amostra 4 (80% CO<sub>2</sub>).

# Capítulo 3

## Metodologia

### 3.1 Modelagem do Equilíbrio de Fases

Neste capítulo são apresentados os modelos utilizados para descrever as fases fluidas e sólidas e as correlações empregadas no cálculo das propriedades necessárias para utilização dos modelos selecionados.

#### 3.1.1 Modelagem da Fase Fluida

Foi empregada para o cálculo de fases fluidas a equação de estado de Peng-Robinson, apresentada na Eq. 3.1, em que  $a$  é um parâmetro energético,  $b$  é o covolume e  $v$  é o volume molar.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (3.1)$$

Os parâmetros  $a$  e  $b$  de componentes puros são obtidos por meio das Eqs. 3.2 e 3.3 respectivamente, nas quais  $T_c$  e  $P_c$  são a temperatura e a pressão críticas e  $\alpha$  é um parâmetro relacionado à distância entre a temperatura do sistema e a temperatura crítica do componente, conforme exposto na Eq. 3.4. Nesta, o parâmetro  $\kappa$  é uma função do fator acêntrico do componente,  $\omega$ , e é calculado a partir da Eq. 3.5 se  $\omega \leq 2$  e a partir da Eq. 3.6 para  $\omega > 2$ .

$$a_i = \frac{0,45724\alpha_i (RT_{c_i})^2}{P_{c_i}} \quad (3.2)$$

$$b_i = \frac{0,0778RT_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (3.3)$$

$$\alpha_i = \left[ 1 + \kappa_i \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right) \right]^2 \quad (3.4)$$

$$\kappa_i = 0,3764 + 0,15423\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \quad (3.5)$$

$$\kappa_i = 0,3796 + 1,4850\omega_i - 0,16442\omega_i^2 + 0,016673\omega_i^3 \quad (3.6)$$

Para o cálculo de misturas, são utilizadas a regra de mistura quadrática com a regra de combinação clássica, apresentadas previamente nas Eqs. 2.61 e 2.62 para os parâmetros  $a$  e  $b$ , respectivamente.

Com isso, o coeficiente de fugacidade de um componente em uma mistura,  $\hat{\phi}_i$ , de uma fase fluida é calculado por meio da Eq. 3.7, em que  $\partial a_{mix}/\partial x_i$  e  $\partial b_{mix}/\partial x_i$  são obtidas por meio das Eqs. 3.8 e 3.9, respectivamente. O discernimento entre as fases líquida e vapor é realizado por meio da seleção adequada do volume molar ao solucionar a Eq. 3.1 com respeito a  $v$ . As raízes negativas ou inferiores ao covolume são descartadas. Feito isso, entre as raízes restantes, a maior diz respeito à fase vapor e a menor, à fase líquida. Para calcular o coeficiente de fugacidade de uma substância pura, basta substituir na Eq. 3.7 os parâmetros  $a_{mix}$  e  $b_{mix}$  pelos parâmetros  $a$  e  $b$  da substância pura. As Eqs. 3.8 e 3.9, por sua vez, se reduzem a  $2a_i$  e  $2b_i$ , respectivamente.

$$\hat{\phi}_i = \left( \frac{\frac{db_{mix}}{dx_i} - b_{mix}}{b_{mix}} \right) \left( \frac{Pv}{RT} - 1 \right) - \ln \left[ \frac{(v - b_{mix})P}{RT} \right] - \frac{a_{mix}}{2\sqrt{2}b_{mix}RT} \left[ \frac{da_{mix}}{dx_i} - \frac{da_{mix}}{dx_i} - b_{mix} \right] \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial a_{mix}}{\partial x_i} = 2 \sum_{j=1}^{N_C} x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial a_{mix}}{\partial x_i} = 2 \sum_{j=1}^{N_C} x_j (b_i + b_j) (1 - l_{ij}) \quad (3.9)$$

No cálculo do ESL por meio da Eq. 2.51 utilizando uma equação de estado para modelar o líquido, o coeficiente de atividade de um componente na fase líquida é expresso conforme a Eq. 3.10.

$$\gamma_i^{liq} = \frac{\hat{f}_i^{liq}}{x_i f_i^{liq}} \quad (3.10)$$

Para as parafinas, foram utilizadas as correlações propostas por MARANO e HOLDER (1997), exibidas nas Eqs. 3.11, 3.12 e 3.13, para o cálculo de  $T_c$ , em Kelvin,  $P_c$ , em bar, e  $\omega$ , respectivamente. As propriedades críticas do CO<sub>2</sub> exibidas

na Tabela 3.1 são as apresentadas por POLING *et al.* (2001).

Tabela 3.1: Temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico do CO<sub>2</sub> (POLING *et al.*, 2001).

$T_c[K]$	$P_c[bar]$	$\omega$
304,12	73,74	0,225

$$T_{c_i} = 1020,71 - 892,82 \exp[-0,1981 (SCN_i - 0,896021)^{0,629752}] \quad (3.11)$$

$$P_{c_i} = 1336,74 \exp[-2,111827 (SCN_i + 3,625581)^{0,258439}] \quad (3.12)$$

$$\omega_i = -6,5597 + 3,383261 (SCN_i + 23,608415)^{0,20877} \quad (3.13)$$

Outra modelagem também usada neste estudo para a fase líquida consiste na utilização do modelo acima descrito, porém substituindo a regra de mistura quadrática pela regra de mistura cúbica para o parâmetro energético da equação de estado, já apresentada na Eq. 2.63. Nesse caso, o coeficiente de fugacidade continua sendo obtido por meio da Eq. 3.7, porém, a derivada do parâmetro  $a_{mix}$  em função da composição deve ser calculadas por meio da Eq. 3.14 em vez da Eq. 3.8, usada para o caso da RMQ.

$$\frac{da_{mix}}{dx_i} = 3 \sum_{j=1}^{N_C} \sum_{k=1}^{N_C} x_j x_k \sqrt[3]{a_i a_j a_k} (1 - k_{ijk}) \quad (3.14)$$

Por fim, o último modelo também utilizado para a fase líquida foi a combinação dos modelos UNIFAC modificado e a equação do volume livre de Flory, conforme a Eq. 3.15 (COUTINHO *et al.*, 2006). Para isso, o coeficiente de atividade do componente na fase é calculado a partir da soma entre o termo residual do coeficiente de atividade obtido pelo modelo UNIFAC modificado, proposto por LARSEN *et al.* (1987), e a contribuição configuracional obtida por meio da equação do volume livre de Flory, como proposto por COUTINHO e DARIDON (2001).

$$\ln \gamma_i^{liq} = \ln \gamma_i^{combinatorial} + \ln \gamma_i^{residual} \quad (3.15)$$

### 3.1.2 Modelagem da Fase Sólida

Para alguns sistemas nos quais um componente é muito mais pesado que os demais, a depender das condições de temperatura e pressão aplicadas, é plausível admitir que a

fase sólida é pura, ou seja, é formada apenas por um único componente. Nesses casos, a fugacidade pode ser calculada diretamente a partir da Eq. 2.52. Para sistemas em que mais de um componente precipita, será empregado o modelo UNIQUAC modificado (COUTINHO, 1998), apresentado nas Eqs. 2.53 a 2.59. Aplicando-se a Eq. 3.16, na qual  $g^E$  é calculada por meio da Eq. 2.53, obtém-se a expressão para o cálculo do coeficiente de atividade de um componente na fase sólida,  $\gamma_i^{solid}$ , segundo exibido na Eq. 3.17. O termo  $\tau_{ij}$  é calculado de acordo com a Eq. 3.18.  $\tau_{ij}$  é função do parâmetro  $\lambda_{ij}$ , o qual COUTINHO (1998) considera como tendo o valor do  $\lambda_{ii}$  referente à parafina  $i$  ou  $j$  de menor cadeia. Para que seja considerado que uma parafina e outra de maior cadeia tenham interação de magnitude diferente da presente entre duas parafinas de mesmo tamanho, foi acrescentado um parâmetro  $\Delta\lambda$  de ajuste a  $\lambda_{ij}$ , conforme exposto na Eq. 3.19, o qual deve ser estimado com base em dados de ESL.

$$RT \ln \gamma_i^{solid} = \left( \frac{\partial (N_{tot} g^E)}{\partial n_i} \right) \Big|_{T, P, n_j (j \neq i)} \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i^{solid} = & \ln \left( \frac{\Phi_i}{x_i^{solid}} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i^{solid}} - \frac{Z}{2} q_i \left( \ln \left( \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) + q_i \\ & - q_i \ln \left( \sum_{j=1}^{N_C} \theta_j \tau_{ji} \right) - q_i \sum_{j=1}^{N_C} \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^{N_C} \theta_k \tau_{kj}} \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left( - \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{jj}}{q_j RT} \right) \quad (3.18)$$

$$\lambda_{ij}^* = \lambda_{ij} (1 + \Delta\lambda) \quad (3.19)$$

As temperaturas de fusão e de transição cristalina e as entalpias de fusão e transição cristalinas, necessárias na Eq. 2.51, são calculadas, respectivamente, de acordo com as Eqs. 3.20, 3.21, 3.22 e 3.23, utilizadas por COUTINHO e DARIDON (2001). As temperaturas são dadas em Kelvin e as entalpias em kJ/mol.  $\Delta h^{tot}$ , obtida por meio da Eq. 3.24, é a entalpia molar total, ou seja, a soma entre as entalpias molares de fusão e de transição cristalina. De acordo com COUTINHO *et al.* (2006), apenas parafinas com tamanhos de cadeias iguais ou inferiores a 41 carbonos passam por transição cristalina antes de fundir. Como parafinas com cadeias maiores já estariam estruturadas de forma ortorrômbica, considera-se que suas entalpias de transição cristalina são nulas e que suas entalpias de fusão,  $\Delta h^{fus}$ , passam a ser calculadas por meio da Eq. 3.24.

$$T_i^{fus} = 421,63 - 1936412 \exp \left[ -7,8945 (SCN_i - 1)^{0,07194} \right] \quad (3.20)$$

$$T_i^{tr} = 420,42 - 134784 \exp[-4,344 (SCN_i + 6,592)^{0,14627}] \quad (3.21)$$

$$\Delta h_i^{fus} = 0,00355 SCN_i^3 - 0,2376 SCN_i^2 + 7,4 SCN_i - 34,814 \quad (3.22)$$

$$\Delta h_i^{tr} = \Delta h_i^{tot} - \Delta h_i^{fus} \quad (3.23)$$

$$\Delta h_i^{tot} = 3,7791 SCN_i - 12,654 \quad (3.24)$$

## 3.2 Cálculo do Fluxo de Calor para Simulação da Curva de DSC

O termograma obtido como resultado de um experimento de DSC fornece o fluxo de calor ao longo do tempo. A pressão constante, o calor trocado pelo sistema se iguala à variação de entalpia do mesmo. Além disso, conhecendo-se a taxa de variação de temperatura do experimento, pode-se relacionar o fluxo de calor diretamente com a temperatura do sistema. Desta forma, a Eq. 3.25 relaciona o fluxo de calor à variação da entalpia do sistema com a temperatura e à taxa de variação de temperatura. Na Eq. 3.25,  $t$  é o tempo,  $Q$  é o calor e  $\Delta h$  é a diferença entre a entalpia do sistema e um estado de referência.

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{\partial \Delta h}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.25)$$

A taxa de variação de temperatura é um parâmetro conhecido do experimento. A derivada da entalpia em relação à temperatura pode ser calculada numericamente segundo a Eq. 3.26. Desta forma, o cálculo de equilíbrio deve ser realizado duas vezes: uma com temperatura igual a  $T + \Delta T$  e outra igual a  $T - \Delta T$ . Serão obtidas composições e frações das fases distintas em cada um dos casos e, assim, as entalpias molares do sistema serão calculadas em cada ponto de equilíbrio de acordo com a Eq. 3.27. Nesta equação,  $N_F$  é o número de fases do sistema,  $j$  representa a fase a que as variáveis se referem e  $\beta$  é a fração molar da fase.

$$\frac{\partial \Delta h}{\partial T} = \frac{\Delta h(T + \Delta T) - \Delta h(T - \Delta T)}{2\Delta T} \quad (3.26)$$

$$\Delta h = \sum_{j=1}^{N_F} \beta^j \Delta h^j \quad (3.27)$$

Para o cálculo da entalpia do sistema, foi considerado o caminho termodinâmico

apresentado na Fig. 3.1. Nele, é considerado um estado de referência de gás ideal a  $T_0$  e  $P_0$ , localizado no ponto 0. Para o cálculo da entalpia de uma fase líquida, deve-se seguir o caminho termodinâmico até o ponto 3, no qual o gás ideal foi levado às  $T$  e  $P$  do sistema e a entalpia residual,  $h^R$ , foi levada em conta. Para uma fase sólida, o caminho deve ser percorrido até o ponto 10. Aqui, o líquido foi levado às  $T^{fus}$  e  $P^{fus}$  dos compostos do sistema, onde são consideradas as fusões dos compostos, em seguida, às  $T^{tr}$  e  $P^{tr}$  dos compostos, onde as transições cristalinas ocorrem, e, então, de volta às  $T$  e  $P$  do sistema. Por fim, é levada em consideração a contribuição da entalpia em excesso da solução. Todas as etapas apresentadas na Fig. 3.1 são expostas nas Eqs 3.28 a 3.37, expressas como a diferença entre as entalpias de dois pontos consecutivos, indicados pelos numerais nos sobrescritos. Da Equ. 3.28 à Eq. 3.37, os sobrescritos  $gi$ ,  $s1$  e  $s2$  remetem a propriedades de gás ideal, de sólido com estrutura 1 e de sólido com estrutura 2, respectivamente. A estrutura 2 é ortorrômbica, estrutura a partir da qual considera-se que as parafinas em mistura fundem.

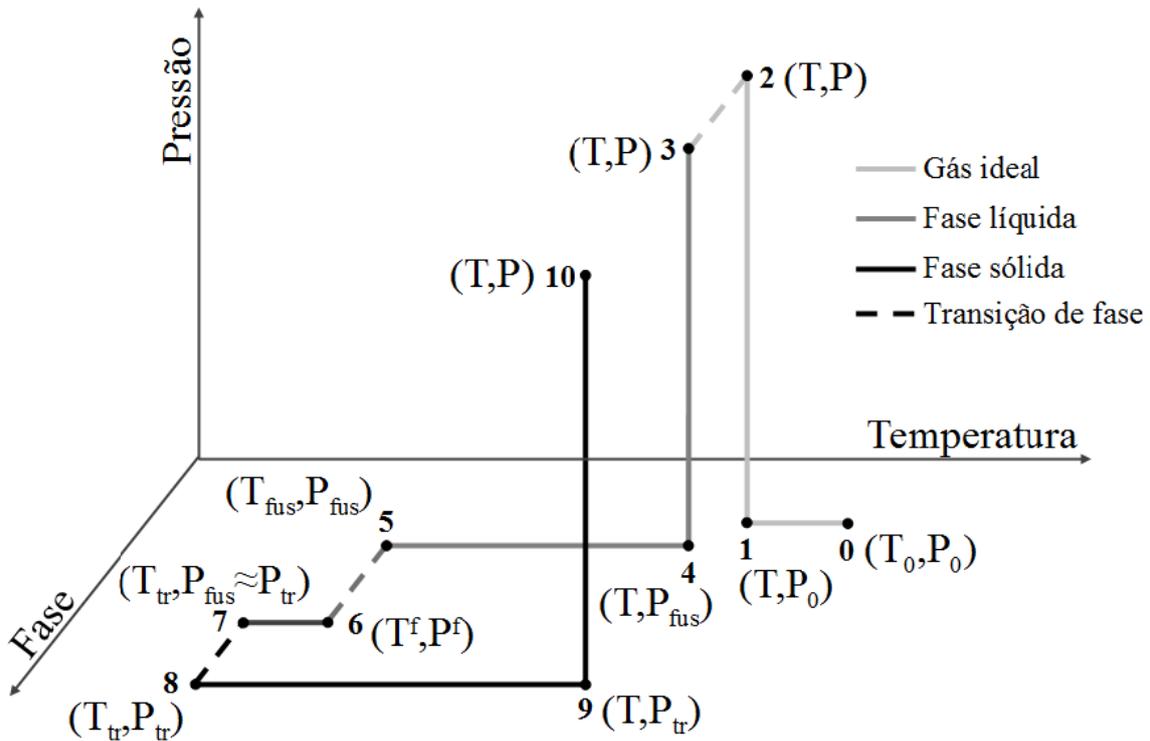


Figura 3.1: Caminho termodinâmico empregado para o cálculo das entalpias molares das fases.

$$h_i^1 - h_i^0 = \int_{T_0}^T C_{P_i}^{gi} dT \quad (3.28)$$

$$h_i^2 - h_i^1 = \int_{P_0}^P \left[ v_i^{gi} - T \left( \frac{\partial v_i^{gi}}{\partial T} \right)_P \right] dP = 0 \quad (3.29)$$

$$h_i^3 - h_i^2 = h_i^{liq}(T, P) - h_i^{gi}(T, P) = h_i^R(T, P) \quad (3.30)$$

$$h_i^4 - h_i^3 = \int_P^{P_i^{fus}} \left[ v_i^{liq} - T_i^{fus} \left( \frac{\partial v_i^{liq}}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (3.31)$$

$$h_i^5 - h_i^4 = \int_T^{T_i^{fus}} C p_i^{liq} dT \quad (3.32)$$

$$h_i^6 - h_i^5 = -\Delta h_i^{fus} \quad (3.33)$$

$$h_i^7 - h_i^6 = \int_{T_i^{fus}}^{T_i^{tr}} C p_i^{s1} dT \quad (3.34)$$

$$h_i^8 - h_i^7 = -\Delta h_i^{tr} \quad (3.35)$$

$$h_i^9 - h_i^8 = \int_{T_i^{tr}}^T C p_i^{s2} dT \quad (3.36)$$

$$h_i^{10} - h_i^9 = \int_{P_i^{fus}}^P \left[ v_i^{s2} - T_i^{fus} \left( \frac{\partial v_i^{s2}}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (3.37)$$

Considerando que as capacidades caloríficas das fases sólidas nas estruturas 1 e 2,  $Cp^{s1}$  e  $Cp^{s2}$ , sejam aproximadamente iguais, ambas serão reduzidas a  $Cp^{solid}$ . Com isso, obtém-se a expressão geral para o cálculo da entalpia de uma fase sólida com base no caminho termodinâmico traçado na Fig. 3.1, apresentada na Eq. 3.38. O termo  $h_i^{gi}(T_0, P_0)$ , presente na Eq. 3.38, corresponde à entalpia do estado de referência de gás ideal a  $T_0$  e  $P_0$ . Neste trabalho, foram considerados  $T_0 = 298,15$  K e  $P_0 = 1$  bar.

$$\begin{aligned} h_i^{solid} = & h_i^{gi}(T_0, P_0) + \int_{T_0}^T C p_i^{gi} dT + h_i^R(T, P, \underline{x}^{solid}) \\ & + \int_{T_i^{fus}}^T (C p_i^{solid} - C p_i^{liq}) dT - \Delta h_i^{fus} - \Delta h_i^{tr} \\ & + \int_P^{P_i^{fus}} \left[ (v_i^{solid} - v_i^{liq}) - T_i^{fus} \left( \frac{\partial (v_i^{solid} - v_i^{liq})}{\partial T} \right)_P \right] dP \end{aligned} \quad (3.38)$$

Considerando que a contribuição das capacidades caloríficas dos componentes nas fases sólida e líquida são muito pequenas frente às contribuições das entalpias de fusão e de transição cristalina, pode-se desprezar a segunda integral do lado

direito da Eq. 3.38. Além disso, como as diferenças entre os volumes molares dos componentes nas fases sólida e líquida são pequenas, para sistemas a baixas pressões pode-se desprezar também a integral em pressão na Eq. 3.38. Dadas as duas considerações acima e se levando em conta todos os componentes que compõem a fase sólida, sua entalpia será calculada por meio da Eq. 3.39. Nela,  $h^E$  corresponde à contribuição da entalpia em excesso, que é calculada a partir das derivadas com respeito à temperatura dos coeficientes de atividade de todos os compostos que compõem a fase sólida, conforme indicado na Eq. 3.40.

$$h^{solid}(T, P, \underline{x}^{solid}) = \sum_{i=1}^{N_C} x_i^{solid} \left( h_i^{gi}(T_0, P_0) + \int_{T_0}^T C p_i^{gi} dT - \Delta h_i^{fus} - \Delta h_i^{tr} \right) + h^R(T, P, \underline{x}^{solid}) + h^E(T, \underline{x}^{solid}) \quad (3.39)$$

$$h^E(T, \underline{x}^{solid}) = -RT^2 \sum_{i=1}^{N_C} x_i^{solid} \left( \frac{\ln \gamma_i^{solid}}{\partial T} \right)_{P, \underline{x}} \quad (3.40)$$

Analogamente, a entalpia da fase líquida é calculada de acordo com a Eq. 3.41.

$$h^{liq}(T, P, \underline{x}^{liq}) = \sum_{i=1}^{N_C} x_i^{liq} \left( h_i^{gi}(T_0, P_0) + \int_{T_0}^T C p_i^{gi} dT \right) + h^R(T, P, \underline{x}^{liq}) \quad (3.41)$$

### 3.3 Algoritmo para Cálculo de Equilíbrio de Fases

Com exceção aos diagramas pressão versus temperatura e pressão versus composição traçados por completo, todos os demais cálculos de equilíbrio de fases deste trabalho foram realizados a partir do algoritmo genérico apresentado na Fig. 3.2.

Para que o algoritmo seja inicializado, são necessários o número de fases do sistema,  $N_F$ , a matriz com as composições de todos os componentes em todas as fases,  $\underline{x}$ , o número de variáveis independentes do método de Newton,  $N_{var}$ , e quais são essas variáveis independentes, representadas pelo vetor  $\underline{X}$ . Serão convergidas no método de Newton  $N_F - 1$  variáveis independentes ( $N_{var} = N_F - 1$ ). As variáveis que podem estar contidas em  $\underline{X}$ , neste tipo de algoritmo, são  $T$ ,  $P$  e  $\underline{\beta}$ . Para evitar futuros problemas de mal condicionamento de matrizes, sugere-se a utilização do logaritmo de  $T$  e  $P$  em vez de simplesmente  $T$  e  $P$  (MICHELSEN, 1980).

Após a inicialização, são calculados os coeficientes de fugacidade e/ou de atividade dos componentes nas fases do sistema e, com isso, calcula-se a matriz de fatores de equilíbrio,  $K$ , que contém  $N_C(N_F - 1)$  elementos. Salvam-se os valores atuais da matriz de composições na matriz auxiliar  $\underline{x}^{old}$  e então realiza-se o cálculo das  $N_{var}$  funções resíduo,  $F_{res}$ , em que o sobrescrito  $k$  é relativo a qual função resíduo

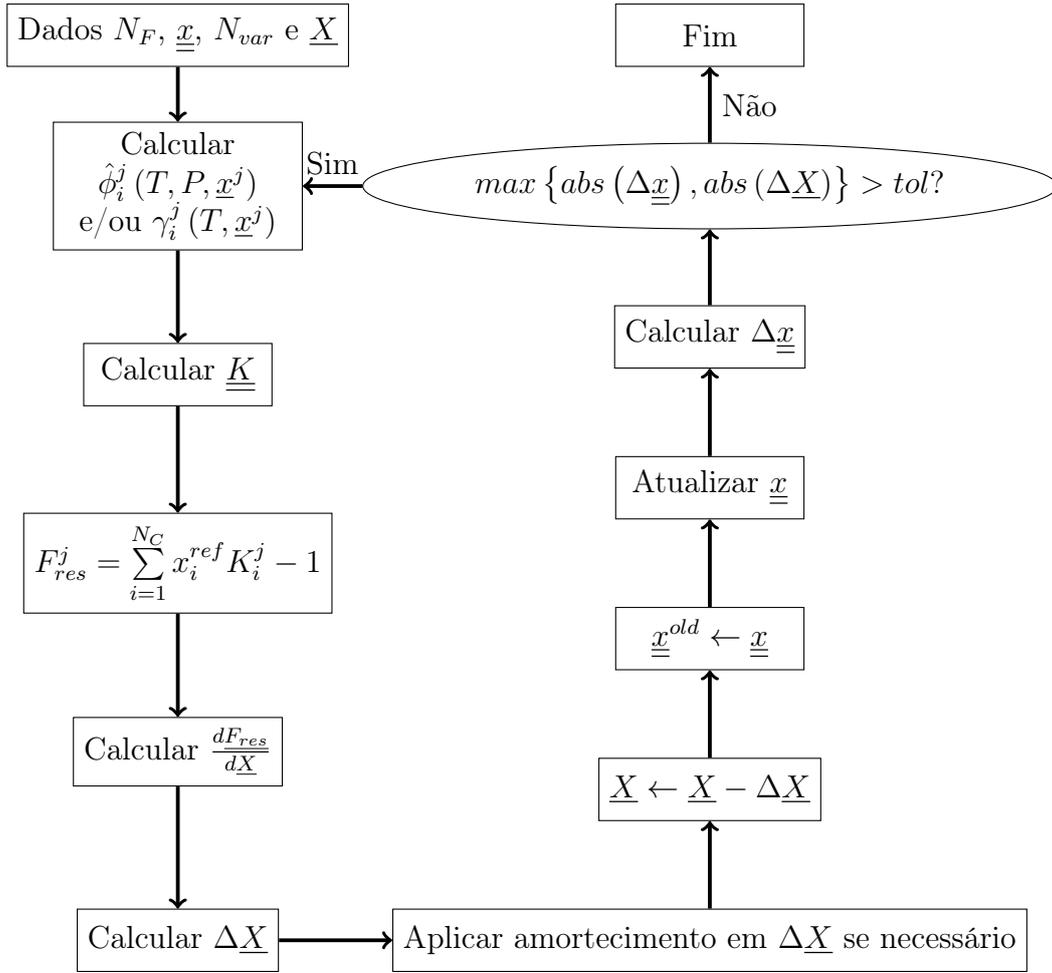


Figura 3.2: Algoritmo genérico composto pelos métodos das substituições sucessivas e de Newton para cálculo de equilíbrio de fases.

está sendo calculada. Estas são definidas como o somatório em torno de todos os componentes do produto entre o fator de equilíbrio do componente  $i$  na fase  $k$  e a fração molar do mesmo componente na fase líquida, que, aqui, é utilizada como a fase de referência. Em seguida, são calculadas as derivadas das funções resíduo com respeito às variáveis independentes. Por fins de praticidade, estas são calculadas numericamente. Em seguida, soluciona-se o sistema representado na Eq. 3.42, referente ao método de Newton, por meio do método de decomposição LU e, assim, encontram-se os passos  $\Delta\underline{X}$  utilizados para atualizar as variáveis independentes.

$$\frac{d\underline{F}_{res}}{d\underline{X}} \cdot \Delta\underline{X} = \underline{F}_{res} \quad (3.42)$$

Antes de atualizar as variáveis, analisa-se se os valores dos passos não são muito grandes. Para isso, calcula-se a razão entre o valor absoluto do passo de cada uma das variáveis e o valor da própria variável multiplicado por 0,9, conforme ilustrado na Eq. 3.43. O valor de amortecimento dos passos,  $\Omega$ , será representado pelo maior das razões. Se esse valor for superior a 1, significa que ao menos um dos passos

foi superior a 90% do valor original da variável independente correspondente. Se isso ocorrer, todo o vetor  $\underline{\Delta X}$  deverá ser dividido por  $\Omega$ , de forma que seja alterada apenas a sua magnitude e não a sua direção. Este cálculo garantirá que a variável independente de maior variação adquirirá um novo valor equivalente a 10% do anterior. Dependendo do caso, esse limite do passo pode ser alterado substituindo-se o fator 0,9 por outro valor.

$$\Omega = \max \left[ \text{abs} \left( \frac{\underline{\Delta X}^k}{0,9\underline{X}} \right) \right] \quad (3.43)$$

Após o cálculo do amortecimento e análise de sua necessidade, as variáveis independentes são enfim atualizadas. Em seguida, atualizam-se também as composições da fase de referência, líquida, por meio da Eq. 3.44 e as composições das demais fases  $j$  a partir da Eq. 3.45. Calcula-se o desvio relativo,  $\underline{\Delta x}$ , entre as composições na iteração atual e na iteração anterior, dadas por  $\underline{x}$  e  $\underline{x}^{old}$  respectivamente, conforme apresentado na Eq. 3.46. O desvio relativo é adotado aqui a fim de possibilitar a comparação dos desvios para as composições e as variáveis independentes do método de Newton, visto que as variáveis apresentam ordens de grandezas bem distintas. Este método se mostra necessário pois, em alguns casos, trabalha-se com composições muito pequenas, principalmente nas fases sólidas e vapor, as quais podem induzir o método a falsa convergência caso seja utilizado o desvio absoluto. Com isso, o critério de convergência utilizado consiste na comparação do maior valor absoluto entre todos os desvios das composições e variáveis independentes com uma tolerância previamente definida. Se o maior valor for maior que a tolerância, o método é direcionado para uma nova iteração, retornando para o cálculo dos coeficientes de fugacidade e/ou atividade. Caso contrário, o algoritmo é terminado.

$$x_i^{ref} = \frac{z_i}{1 + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq ref}}^{N_F} \beta^k (K_i^k - 1)} \quad (3.44)$$

$$x_i^j = \frac{z_i K_i^j}{1 + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq ref}}^{N_F} \beta^k (K_i^k - 1)} \quad (3.45)$$

$$\underline{\Delta x} = \frac{\underline{x}^{old} - \underline{x}}{\underline{x}^{old}} \quad (3.46)$$

Na continuação deste capítulo, são apresentadas as estratégias para traçar as curvas desejadas, nas quais o algoritmo acima discutido será empregado.

### 3.3.1 Curva Calorimétrica

Para o cálculo dos termogramas dos sistemas parafínicos, são realizados cálculos a pressão,  $P$ , e composição global,  $\underline{z}$ , constantes e pré-definidas. Os passos a serem seguidos são encontrados na Fig. 3.3. Define-se um intervalo de temperatura no qual será calculada a curva calorimétrica. Este é delimitado pela temperatura superior inicial  $T_{ini}$  e a temperatura inferior final  $T_{final}$ . Define-se também um intervalo de temperatura  $\Delta T$  utilizado para espaçar cada ponto que será calculado.

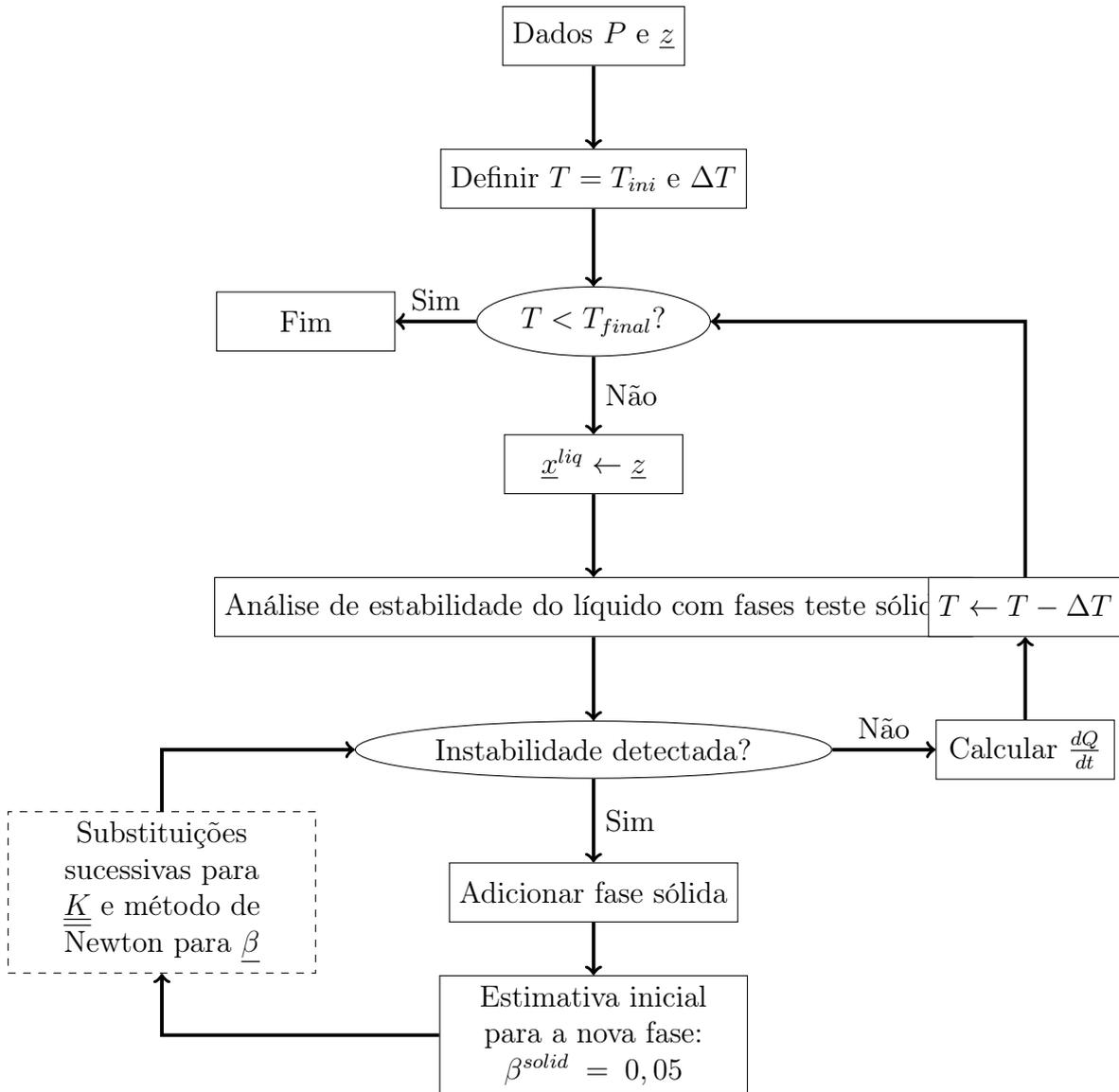


Figura 3.3: Diagrama de blocos do algoritmo para cálculo das curvas calorimétricas.

Inicialmente, atribui-se o valor de  $T_{ini}$  a  $T$  e o valor de  $\underline{z}$  ao vetor de composição da fase líquida,  $\underline{x}^{liq}$ . A princípio, supõe-se que o sistema é formado por uma única fase líquida. Realiza-se então uma análise de estabilidade em busca de fases sólidas utilizando-se o critério de distância do plano tangente à energia de Gibbs, TPD (CARMO, 2016, MICHELSEN, 1982). Caso seja encontrada alguma instabilidade,

ou seja, alguma fase sólida capaz de reduzir a energia de Gibbs do sistema, esta deve ser adicionada. Realiza-se um cálculo de flash a  $T$  e  $P$  especificados, de forma que o método das substituições sucessivas será encarregado de convergir os fatores de equilíbrio e o método de Newton, a fração mássica da fase sólida,  $\beta^{solid}$ . Para este cálculo, utiliza-se como estimativa inicial da fração mássica da nova fase sólida o valor de 0,05. O bloco referente aos métodos de convergência do sistema encontra-se tracejado na Fig. 3.3, pois representa o procedimento descrito na Fig. 3.2. Após convergência, realiza-se novamente a análise de estabilidade via TPD. Todo o procedimento descrito é repetido até que nenhuma outra fase sólida possa ser adicionada ao sistema de forma a reduzir sua energia de Gibbs, ou seja, até que a análise da TPD não aponte instabilidades. Chegado esse momento, calcula-se então o fluxo de calor, conforme descrito na Seção 3.2, e então reduz-se a temperatura em  $\Delta T$ , encaminhando o cálculo para o próximo ponto da curva. Caso a nova  $T$  seja menor que a  $T_{final}$  pré-estipulada, continua-se o cálculo normalmente. Caso contrário, o cálculo da curva é finalizado. Ao iniciar o cálculo de um novo ponto, duas metodologias podem ser aplicadas. A primeira seria utilizar como ponto de partida a solução do ponto anterior. Caso a temperatura seja sempre reduzida de um ponto para o outro, essa solução mostra-se mais adequada devido á elevada eficiência computacional. A alternativa a esse método seria reiniciar o sistema para uma única fase líquida e realizar a busca por todas as fases sólidas novamente. Essa metodologia é mais custosa, porém, é mais segura caso a variação da temperatura abranja tanto redução quanto aumentos e, com isso, fases sólidas possam aparecer ou desaparecer. A utilização do ponto anterior como estimativa inicial também poderia ser aplicada nesse caso, porém, deveria haver maior cuidado após a solução do cálculo de flash para que fases sólidas com  $\beta$  negativo sejam removidas do sistema.

### 3.3.2 Diagrama de Fases com Sólidos e Equilíbrio Líquido-Vapor

Os diagramas de fases calculados para os sistemas parafínicos com  $\text{CO}_2$  foram compostos pelas curvas de bolha, de equilíbrio sólido-líquido e de equilíbrio sólido-líquido-vapor.

O cálculo é iniciado pela curva de bolha. Primeiramente, é necessário determinar o ponto de partida para o cálculo desta curva. A lógica utilizada nesta etapa é apresentada na Fig. 3.4. Definem-se uma temperatura inicial,  $T_{ini}$ , e uma pressão inicial,  $P_{ini}$ . Para a primeira, utilizou-se o valor de 300K, enquanto, para a segunda, de 50 bar. Com isso, estima-se os valores dos fatores de equilíbrio utilizando-se a equação de Wilson, apresentada na Eq. 2.13.

O vetor de composição da fase líquida,  $\underline{x}^{liq}$ , assume o valor das composições glo-

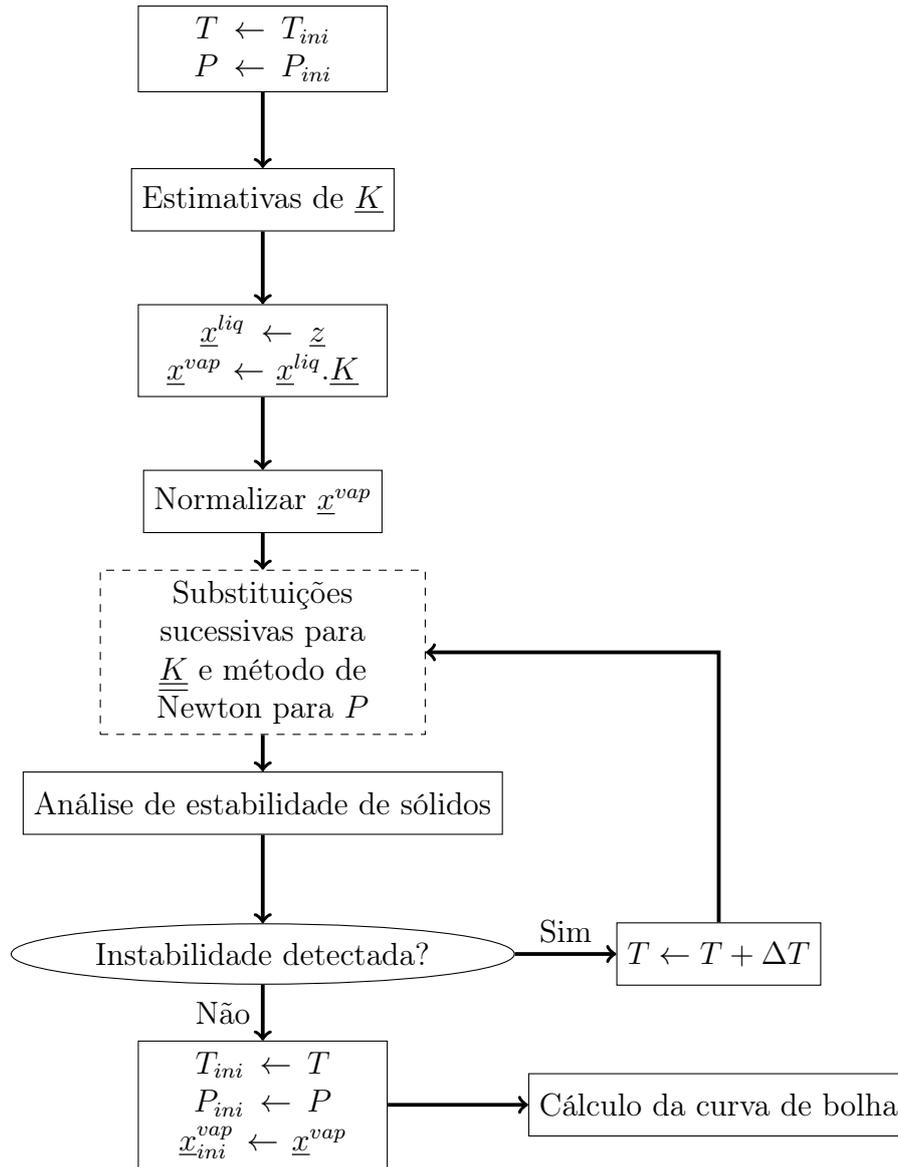


Figura 3.4: Diagrama de blocos do algoritmo utilizado para geração do ponto inicial de cálculo da curva de bolha dos sistemas parafínicos com  $\text{CO}_2$ .

bais,  $z$ , e, então, calculam-se as composições da fase vapor,  $\underline{x}^{vap}$ , multiplicando-se a fração molar de cada componente na fase líquida pelo seu correspondente fator de equilíbrio.  $\underline{x}^{vap}$  é normalizado e, então, realiza-se o método das substituições sucessivas e de Newton para convergência dos fatores de equilíbrio e da pressão, respectivamente. Este bloco se encontra tracejado na Fig. 3.4 pois representa o procedimento descrito na Fig. 3.2. Após convergência, realiza-se a análise de estabilidade para fases sólidas via TPD e analisa-se se alguma instabilidade foi encontrada. Em caso positivo, a temperatura é acrescida de um  $\Delta T$  pré-fixado e o procedimento é novamente realizado até que nenhuma fase sólida estável seja encontrada na análise da TPD. Quando isso ocorrer, os valores da temperatura, da pressão e da composição da fase vapor são salvos nas variáveis  $T_{ini}$ ,  $P_{ini}$  e  $\underline{x}_{ini}^{vap}$ , respectivamente. Com isso,

considera-se encontrado o ponto inicial para o cálculo da curva de bolha.

Como o ponto de partida pode estar localizado no meio da curva de bolha, a próxima etapa consiste em traçar a curva de bolha até próximo ao ponto crítico, de um lado, e até a WAT, pelo outro lado. Para isso, realiza-se o procedimento apresentado na Fig. 3.5.

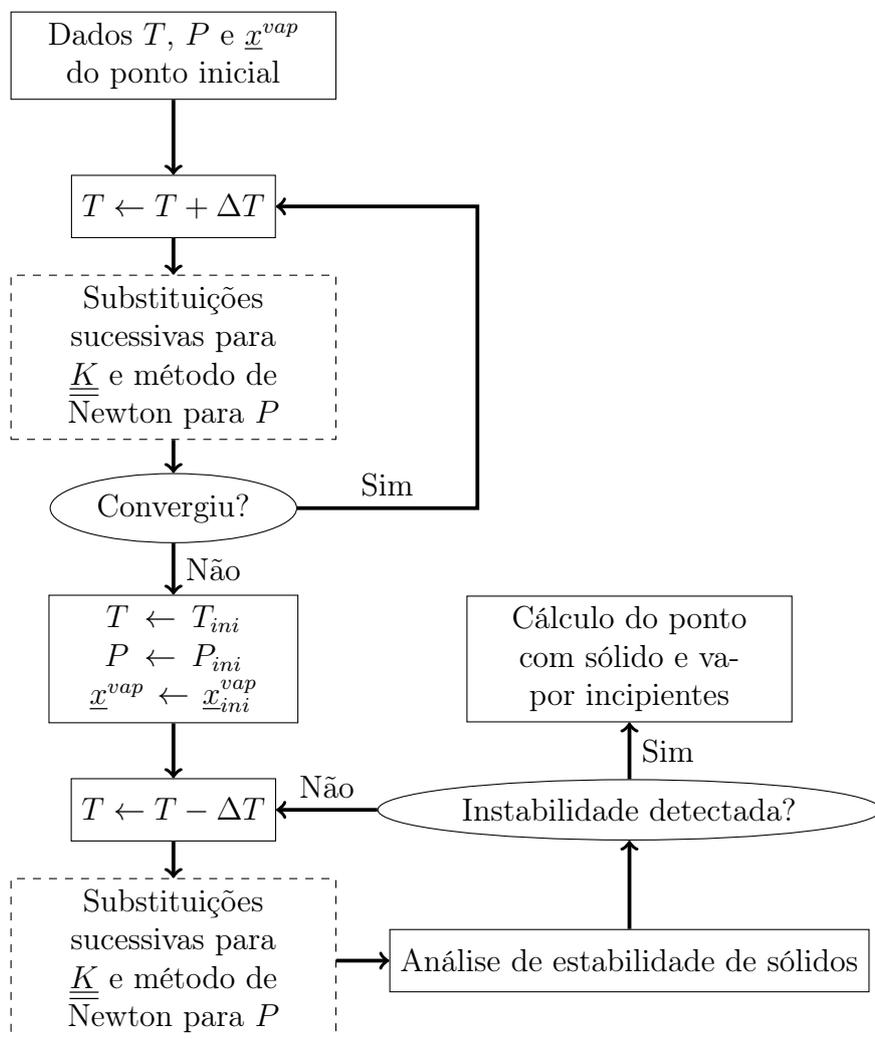


Figura 3.5: Diagrama de blocos do algoritmo utilizado para cálculo da curva de bolha dos sistemas parafínicos com  $\text{CO}_2$ .

Partindo-se do ponto inicial, aumenta-se a temperatura com um valor pré-determinado,  $\Delta T$ , e utiliza-se o método das substituições sucessivas e de Newton para convergir os fatores de equilíbrio e a pressão, respectivamente. Se o sistema tiver convergido normalmente, a temperatura é aumentada novamente e o procedimento é repetido até que os métodos não sejam capazes de convergir o sistema. Quando isso ocorrer, considera-se que o ponto em questão está próximo ao ponto crítico, que é uma região sabidamente de difícil convergência, principalmente quando se utiliza o método das substituições sucessivas. Chegado esse ponto, atribui-se à temperatura, à pressão e a  $\underline{x}^{vap}$ , respectivamente, os valores de variáveis  $T_{ini}$ ,  $P_{ini}$  e

$\underline{x}_{ini}^{vap}$ , encontrados no cálculo do ponto inicial. A partir daí, reduz-se  $T$  utilizando-se  $\Delta T$  e converge-se o sistema da mesma forma realizada anteriormente para a outra parte da curva. Agora, porém, realiza-se a análise de estabilidade para fases sólidas. Caso nenhuma fase sólida estável seja encontrada, prossegue-se o cálculo da curva de bolha reduzindo-se novamente a temperatura e repetindo-se o procedimento. No momento em que a análise da TPD detectar instabilidade no sistema devido à presença de uma fase sólida, a curva de bolha é finalizada e inicializa-se o cálculo do ponto no qual a curva de bolha se encontra com a curva de aparição de sólido.

Este ponto é caracterizado pela presença de duas fases incipientes: a sólida e a vapor. Para calcular esse ponto, utiliza-se o método das substituições sucessivas para os fatores de equilíbrio e o método de Newton para  $T$  e  $P$ , conforme exposto na Fig. 3.6.

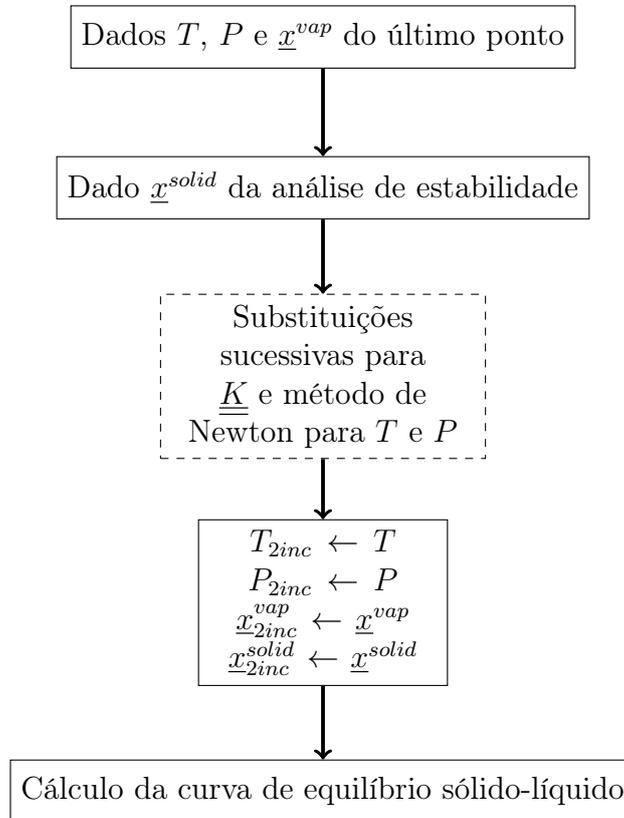


Figura 3.6: Diagrama de blocos do algoritmo utilizado para cálculo do ponto de encontro entre as curvas de bolha e de equilíbrio sólido-líquido (ponto de dupla saturação) em sistemas parafínicos com  $\text{CO}_2$ .

As estimativas iniciais de  $T$ ,  $P$  e  $\underline{x}^{vap}$  são os próprios valores encontrados no último cálculo bem sucedido realizado na curva de bolha. A estimativa inicial de  $\underline{x}^{solid}$  é obtida diretamente como resposta da análise de estabilidade realizada durante o cálculo da curva de bolha que apontou a presença de uma fase sólida. Convergido este ponto de dupla saturação, ou seja, o ponto de encontro entre as curvas de bolha e de ESL, suas  $T$ ,  $P$ ,  $\underline{x}^{vap}$  e  $\underline{x}^{solid}$  são salvas, respectivamente, como  $T_{2inc}$ ,  $P_{2inc}$ ,  $\underline{x}_{2inc}^{vap}$

e  $\underline{x}_{2inc}^{solid}$ .

Por fim, realizam-se os cálculos das curvas com presença de uma fase sólida, conforme exposto na Fig. 3.7. Partindo-se das informações do ponto de dupla saturação, aumenta-se a pressão por meio de um  $\Delta P$  pré-determinado e utilizam-se novamente os métodos das substituições sucessivas e de Newton para convergência, respectivamente, dos fatores de equilíbrio e, agora, de  $T$ . Nesta etapa, a curva de ESL está sendo calculada, na qual a fase sólida é incipiente. O cálculo é repetido até que uma pressão máxima pré-fixada,  $P_{max}$ , seja alcançada.

Quando isso ocorrer,  $T$ ,  $P$ ,  $\underline{x}^{vap}$  e  $\underline{x}^{solid}$  são redefinidos como as variáveis do ponto de dupla saturação,  $T_{2inc}$ ,  $P_{2inc}$ ,  $\underline{x}_{2inc}^{vap}$  e  $\underline{x}_{2inc}^{solid}$ s. A partir daí, reduz-se a pressão com  $\Delta P$  para dar início ao cálculo da curva de equilíbrio sólido-líquido-vapor, no qual apenas a fase sólida é incipiente.

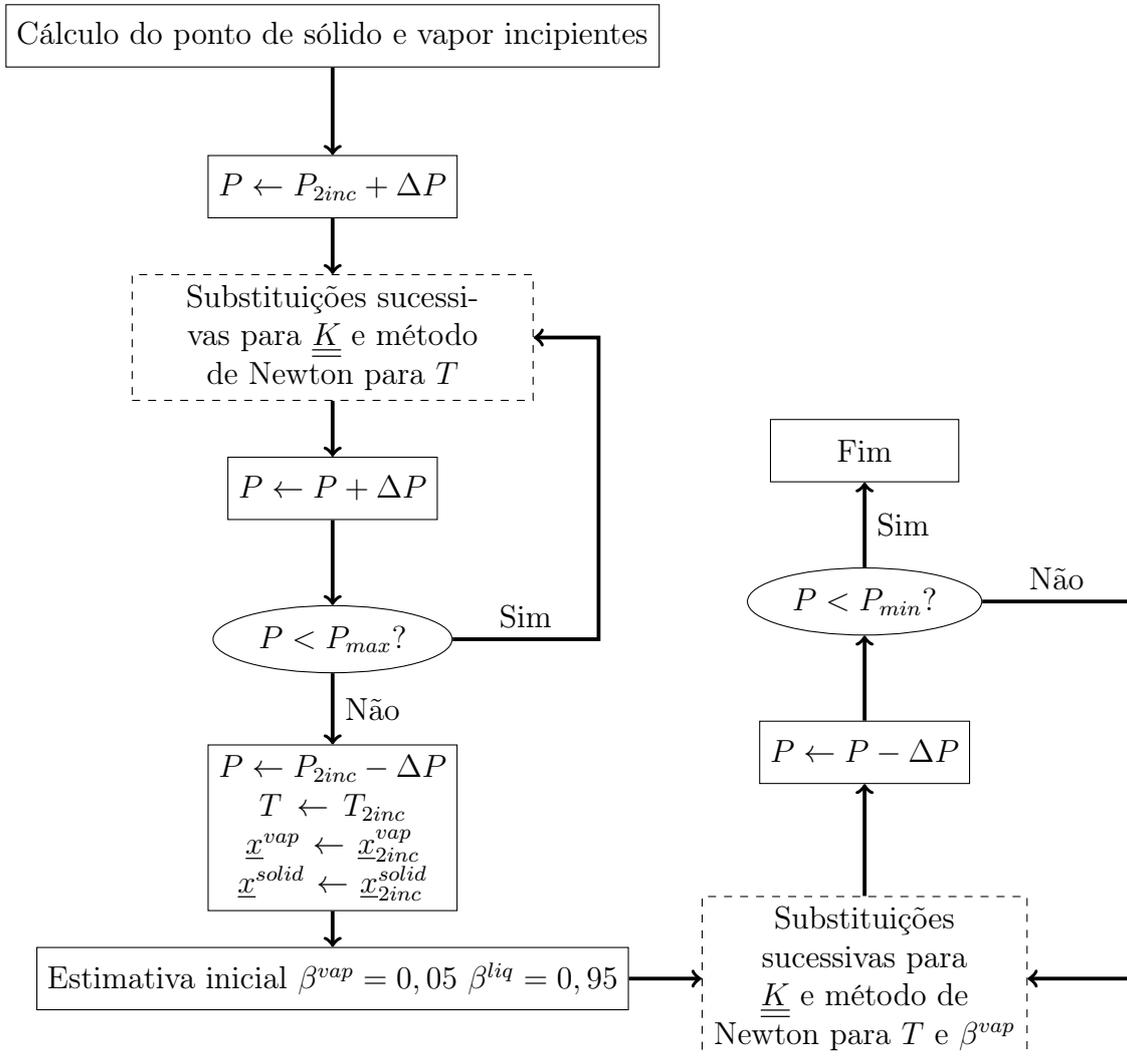


Figura 3.7: Diagrama de blocos do algoritmo utilizado para cálculo das curvas de equilíbrio sólido-líquido e sólido-líquido-vapor dos sistemas parafínicos com CO<sub>2</sub>.

Com isso, assume-se como estimativa inicial para  $\beta^{liq}$  e  $\beta^{vap}$ , respectivamente, 0,95 e 0,05. O sistema é convergido utilizando-se o método das substituições suces-

sivas da mesma forma e o método de Newton para convergir  $T$  e  $\beta^{vap}$ . A pressão é novamente reduzida e comparada a uma pressão mínima,  $P_{min}$ , pré-determinada. Se a pressão atual for maior que  $P_{min}$ , o procedimento é repetido e um novo ponto na curva é calculado. Caso contrário, o algoritmo é finalizado, terminando por completo o cálculo do diagrama de fases desejado.

### 3.3.3 Envelope de Fases Líquido-Vapor com Diferentes Especificações

O método da continuação proposto por MICHELSEN (1980) foi utilizado para traçar os diagramas pressão versus temperatura de equilíbrio líquido-vapor por completo de forma automatizada. O algoritmo empregado segue a metodologia descrita na Seção 2.1.2 e, aqui, será descrito o detalhamento de sua implementação, também retratada na Fig. 3.8.

Inicialmente, dada a composição global do sistema,  $z$ , é fixada uma pressão inicial, como, por exemplo, 0,5 bar, a partial da qual o cálculo da curva de orvalho será inicializado. É sugerido começar por esta curva pois, em alguns casos, a curva de bolha a baixa pressão pode não ser estável, como em casos em que ocorre equilíbrio líquido-líquido e a respectiva curva evolui em direção a pressão infinita. Para iniciar o cálculo, estima-se uma temperatura e, então, tenta-se convergência por meio do método das substituições sucessivas para os fatores de equilíbrio e do método de Newton para a temperatura, conforme as Eqs. 2.16, 2.17 e 2.18. Sugere-se que a temperatura inicialmente estimada seja de 200 K e, caso o método falhe em convergir, o cálculo seja reinicializado aumentando a temperatura em 10 K sucessivamente até que a convergência seja obtida. Neste ponto, não é necessário que seja obtida convergência com elevada precisão, bastando que o erro relativo da temperatura entre duas iterações consecutivas alcance 0,1

Após essa etapa, será iniciado o método da continuação. A variável especificada ( $S$ ), recebe o valor do logaritmo da pressão, uma vez que, a partir de agora, as variáveis independentes serão tratadas por meio de seus logaritmos. Define-se um valor inicial para o passo da variável especificada e um limite superior para o passo, os quais serão utilizados mais a frente, sendo sugerido inicialmente  $\Delta S_{max} = \Delta S = 0,1$ . Ao longo do método, o valor de  $\Delta S$  variará, porém, é interessante que ele não ultrapasse o valor estipulado inicialmente para  $\Delta S_{max}$  a fim de evitar estimativas iniciais distantes da solução do próximo ponto e, conseqüentemente, possíveis divergências no método de Newton. Com isso, todas as variáveis são obtidas por meio do método de Newton, conforme apresentado anteriormente nas Eqs. 2.20, 2.21 e 2.22 para o cálculo dos resíduos e nas Eqs. 2.23, 2.24, 2.25, 2.26 e 2.27 para o cálculo da jacobiana. Vale ressaltar que as derivadas dos logaritmos dos coeficientes de fugacidade

em relação à temperatura e à pressão, necessárias no cálculo da jacobiana, foram obtidas por derivação numérica de segunda ordem com passo em  $X$  de  $10^{-7}$ , em que  $X$  é  $T$  ou  $P$ . A convergência do método de Newton é considerada obtida quando o maior valor absoluto entre os passos calculados em uma dada iteração for inferior a  $10^{-7}$ .

Após convergência do método de Newton, o vetor de variáveis independentes obtido é salvo em uma variável auxiliar ( $\underline{X}_{old}$ ) para caso posteriormente seja necessário reinicializar o cálculo do ponto a seguir. Em seguida, calcula-se o vetor de sensibilidades por meio da Eq. 2.28 e define-se como nova variável especificada  $S$  a que apresentar maior sensibilidade absoluta no vetor calculado.

O tamanho do passo  $\Delta S$  é ajustado de forma que ele seja reduzido caso o número de iterações do método de Newton tenha sido superior a um valor de referência pré-estabelecido e aumentado caso o número de iterações tenha sido inferior o valor de referência, conforme a expressão  $\Delta S \leftarrow \Delta S N_{it}^{ref} / N_{it}$ . Após esse ajuste do passo, o valor obtido é comparado ao valor limite  $\Delta S_{max}$  também definido anteriormente. O valor final de  $\Delta S$  será então o menor valor entre o valor atual de  $\Delta S$  e o valor de  $\Delta S_{max}$ . Com isso, são realizadas as estimativas iniciais do vetor de variáveis independentes por meio da Eq. 2.29 para o próximo ponto de equilíbrio a ser calculado.

Após geradas as estimativas de  $\underline{X}$ , analisa-se o tamanho do passo aplicado a  $T$ . Caso ele seja maior que um limite pré-estabelecido, deve-se atualizar as estimativas de  $X$  visando a evitar um passo muito grande em  $T$ , o que pode desencadear divergência do método de Newton. Assim, caso  $\Delta T > \Delta T_{max}$ , deve-se dividir  $\Delta S$  por dois e então atualizar  $S$  e  $\underline{X}$  conforme as expressões  $S \leftarrow S - \Delta S$  e  $\underline{X} \leftarrow \underline{X} - \Delta S \partial f / \partial S$  respectivamente. De acordo com testes realizados, o valor  $\Delta T_{max} = 5K$  parece suficiente para evitar divergência e, ao mesmo tempo, não implicar no cálculo excessivo de pontos desnecessariamente.

O último passo antes de prosseguir para o cálculo do próximo ponto é avaliar a proximidade com o ponto crítico. O ponto calculado imediatamente antes do ponto crítico deve estar perto o suficiente dele para que as estimativas iniciais calculadas para "saltar" o ponto crítico estejam próximas da solução, evitando assim que o método divirja. Assim, se o valor absoluto do maior logaritmo do fator de equilíbrio dentre as estimativas de  $\underline{X}$  for inferior a um limite pré-estabelecido,  $K_{limit}$ , significa que o procedimento já encontra-se próximo ao ponto crítico. Deve-se, então, aplicar sucessivos passos nas estimativas das variáveis independentes utilizando  $\Delta S$  e  $\partial f / \partial S$  até que o maior valor de  $\ln(K)$  tenha seu sinal invertido, o que simbolizará que ocorreu a passagem da curva de orvalho para a curva de bolha. Para  $K_{limit}$ , sugere-se o valor de 0,03, porém, ressalta-se que o algoritmo é sensível a esse parâmetro e, dependendo dele, alguns casos podem resultar em divergência.

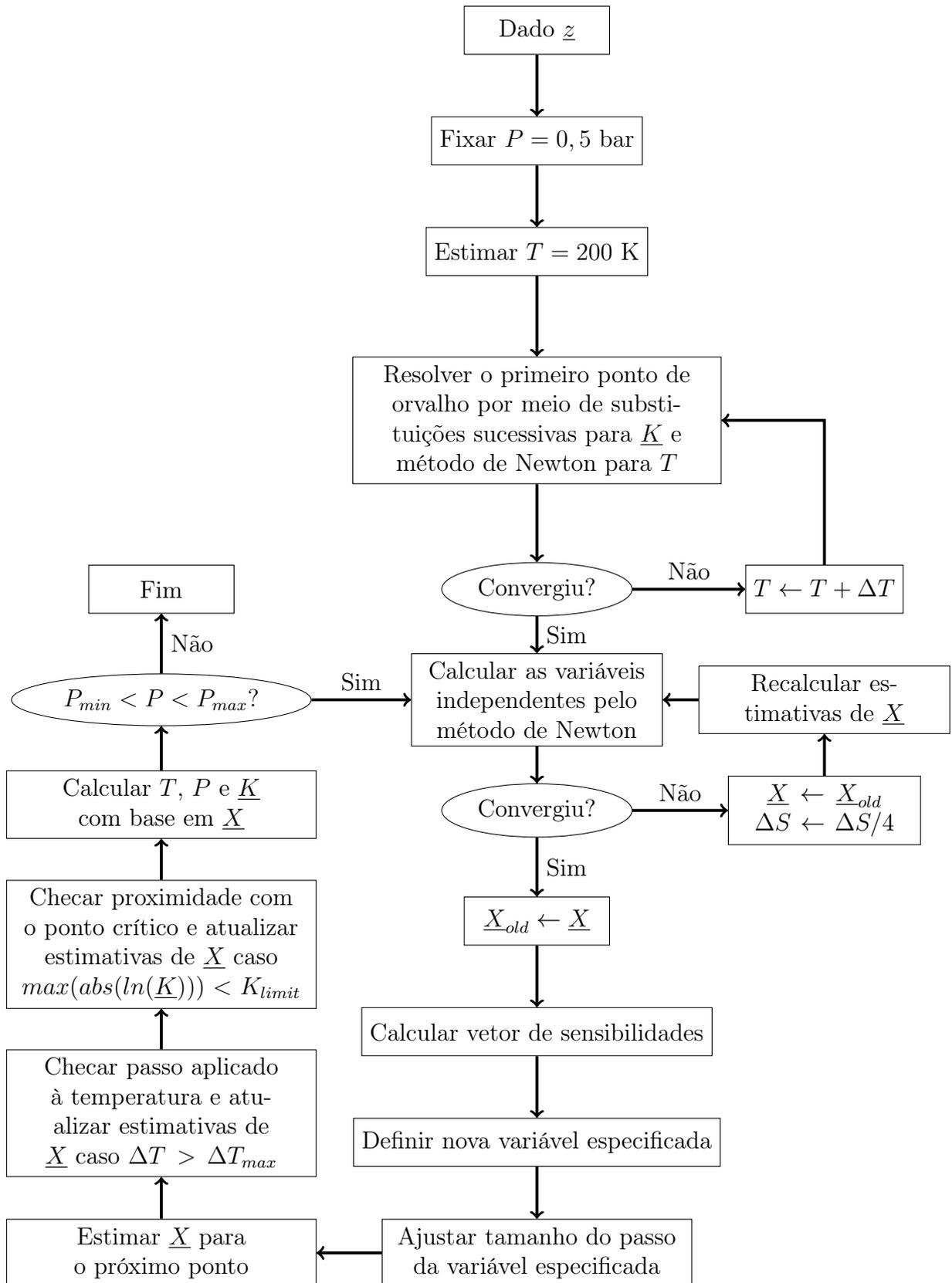


Figura 3.8: Diagrama de blocos do algoritmo para cálculo das curvas de equilíbrio líquido-vapor de forma automatizada por meio do método da continuação.

Após esses passos,  $T$ ,  $P$  e  $\underline{K}$  devem ser calculados com base em  $\underline{X}$  e o método de Newton é, então, realizado normalmente. No entanto, deve-se atentar para uma possível divergência do método de Newton. Quando isso ocorre, deve-se atribuir o valor de  $\underline{X}_{old}$  de volta à  $\underline{X}$ , dividir  $\Delta S$  por 4, realizar novamente as estimativas iniciais de  $\underline{X}$  por meio da Eq. 2.29 e reinicializar o método de Newton. O algoritmo é finalizado quando a pressão estimada para o ponto seguinte for superior ou inferior respectivamente aos limites  $P_{max}$  e  $P_{min}$ .

Para sistemas binários, como apenas uma das frações molares do vetor de composições é uma variável independente, ao fixar-se a temperatura, é possível expressar o comportamento do sistema por meio de um diagrama pressão versus composição. O cálculo deste diagrama utilizando o método da continuação é similar ao apresentado na Fig. 3.8, sendo modificadas apenas as variáveis especificadas, as variáveis independentes e a jacobiana.

Para este cálculo, a temperatura é fixada no início, a qual será mantida constante ao longo de todo o cálculo, e a composição global e pressão iniciais usadas são respectivamente  $[0, 0010, 999]$  e 1 bar. Para o cálculo do primeiro ponto de orvalho, o mesmo procedimento realizado com a temperatura no caso do diagrama pressão versus temperatura é aqui realizado com a pressão em caso de divergência do método das substituições sucessivas. Seguindo para o método de Newton, o vetor de variáveis independentes agora empregado é  $\underline{X} = [\ln(K_1), \ln(K_2), \ln(z_1), \ln(P)]$ . As funções resíduo permanecem as mesmas apresentadas nas Eqs. 2.20, 2.21 e 2.22, assim como os elementos da jacobiana referentes às derivadas em função de  $\ln(K_i)$  e  $\ln(P)$ . As derivadas das Eqs. 2.20 e 2.21 com respeito a  $\ln(z_1)$  são calculadas conforme as Eqs. 3.47 e 3.48. O critério de parada usado para essa versão do método da continuação consiste na composição global do componente 1 atingir o valor de 0,9999 ou a pressão convergida ser menor ou igual à pressão obtida no primeiro ponto calculado na curva de orvalho. Para os casos em que esse algoritmo foi aplicado (parafinas com  $\text{CO}_2$ , o valor do parâmetro  $K_{limit}$  que levou a menores problemas de divergência foi de 0,05.

$$\frac{\partial F_i^{res}}{\partial \ln(z_1)} = \frac{\partial \ln(\hat{\phi}_i^{inc})}{\partial \ln(z_1)} - \frac{\partial \ln(\hat{\phi}_i^{ref})}{\partial \ln(z_1)} \quad (3.47)$$

$$\frac{\partial F_{NC+1}^{res}}{\partial \ln(z_1)} = x_1^{inc} - x_1^{ref} \quad (3.48)$$

Esse algoritmo pode também ser aplicado para diagramas de temperatura versus composição, bastando usar a temperatura em todos os pontos onde a pressão foi utilizada e vice-versa.

### 3.3.4 Cálculo do Ponto Crítico

Seguindo a recomendação de HEIDEMANN e KHALIL (1980) e CISMONTI e MICHELSEN (2007a), o ponto crítico foi obtido usando como variáveis independentes os logaritmos da temperatura e do volume do sistema, consistindo o algoritmo basicamente da solução das condições de criticalidade por meio do método de Newton conforme a Fig. 3.9. Como será usado o volume em vez da pressão, o cálculo do coeficiente de fugacidade e de sua derivada em relação ao número de mols foi implementado utilizando a formulação via energia de Helmholtz discutida por MICHELSEN e MOLLERUP (2007) e apresentada no Apêndice C.

Inicialmente, estimam-se valores iniciais para o volume e a temperatura conforme as Eqs. 2.40 (HEIDEMANN e KHALIL, 1980) e 3.49 (MICHELSEN e MOLLERUP, 2007) respectivamente. As funções resíduos consistem nas duas condições de criticalidade apresentadas nas Eqs. 2.43 e 2.44 relativas às derivadas segunda e terceira da energia de Helmholtz. A primeira condição consiste no autovalor de menor valor absoluto relativo à matriz  $\underline{\underline{M}}^*$ , cuja definição é exibida na Eq. 3.50 e  $\delta_{ij}$  corresponde ao delta de Kronecker. O autovetor  $\underline{u}$  associado a esse autovalor é calculado e será usado no cálculo seguinte. A segunda condição de criticalidade é obtida por meio da Eq. 2.48 e a derivada da TPD nela utilizada é calculada através da Eq. 3.51. No cálculo da segunda condição de criticalidade, o passo usado na derivada numérica ( $\epsilon$ ) foi de  $10^{-5}$ , no entanto, ao realizar essa implementação, deve-se realizar um teste de convergência para checar esse valor. Esse algoritmo foi implementado em mais de um sistema operacional e linguagem e, dependendo do caso, usar  $\epsilon = 10^{-4}$  mostrou-se a melhor aproximação. Após definido o valor de  $\epsilon$ , o qual será empregado na variável  $s$ , atualiza-se o número de mols que será usado na Eq. 3.51 conforme a expressão  $n_i = z_i + s \cdot u_i \cdot \sqrt{z_i}$ .

$$T_0 = \sum_{i=1}^{N_C} z_i T_{c_i} \quad (3.49)$$

$$M_{ij}^* = \left[ \frac{\partial \ln(\hat{\phi}_i(T, V, \underline{n}))}{\partial n_j} + \frac{\delta_{ij}}{z_i} \right] \sqrt{z_i z_j} \quad (3.50)$$

$$\frac{\partial TPD}{\partial s} = \sum_{i=1}^{N_C} u_i \left[ \ln(\hat{\phi}_i(T, V, \underline{n})) + \ln(n_i) - \ln(\hat{\phi}_i(T, V, \underline{z})) - \ln(z_i) \right] \sqrt{z_i} \quad (3.51)$$

Após os resíduos, é calculada a jacobiana e, então, o passo do método de Newton, conforme a Eq. 3.52, em que  $b$  e  $c$  correspondem respectivamente à primeira e segunda condições de criticalidade. As derivadas de  $b$  e  $c$  são alcançadas nume-

ricamente pela aproximação de segunda ordem exposta na Eq. 3.53, em que  $X$  corresponde à temperatura ou o volume e  $\zeta$ , à  $b$  ou  $c$ . Novamente, o valor de  $\epsilon$  empregado foi igual  $10^{-5}$ , porém, na implementação em outro sistema operacional e linguagem, foi possível calcular a derivada numérica usando uma aproximação de primeira ordem e  $\epsilon = 10^{-6}$ .

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial b}{\partial \ln(T)} & \frac{\partial b}{\partial \ln(V)} \\ \frac{\partial c}{\partial \ln(T)} & \frac{\partial c}{\partial \ln(V)} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Delta \ln(T) \\ \Delta \ln(V) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -b \\ -c \end{pmatrix} \quad (3.52)$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial \ln(X)} = \frac{\zeta(X + \epsilon X) - \zeta(X - \epsilon X)}{2\epsilon} \quad (3.53)$$

Após o cálculo do passo do método de Newton, aplica-se uma amortecimento à ele visando a evitar passos muito grandes capazes de levar o sistema a divergir. O amortecimento é sempre aplicado na primeira iteração, onde o método costuma apresentar um *overshoot*, e quando o valor de  $\Delta T$  for superior a 1,25 ou inferior a 0,75, sendo  $\Delta T = \exp(\Delta \ln(T))$ . O amortecimento é composto de três etapas: na primeira, se  $\Delta T < 0,75$ , então faz-se  $\Delta \ln(T)^* = \ln(0,75)$ , em que o asterisco sobrescrito simboliza que este é o passo modificado. Na segunda, se  $\Delta T > 1,25$ , então faz-se  $\Delta \ln(T)^* = \ln(1,25)$ . Após essas duas etapas, atualiza-se o passo no volume de acordo com o possível novo passo na temperatura seguindo a Eq. 3.54. O terceiro passo consiste em realizar uma busca linear (*line search*) usando como função objetivo a expressão apresentada na Eq. 3.55, em que  $\eta$  é o parâmetro que será variado durante a busca linear, impactando diretamente nos passos em  $T$  e  $V$ . O algoritmo da busca linear foi implementado de forma simplificada, reduzindo  $\eta$  de 0,1 em 0,1 enquanto a função objetivo estiver diminuindo. Aqui, esse método foi implementado pretendendo apenas reduzir passos demasiadamente grandes, e não aumentar o passo a fim de acelerar a convergência.

$$\Delta \ln(V)^* = \Delta \ln(V) \frac{\Delta \ln(T)^*}{\Delta \ln(T)} \quad (3.54)$$

$$F_{obj} = |b (T e^{\eta \Delta \ln(T)^*}, V e^{\eta \Delta \ln(V)^*})| + |c (T e^{\eta \Delta \ln(T)^*}, V e^{\eta \Delta \ln(V)^*})| \quad (3.55)$$

Após o amortecimento do passo, a temperatura e o volume são atualizados e, caso o máximo valor absoluto dentre os resíduos seja maior que uma tolerância pré-estipulada, uma nova iteração é realizada. Caso contrário, o algoritmo é finalizado.

Para o cálculo de pontos críticos em diagramas de pressão versus composição, empregados neste trabalho para sistemas binários, a temperatura é substituída pela

composição de um dos componentes do sistema. Assim, as variáveis independentes do sistema passam a ser o logaritmo do volume,  $\ln(V)$ , e o logaritmo da composição de um componente,  $\ln(z_1)$ . Adicionalmente, a composição do outro componente é  $1 - z_1$ . De forma geral, o algoritmo empregado nesse caso é o mesmo descrito anteriormente, com exceção às poucas modificações descritas a seguir. Para o cálculo da segunda condição de criticalidade, a utilização da Eq. 2.49, conforme proposto por CISMONTI e MICHELSEN (2007a), com  $\epsilon = 10^{-4}$  mostrou-se mais estável que a metodologia empregada anteriormente. Além disso, o amortecimento do passo do método de Newton é agora realizado com base no volume em vez da temperatura e apenas suas duas primeiras etapas mostraram-se necessárias. No lugar da terceira etapa, avalia-se se o  $z_1$  obtido após aplicação do passo calculado é superior a um. Caso isso ocorra, os passos de ambas as variáveis são divididos por dois.

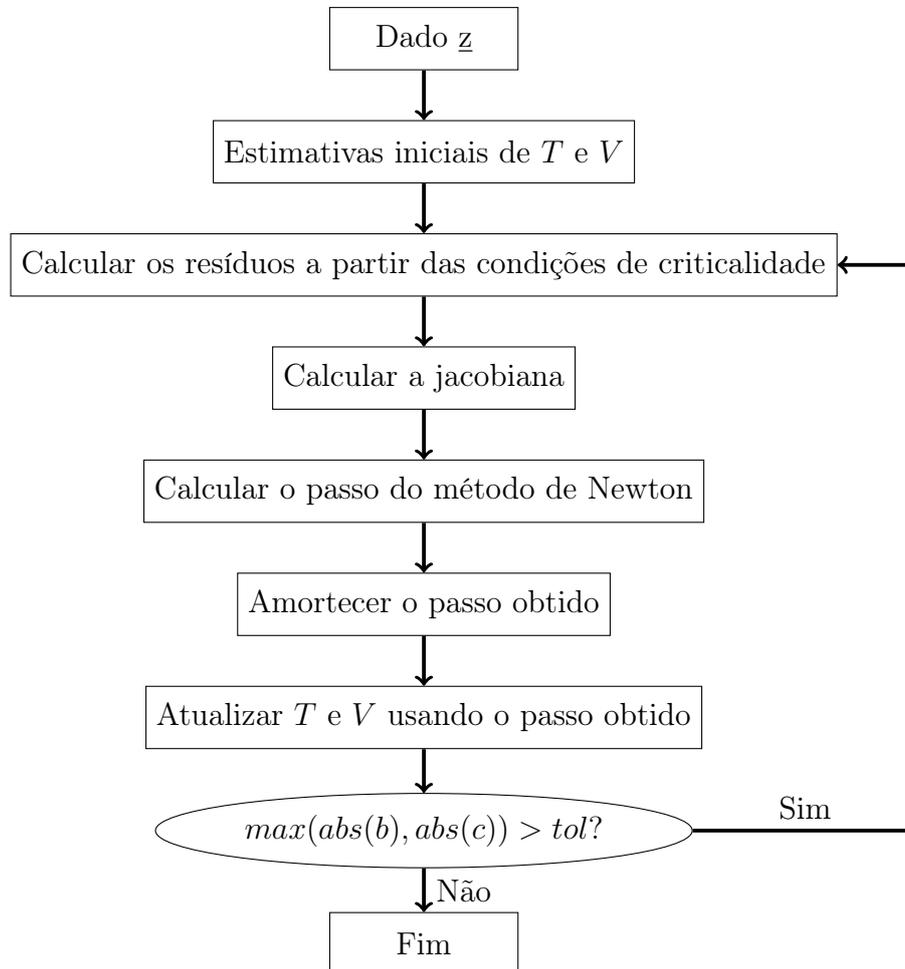


Figura 3.9: Diagrama de blocos do algoritmo utilizado para cálculo do ponto crítico.

## 3.4 Estimação de Parâmetros

Todas as estimações foram realizadas por meio do mesmo algoritmo de otimização. Primeiramente, utilizou-se um método no qual a função objetivo é avaliada para diferentes valores pré-definidos dos parâmetros sendo otimizados. Para isso, definem-se intervalos de busca para cada um dos parâmetros a serem estimados e o número de pontos em que estes intervalos serão divididos. Com isso, gera-se uma malha de busca permutando-se os pontos nos intervalos de cada um dos parâmetros com os dos demais. A função objetivo é calculada em cada um dos pontos da malha e, ao fim, os conjuntos de parâmetros nos quais foram obtidas as menores funções objetivo são encaminhados para uma segunda etapa de estimação. Nesta, é aplicado o método de HOOKE e JEEVES (1961) para obtenção da convergência final. Este método foi escolhido por não necessitar de derivadas, visto que, em alguns casos, as funções objetivo utilizadas não possuem comportamento regular, dificultando a convergência de métodos dependentes do cálculo de derivadas, como o método de Newton. Alternativamente, poderia ser empregado outro método sem o uso de derivadas, como o simplex (DANTZIG, 1990).

Para cada um dos diferentes sistemas estudados foram definidos quais parâmetros seriam estimados, quais funções objetivo e quais tipos de dados experimentais seriam usados para a estimação de cada um dos parâmetros. Tais informações são apresentadas nas Seções 3.4.1 e 3.4.2 para cada um dos sistemas investigados.

### 3.4.1 Ajuste do Equilíbrio Sólido-Líquido de Sistemas Parafínicos a Dados Calorimétricos

FLEMING *et al.* (2017) apresentaram dados de solubilidade e calorimétricos, obtidos via DSC, para cinco sistemas parafínicos sintéticos e DO CARMO *et al.* (2018), para duas amostras de diesel. Aqui, foram utilizados os termogramas para ajuste das previsões do ESL obtidas por meio do modelo UNIQUAC modificado (COUTINHO, 1998) para a fase sólida e da equação de Peng-Robinson para a fase líquida com RMQ. Ao fim, o modelo deve ser capaz de prever bem os dados de solubilidade tendo sido ajustado apenas aos dados calorimétricos.

Para a simulação do fluxo de calor do DSC, são necessárias as capacidades caloríficas a pressão constante de gás ideal das parafinas,  $C_P^{gi}$ , as quais são obtidas através da correlação de PASSUT e DANNER (1972), cujo formato é representado na Eq. 3.56. Nessa equação, a capacidade calorífica é calculada em  $cal/mol.K$  e a temperatura deve ser inserida em Rankine. No trabalho de PASSUT e DANNER (1972) são dados os coeficientes da equação para alcanos do metano ao eicosano.

$$C_{P_i}^{g_i} = 453,5928 (B_i + 2C_i T + 3D_i T^2 + 4E_i T^3 + 5F_i T^4) \quad (3.56)$$

Como exposto por COUTINHO (1998) e (COUTINHO *et al.*, 2006), o modelo UNIQUAC modificado é preditivo para sistemas parafínicos. Desta forma, o resultado obtido é próximo dos dados experimentais mesmo sem estimação de parâmetros. Com isso, o parâmetro  $\Delta\lambda$ , inserido no modelo UNIQUAC modificado conforme apresentado na Seção 3.1.2, foi estimado a fim de realizar apenas um ajuste fino do modelo aos dados calorimétricos. Os parâmetros  $l_{ij}$  da regra de combinação da equação de Peng-Robinson foram considerados nulos e os parâmetros  $k_{ij}$  foram calculados conforme sugerido por PAN *et al.* (1997).

Foram selecionados cerca de 40 pontos experimentais ( $N_{exp}$ ) ao longo da parte do termograma em que há presença de ESL e a função objetivo,  $F_{obj}$ , foi calculada com base na diferença entre os fluxos de calor experimental e calculado a dadas  $T$  e  $P$ , conforme exibido na Eq. 3.57. O fluxo de calor calculado é obtido por meio das Eqs. 3.25, 3.26, 3.27, 3.39 e 3.41. A WAT não foi levada em conta na estimação visto que esta é influenciada por efeitos cinéticos. Como o modelo prevê apenas informações de equilíbrio, é natural que suas previsões estejam localizadas em temperaturas superiores à WAT experimental. O intervalo de busca do parâmetro  $\Delta\lambda$  foi limitado entre os valores -0,1 e 0,1.

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{N_{exp}} \left( \left. \frac{\partial Q}{\partial t} \right|_i^{exp} - \left. \frac{\partial Q}{\partial t} \right|_i^{calc} \right)^2 \quad (3.57)$$

Em alguns casos, os termogramas apresentam um segundo pico de supersaturação, como pode ser observado na Fig. 2.6. Nestes casos, é importante que os pontos experimentais selecionados para a estimação estejam relativamente distantes deste segundo pico, como por exemplo, cerca de 5°C. Esta prevenção é necessária pois, como este pico representa um degrau grande no fluxo de calor, previsões deslocadas do mesmo geram um aumento acentuado da função objetivo. Isso faz com que o parâmetro sendo estimado tenda a ajustar o segundo pico experimental ao calculado prioritariamente, prejudicando o ajuste aos demais dados de ESL.

Para as amostras de diesel, são necessárias correlações para o cálculo das temperaturas críticas, pressões críticas e fatores acêntricos das parafinas (MARANO e HOLDER, 1997), apresentados nas Eqs. 3.11, 3.12 e 3.13, respectivamente, e dos pseudocomponentes (PEDERSEN *et al.*, 2006), expostos nas Eqs. 3.58, 3.59 e, para o fator acêntrico, nas Eqs. 3.60 e 3.61. Nas correlações a seguir, as temperaturas críticas são obtidas em Kelvin e as pressões críticas, em bar. Os pesos moleculares e densidades dos pseudocomponentes são obtidos usando os valores propostos por KATZ e FIROOZABADI (1978). Esses parâmetros são necessários para o cálculo

de equilíbrio via equação de estado. Para o cálculo do fluxo de calor, como será considerado que os pseudocomponentes estarão presentes apenas na fase líquida, serão necessárias também suas capacidades caloríficas de gás ideal, as quais serão obtidas por meio das Eqs. 3.62 a 3.70 (KESLER e LEE, 1976) em  $cal/mol.K$ . Nessa correlação,  $K_W$  é o fator de Watson,  $SG$  é a gravidade específica a  $15,5^\circ C$ , que pode ser aproximada pela densidade do componente, e  $T_B$  é a temperatura de ebulição em Kelvin, obtida através do trabalho de KATZ e FIROOZABADI (1978).

$$T_{c_i} = 73,4043\rho_i + 97,3562\ln(MW_i) + 0,618744MW_i - \frac{2059,32}{MW_i} \quad (3.58)$$

$$P_{c_i} = 0,0728462\rho_i + 2,18811\rho_i^{0,25} + \frac{163,91}{MW_i} - \frac{4043,23}{MW_i^2} \quad (3.59)$$

$$m_i = 0,373765 + 0,00549269MW_i + 0,017934\rho_i + 0,00000493049MW_i^2 \quad (3.60)$$

$$M_i = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \quad (3.61)$$

$$C_{P_i}^{g_i} = \frac{MW_i}{4,19002} [A_{0i} + A_{1i}T + A_{2i}T^2 - C_i (B_{0i} + B_{1i}T + B_{2i}T^2)] \quad (3.62)$$

$$A_{0i} = -1,41779 + 0,11828K_{W_i} \quad (3.63)$$

$$A_{1i} = - (6,99724 - 8,69326K_{W_i} + 0,27715K_{W_i}^2) \times 10^{-4} \quad (3.64)$$

$$A_{2i} = -2,2582 \times 10^{-6} \quad (3.65)$$

$$B_{0i} = 1,09223 - 2,48245\omega_i \quad (3.66)$$

$$B_{1i} = - (3,434 - 7,14\omega_i) \times 10^{-3} \quad (3.67)$$

$$B_{2i} = - (7,2661 - 9,2561\omega_i) \times 10^{-7} \quad (3.68)$$

$$C_i = \left[ \frac{(12,8 - K_{Wi})(10 - K_{Wi})}{10\omega_i} \right]^2 \quad (3.69)$$

$$K_{Wi} = \frac{\sqrt[3]{1,8T_{Bi}}}{SG_i} \quad (3.70)$$

Como o diesel é um sistema mais complexo que o anterior, algumas etapas a mais são necessárias para um melhor ajuste. Primeiramente, partindo-se da Tabela 2.2, considera-se o peso molecular de cada parafina como a do alcano respectivo, enquanto o dos pseudocomponentes seguem o proposto por KATZ e FIROOZABADI (1978), como mencionado acima. Os pesos moleculares dos pseudocomponentes são multiplicados por um fator  $\nu_{MW}$ , o qual é ajustado de forma que o peso molecular médio do sistema reproduza os valores experimentais exibidos na Tabela 2.3. Em seguida, é estimado o fator  $\nu_{TB}$ , que multiplica as temperaturas de ebulição dos pseudocomponentes usadas no cálculo das  $C_P^{gi}$ . Essa estimacoo é feita de forma a ajustar a linha do termograma em temperaturas superiores à WAT, onde o sistema está unicamente na fase líquida. O terceiro parâmetro estimado,  $\nu_{TC}$ , multiplica as temperaturas críticas dos pseudocomponentes e é obtido de forma a realizar o ajuste inicial da porçoo da curva onde está presente o ESL. Por fim, estima-se o parâmetro  $\Delta\lambda$ , assim como no caso dos sistemas sintéticos, visando realizar um ajuste fino na curva de ESL.

### 3.4.2 Ajuste do Equilíbrio de Fases de Sistemas Parafínicos com CO<sub>2</sub> a Dados de Solubilidade

Os sistemas binários formados por uma parafina e CO<sub>2</sub>, agrupados por CISMONDI *et al.* (2012), foram utilizados para estudar o efeito da regra de mistura na modelagem desse tipo de sistema assimétrico, tendo sido comparadas a RMQ e a RMC para o parâmetro energético da equação de estado de Peng-Robinson. Para tal, o parâmetro  $k_{12}$  foi estimado para cada par parafina(1)-CO<sub>2</sub>(2) para a RMQ, enquanto os parâmetros  $k_{112}$  e  $k_{221}$  foram estimados para a RMC. No caso desta última regra de mistura, é importante notar que  $k_{112} = k_{121} = k_{211}$  e  $k_{221} = k_{212} = k_{122}$  e, além disso,  $k_{111} = k_{222} = 0$ . As estimacoes foram conduzidas de forma a ajustar dados de ELV e de ponto crítico. Conforme sugerido por CISMONDI *et al.* (2010), em vez de empregar todos os dados experimentais nas estimacoes, foram selecionados previamente alguns pontos chave para cada caso a fim de tentar obter um ajuste proporcional ao longo de cada curva de equilíbrio. Durante essas estimacoes, foram analisados os efeitos da dependência dos parâmetros estimados com a temperatura, o efeito do parâmetro  $l_{ij}$  nas previsoes dos envelopes de fases e o efeito da quantidade de dados experimentais e do tipo de funçoo objetivo empregados. Os cálculos de

equilíbrio apresentados nas Seções 3.3.2 e 3.3.4 foram empregados nas estimações e os descritos na Seção 3.3.3, na análise do resultado final. Visando a balancear os efeitos dos desvios das pressões calculadas em relação aos dados experimentais com os das composições, foi empregada nesta etapa do estudo a função objetivo sugerida por CISMONTI *et al.* (2010), apresentada na Eq. 3.71. Ela consiste no desvio relativo quadrático para a pressão e uma adaptação dele para a composição da fase vapor em que o denominador não é elevado ao quadrado.

$$F_{obj} = \sum_{j=1}^{N_{exp}} \left( \frac{P_{expj} - P_{calcj}}{P_{expj}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{N_{exp}} \sum_{i=1}^{N_C} \frac{(y_{expij} - y_{calcij})^2}{y_{expij}} \quad (3.71)$$

Para os quatro sistemas sintéticos de parafinas contendo aproximadamente 20%, 40%, 60% e 80% em base molar de CO<sub>2</sub>, apresentados na Tabela 2.5 e na Fig. 2.9 (DA SILVA *et al.*, 2018), utilizou-se o modelo UNIQUAC modificado para o sólido e a equação de Peng-Robinson com RMQ para as fases líquida e vapor e foram ajustados dados experimentais de pontos de bolha e de aparição de sólido (ESL).

Primeiramente, foi realizado o ajuste do modelo aos dados de ELV. Para isso, manteve-se os parâmetros  $l_{ij}$ , presentes na regra de combinação aplicada aos parâmetros da equação de Peng-Robinson, iguais a zero, assim como os  $k_{ij}$  entre alcanos. Os parâmetros  $k_{ij}$  entre alcanos e CO<sub>2</sub> foram estimados independentemente para cada sistema estudado de forma a serem comparados ao fim do procedimento. Em todos os casos, supôs-se que os parâmetros entre cada um dos alcanos e o CO<sub>2</sub> fossem iguais, ou seja, que  $k_{ij}$  fosse independente do tamanho de cadeia dos alcanos. O ajuste foi realizado a partir de testes com diversos valores de  $k_{ij}$ , o que possibilitou observar o comportamento do modelo conforme variação do parâmetro entre alcanos e CO<sub>2</sub>.

Após o ajuste da equação de estado aos dados de ELV, o próximo passo consiste em estimar os parâmetros  $\Delta v$  de cada parafina, utilizados na Eq. 2.51, de forma que a curva de saturação do sólido no líquido seja corretamente prevista. Para isso, desenvolveu-se uma correlação de dois parâmetros para o cálculo de  $\Delta v$  em função dos pesos moleculares das parafinas e da temperatura. A função objetivo minimizada nesta estimacão é exibida na Eq. 3.72, na qual a pressão foi uma variável fixada juntamente à composição global para realizacão dos cálculos de equilíbrio. Os dados de ESL dos quatro sistemas foram empregados simultaneamente na estimacão dos parâmetros da correlacão desenvolvida, totalizando  $N_{exp}$  pontos.

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{N_{exp}} (T_{exp_i} - T_{calc_i})^2 \quad (3.72)$$

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

### 4.1 Ajuste do Modelo para Sólidos Parafínicos via Dados Calorimétricos

Nesta seção, são apresentados os resultados dos ajustes do modelo de sólido aos termogramas experimentais dos sistemas parafínicos sintéticos e das amostras de diesel. Além disso, são avaliadas as previsões das curvas de formação de sólido e o efeito da variação do modelo de sólido empregado.

Para que esses estudos possam ser realizados, no entanto, foi necessária a capacidade calorífica a pressão constante de gás ideal das parafinas a fim de calcular a entalpia do sistema e, então, simular o termograma. A expressão apresentada na Eq. 3.56 para o cálculo do  $C_P^{gi}$  foi originalmente desenvolvida para parafinas indo do metano ao eicosano. Apesar disso, no presente trabalho, os sistemas sintéticos possuem parafinas com tamanho de cadeia que chegam a 36 carbonos, enquanto a caracterização das amostras de diesel apresentam parafinas com até 35 carbonos. Assim, foi necessário adaptar a correlação de forma a prever os  $C_P^{gi}$  das parafinas mais longas que o eicosano. Para isso, cada um dos parâmetros da correlação ( $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  e  $F$ ) foram correlacionados linearmente com o  $SCN$  das parafinas, conforme as expressões apresentadas nas Eqs. 4.1 a 4.5.

$$B_i = -7,100555 \times 10^{-4} SCN_i - 1,201093 \times 10^{-4} \quad (4.1)$$

$$C_i = 1,416221 \times 10^{-5} SCN_i + 2,66983 \times 10^{-6} \quad (4.2)$$

$$D_i = -3,149971 \times 10^{-9} SCN_i + 4,003664 \times 10^{-10} \quad (4.3)$$

$$E_i = 3,489865 \times 10^{-13} SCN_i - 1,321624 \times 10^{-13} \quad (4.4)$$

$$F_i = -1,105366 \times 10^{-17} SCN_i + 8,714208 \times 10^{-18} \quad (4.5)$$

As expressões acima foram geradas com base nos parâmetros relatados por PASSUT e DANNER (1972) do hexano ao undecano e do tridecano ao eicosano. O dodecano e as parafinas mais leves que o hexano foram desprezadas por desviarem do perfil linear apresentado pelos coeficientes das demais parafinas. Os  $R^2$  das correlações para cada parâmetro são apresentados na Tabela 4.1 e os desvios relativos dos  $C_P^{gi}$  gerados a partir das correlações desenvolvidas em relação aos parâmetros originais são exibidos na Tabela 4.2. Para essa análise, foram calculados os  $C_P^{gi}$  para cada uma das parafinas do hexano ao eicosano em temperaturas variando de  $-12^\circ\text{C}$  a  $121^\circ\text{C}$  e, os valores apresentados, consistem nas médias dos resultados para cada parafina. Como esperado, o maior desvio relativo foi o do dodecano, de 0,11%, indicando que as correlações geradas conseguem prever os  $C_P^{gi}$  com precisão em relação aos parâmetros originais.

Tabela 4.1:  $R^2$  da correlação gerada para cada um dos parâmetros da Eq. 3.56.

$B$	$C$	$D$	$E$	$F$
0,991087	0,999962	0,999783	0,999247	0,997840

Tabela 4.2: Desvio relativo médio entre o  $C_P^{gi}$  obtido por meio das correlações geradas no presente trabalho em relação aos parâmetros originais de PASSUT e DANNER (1972).

SCN	Desvio Relativo (%)	SCN	Desvio Relativo (%)
6	0,0104	14	0,0114
7	0,0025	15	0,0315
8	0,0179	16	0,0064
9	0,0356	17	0,0157
10	0,0094	18	0,0099
11	0,0277	19	0,0198
12	0,1118	20	0,0077
13	0,0129		

Vale recordar que as temperaturas devem ser inseridas em Rankine na Eq. 3.56 e que o resultado final é dado em  $\text{cal/mol.K}$ . Originalmente, essa expressão previa resultados em  $\text{BTU/mol.R}$ , porém os fatores de conversão já encontram-se incorporados à Eq. 3.56.

#### 4.1.1 Sistemas Sintéticos

A modelagem dos cinco sistemas parafínicos sintéticos apresentados por DAUPHIN *et al.* (1999) foi realizada utilizando diferentes modelos tanto para a fase sólida

quanto para a fase a líquida e os resultados foram comparados a dados experimentais calorimétricos (FLEMING *et al.*, 2017) e de solubilidade (DAUPHIN *et al.*, 1999). Primeiramente, foi utilizado o modelo UNIQUAC modificado para descrição das fases sólidas e compararam-se as previsões obtidas por meio de dois diferentes modelos para a fase líquida: a equação de estado de Peng-Robinson e o cálculo do coeficiente de atividade por meio das contribuições do modelo UNIFAC e da equação do volume livre de Flory, conforme descrito na Seção 3.1.1. No caso da equação de estado de Peng-Robinson, foram realizados cálculos mantendo-se o parâmetro  $\Delta\lambda$  nulo e estimando-o para cada um dos cinco sistemas ( $\Delta\lambda \neq 0$ ), conforme estratégia descrita na Seção 3.4.1. Os resultados das estimações são apresentados na Tabela 4.3. Nos casos em que a fase líquida foi descrita por meio dos modelos de coeficiente de atividade, o parâmetro  $\Delta\lambda$  do modelo de sólido foi mantido nulo. Os resultados obtidos para os sistemas Bim 0, Bim 3, Bim 5, Bim 9 e Bim 13 são apresentados nas Figs. 4.1 a 4.5, respectivamente, nas quais os gráficos da esquerda representam os cálculos calorimétricos e os da direita, de solubilidade.

Tabela 4.3: Valores dos parâmetros  $\Delta\lambda$  estimados para cada um dos sistemas parafínicos descritos por meio do modelo UNIQUAC modificado para as fases sólidas e da equação de Peng-Robinson para a fase líquida.

Mistura	$\Delta\lambda$
Bim 0	0,00014
Bim 3	-0,00245
Bim 5	-0,00207
Bim 9	-0,01294
Bim 13	-0,00477

Como pode ser observado, todas as previsões estão em boa concordância com os dados experimentais. Os resultados obtidos por meio da equação de Peng-Robinson com e sem estimaco do parâmetro do modelo para fase sólida mostraram-se praticamente iguais para os sistemas Bim 0, Bim 3 e Bim 5. Nas misturas Bim 9 e Bim 13, nas quais a descontinuidade entre os tamanhos de cadeia das parafinas presentes é maior, os valores obtidos para  $\Delta\lambda$  foram superiores em módulo. Isso se reflete na diferença levemente maior das curvas com e sem estimaco de  $\Delta\lambda$  nas Figs. 4.4 e 4.5. Em todos os casos bimodais, o termograma simulado foi levemente deslocado em direo a menores temperaturas, o que está ligado aos valores negativos obtidos para o parâmetro  $\Delta\lambda$ . Nestes casos, observa-se que houve um melhor ajuste do segundo pico de supersaturao, mesmo tendo a regio em seu entorno tendo sido negligenciada durante as estimaces. Desta forma, fica claro que o parâmetro  $\Delta\lambda$ , acrescentado neste trabalho ao modelo UNIQUAC modificado, tem como objetivo apenas um ajuste fino aos dados experimentais, no modificando qualitativamente os formatos das curvas originalmente obtidas. Alm disso, nota-se que o ajuste

do modelo aos termogramas experimentais desencadeou bons ajustes também aos dados de solubilidade.

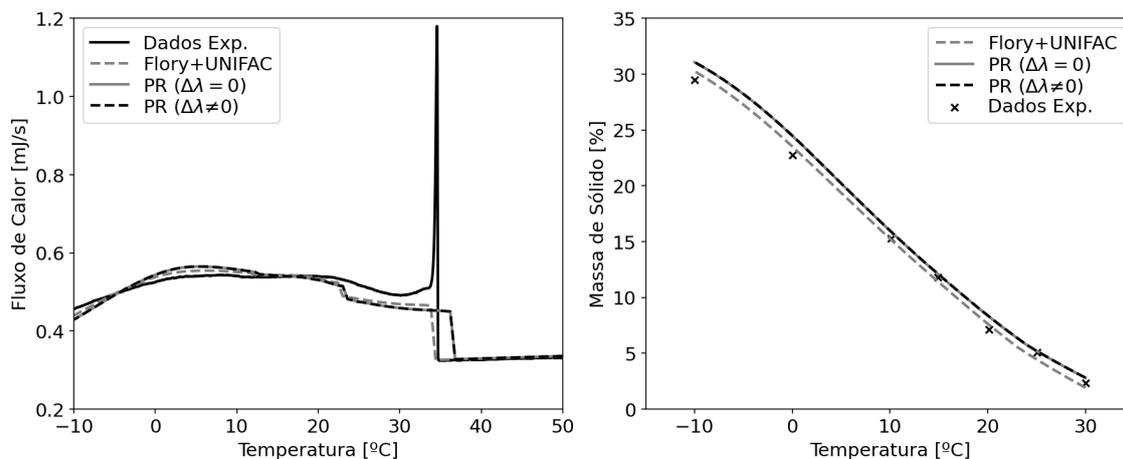


Figura 4.1: Comparação entre modelos para fase líquida e dados experimentais de calorimetria, à esquerda, e de solubilidade, à direita, para a mistura Bim 0. Para a equação de Peng-Robinson, são apresentados resultados também com a estimação do parâmetro  $\Delta\lambda$  do modelo para sólidos ( $\Delta\lambda \neq 0$ ).

Primeiramente, observando os fragmentos das curvas a temperaturas acima da WAT nos termogramas simulados, onde há apenas fase líquida, nota-se que a previsão está em excelente acordo com a curva experimental. Isso indica que a entalpia calculada está de acordo com a experimental e que, em parte, isso se deve ao sucesso da correlação desenvolvida para o cálculo de  $C_P^{gi}$ .

Comparando-se as curvas obtidas por meio da equação de Peng-Robinson com as obtidas por meio do modelo UNIFAC com a equação do volume livre de Flory, nota-se que a última apresenta resultados levemente superiores, o que era esperado.

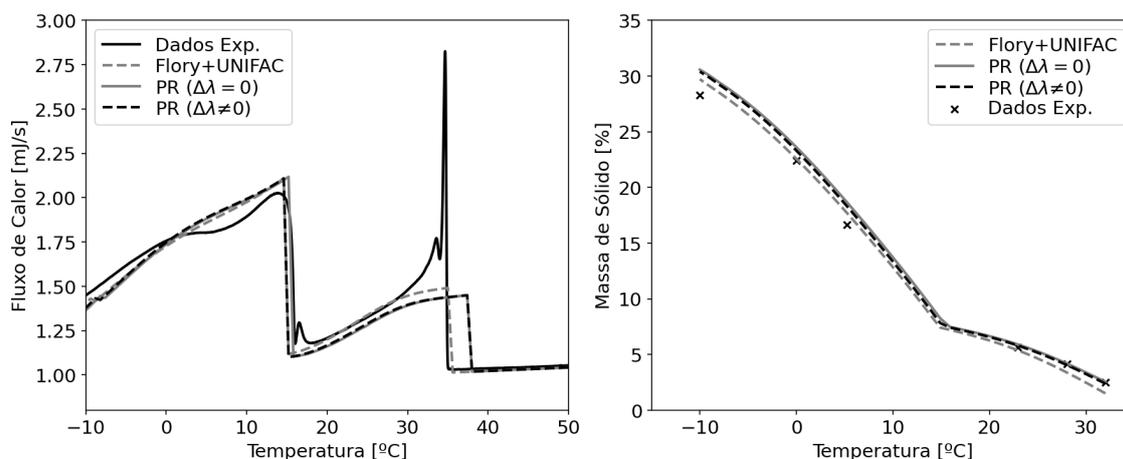


Figura 4.2: Comparação entre modelos para fase líquida e dados experimentais de calorimetria, à esquerda, e de solubilidade, à direita, para a mistura Bim 3. Para a equação de Peng-Robinson, são apresentados resultados também com a estimação do parâmetro  $\Delta\lambda$  do modelo para sólidos ( $\Delta\lambda \neq 0$ ).

No entanto, deve-se ressaltar que a obtenção de resultados por meio de uma equação de estado cúbica similares aos obtidos por meio de um modelo de energia de Gibbs em excesso representa um grande ponto positivo a favor das equações de estado, visto que estas são mais amplamente utilizadas pela indústria petrolífera e, acima de tudo, podem ser diretamente aplicadas a sistemas a elevadas pressões e ter seus parâmetros estimados via análise PVT para amostras reais de petróleo. Neste estudo, as previsões das WAT pelos modelos não foram levadas em consideração, dado que, como discutido nas Seções 2.3 e 3.4.1, acredita-se que os dados experimentais sofram influência de efeitos cinéticos.

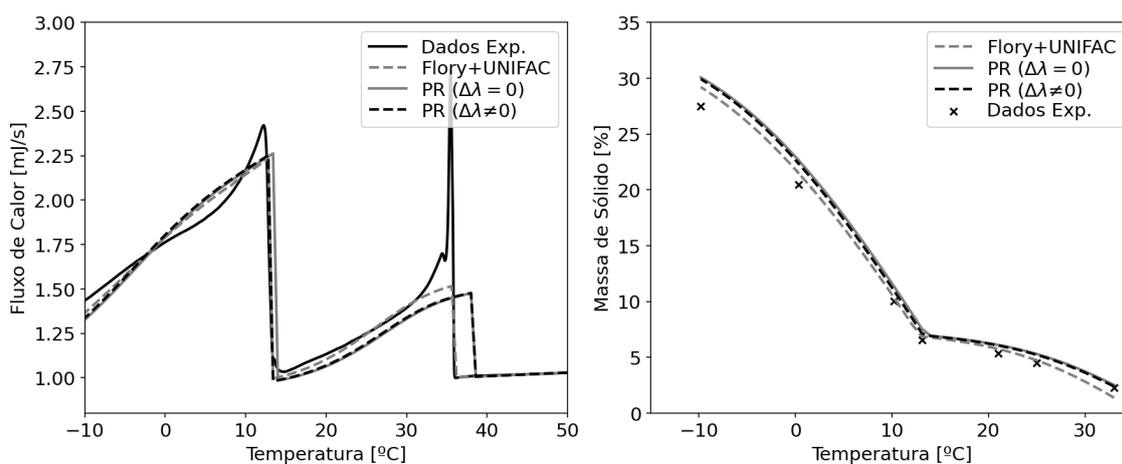


Figura 4.3: Comparação entre modelos para fase líquida e dados experimentais de calorimetria, à esquerda, e de solubilidade, à direita, para a mistura Bim 5. Para a equação de Peng-Robinson, são apresentados resultados também com a estimação do parâmetro  $\Delta\lambda$  do modelo para sólidos ( $\Delta\lambda \neq 0$ ).

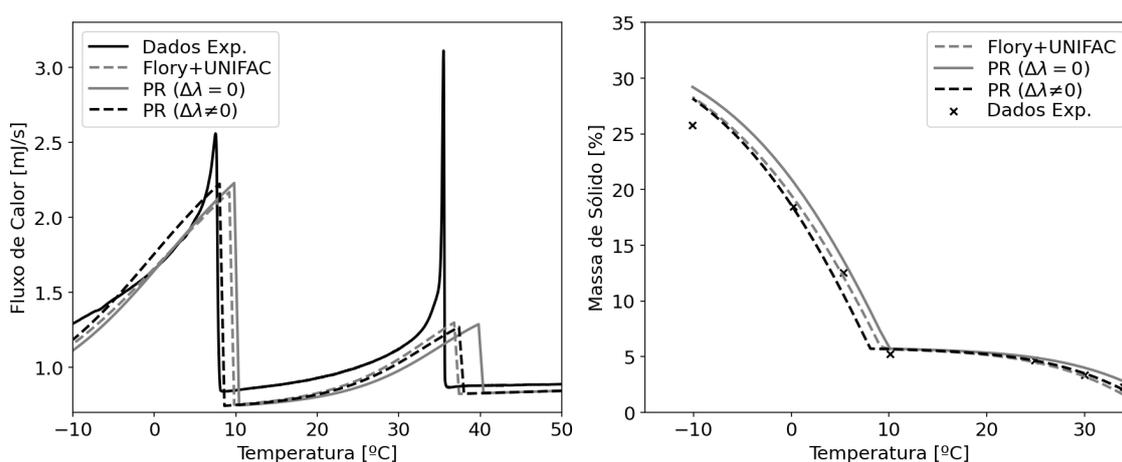


Figura 4.4: Comparação entre modelos para fase líquida e dados experimentais de calorimetria, à esquerda, e de solubilidade, à direita, para a mistura Bim 9. Para a equação de Peng-Robinson, são apresentados resultados também com a estimação do parâmetro  $\Delta\lambda$  do modelo para sólidos ( $\Delta\lambda \neq 0$ ).

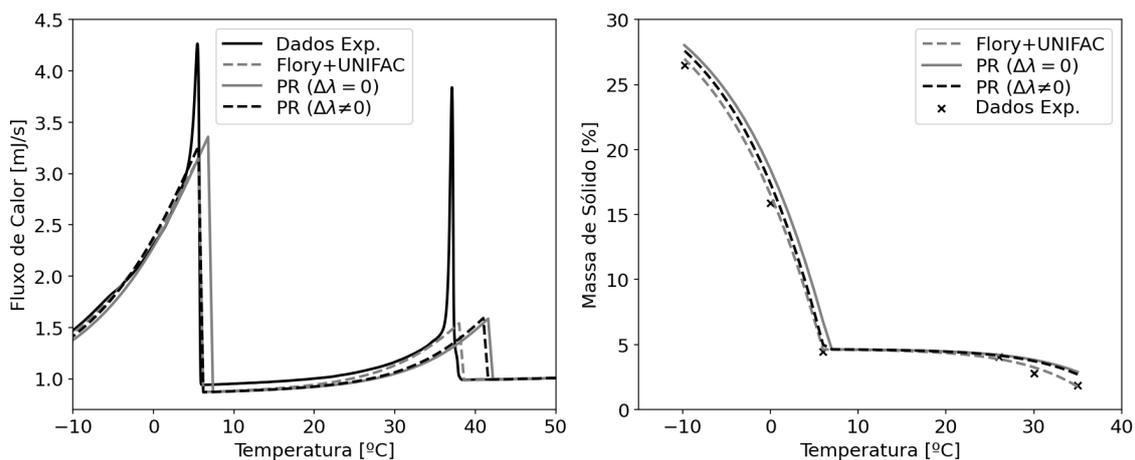


Figura 4.5: Comparação entre modelos para fase líquida e dados experimentais de calorimetria, à esquerda, e de solubilidade, à direita, para a mistura Bim 13. Para a equação de Peng-Robinson, são apresentados resultados também com a estimação do parâmetro  $\Delta\lambda$  do modelo para sólidos ( $\Delta\lambda \neq 0$ ).

Por último, utilizando-se a equação de Peng-Robinson para a fase líquida, compararam-se os resultados obtidos por meio de três estratégias de modelagem da fase sólida: solução ideal, múltiplas soluções sólidas e multisólido, no qual cada composto precipita em uma única fase sólida imiscível nas demais. Os resultados obtidos são apresentados nas Figs. 4.6 a 4.10, nas quais os gráficos à esquerda representam os cálculos calorimétricos e os à direita, os cálculos de solubilidade. Para esta análise, foi utilizada a forma adaptada do modelo UNIQUAC modificado, ou seja, utilizando-se o parâmetro  $\Delta\lambda$  estimado. Os degraus observados em todas as curvas calculadas representam o ponto de formação da fase sólida. Apesar de em alguns casos eles aparentarem possuir uma leve inclinação, isso é apenas efeito do intervalo de temperaturas utilizado para o cálculo. No limite em que as curvas fossem calculadas com infinitos pontos no intervalo definido, todos os degraus seriam verticais.

Qualitativamente, nota-se que apenas o modelo UNIQUAC modificado reproduz corretamente o perfil calorimétrico obtido experimentalmente. Em todos os casos, as curvas de solubilidade obtidas utilizando-se o modelo multisólido foram subestimadas e as obtidas utilizando-se o modelo de solução ideal foram superestimadas. Em relação à WAT, o modelo multisólido e o de solução ideal previram sistematicamente temperaturas inferiores e superiores, respectivamente, às experimentais. O modelo de múltiplas soluções sólidas mostrou-se preditivo, prevendo bem o comportamento de todas as curvas de solubilidade. Tendo em vista que o primeiro pico nos termogramas experimentais, localizado na WAT, indica a formação de uma fase sólida rica nas parafinas mais pesadas das misturas e o segundo pico de supersaturação indica a formação de uma segunda fase sólida rica nas parafinas mais leves dos sistemas bi-

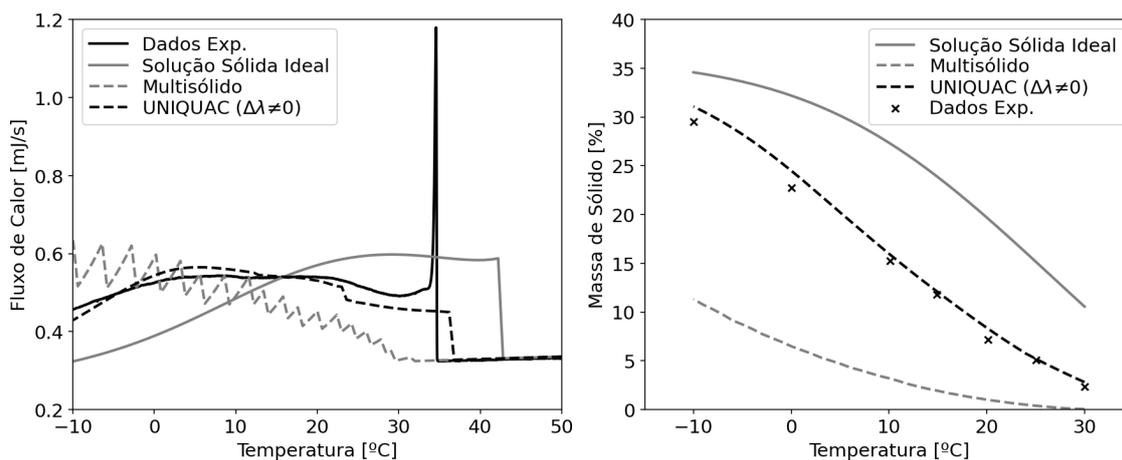


Figura 4.6: Comparação entre dados experimentais de calorimetria, à esquerda, e de solubilidade, à direita, dos sistemas Bim 0 e cálculos utilizando-se a equação de Peng-Robinson para a fase líquida e, para a(s) fase(s) sólida(s), os modelos multisólido, de solução ideal e de múltiplas soluções sólidas.

modais, faz sentido que o modelo UNIQUAC modificado tenha sido o único capaz de prever bem os dados experimentais, visto que é o único dentre os avaliados capaz de prever mais de uma fase sólida simultaneamente contendo múltiplas parafinas. Diferentemente do modelo UNIQUAC modificado, para ajustar os modelos de solução ideal e multisólido às curvas experimentais, seria necessário adotar como parâmetro a ser estimado alguma propriedade das parafinas, como pressão crítica ou temperatura crítica. Apesar dessa prática ser comumente adotada quando trabalhando-se com pseudocomponentes, alterar propriedades conhecidas de compostos bem definidos não apresenta valor físico e, conseqüentemente, é desaconselhado.

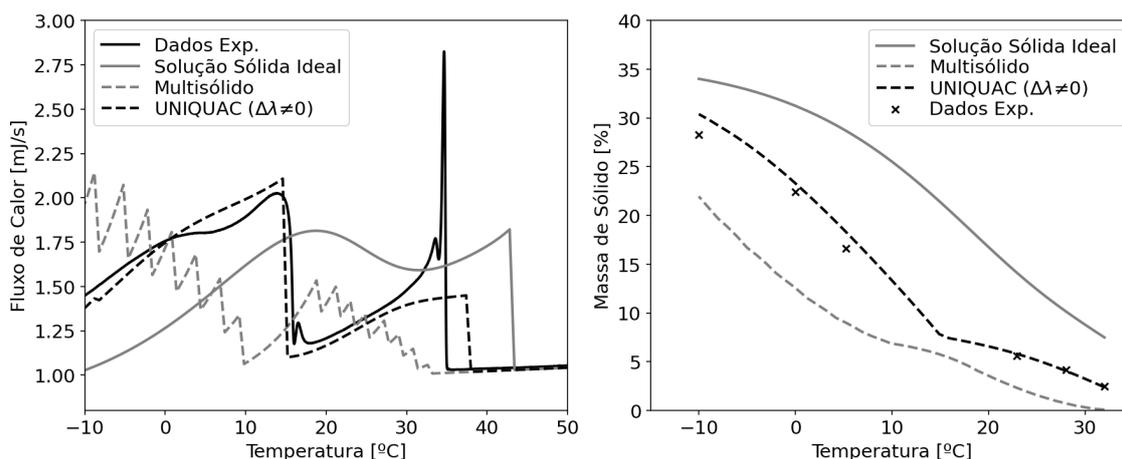


Figura 4.7: Comparação entre dados experimentais de calorimetria, à esquerda, e de solubilidade, à direita, dos sistemas Bim 3 e cálculos utilizando-se a equação de Peng-Robinson para a fase líquida e, para a(s) fase(s) sólida(s), os modelos multisólido, de solução ideal e de múltiplas soluções sólidas.

Deve-se atentar, porém, que, aqui, o modelo multisólido foi aplicado sem a uti-

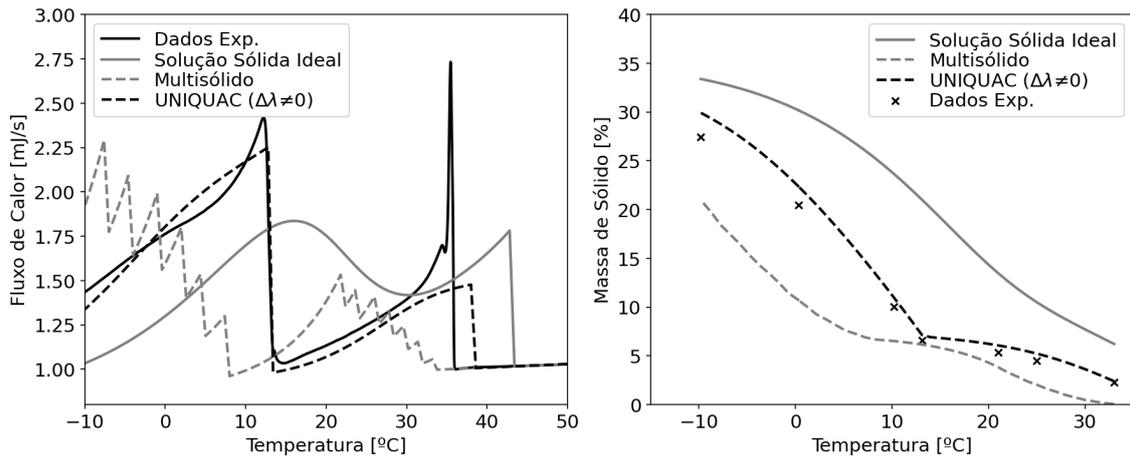


Figura 4.8: Comparação entre dados experimentais de calorimetria, à esquerda, e de solubilidade, à direita, dos sistemas Bim 5 e cálculos utilizando-se a equação de Peng-Robinson para a fase líquida e, para a(s) fase(s) sólida(s), os modelos multisólido, de solução ideal e de múltiplas soluções sólidas.

lização de pseudocomponentes, diferentemente do sugerido por LIRA-GALEANA *et al.* (1996). Optou-se por realizar os testes desta forma pois a aglutinação dos componentes em pseudocomponentes envolve variáveis como o número de componentes agregados a cada pseudocomponente e as regras de mistura utilizadas para gerar suas propriedades críticas, o que torna a metodologia subjetiva.

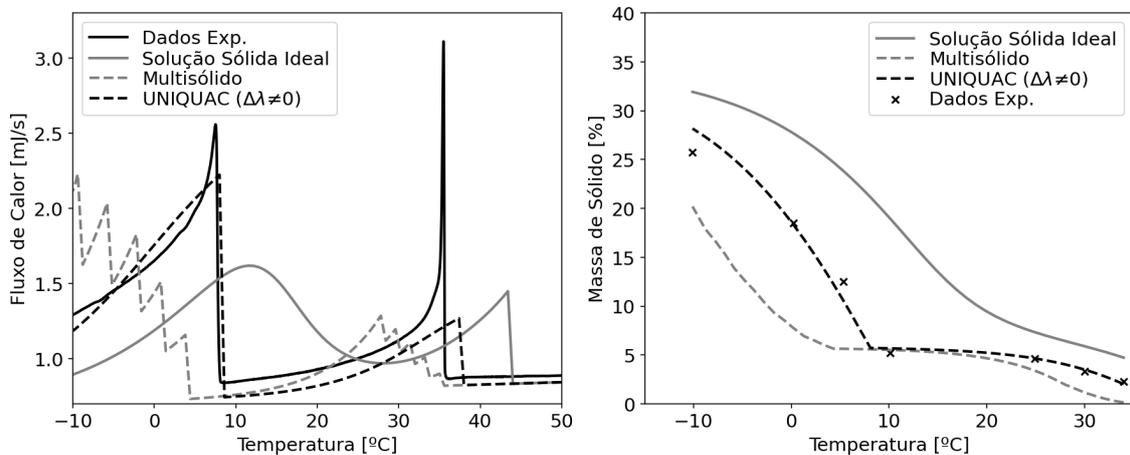


Figura 4.9: Comparação entre dados experimentais de calorimetria, à esquerda, e de solubilidade, à direita, dos sistemas Bim 9 e cálculos utilizando-se a equação de Peng-Robinson para a fase líquida e, para a(s) fase(s) sólida(s), os modelos multisólido, de solução ideal e de múltiplas soluções sólidas.

Para melhor avaliar os resultados demonstrados nas figuras acima, os desvios absolutos das WAT calculadas em relação às experimentais a partir de todos os modelos usados para os cinco sistemas estudados encontram-se na Tabela 4.4. Os valores experimentais da WAT aqui utilizados são os medidos por DAUPHIN *et al.* (1999) por meio visual em uma célula de equilíbrio e apresentados na Tabela 4.5.

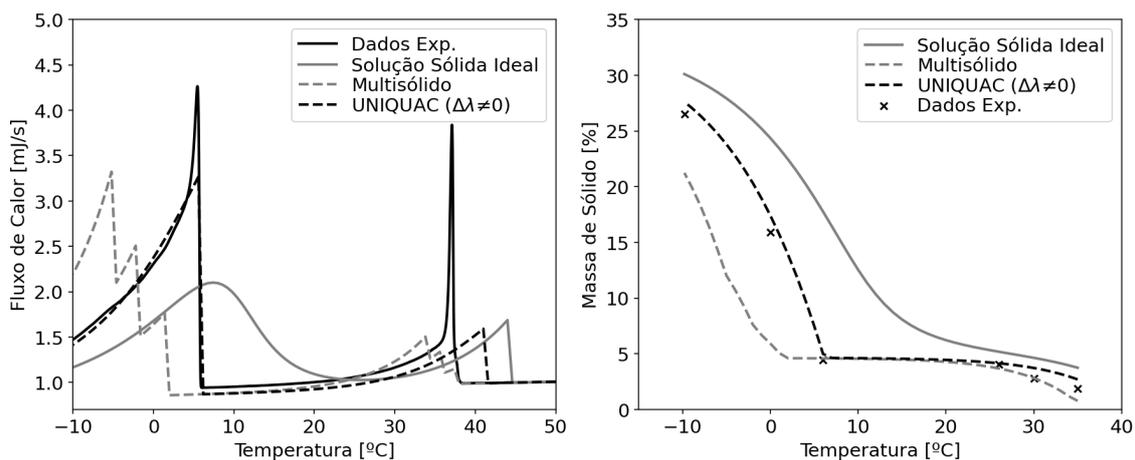


Figura 4.10: Comparação entre dados experimentais de calorimetria, à esquerda, e de solubilidade, à direita, dos sistemas Bim 13 e cálculos utilizando-se a equação de Peng-Robinson para a fase líquida e, para a(s) fase(s) sólida(s), os modelos multisólido, de solução ideal e de múltiplas soluções sólidas.

Nota-se que os menores desvios da WAT, em média, foram obtidos por meio do modelo UNIQUAC com ajuste do parâmetro  $\Delta\lambda$  e a equação de Peng-Robinson para a fase líquida. Comparando-se, no entanto, os modelos apenas na sua forma preditiva, ou seja, sem estimar nenhum parâmetro extra, o modelo UNIQUAC modificado permanece na frente, porém, os resultados obtidos empregando-se a equação de Peng-Robinson e a equação de Flory com o modelo UNIFAC são equiparáveis em média. O último, no entanto, tende a prever WATs levemente inferiores às experimentais, enquanto o primeiro tende a levemente superestimar os valores. Contudo, pode-se argumentar que o resultado da equação de Peng-Robinson foi melhor que o do modelo de atividade, pois a WAT costuma ser inferior à WDT devido aos efeitos cinéticos e o modelo termodinâmico prevê a WDT. Assim, é esperado que a WDT real seja um pouco superior à WAT medida, o que estaria de acordo com os desvios encontrados por meio da equação de estado.

Tabela 4.4: Desvios absolutos entre as WAT calculadas e experimentais ( $WAT_{calc} - WAT_{exp}$ ).

Mistura	Bim 0	Bim 3	Bim 5	Bim 9	Bim 13
PR+UNIQUAC ( $\Delta\lambda = 0$ )	1,05	1,27	1,20	1,72	2,21
PR+UNIQUAC ( $\Delta\lambda \neq 0$ )	1,07	0,91	0,89	-0,19	1,50
PR+Solução Sólida Ideal	6,84	6,33	5,80	5,25	4,39
PR+Multisólido	-3,66	-3,60	-3,69	-3,04	-1,66
Flory-UNIFAC+UNIQUAC	-1,52	-1,42	-1,57	-1,27	-1,15

Tabela 4.5: Valores da WAT medidos por DAUPHIN *et al.* (1999) para os sistemas parafínicos sintéticos.

Mistura	Bim 0	Bim 3	Bim 5	Bim 9	Bim 13
WAT [°C]	35,60	36,50	37,22	38,18	39,66

#### 4.1.2 Amostras de Diesel

Como descrito na Seção 3.4.1, os parâmetros multiplicadores dos pesos moleculares dos pseudocomponentes, das temperaturas de ebulição dos pseudocomponentes, das temperaturas críticas dos pseudocomponentes e dos parâmetros  $\Delta\lambda$  estimados para ajuste do termograma simulado ao experimental encontram-se na Tabela 4.6. Em termos percentuais, o maior ajuste dos pesos moleculares, 2,6%, ocorre para a amostra 2. Contudo, esse ajuste encontra-se dentro da incerteza experimental de 3% dos pesos moleculares notificada pelos autores (DO CARMO *et al.*, 2018). Os ajustes das temperaturas de ebulição e crítica dos pseudocomponentes foram bem superiores, chegando a aproximadamente 14% para o primeiro e 27% para o último. Diferentemente do parâmetro ajustado para os pesos moleculares, cuja função era unicamente garantir que o balanço de massa para as amostras fosse respeitado, esses outros parâmetros foram ajustados de forma a contornar diversas fontes de erro simultaneamente, como as incertezas relacionadas às correlações para cálculo de propriedades e do próprio modelo de equilíbrio. Além disso, os pseudocomponentes consistem em uma ampla mistura de compostos modelados como um único componente, o que restringe os graus de liberdade do problema em relação à realidade e, conseqüentemente, acaba tendo que ser corrigido também através dos parâmetros estimados. Por fim, assim como para os casos dos sistemas parafínicos sintéticos discutidos na Seção 4.1.1, os parâmetros  $\Delta\lambda$  estimados foram utilizados apenas para um ajuste fino do resultado final, afetando os parâmetros originais em menos de 1%.

Tabela 4.6: Parâmetros estimados para ajuste dos pesos moleculares ( $\nu_{MW}$ ), da temperatura de ebulição ( $\nu_{TB}$ ), da temperatura crítica ( $\nu_{TC}$ ) e das energias de interação entre parafinas ( $\Delta\lambda$ ).

Diesel	$\nu_{MW}$	$\nu_{TB}$	$\nu_{TC}$	$\Delta\lambda$
1	0,9932	1,126	0,7372	0,0065
2	1,026	1,139	0,8011	0,0094

Os resultados para os termogramas calculados após o ajuste dos parâmetros é apresentado em conjunto com os termogramas experimentais na Fig. 4.11. Primeiramente, nota-se que a WAT experimental não é bem reproduzida pela curva calculada. Isso se deve basicamente por dois motivos: o ajuste do termograma foi feito com base na porção da curva contendo ESL e ignorando a WAT e, como já discutido para o caso dos sistemas sintéticos, o modelo termodinâmico prevê a WDT,

a qual é esperada que seja superior a WAT por não levar em conta efeitos cinéticos. Com isso, pode-se mais uma vez dizer que o resultado obtido está dentro do esperado com respeito ao comportamento nas proximidades da WAT. Apesar disso, pode-se dizer que o ajuste dos termogramas é satisfatório, reproduzindo bem tanto a porção de ESL quanto a região contendo apenas líquido.

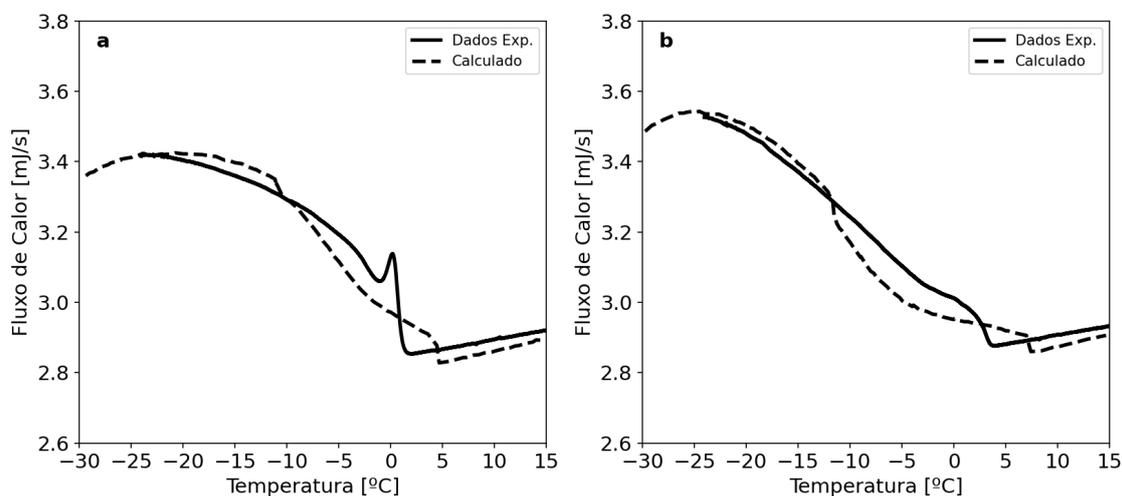


Figura 4.11: Curvas de DSC experimental e calculada para as amostras de diesel 1 (a) e 2 (b).

Complementarmente, as curvas de solubilidade, em que é apresentada a fração mássica de sólido formado ao longo da temperatura, são exibidas na Fig. 4.12. As curvas calculadas reproduzem muito bem os dados experimentais, o que é esperado visto que a área abaixo da região de ESL do termograma está diretamente ligada à quantidade de sólido formado. Isso comprova que o ajuste do modelo por meio dos termogramas é capaz de gerar bons resultados e consiste em uma boa alternativa ao ajuste direto a dados de solubilidade, os quais muitas vezes são de difícil medição por inspeção visual, e à WAT, a qual é muito afetada por efeitos cinéticos e, conseqüentemente, pode desencadear ajustes baseados em dados de não equilíbrio, o que foge ao objetivo dos modelos termodinâmicos de equilíbrio comumente empregados.

Adicionalmente, as composições experimentais e calculadas das parafinas nas fases líquida e sólida referentes a cada um dos pontos experimentais apresentados na Fig. 4.12 encontram-se na Fig. 4.13. Os cálculos conseguiram reproduzir muito bem as frações de parafinas em cada fase, mesmo estes dados não tendo sido utilizados em nenhum momento ao longo dos ajustes do modelo. É possível notar que, conforme a temperatura é reduzida, o pico no perfil composicional do sólido move-se em direção a parafinas de cadeias mais curtas. Enquanto nas Figs 4.13e e 4.13f apenas parafinas com mais de cerca de 22 carbonos são encontradas no sólido, nas Figs. 4.13a e 4.13b parafinas de até 17 carbonos também estão presentes na fase sólida. Isso corrobora com o esperado, que as parafinas mais pesadas precipitem inicialmente e, com a

redução da temperatura, parafinas de cadeia mais curta passem também para a fase sólida. Como essas parafinas de cadeia mais curta encontram-se em maior proporção na mistura, o pico é deslocado em direção a elas. Além disso, para as amostras de diesel tanto os termogramas quanto os perfis composicionais dos sólidos apresentam apenas um pico, o que indica que as parafinas muito provavelmente estão presentes em solução em uma única fase sólida.

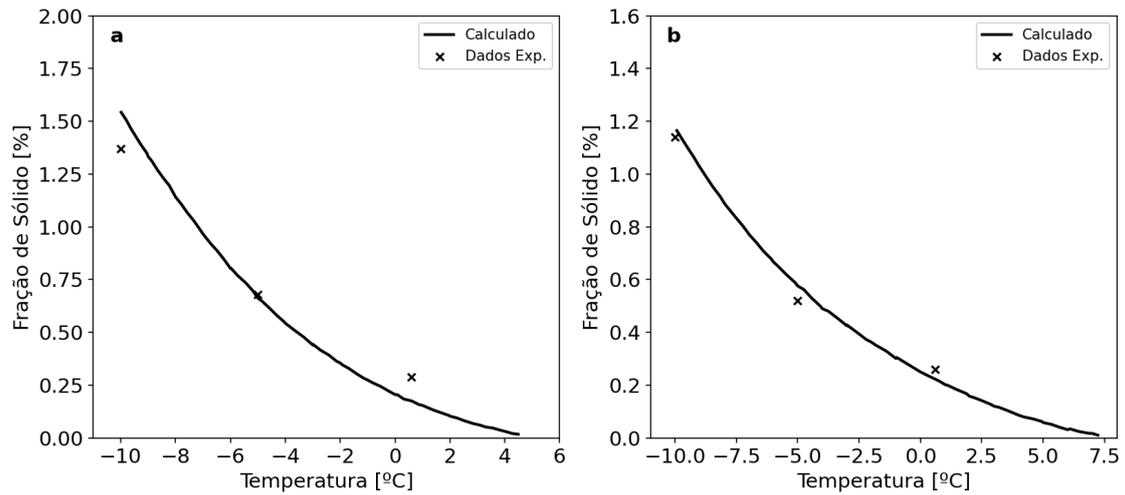


Figura 4.12: Dados experimentais de formação de sólido e curvas calculadas para as amostras de diesel 1 (a) e 2 (b).

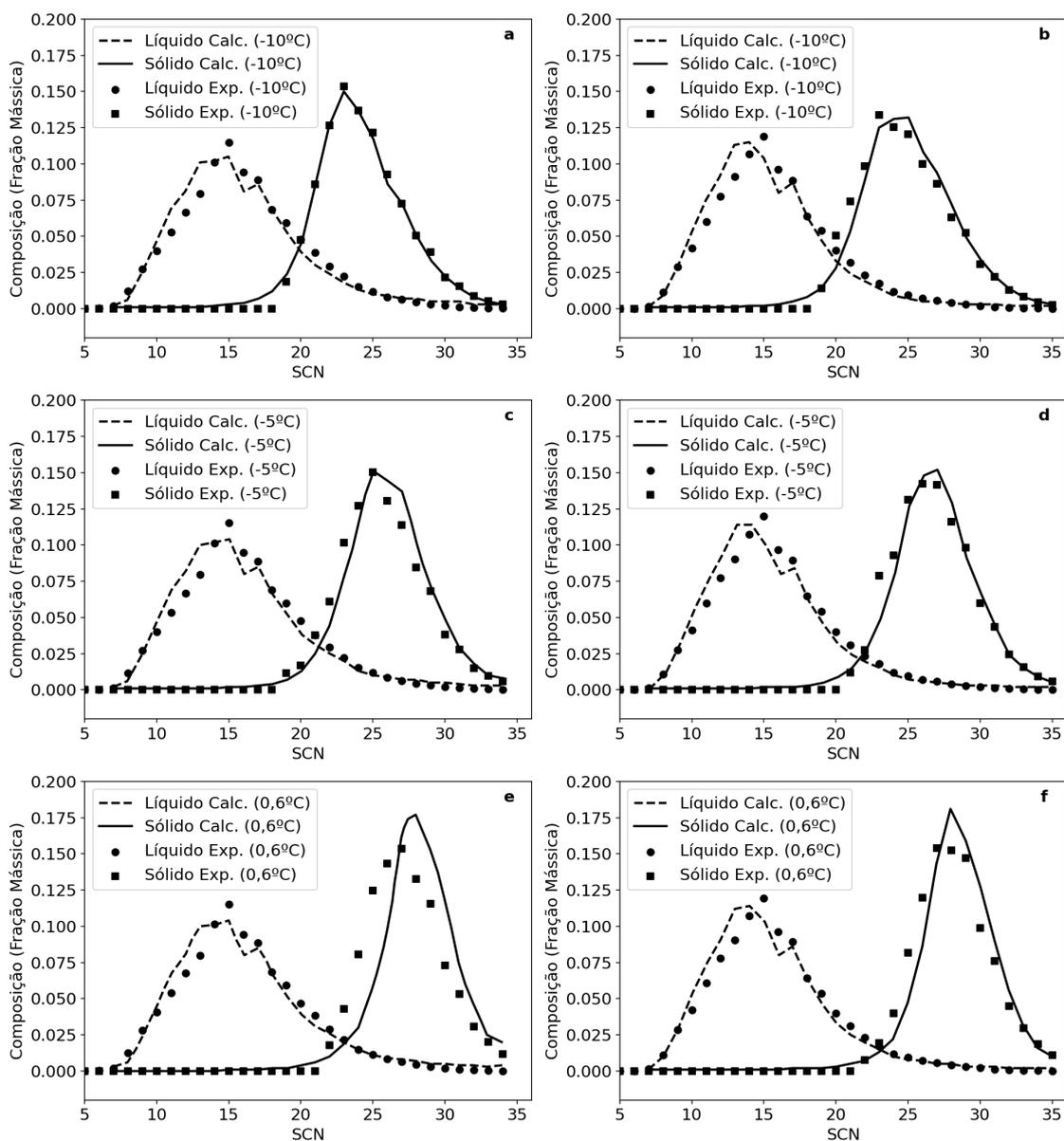


Figura 4.13: Composições experimentais e calculadas das fases líquido e sólido para as amostras de diesel 1 (a, c e e) e 2 (b, d e f) nas temperaturas de 0,6°C (a e b), -5°C (c e d) e -10 °C (e e f).

## 4.2 Modelagem de Sistemas Parafínicos com CO<sub>2</sub>

### 4.2.1 Sistemas Multicomponentes

Como descrito na Seção 3.4.2, diversos valores do parâmetro  $k_{ij}$  entre alcanos e CO<sub>2</sub> foram testados para cada uma das amostras apresentadas na Tabela 2.5 visando a estudar o comportamento do modelo de acordo com fração de CO<sub>2</sub> no sistema. Os resultados obtidos para os sistemas contendo 20%, 40%, 60% e 80% em base molar de CO<sub>2</sub> encontram-se na Fig. 4.14.

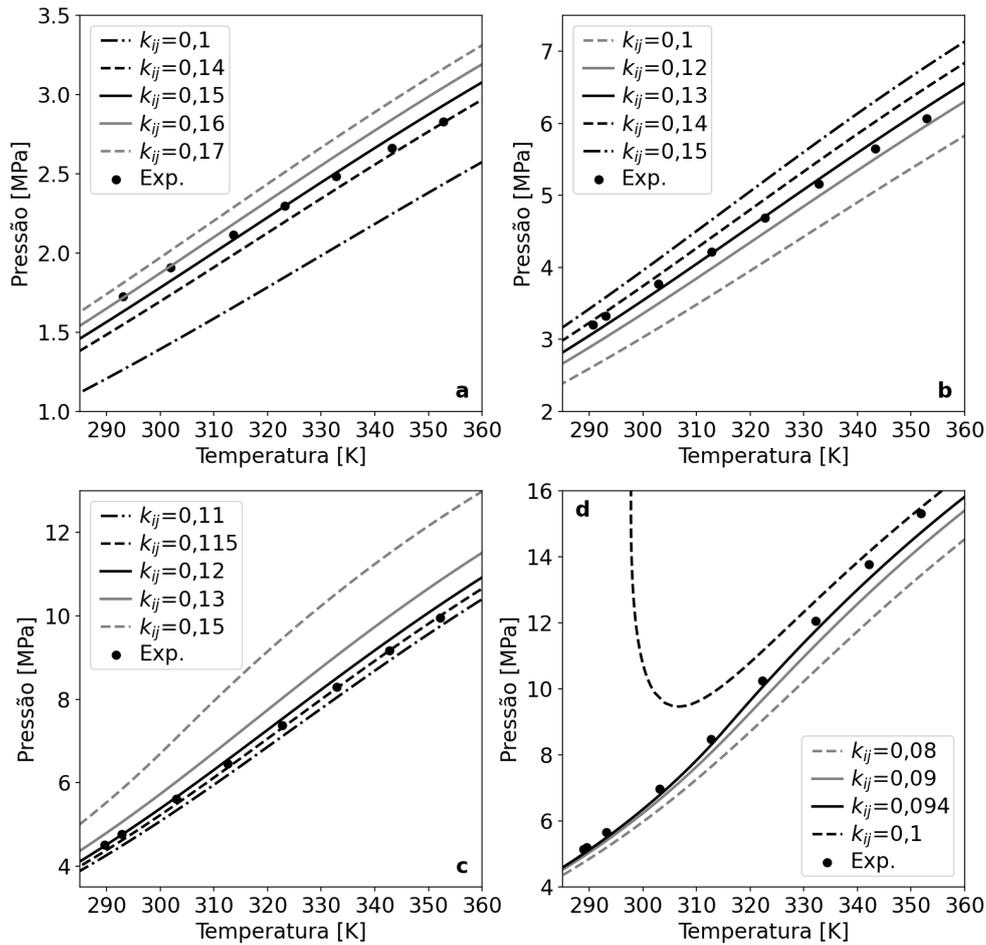


Figura 4.14: Curvas de bolha experimentais e calculadas para diferentes valores do parâmetro  $k_{ij}$  entre parafinas e CO<sub>2</sub>: **a)** 20% molar de CO<sub>2</sub>; **b)** 40% molar de CO<sub>2</sub>; **c)** 60% molar de CO<sub>2</sub>; **d)** 80% molar de CO<sub>2</sub>.

Para o sistema contendo 20% de CO<sub>2</sub>, nota-se que, para maiores temperaturas,  $k_{ij} = 0,14$  ajusta-se melhor aos dados, enquanto  $k_{ij} = 0,16$  apresenta melhor resultado para menores temperaturas. Analisando-se de forma global, 0,15 é o valor que melhor distribui os erros de previsão do modelo ao longo da curva calculada com relação aos dados experimentais, o que está de acordo com o valor sugerido por PAN *et al.* (1997). De forma análoga, analisando-se as Figs. 4.14**b** e 4.14**c**, referentes aos sistemas contendo 40% e 60% de CO<sub>2</sub>, respectivamente, percebe-se que os valores de  $k_{ij}$  que melhor ajustam as curvas aos dados de ELV são 0,13 e 0,115, respectivamente. Em ambos os casos, o valor sugerido por PAN *et al.* (1997) superestimou as pressões de bolha.

Por último, no caso de 80% de CO<sub>2</sub>, valores de  $k_{ij}$  acima de 0,095 preveem apa-

rição de uma região de equilíbrio líquido-líquido não observada experimentalmente. Este tipo de curva é de difícil cálculo a partir de algoritmos clássicos de equilíbrio de fases, que utilizam uma combinação entre método de Newton e o método das substituições sucessivas. Nestes casos, podem ocorrer descontinuidades na curva devido à elevada variação de pressão em um pequeno intervalo de temperatura e devido também à presença de uma curva metaestável de ELV onde normalmente estaria localizada a curva de bolha. Este comportamento espúrio, no entanto, não é apresentado aqui pois foi utilizado o método da continuação discutido na Seção 3.3.3, o qual, por ser baseado unicamente no método de Newton e no cálculo sequencial de pontos, é capaz de calcular esses tipos de curvas sem problemas.

Conforme apresentado, os valores do parâmetro  $k_{ij}$  que propiciaram melhores ajustes aos dados de ELV tenderam a decrescer com o aumento da fração de  $\text{CO}_2$  no sistema. A análise realizada mostrou que, para estes sistemas, o valor de  $k_{ij}$  que melhor ajusta o modelo aos dados experimentais diminui conforme aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  nas amostras. Apesar disso, o parâmetro de interação binária deve ser independente da concentração de nenhum componente, o que mostra que o modelo utilizado não é o ideal para sistemas contendo misturas de parafinas com  $\text{CO}_2$ .

Para analisar, ainda assim, se seria plausível utilizar a equação de Peng-Robinson com regras de mistura de van der Waals e de combinação clássica, fixou-se o valor do  $k_{ij}$  entre parafinas e  $\text{CO}_2$  igual a 0,095 para todas as misturas e analisou-se o diagrama de cada uma incluindo agora as curvas envolvendo formação de fase sólida. A escolha do valor do parâmetro se deve ao fato de, para as misturas contendo 20%, 40% e 60% de  $\text{CO}_2$ , os melhores valores obtidos de  $k_{ij}$  terem sido superiores ao valor limitante de 0,095 encontrado para o sistema contendo 80% de  $\text{CO}_2$ . As curvas calculadas utilizando-se este valor de  $k_{ij}$  são encontradas nas Figs. 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18, em ordem crescente de teor de  $\text{CO}_2$  nas amostras. Nelas, as imagens do lado direito consistem em ampliações das áreas em que ocorre o encontro entre as curvas de ELV, ESL e ESLV para fins de melhor visualização do fenômeno, onde há uma grande aglomeração de pontos experimentais.

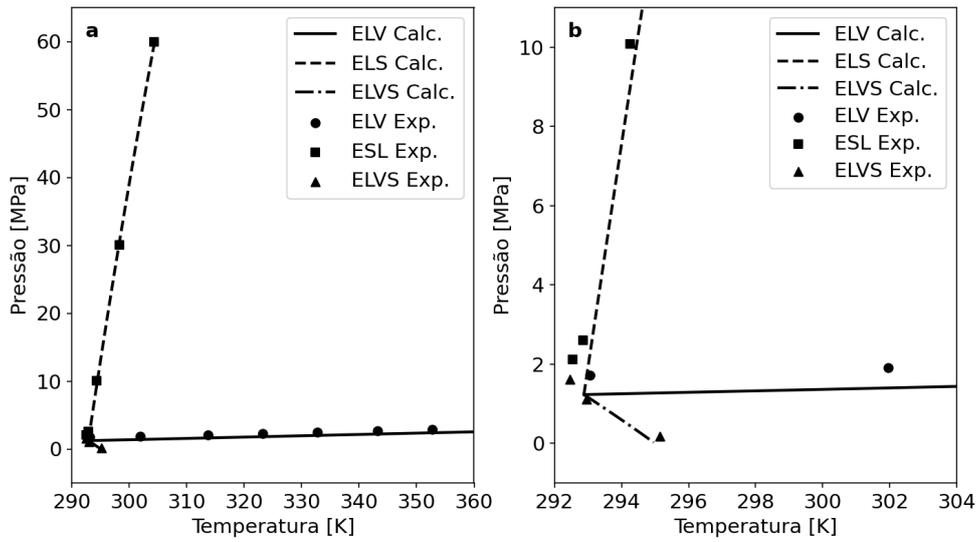


Figura 4.15: Diagrama de fases experimental e calculado para o sistema 1 (20% molar de CO<sub>2</sub>) usando  $k_{paraf-CO_2} = 0,094$ . **a)** Diagrama completo; **b)** Ampliação da região de encontro das curvas.

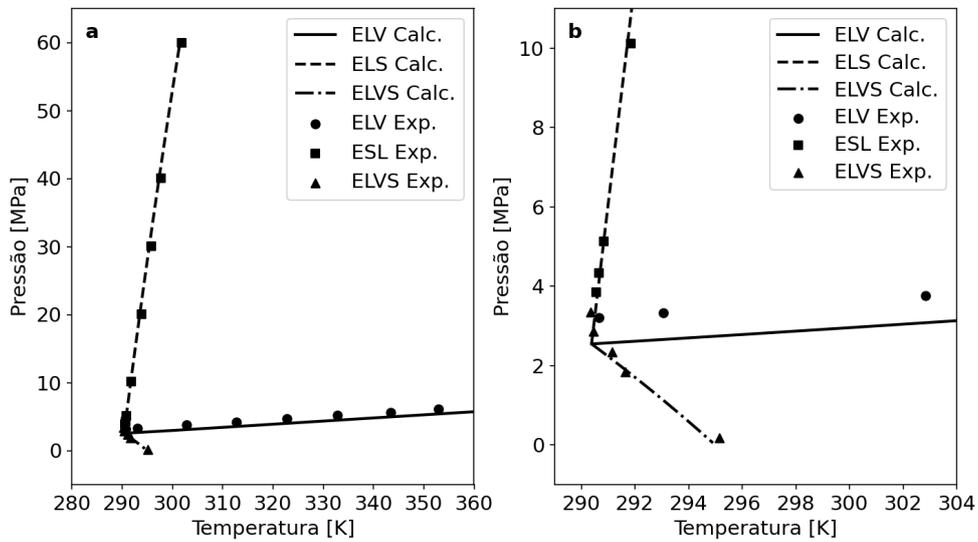


Figura 4.16: Diagrama de fases experimental e calculado para o sistema 2 (40% molar de CO<sub>2</sub>) usando  $k_{paraf-CO_2} = 0,094$ . **a)** Diagrama completo; **b)** Ampliação da região de encontro das curvas.

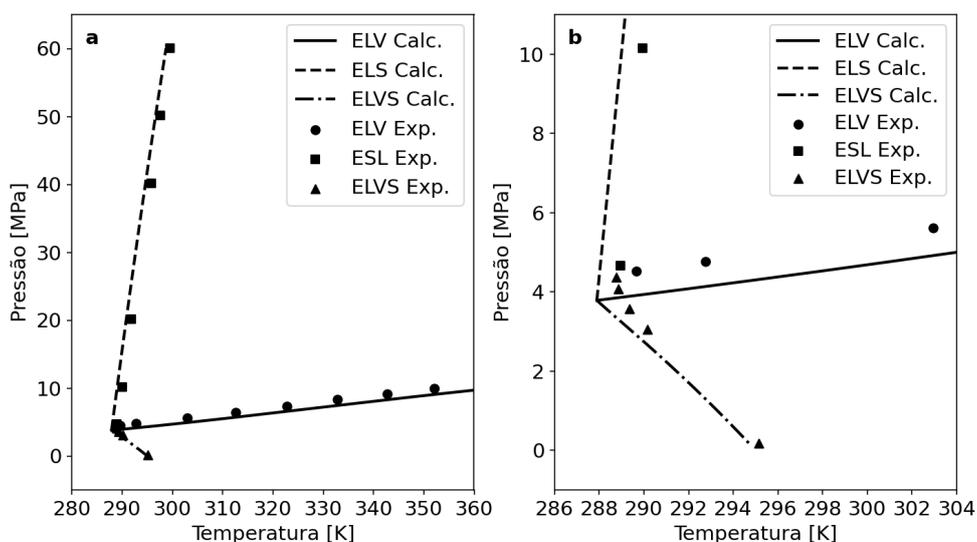


Figura 4.17: Diagrama de fases experimental e calculado para o sistema 3 (60% molar de  $\text{CO}_2$ ) usando  $k_{paraf-CO_2} = 0,094$ . **a)** Diagrama completo; **b)** Ampliação da região de encontro das curvas.

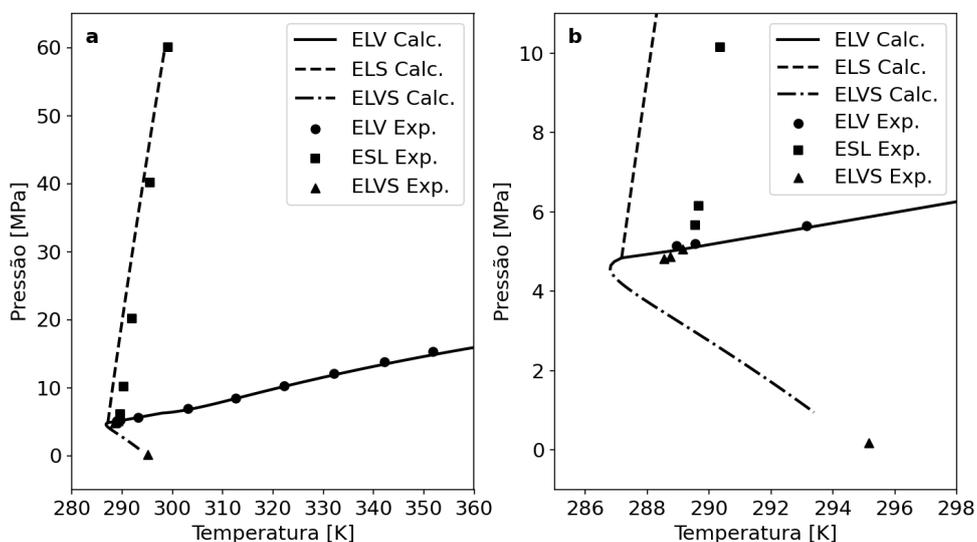


Figura 4.18: Diagrama de fases experimental e calculado para o sistema 4 (80% molar de  $\text{CO}_2$ ) usando  $k_{paraf-CO_2} = 0,094$ . **a)** Diagrama completo; **b)** Ampliação da região de encontro das curvas.

Para melhor ajustar as curvas de ESL, foi desenvolvida a correlação exposta na Eq. 4.6 para o cálculo da diferença entre os volumes molares das parafinas nas fases líquido e sólido. Seus parâmetros foram obtidos por meio do ajuste do modelo aos dados de ESL das quatro misturas. Como pode ser observado nas Figs. 4.15 a 4.18, o modelo consegue prever com precisão os dados de ESL com a utilização da

correlação desenvolvida no fator de Poynting.

$$\Delta v_i = MW_i (0,001842T - 0,426) \quad (4.6)$$

Avaliando as Figs. 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18, nota-se que, mesmo utilizando um valor de  $k_{ij}$  constante, as previsões das curvas de bolha são satisfatórias. Por outro lado, apesar da previsão do ponto de dupla saturação nos sistemas contendo 20% e 40% de CO<sub>2</sub> serem muito boas, nota-se que, conforme o teor de CO<sub>2</sub> na amostra é aumentado, o desvio do ponto experimental em relação ao calculado também aumenta, o que figuras citadas. No caso com 60% de CO<sub>2</sub> é possível notar um desvio de cerca 1 K em relação ao ponto de dupla saturação experimental, o qual cresce para cerca de 2 K no sistema com 80% de CO<sub>2</sub>.

Ademais, na imagem ampliada do sistema com 80% de CO<sub>2</sub>, na Fig. 4.18, é possível notar um comportamento incomum na curva calculada de ESLV. Logo após o ponto de dupla saturação, ela tende brevemente a seguir em direção a menores temperaturas conforme a redução da pressão. Em torno de 4,5 MPa, a curva apresenta inversão de comportamento, exibindo aumento de temperatura com redução da pressão e reproduzindo o comportamento comum também encontrado nos outros três sistemas estudados. É importante notar que, apesar da possibilidade de erro experimental, os dados apresentados na figura aparentam ter esse mesmo comportamento. Os triângulos, que representam os dados de ESLV, também manifestam com redução da pressão uma breve redução de temperatura seguida de seu aumento.

Supondo que todos os parâmetros físicos utilizados na Eq. 2.51 estejam corretos, uma vez que possuem base experimental concreta, pode-se concluir que a fonte de erro é o cálculo da fugacidade da fase líquida. Isso indica mais uma vez que o modelo empregado não é ideal para o cálculo de equilíbrio de sistemas envolvendo misturas entre parafinas e CO<sub>2</sub>.

Um ajuste mais preciso da curva de ELV poderia ser obtido utilizando o parâmetro  $l_{ij}$ , discutido na Seção 2.4, conforme comprovado na Fig. 4.19a para o sistema contendo 20% de CO<sub>2</sub>. Nesse caso, comparou-se o resultado utilizando-se  $k_{ij} = 0,094$  entre parafinas e CO<sub>2</sub> e  $l_{ij}$  nulos, como empregado nas análises acima, com os resultados obtidos por meio do mesmo  $k_{ij}$ , porém com  $l_{ij} = -0,025$  entre parafinas e CO<sub>2</sub>. Apesar do melhor resultado para a curva de ELV, nota-se que a curva de ESL foi deslocada no sentido de temperaturas mais elevadas na Fig. 4.19b, o que também foi observado por TASSIN *et al.* (2019). O comportamento contrário seria observado caso fosse empregado um  $l_{ij}$  positivo. A Fig. 4.20 mostra que a variação do  $k_{ij}$  também gera um deslocamento da curva de sólido, porém, seu efeito é muito mais pronunciado na curva de equilíbrio líquido-vapor, que é o desejado. O parâmetro  $l_{ij}$ , por outro lado, altera de forma muito mais pronunciada a curva

de aparição de sólido. Assim, como o objetivo aqui é obter o melhor ajuste tanto para o ELV quanto para a previsão da formação de sólido, a utilização deste outro parâmetro mostra-se inadequada.

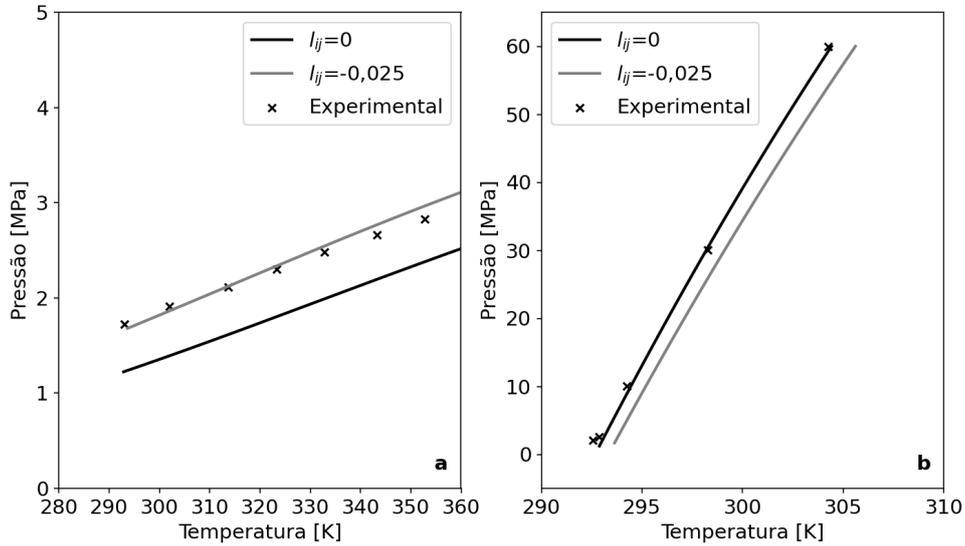


Figura 4.19: Efeito da utilização do parâmetro  $l_{paraf-CO_2}$  no sistema contendo 20% molar de  $CO_2$  e com  $k_{paraf-CO_2} = 0,094$ .

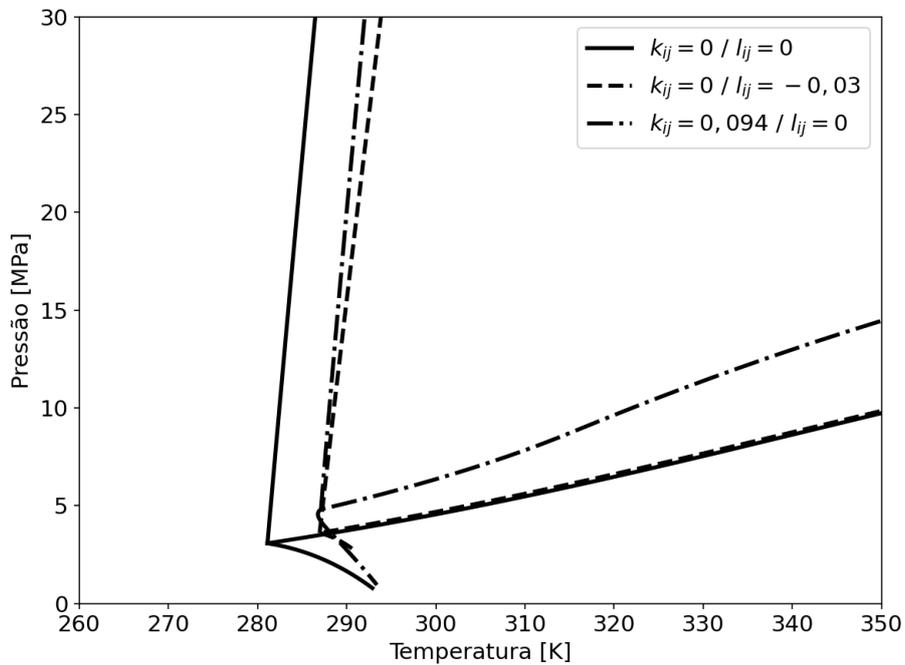


Figura 4.20: Comparação dos efeitos dos parâmetros  $l_{ij}$  e  $k_{ij}$  entre  $CO_2$  e parafinas no sistema contendo 80% molar de  $CO_2$ .

## 4.2.2 Sistemas Binários

Como pode ser observado na seção anterior, a utilização da equação de estado cúbica com RMQ foi capaz de prever relativamente bem os sistemas parafínicos com CO<sub>2</sub> por meio de apenas um mesmo valor do parâmetro para todos os pares de CO<sub>2</sub> com parafinas presentes. No entanto, a partir da Fig. 4.14 nota-se que o valor ótimo do parâmetro  $k_{ij}$  varia de acordo com o teor de CO<sub>2</sub> na mistura. Isso talvez pudesse ser remediado caso fosse empregado um valor do parâmetro de interação binária para cada parafina ou até caso o parâmetro fosse ajustado em função da temperatura. Além disso, testes com sistemas contendo teores de CO<sub>2</sub> ainda maiores, como 90% e 95%, em que curvas de equilíbrio líquido-líquido (ELL) e líquido-líquido-vapor agora se fazem presentes, foram realizados. Esses testes não são apresentados aqui pois os dados utilizados foram obtidos por meio de comunicação interna, não sendo de autoria própria e não tendo sido ainda publicados. No entanto, é necessário relatar que o modelo não foi capaz de prever bem as curvas de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido, a qual, no diagrama pressão versus temperatura, de acordo com os dados experimentais, tende a ir em direção a pressão infinita, porém, intercepta a curva de formação de sólido no meio do caminho. Nem mesmo a utilização do parâmetro  $l_{ij}$  foi suficiente para prover um bom ajuste, visto que o valor do parâmetro capaz de ajustar as curvas de ELL e ELV desencadeou um deslocamento muito grande da curva de aparição de sólido.

Sendo assim, uma modelagem alternativas para lidar com casos contendo teores de CO<sub>2</sub> muito elevados mostra-se necessária. Para sistemas assimétricos, ZABALOY (2008) sugere a utilização de RMC e CISMONTI *et al.* (2012) aplicam essa regra de mistura justamente para sistemas binários formados por CO<sub>2</sub> e n-alcenos. Entretanto, CISMONTI *et al.* (2012) utilizam a equação de estado RKPR, que apresenta um parâmetro a mais, e uma expressão para o parâmetro energético da equação de estado previamente ajustada para n-alcenos. Além disso, as estimações realizadas englobam não apenas os parâmetro ternários  $k_{ijk}$ , mas também os parâmetros ternários da RMC para o covolume,  $l_{ijk}$ . Tendo em vista que o modelo empregado por CISMONTI *et al.* (2012) apresenta tantos ajustes a mais que o utilizado no presente trabalho até o momento, é de se esperar que seus resultados sejam bem superiores em relação ao ajuste aos dados experimentais. No entanto, não é possível definir que parte do modelo empregado tem maior responsabilidade no melhor ajuste, visto que são empregadas muitas melhorias simultaneamente em relação às equações de estado cúbicas clássicas com RMQ.

Assim, a fim de avaliar o proposto por ZABALOY (2008), serão comparadas as capacidades preditivas da RMQ e da RMC sem a utilização do parâmetro  $l_{ij}$  e com a equação de estado cúbica clássica de Peng-Robinson. Por meio da metodologia

de estimação descrita na Seção 3.4.2, foram estimados os parâmetros da RMQ e da RMC para os sistemas binários formados por CO<sub>2</sub> e butano (C4), decano (C10), dodecano (C12), hexadecano (C16), eicosano (C20), docosano (C22), tetracosano (C24) e octacosano (C28) utilizando os dados experimentais listados no material suplementar do trabalho de CISMONTI *et al.* (2012).

Os valores finais das funções objetivos após cada estimação encontram-se na Tabela 4.7. As funções objetivo obtidas após ajuste da RMC foram sistematicamente inferiores às obtidas após ajuste da RMQ, o que era esperado devido à presença de um parâmetro a mais na RMC. Contudo, deve-se frisar que em muitos casos a melhora não foi tão expressiva, tendo a função objetivo sido reduzida na RMC em menos de 10% quando comparada com os resultados da RMQ, como o sistema com butano a 319 K e 393 K ou o sistema com decano a 411 K e 477 K.

Os valores dos parâmetros obtidos para ambas regras de mistura são apresentados na Tabela 4.8 e também nas Figs. 4.21 e 4.22 a fim de proporcionar uma melhor análise de suas tendências. Em geral, os parâmetros estimados para a RMQ apresentaram tendência crescente em função da temperatura. As exceções a esse padrão foram o sistema com dodecano, que apresentou tendência decrescente, e os com eicosano e docosano, que não apresentaram uma tendência clara. Para a RMC, os parâmetros  $k_{122}$ , em que o subscrito 1 representa o CO<sub>2</sub> e 2 representa o alcano, demonstraram uma tendência decrescente com a temperatura com exceção a alguns casos. Já os valores ótimos do parâmetro  $k_{112}$  resposta bastante diferenciada entre si, não sendo possível detectar um padrão claro ao longo da série de alcanos estudada.

Além das figuras com as tendências dos parâmetros estimados, também foram traçados os diagramas de pressão versus composição usando a RMQ e a RMC para cada um dos sistemas e temperaturas empregados nas estimações, os quais são encontrados nas Figs. 4.23 a 4.30. Adicionalmente, de forma complementar a essas figuras, para que seja possível realizar uma melhor comparação dos valores estimados para a RMQ com os para a RMC, serão utilizadas as expressões apresentadas nas Eqs. 4.7, 4.8 e 4.9. Estas equações foram deduzidas por ZABALOY (2008) de forma a obter os parâmetros da RMC a partir de parâmetros da RMQ para sistemas binários. Os valores obtidos por meio dessas expressões são representados pelos pontos e curvas cinzas na Fig. 4.22.

$$k_{122} = 1 - \frac{R_{12}^{-1} + 2R_{12}^{-1/2}(1 - k_{12})}{3R_{12}^{-2/3}} \quad (4.7)$$

$$k_{112} = 1 - \frac{R_{12} + 2R_{12}^{1/2}(1 - k_{12})}{3R_{12}^{2/3}} \quad (4.8)$$

Tabela 4.7: Valores da função objetivo relativos à RMQ e à RMC para diversos sistemas binários de CO<sub>2</sub> (1) e n-alcenos (2).

SCN	$T[K]$	RMQ	RMC
C4	319	$6,59 \times 10^{-4}$	$6,42 \times 10^{-4}$
	344	$8,54 \times 10^{-4}$	$3,98 \times 10^{-4}$
	366	$7,21 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$
	393	$1,84 \times 10^{-3}$	$1,72 \times 10^{-3}$
	418	$4,09 \times 10^{-3}$	$2,96 \times 10^{-3}$
C10	311	$5,37 \times 10^{-3}$	$1,09 \times 10^{-3}$
	344	$4,93 \times 10^{-3}$	$1,72 \times 10^{-3}$
	377	$1,35 \times 10^{-3}$	$9,82 \times 10^{-4}$
	411	$3,23 \times 10^{-3}$	$3,20 \times 10^{-3}$
	477	$1,36 \times 10^{-3}$	$1,36 \times 10^{-3}$
C12	318	$6,04 \times 10^{-3}$	$4,15 \times 10^{-3}$
	344	$1,64 \times 10^{-3}$	$1,46 \times 10^{-3}$
	373	$1,73 \times 10^{-3}$	$1,59 \times 10^{-3}$
C16	313	$3,01 \times 10^{-2}$	$1,19 \times 10^{-2}$
	323	$1,01 \times 10^{-2}$	$7,48 \times 10^{-3}$
	333	$7,92 \times 10^{-3}$	$3,32 \times 10^{-3}$
	453	$3,72 \times 10^{-3}$	$2,01 \times 10^{-3}$
	393	$1,86 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$
C20	323	$9,86 \times 10^{-4}$	$9,09 \times 10^{-4}$
	348	$3,17 \times 10^{-3}$	$2,96 \times 10^{-3}$
	373	$2,19 \times 10^{-3}$	$1,30 \times 10^{-3}$
	393	$5,58 \times 10^{-2}$	$2,21 \times 10^{-2}$
	473	$1,47 \times 10^{-3}$	$3,01 \times 10^{-4}$
C22	323	$9,66 \times 10^{-4}$	$6,71 \times 10^{-4}$
	348	$2,73 \times 10^{-3}$	$2,56 \times 10^{-5}$
	373	$3,01 \times 10^{-3}$	$2,11 \times 10^{-3}$
C24	353	$1,40 \times 10^{-1}$	$6,37 \times 10^{-2}$
	373	$1,43 \times 10^{-3}$	$1,38 \times 10^{-3}$
	423	$7,40 \times 10^{-4}$	$1,86 \times 10^{-4}$
C28	348	$7,67 \times 10^{-3}$	$5,42 \times 10^{-3}$
	373	$7,27 \times 10^{-3}$	$1,70 \times 10^{-4}$
	423	$1,93 \times 10^{-2}$	$1,83 \times 10^{-3}$

$$R_{12} = \frac{a_1}{a_2} \quad (4.9)$$

Analisando as Figs. 4.23 a 4.30, é nítido que a não utilização de nenhum parâmetro de ajuste gera diagramas bem distantes dos experimentais, o que pode ser observado ao longo de toda a série de alcanos estudada. É possível notar também que, para a grande maioria dos casos, os diagramas obtidos por meio da RMQ e da RMC foram muito próximos. No caso do decano, por exemplo, cujos diagramas obtidos por meio dos modelos ajustados na Fig. 4.24 ficaram muito parecidos, é pos-

Tabela 4.8: Valores dos parâmetros estimados relativos à RMQ e à RMC para diversos sistemas binários de CO<sub>2</sub> (1) e n-alcenos (2).

SCN	$T[K]$	$k_{12}$	$k_{122}$	$k_{112}$
C4	319	0,1170	-0,3096	-0,1375
	344	0,1225	-0,0237	0,0560
	366	0,1033	$9,7800 \times 10^{-4}$	0,0795
	393	0,1693	$2,5379 \times 10^{-3}$	0,1084
	418	0,1912	-0,0489	1,3926
C10	311	0,1065	-0,3096	-0,1375
	344	0,0954	-0,3169	-0,1500
	377	0,1012	-0,3297	-0,1471
	411	0,1022	-0,3389	-0,1416
	477	0,1137	-0,3443	-0,1375
C16	313	0,0789	-0,6263	-0,3068
	323	0,0788	-0,6342	-0,3067
	333	0,0840	-0,6393	-0,3042
	453	0,0851	-0,6224	-0,3007
	393	0,0965	-0,6392	-0,2938
C20	323	0,0917	-0,8459	-0,3842
	348	0,0771	-0,8529	-0,4061
	373	0,0875	-0,8496	-0,3922
	393	0,0963	-0,7804	-0,3574
	473	0,0951	-0,9025	-0,3943
C22	323	0,0886	-0,9449	-0,4298
	348	0,0702	-0,9685	-0,4128
	373	0,0824	-0,9650	-0,4438
C24	353	0,0829	-0,9373	-0,4558
	373	0,0829	-1,0581	-0,4804
	423	0,0955	-1,0785	-0,4669
C28	348	0,0750	-1,2570	-0,5655
	373	0,0855	-1,2683	-0,5408
	423	0,0892	-1,2880	-0,5473

sível observar na Fig. 4.22 que as curvas dos parâmetros estimados e dos obtidos por meio da correlação proposta por ZABALOY (2008) também foram muito próximos. Isso indica que, para esse sistema, a RMQ seria suficiente e que a pequena diferença apresentada pela RMC representa apenas um ajuste fino em relação à RMQ. Em alguns casos, como o sistema com tetracosano a 323 K, Fig. 4.29a, e no sistema com eicosano a 393 K, Fig. 4.27d, nenhum dos modelos conseguiu descrever com perfeição o formato da curva apresentado pelos dados experimentais. Nesses casos, o desvio entre os valores estimados e os obtidos pelas Eqs. 4.8 e 4.7 a partir da RMQ foram superiores, visto que o modelo com mais parâmetros possui maior versatilidade e, com isso, pode tentar se ajustar melhor ao formato dos dados durante à estimação. Esse efeito do maior número de parâmetros da RMC também fica

evidente no sistema com dodecano a 318 K, Fig. 4.25, em que o diagrama obtido por meio da RMQ apresenta um princípio de ELL na região do ponto crítico, representado por uma mudança brusca na inclinação da curva. A RMC, por outro lado, foi capaz de ajustar os dados sem gerar esse comportamento espúrio no diagrama. Diferentemente deste último caso, o sistema com hexadecano apresenta de fato ELL de 313K a 353 K, Figs. 4.26a a 4.26d. A complexidade desse sistema é evidenciada pela discrepância entre os próprios dados experimentais, como pode ser observado na região de ELL nas Figs. 4.26a e 4.26b. Contudo, comparando os artigos, é bem provável que os comportamentos reais sejam o representado pelo maior pico na Fig. 4.26a e pelo pico mais à esquerda na Fig. 4.26b. Nestes casos mais complexos, é possível observar com maior clareza a superioridade do modelo com mais parâmetros, apesar dos resultados apresentados por ambos os modelos ainda assim não terem sido tão discrepantes. Vale ressaltar ainda que, em tais casos, a utilização do ponto crítico nas estimações é de suma importância para que os parâmetros estimados não convirjam para um diagrama similar aos apresentados para o octacosano na Fig. 4.30, nos quais as curvas de equilíbrio não apresentam ponto crítico e tendem em direção a pressão infinita. Em casos como o do hexadecano, em que o ponto crítico é vital para a estimacão, caso ele não seja medido nos artigos, é válido estimar a sua posição com base nos dados existentes. Dessa forma, nesses casos o formato do diagrama contando com uma curva em torno do ponto crítico será assegurado durante a estimacão de parâmetros.

Com base nos resultados apresentados acima, a utilização da RMC não apresenta previsões muito superiores à RMQ para sistemas binários, mesmo nos casos mais assimétricos. Apesar do melhor ajuste aos dados, a RMQ foi capaz de, na grande maioria dos casos, prever bem o comportamento experimental. Contudo, deve-se frisar que a RMC de fato tem sua utilidade evidenciada em casos com comportamentos mais complexos, como no caso da presença de ELL. Ademais, pode ser que a RMC seja capaz de prever melhor que a RMQ sistemas multicomponentes, uma vez que ela possui um parâmetro a mais a ser estimado, o  $k_{123}$ , relativo à interação ternária de três componentes diferentes e que deve ser estimado com base em dados de sistemas ternários. Contudo, tal estimacão é de complexa realizacão, uma vez que, para sistemas maiores, a quantidade de dados necessários e de estimacões a serem realizadas poderiam chegar a ser proibitivas devido à elevada quantidade.

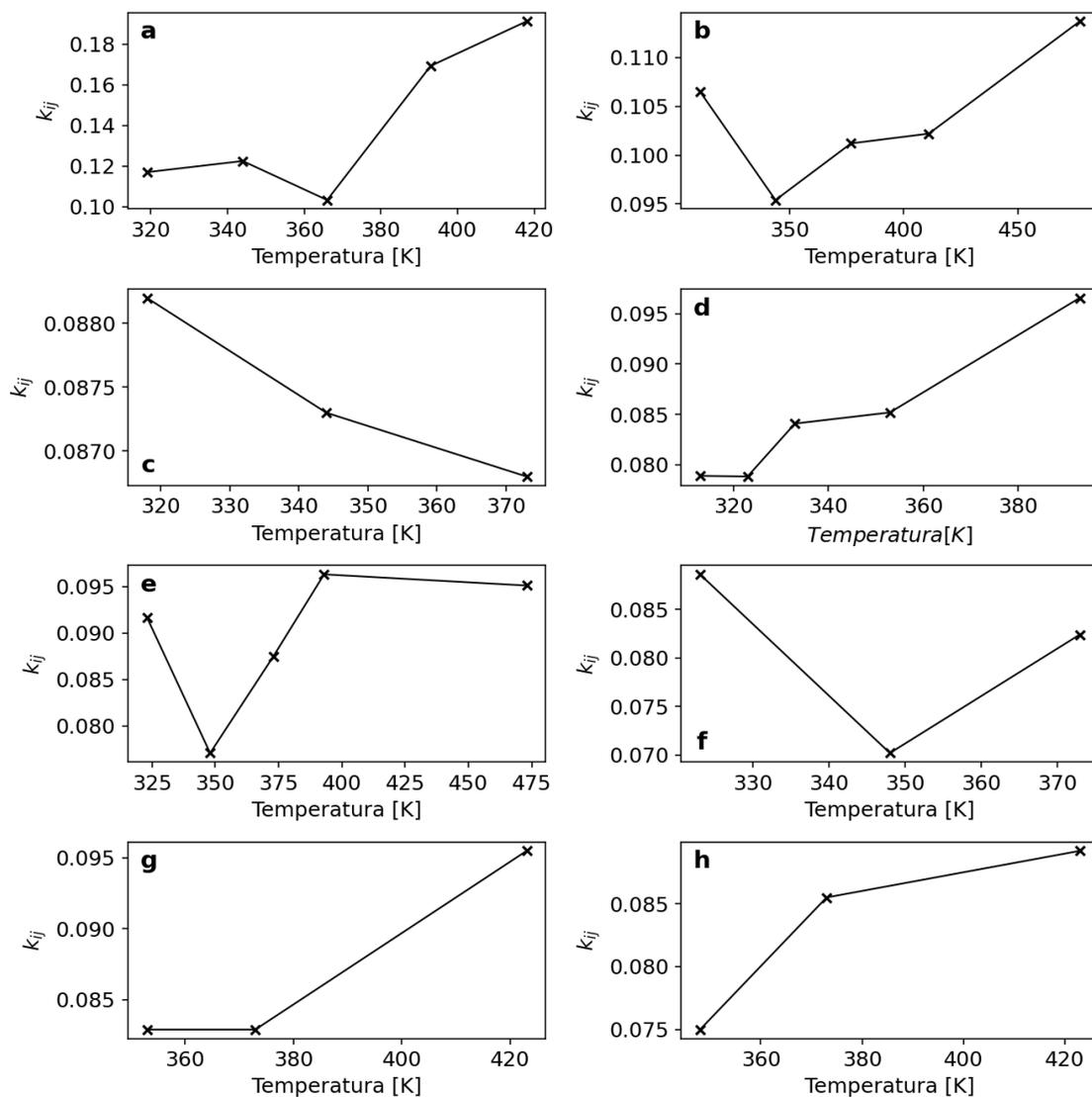


Figura 4.21: Valores estimados dos parâmetros  $k_{ij}$  da RMQ em diversas temperaturas para os sistemas binários formados por **a)**  $\text{CO}_2 + \text{C}_4$ ; **b)**  $\text{CO}_2 + \text{C}_{10}$ ; **c)**  $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}$ ; **d)**  $\text{CO}_2 + \text{C}_{16}$ ; **e)**  $\text{CO}_2 + \text{C}_{20}$ ; **f)**  $\text{CO}_2 + \text{C}_{22}$ ; **g)**  $\text{CO}_2 + \text{C}_{24}$ ; **h)**  $\text{CO}_2 + \text{C}_{28}$ .

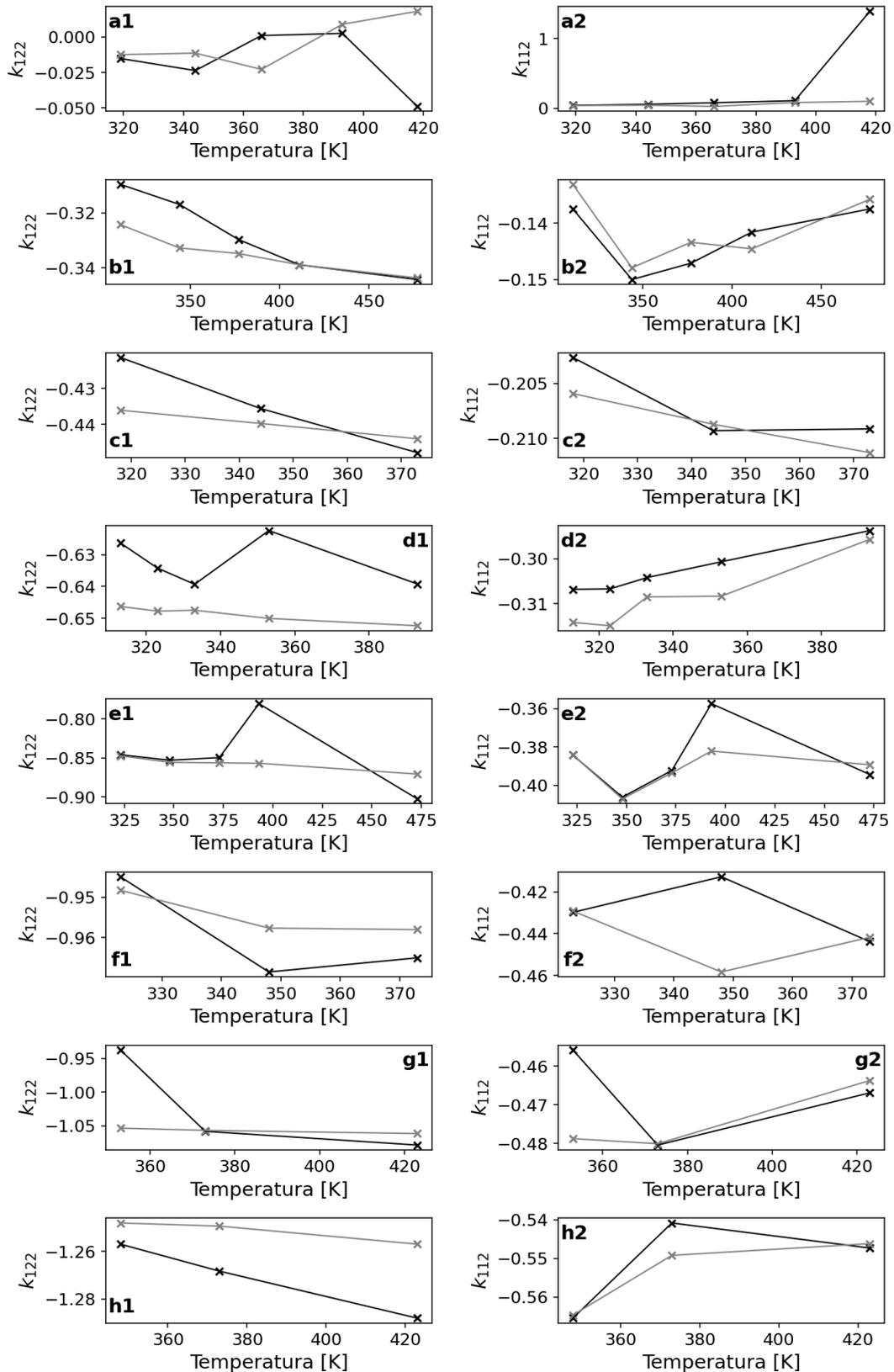


Figura 4.22: As curvas pretas são valores estimados dos parâmetros  $k_{122}$  (figuras à esquerda) e  $k_{112}$  (figuras à direita) da RMC em diversas temperaturas, em que o subscrito (1) refere-se ao  $\text{CO}_2$  e o (2) a **a1/a2** C4; **b1/b2** C10; **c1/c2** C12; **d1/d2** C16; **e1/e2** C20; **f1/f2** C22; **g1/g2** C24; **h1/h2** C28. As curvas cinzas são obtidas pelas Eqs. 4.7 e 4.8.

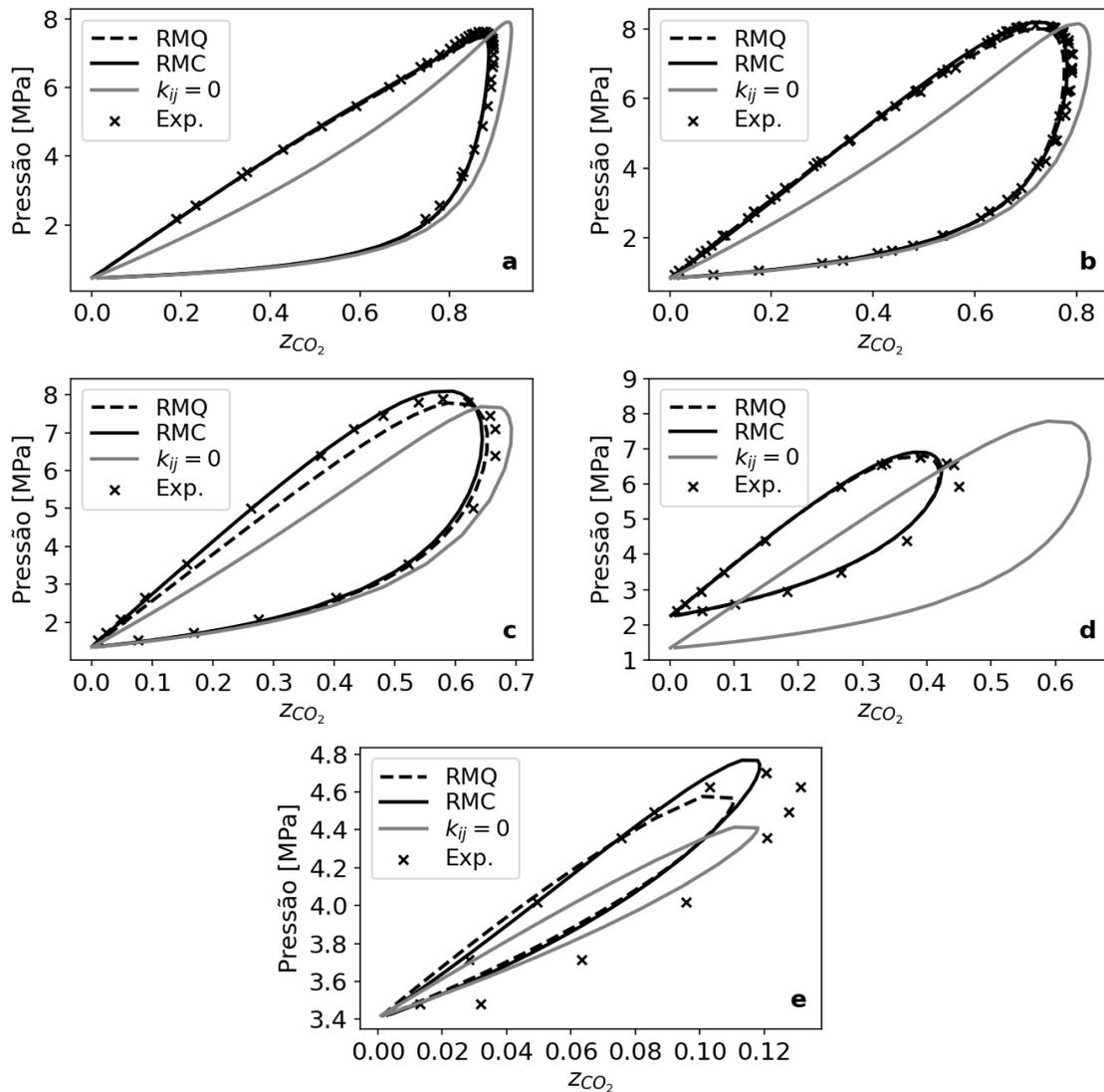


Figura 4.23: Diagramas de fases de pressão versus composição de CO<sub>2</sub> descrevendo as curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas e experimental para o sistema binário CO<sub>2</sub>+butano nas temperaturas de: **a)** 319 K; **b)** 344 K; **c)** 366 K; **d)** 393 K; **e)** 418 K.

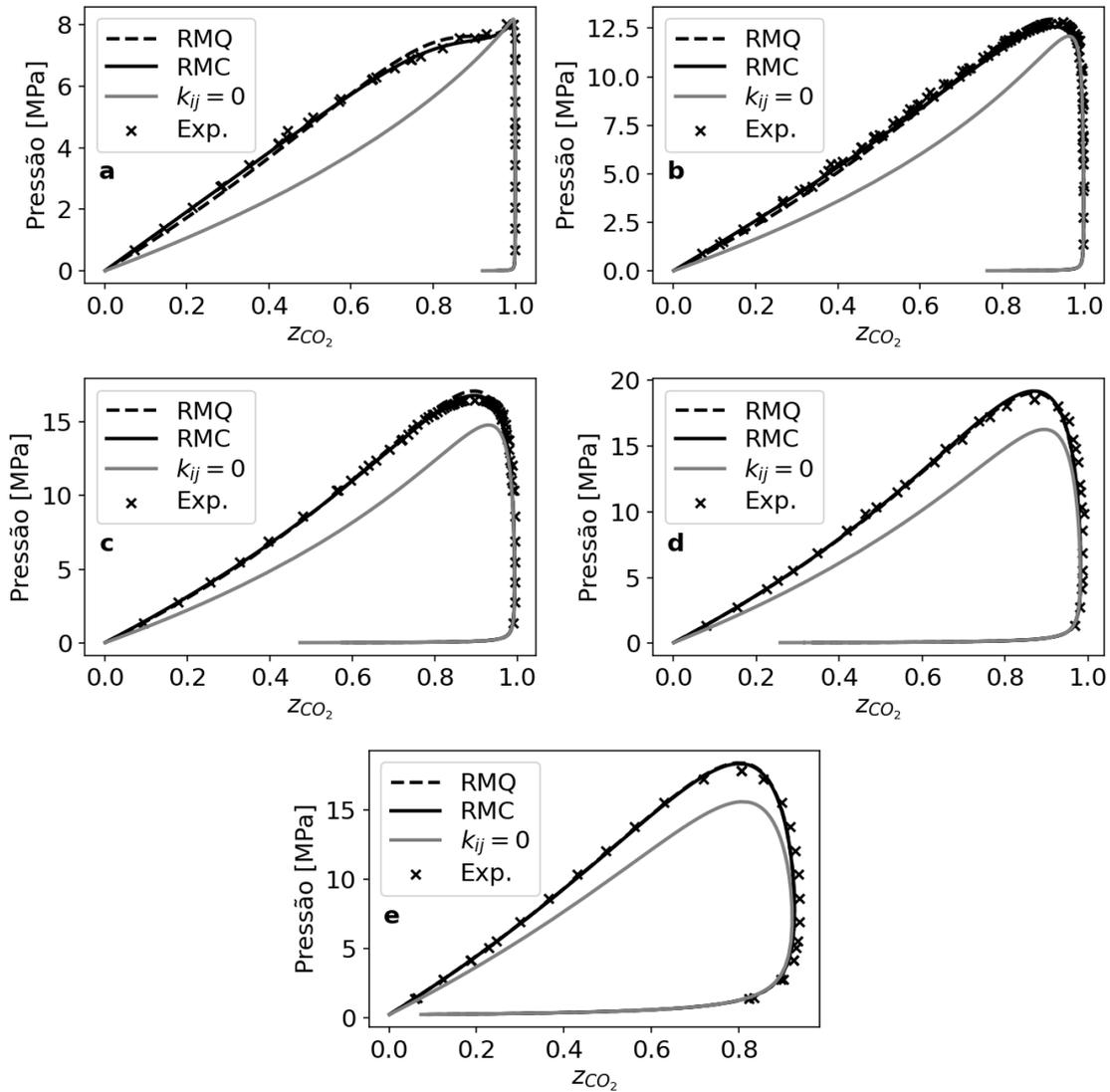


Figura 4.24: Diagramas de fases de pressão versus composição de CO<sub>2</sub> descrevendo as curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas e experimental para o sistema binário CO<sub>2</sub>+decano nas temperaturas de: **a)** 311 K; **b)** 344 K; **c)** 377 K; **d)** 411 K; **e)** 477 K.

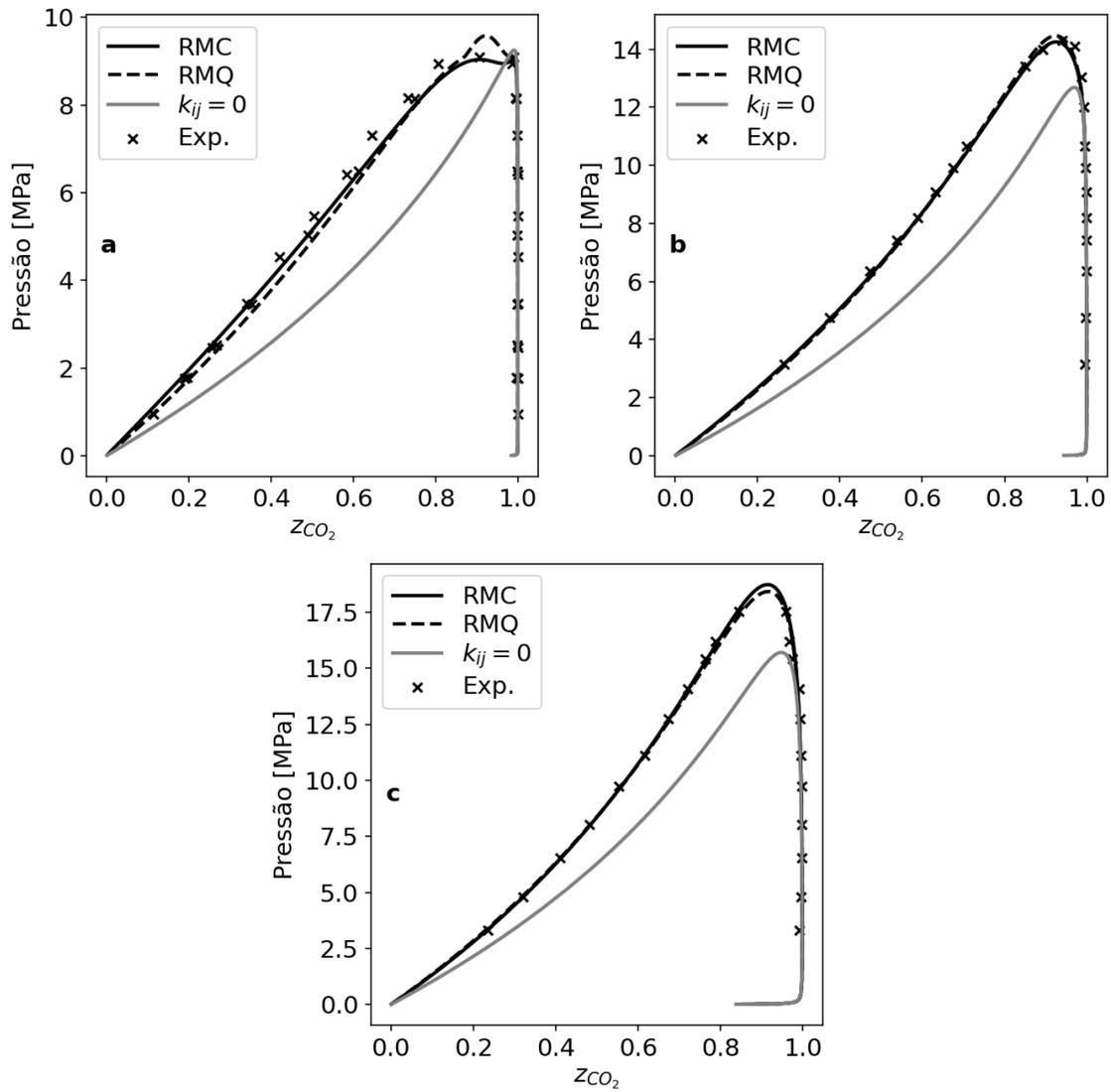


Figura 4.25: Diagramas de fases de pressão versus composição de CO<sub>2</sub> descrevendo as curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas e experimental para o sistema binário CO<sub>2</sub>+dodecano nas temperaturas de: a) 318 K; b) 344 K; c) 373 K.

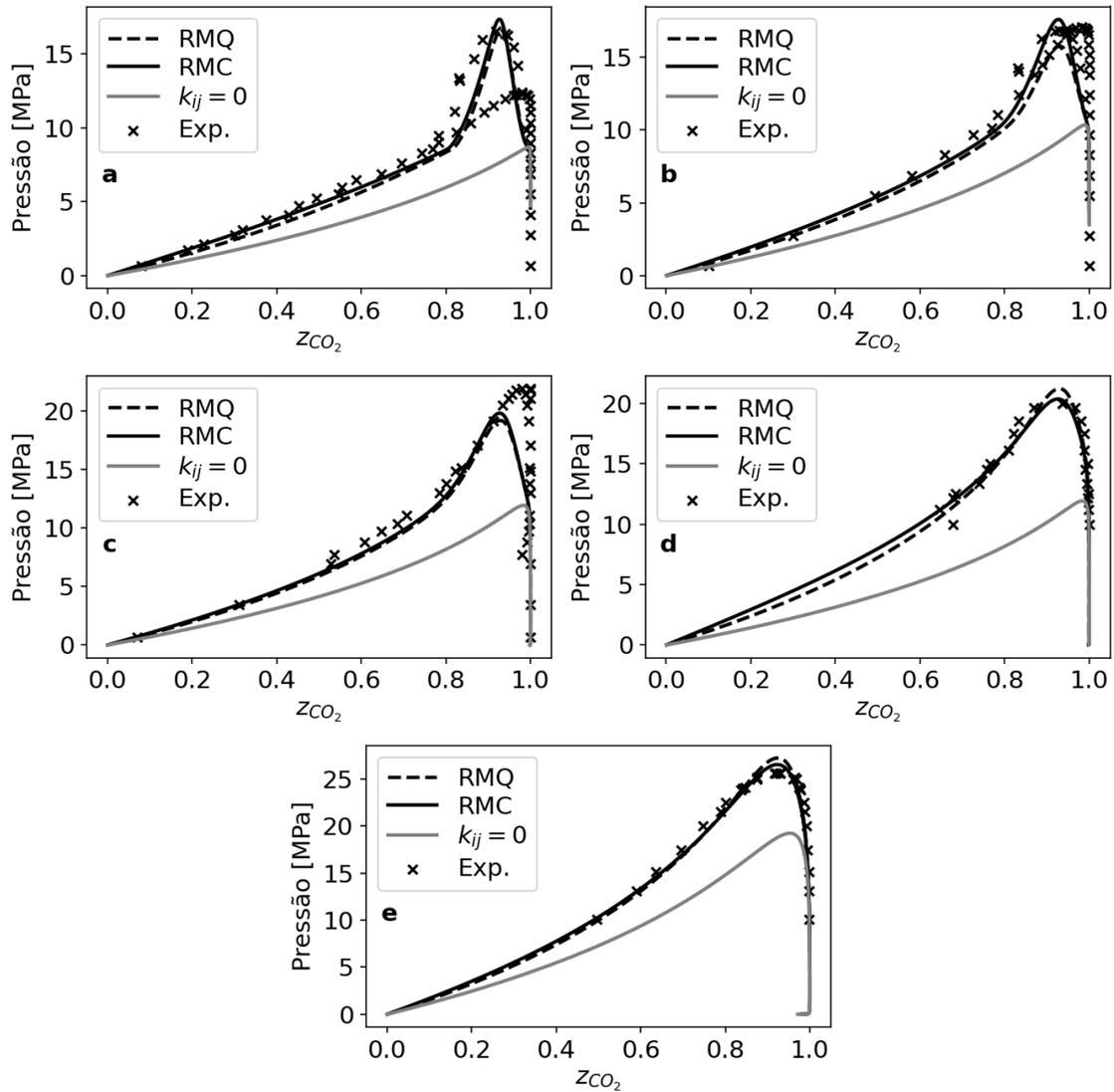


Figura 4.26: Diagramas de fases de pressão versus composição de CO<sub>2</sub> descrevendo as curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas e experimental para o sistema binário CO<sub>2</sub>+hexadecano nas temperaturas de: a) 313 K; b) 323 K; c) 333 K; d) 353 K; e) 393 K.

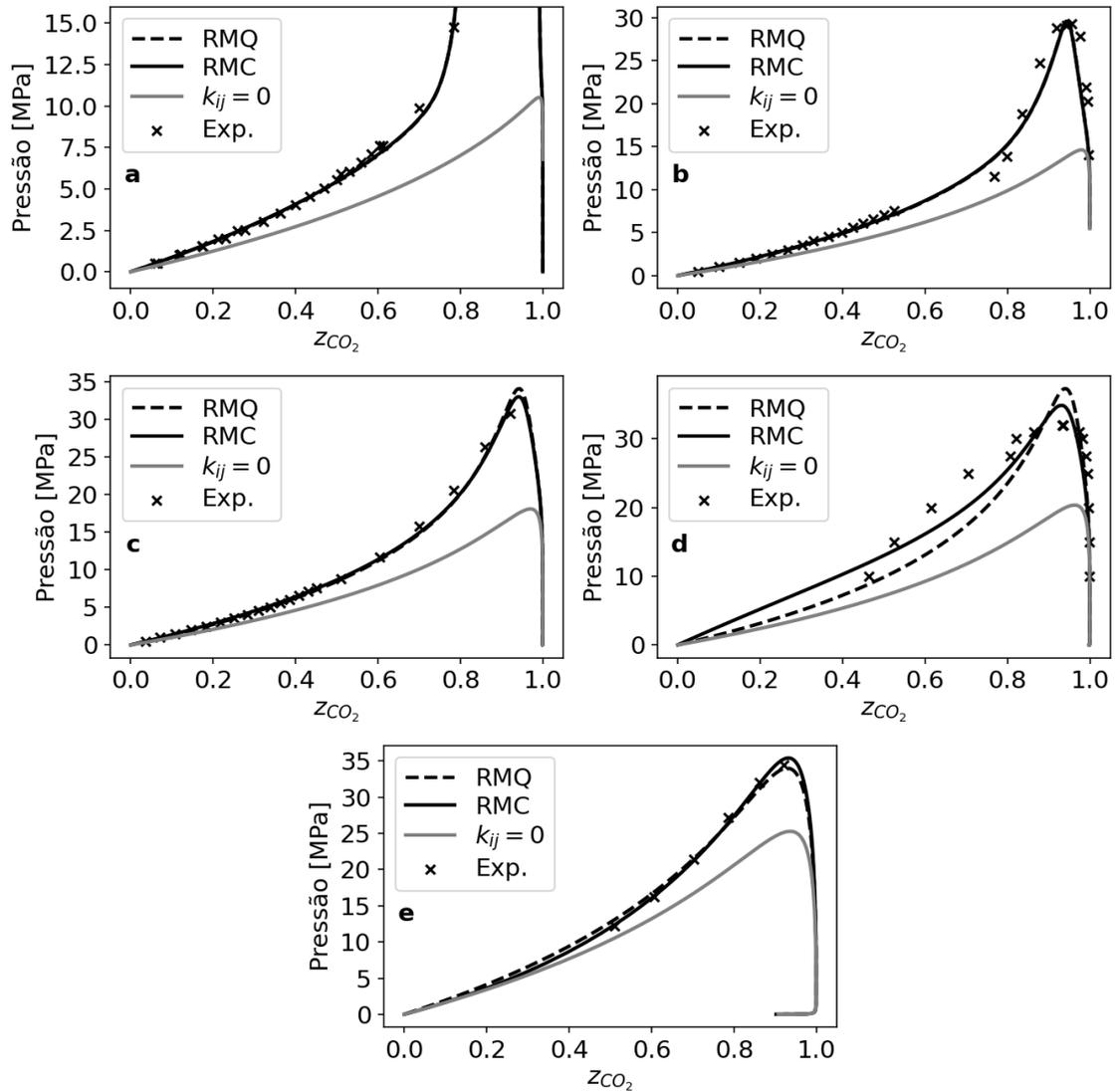


Figura 4.27: Diagramas de fases de pressão versus composição de CO<sub>2</sub> descrevendo as curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas e experimental para o sistema binário CO<sub>2</sub>+eicosano nas temperaturas de: a) 323 K; b) 348 K; c) 373 K; d) 393 K; e) 473 K.

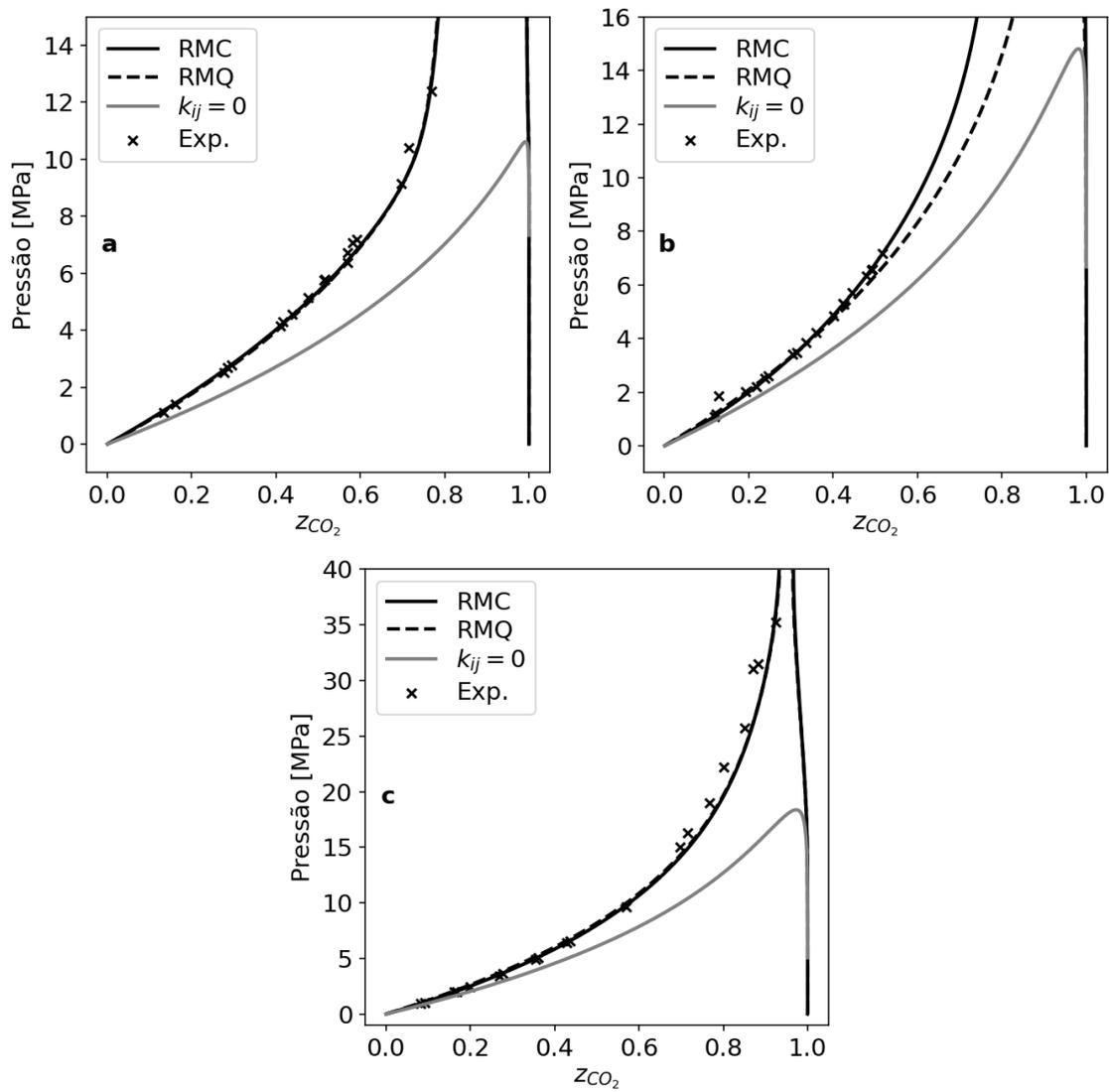


Figura 4.28: Diagramas de fases de pressão versus composição de CO<sub>2</sub> descrevendo as curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas e experimental para o sistema binário CO<sub>2</sub>+docosano nas temperaturas de: a) 323 K; b) 348 K; c) 373 K.

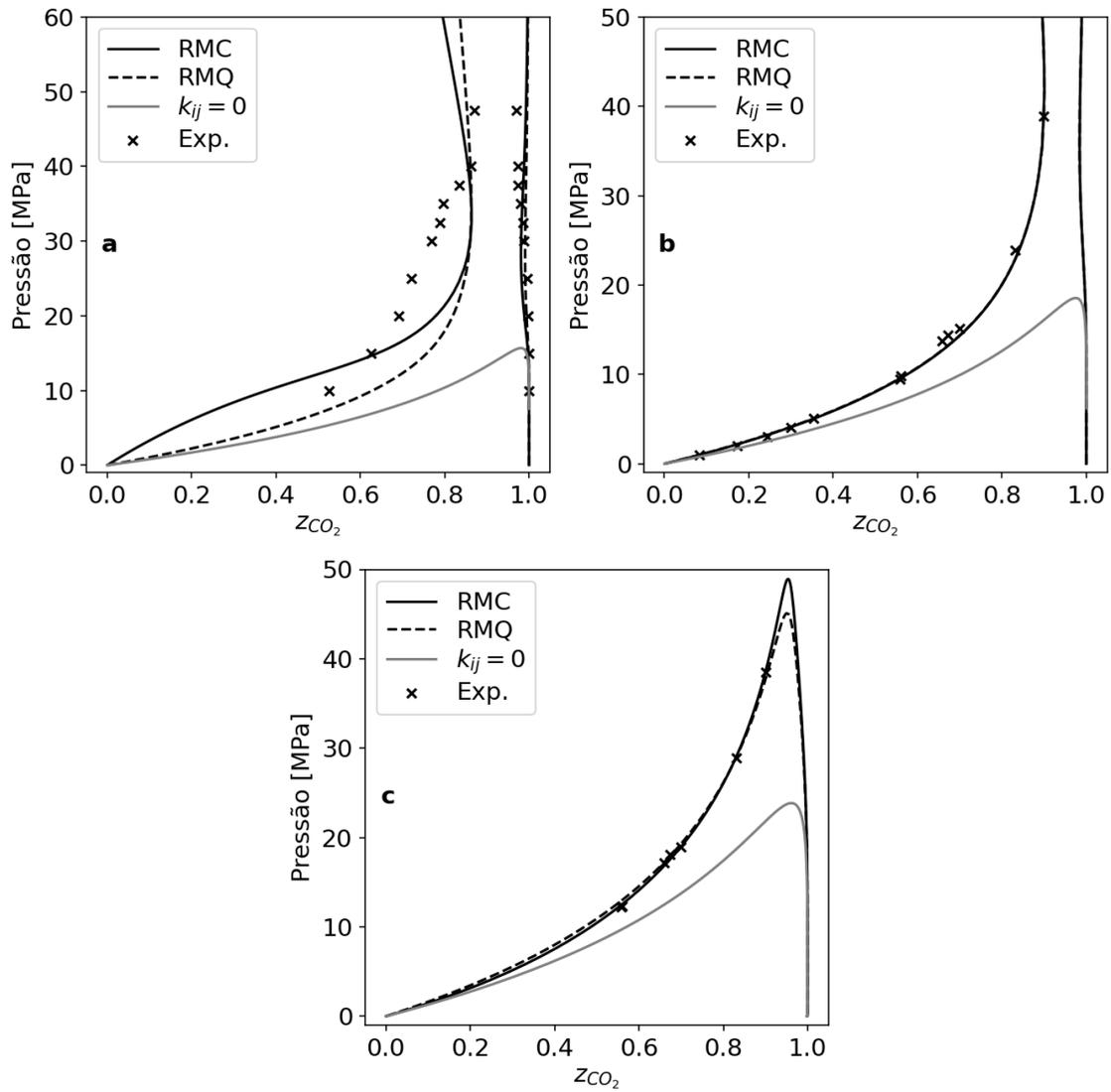


Figura 4.29: Diagramas de fases de pressão versus composição de CO<sub>2</sub> descrevendo as curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas e experimental para o sistema binário CO<sub>2</sub>+tetracosano nas temperaturas de: **a)** 323 K; **b)** 348 K; **c)** 373 K.

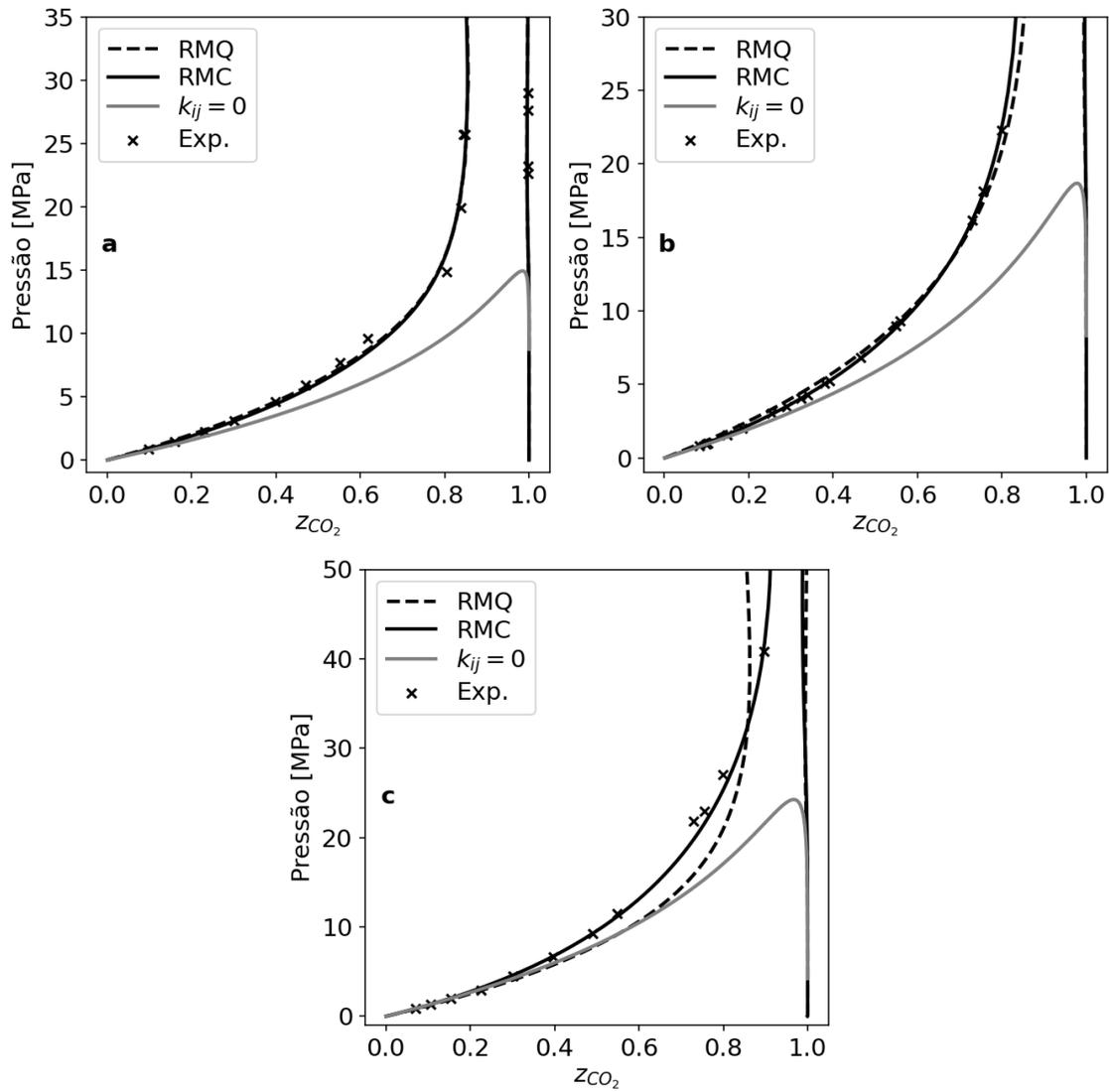


Figura 4.30: Diagramas de fases de pressão versus composição de CO<sub>2</sub> descrevendo as curvas de equilíbrio líquido-vapor calculadas e experimental para o sistema binário CO<sub>2</sub>+octacosano nas temperaturas de: a) 348 K; b) 373 K; c) 423 K.

# Capítulo 5

## Conclusões e Sugestões

Para lidar com os mais diversos cenários de temperatura e pressão, modelos termodinâmicos são empregados para auxiliar no projeto e monitoramento de processos. Um dos problemas que pode ser remediado com o auxílio de simulações termodinâmicas é a precipitação de parafinas.

No presente trabalho, foi avaliada, a partir de sistemas sintéticos e de amostras de diesel, a possibilidade de ajustar o modelo UNIQUAC modificado para sólidos a partir de dados de calorimetria. Esse tipo de ajuste proporciona uma melhor descrição da curva de formação de sólido em relação ao ajuste apenas à WAT, comumente empregado, e é baseado em dados experimentais de mais fácil medição que dados de solubilidade, que costumam ser medidos visualmente e, com isso, estão sujeitos a grandes incertezas relacionadas com a cor escura do óleo. Para as fases fluidas, foi utilizada a equação de estado de Peng-Robinson, que já é de comum aplicação na indústria do petróleo. Desenvolveu-se uma metodologia para simulação do termograma e ajuste aos dados experimentais por meio principalmente de um parâmetro de ajuste à energia de interação par-a-par do modelo para sólidos. No caso do diesel, devido à sua maior complexidade que os sistemas sintéticos, foram estimados também parâmetros que alteram as temperaturas de ebulição e crítica das parafinas. Com isso, visou-se a ajustar a linha de base do termograma ligada à fase líquida presente inicialmente no experimento de DSC e a realizar um ajuste inicial da região de ESL. A partir das metodologias de ajuste propostas, foi demonstrado que a estimação do parâmetro  $\Delta\lambda$  do modelo de sólido serve para realizar apenas um ajuste fino nos resultados. Os parâmetros de ajuste da interação par-a-par entre parafinas estimados para os sistemas sintéticos e para as amostras de diesel alteraram o valor original da interação par-a-par em média em 1%. Isso comprova que o modelo UNIQUAC modificado por si só já apresenta boa previsão dos dados experimentais. Em todos os casos testados, foi possível obter a curva de solubilidade a partir do ajuste da curva calorimétrica. Além disso, no caso do diesel, foi possível reproduzir também os perfis de composições das fases líquida e sólida sem que dados

experimentais ligados a elas tenham sido diretamente empregados nas estimações. Mostrou-se também que o modelo UNIQUAC modificado apresenta a previsão mais consistente com a realidade para sistemas com múltiplos n-alcenos de cadeia longa quando comparado com outros dois modelos comuns na literatura: o multisólido e o de solução ideal. Adicionalmente, foi possível obter resultados por meio da equação de estado de Peng-Robinson equiparáveis ao modelo UNIFAC com volume livre de Flory empregado por COUTINHO *et al.* (2006).

A fim de melhor validar a metodologia proposta, seria interessante testá-la para sistemas a altas pressões, visto que tanto os sistemas sintéticos quanto as amostras de diesel foram estudadas a pressão atmosférica. Além disso, a fim de tornar a modelagem do sistema real mais completa e descritiva, seria interessante a utilização de um modelo que leve em conta de forma mais minuciosa a estrutura da fase sólida, como a equação de van der Waals para sólidos (DAANOUN *et al.*, 1994, TAVARES e PRAUSNITZ, 2004). Em contrapartida ao modelo UNIQUAC modificado, que é um modelo de energia de Gibbs em excesso para sólidos com estrutura ortorrômbica, o modelo de van der Waals para sólidos sugerido poderia ser aplicado para sistemas com diversas estruturas cristalinas e prevê-las, além de levar em conta o efeito da pressão na estrutura e no equilíbrio.

Além das condições de pressão e temperatura, a composição do óleo também é capaz de influenciar severamente na curva de precipitação de parafinas. A presença de compostos leves, por exemplo, tendem a deslocar a curva de precipitação na direção de temperaturas mais elevadas. Nesse sentido, alguns reservatórios podem apresentar teores bastante elevados de CO<sub>2</sub>, que, além de influenciar a curva de precipitação como descrito, ainda pode desencadear a formação de uma segunda fase líquida no sistema. Assim, a fim de modelar o comportamento de sistemas parafínicos com distintos teores de CO<sub>2</sub>, foram estudados sistemas sintéticos formados por CO<sub>2</sub> e quatro parafinas de cadeia longa. Foi possível reproduzir as curvas de bolha, de ESL e de ESLV satisfatoriamente para todos os sistemas avaliados, ou seja, com teores de 20% a 80% de CO<sub>2</sub>, a partir de um único parâmetro da RMQ entre parafinas e CO<sub>2</sub>. Para que a curva de ESL fosse bem reproduzida, foi necessário desenvolver uma correlação para a diferença entre o volume do sólido e do líquido, a qual atua no fator de Poynting ligado à variação da curva de sólido com a pressão. No entanto, foi demonstrado que o valor ótimo para o parâmetro da RMQ varia conforme o teor de CO<sub>2</sub>, o que pode se dever ao fato de não ter sido empregado um valor do parâmetro diferente para cada parafina. No entanto, é comum na literatura que o valor utilizado para esse parâmetro seja similar para interação de parafinas de cadeia longa com CO<sub>2</sub>. O problema da RMQ torna-se mais evidente em sistemas com teores muito elevados de CO<sub>2</sub>, superiores a 90%. Assim, a fim de avaliar a capacidade preditiva da RMQ para sistemas parafínicos

com  $\text{CO}_2$  e também o poder preditivo da RMC, que, de acordo com ZABALOY (2008), é especialmente útil para sistemas assimétricos, foram estimados parâmetros para ambas as regras de mistura para diversos sistemas binários formados por  $\text{CO}_2$  e n-alcenos com diversos tamanhos de cadeia. Nos resultados gráficos, ficou evidente que ambas as regras de mistura apresentam capacidades preditivas aproximadas. A RMC exibiu resultados ligeiramente superiores, o que era esperado, uma vez que o modelo apresenta um parâmetro estimado a mais. Apesar disso, a RMC apresentou funções objetivo bem inferiores que as obtidas por meio da RMQ em alguns casos, alcançando reduções próximas de até 100%. Os melhores resultados da RMC em relação à RMQ se deram nos casos com presença de ELL. Apesar disso, para que esta regra de mistura seja empregada em sistemas multicomponentes, é necessária a estimação de parâmetros extras a partir de dados de sistemas ternários, o que pode tornar sua utilização proibitiva.

Como a utilização da equação de Peng-Robinson tanto com a regra de mistura quadrática quanto com a regra cúbica apresentam limitações na modelagem de sistemas parafínicos com  $\text{CO}_2$ , sugere-se tentar empregar uma equação de estado mais robusta. Para sistemas assimétricos, comumente são empregadas na literatura equações de estado da família SAFT, como a PC-SAFT e a SAFT-VR Mie. Algumas equações da família SAFT são comprovadamente capazes de prever com acurácia sistemas altamente assimétricos, apesar de serem reportadas limitações nas previsões de ELL. Alguns trabalhos adicionam um termo quadrupolar a equações de estado justificando que a dificuldade na modelagem de sistemas com  $\text{CO}_2$  emergem desta característica do componente. Outros autores aplicam a equação de estado CPA nos sistemas em questão, contudo o argumento de que há associação neles é controverso. Levando em conta as tendências expostas acerca da modelagem de sistemas assimétricos contendo  $\text{CO}_2$ , sugere-se tentar empregar alguma equação de estado da família SAFT para o estudo dos sistemas parafínicos com  $\text{CO}_2$ . Contudo, deve-se ter em mente que esse modelo é bem mais lento que as equações de estado cúbicas clássicas e, assim, pode ser proibitivo para alguns fins.

Com isso, é possível concluir que a utilização do modelo UNIQUAC modificado com a equação de estado cúbica de Peng-Robinson e RMQ é capaz de prever bem tanto curvas de ELV quanto de ESL e ESLV. Além disso, a utilização de dados de calorimetria mostra-se uma interessante alternativa para ajuste dos modelos de forma a reproduzir as curvas de solubilidade. Por fim, com exceção a sistemas com teores muito elevados de  $\text{CO}_2$ , esse conjunto de modelos é capaz de lidar satisfatoriamente com a assimetria do sistema.

# Referências Bibliográficas

- AGGER, C. S., SØRENSEN, H., 2018, “Algorithm for constructing complete asphaltene pt and px phase diagrams”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 1, pp. 392–400.
- BAKER, L. E., LUKS, K. D., PIERCE, A. C., 1982, “Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria”, *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 22, n. 5, pp. 731–742.
- CARMO, R. P., 2016, *Algoritmo para Cálculo de Equilíbrio de Fases com Precipitação de Parafinas*. M.Sc. dissertation, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, BR.
- CISMONDI, M., 2018, “Phase envelopes for reservoir fluids with asphaltene onset lines: an integral computation strategy for complex combinations of two- and three-phase behaviors”, *Energy Fuels*, v. 32, n. 3, pp. 2742–2748.
- CISMONDI, M., MICHELSEN, M., 2007a, “Automated calculation of complete Pxy and Txy diagrams for binary systems”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 259, n. 2, pp. 228–234.
- CISMONDI, M., MICHELSEN, M. L., 2007b, “Global phase equilibrium calculations: Critical lines, critical end points and liquid–liquid–vapour equilibrium in binary mixtures”, *The Journal of supercritical fluids*, v. 39, n. 3, pp. 287–295.
- CISMONDI, M., MICHELSEN, M. L., ZABALOY, M. S., 2008, “Automated generation of phase diagrams for binary systems with azeotropic behavior”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 23, pp. 9728–9743.
- CISMONDI, M., MOLLERUP, J. M., ZABALOY, M. S., 2010, “Equation of state modeling of the phase equilibria of asymmetric CO<sub>2</sub>+ n-alkane binary systems using mixing rules cubic with respect to mole fraction”, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 55, n. 2, pp. 671–681.

- CISMONDI, M., RODRÍGUEZ-REARTES, S. B., MILANESIO, J. M., et al., 2012, “Phase equilibria of CO<sub>2</sub>+ n-alkane binary systems in wide ranges of conditions: Development of predictive correlations based on cubic mixing rules”, *Industrial engineering chemistry research*, v. 51, n. 17, pp. 6232–6250.
- COUTINHO, J. A. P., 1998, “Predictive UNIQUAC: a new model for the description of multiphase solid- liquid equilibria in complex hydrocarbon mixtures”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, n. 12, pp. 4870–4875.
- COUTINHO, J. A. P., DARIDON, J. L., 2001, “Low-pressure modeling of wax formation in crude oils”, *Energy fuels*, v. 15, n. 6, pp. 1454–1460.
- COUTINHO, J. A. P., DARIDON, J. L., 2005, “The limitations of the cloud point measurement techniques and the influence of the oil composition on its detection”, *Petroleum Science and Technology*, v. 23, n. 9-10, pp. 1113–1128.
- COUTINHO, J. A. P., RUFFIER-MERAY, V., 1997, “Experimental measurements and thermodynamic modeling of paraffinic wax formation in undercooled solutions”, *Industrial & engineering chemistry research*, v. 36, n. 11, pp. 4977–4983.
- COUTINHO, J. A. P., STENBY, E. H., 1996, “Predictive local composition models for solid/liquid equilibrium in n-alkane systems: Wilson equation for multicomponent systems”, *Industrial engineering chemistry research*, v. 35, n. 3, pp. 918–925.
- COUTINHO, J. A. P., MIRANTE, F., PAULY, J., 2006, “A new predictive UNIQUAC for modeling of wax formation in hydrocarbon fluids”, *Fluid phase equilibria*, v. 247, n. 1-2, pp. 8–17.
- DA SILVA, V. M., DO CARMO, R. P., FLEMING, F. P., et al., 2018, “High pressure phase equilibria of carbon dioxide+ n-alkanes mixtures: Experimental data and modeling”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 463, pp. 114–120.
- DAANOUN, A., TEJERO, C. F., BAUS, M., 1994, “van der Waals theory for solids”, *Phys. Rev. E*, v. 50, pp. 2913–2924.
- DANTZIG, G. B., 1990, “Origins of the simplex method”. In: *A history of scientific computing*, pp. 141–151.

- DAUPHIN, C., DARIDON, J. L., COUTINHO, J., et al., 1999, “Wax content measurements in partially frozen paraffinic systems”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 161, n. 1, pp. 135–151.
- DO CARMO, R. P., DA SILVA, V. M., FLEMING, F. P., et al., 2018, “Paraffin solubility curves of diesel fuels from thermodynamic model adjusted through experimental DSC thermograms”, *Fuel*, v. 230, pp. 266–273.
- DUMAS, J. P., GIBOUT, S., CÉZAC, P., et al., 2013, “Model for the DSC thermograms of the melting of ideal binary solutions”, *Thermochimica acta*, v. 571, pp. 64–76.
- ERICKSON, D. D., NIESEN, V. G., BROWN, T. S., 1993, “Thermodynamic measurement and prediction of paraffin precipitation in crude oil”. In: *SPE annual technical conference and exhibition*. OnePetro.
- FLEMING, F. P., DARIDON, J. L., AZEVEDO, L. F. A., et al., 2017, “Direct adjustment of wax thermodynamic model parameter to micro Differential Scanning Calorimetry thermograms”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 436, pp. 20–29.
- FU, D., LIANG, L., LI, X. S., et al., 2006, “Investigation of vapor- liquid equilibria for supercritical carbon dioxide and hydrocarbon mixtures by perturbed-chain statistical associating fluid theory”, *Industrial engineering chemistry research*, v. 45, n. 12, pp. 4364–4370.
- GIBBS, J. W., 1873, “A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces”, *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, v. 2, pp. 382–404.
- GUPTA, A. K., BISHNOI, P. R., KALOGERAKIS, N., 1991, “A method for the simultaneous phase equilibria and stability calculations for multiphase reacting and non-reacting systems”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 63, pp. 65–89.
- HANSEN, J. H., FREDENSLUND, A., PEDERSEN, K. S., et al., 1988, “A thermodynamic model for predicting wax formation in crude oils”, *AIChE Journal*, v. 34, n. 12, pp. 1937–1942.
- HEIDEMANN, R. A., 1983, “Computation of high pressure phase equilibria”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 14, pp. 55–78.
- HEIDEMANN, R. A., KHALIL, A. M., 1980, “The calculation of critical points”, *AIChE journal*, v. 26, n. 5, pp. 769–779.

- HEIDEMANN, R. A., MICHELSEN, M. L., 1995, “Instability of successive substitution”, *Industrial engineering chemistry research*, v. 34, n. 3, pp. 958–966.
- HOOKE, R., JEEVES, T. A., 1961, “‘Direct Search’ Solution of Numerical and Statistical Problems”, *Journal of the ACM*, v. 8, n. 2, pp. 212–229.
- HUANG, Z., ZHENG, S., FOGLER, H. S., 2016, “Wax deposition: experimental characterizations, theoretical modeling, and field practices”, .
- JI, H. Y., TOHIDI, B., DANESH, A., et al., 2004, “Wax phase equilibria: developing a thermodynamic model using a systematic approach”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 216, n. 2, pp. 201–217.
- JIANG, Z., HUTCHINSON, J. M., IMRIE, C. T., 2001, “Measurement of the wax appearance temperatures of crude oils by temperature modulated differential scanning calorimetry”, *Fuel*, v. 80, n. 3, pp. 367–371.
- JUYAL, P., CAO, T., YEN, A., et al., 2011, “Study of live oil wax precipitation with high-pressure micro-differential scanning calorimetry”, *Energy & fuels*, v. 25, n. 2, pp. 568–572.
- KASUMU, A. S., ARUMUGAM, S., MEHROTRA, A. K., 2013, “Effect of cooling rate on the wax precipitation temperature of “waxy” mixtures”, *Fuel*, v. 103, pp. 1144–1147.
- KATZ, D. L., FIROOZABADI, A., 1978, “Predicting phase behavior of condensate/crude-oil systems using methane interaction coefficients”, *Journal of Petroleum Technology*, v. 30, n. 11, pp. 1649–1655.
- KAZMIERCZAK, P. R., PAREDES, M. L. L., LIMA, E. R. A., 2017, “Enhancing the objective function used to predict the composition of n-paraffin mixtures from calorimetric curves”, *Thermochimica acta*, v. 650, pp. 56–65.
- KESLER, M. G., LEE, B. I., 1976, “Improve prediction of enthalpy of fractions”, *Hydrocarbon Processing*, v. 55, n. 3, pp. 153–158.
- KLIMEŠ, L., CHARVÁT, P., JOYBARI, M. M., et al., 2020, “Computer modelling and experimental investigation of phase change hysteresis of PCMs: The state-of-the-art review”, *Applied Energy*, v. 263.
- KONTOGEORGIS, G. M., FOLAS, G. K., 2009, *Thermodynamic models for industrial applications: from classical and advanced mixing rules to association theories*. John Wiley & Sons.

- LARSEN, B. L., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, A., 1987, “A modified UNI-FAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing”, *Industrial engineering chemistry research*, v. 26, n. 11, pp. 2274–2286.
- LETOFFE, J. M., CLAUDY, P., KOK, M. V., et al., 1995, “Crude oils: characterization of waxes precipitated on cooling by dsc and thermomicroscopy”, *Fuel*, v. 74, n. 6, pp. 810–817.
- LI, Y. K., NGHIEM, L. X., 1982, “The development of a general phase envelope construction algorithm for reservoir fluid studies”. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. OnePetro.
- LINDELOFF, N., MICHELSEN, M. L., 2003, “Phase envelope calculations for hydrocarbon-water mixtures”, *SPE Journal*, v. 8, n. 03, pp. 298–303.
- LIRA-GALEANA, C., FIROOZABADI, A., PRAUSNITZ, J. M., 1996, “Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures”, *AIChE Journal*, v. 42, n. 1, pp. 239–248.
- MARANO, J. J., HOLDER, G. D., 1997, “General equation for correlating the thermophysical properties of n-paraffins, n-olefins, and other homologous series. 2. Asymptotic behavior correlations for PVT properties”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, n. 5, pp. 1895–1907.
- MEDEIROS, F. A., STENBY, E. H., YAN, W., 2022, “Saturation point and phase envelope calculation for reactive systems based on the RAND formulation”, *Chemical Engineering Science*, v. 247.
- MICHELSEN, M. L., 1980, “Calculation of phase envelopes and critical points for multicomponent mixtures”, *Fluid phase equilibria*, v. 4, n. 1-2, pp. 1–10.
- MICHELSEN, M. L., 1982, “The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 9, n. 1, pp. 1–19.
- MICHELSEN, M. L., 1984, “Calculation of critical points and phase boundaries in the critical region”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 16, n. 1, pp. 57–76.
- MICHELSEN, M., MOLLERUP, J., 2007, *Thermodynamic Models: Fundamentals Computational Aspects*. Tie-Line Publications.
- MORGAN, D. L., KOBAYASHI, R., 1994, “Direct vapor pressure measurements of ten n-alkanes in the 10-C28 range”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 97, pp. 211–242.

- MULLINS, O. C., SHEU, E. Y., HAMMAMI, A., et al., 2007, *Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics*. Springer Science & Business Media.
- NAGARAJAN, N. R., CULLICK, A. S., GRIEWANK, A., 1991, “New strategy for phase equilibrium and critical point calculations by thermodynamic energy analysis. Part I. Stability analysis and flash”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 62, n. 3, pp. 191–210.
- NICHITA, D. V., PETITFRERE, M., 2013, “Phase stability analysis using a reduction method”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 358, pp. 27–39.
- NIKITIN, E. D., POPOV, A. P., 2014, “Critical temperatures and pressures of C40, C44, and C60 normal alkanes measured by the pulse-heating technique”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 379, pp. 191–195.
- O’CONNELL, J. P., HAILE, J. M., 2005, *Thermodynamics: Fundamentals for applications*. Cambridge University Press.
- PAN, H., FIROOZABADI, A., FOTLAND, P., 1997, “Pressure and composition effect on wax precipitation: experimental data and model results”, *SPE Production Facilities*, v. 12, n. 04, pp. 250–258.
- PASSUT, C. A., DANNER, R. P., 1972, “Correlation of ideal gas enthalpy, heat capacity and entropy”, *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 11, n. 4, pp. 543–546.
- PEDERSEN, K. S., SKOVBORG, P., ROENNINGSSEN, H. P., 1991, “Wax precipitation from North Sea crude oils. 4. Thermodynamic modeling”, *Energy Fuels*, v. 5, n. 6, pp. 924–932.
- PEDERSEN, K. S., MICHELSEN, M. L., FIROOZABADI, A., et al., 1997, “Letters to the editor”, *AIChE Journal*, v. 43, n. 5, pp. 1372–1374.
- PEDERSEN, K. S., CHRISTENSEN, P. L., SHAIKH, J. A., et al., 2006, *Phase behavior of petroleum reservoir fluids*. CRC press.
- PENG, D., ROBINSON, D. B., 1977, “A rigorous method for predicting the critical properties of multicomponent systems from an equation of state”, *AIChE Journal*, v. 23, n. 2, pp. 137–144.
- PENG, D. Y., 1991, “Accelerated successive substitution schemes for bubble-point and dew-point calculations”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 69, n. 4, pp. 978–985.

- PETITFRERE, M., NICHITA, D. V., 2015, “A comparison of conventional and reduction approaches for phase equilibrium calculations”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 386, pp. 30–46.
- POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M., O’CONNELL, J. P., 2001, *Properties of gases and liquids*. McGraw-Hill Education.
- PRAUSNITZ, J., ANDERSON, F., ANDERSON, T., 1980, *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-liquid and Liquid-liquid Equilibria*. Prentice-Hall Series in Personal Computing. Prentice-Hall.
- RIAZI, M. R., DAUBERT, T. E., 1986, “Prediction of molecular-type analysis of petroleum fractions and coal liquids”, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 25, n. 4, pp. 1009–1015.
- RODRIGUEZ-REARTES, S. B., CISMONDI, M., ZABALOY, M. S., 2011, “Computation of solid–fluid–fluid equilibria for binary asymmetric mixtures in wide ranges of conditions”, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 57, n. 1, pp. 9–24.
- SHEU, E. Y., MULLINS, O. C., 1995, *Asphaltenes Fundamentals and Applications*. Springer.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M., 2004, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill Education.
- SNYDER, R. G., GOH, M. C., SRIVATSAVOY, V. J. P., et al., 1992, “Measurement of the growth kinetics of microdomains in binary n-alkane solid solutions by infrared spectroscopy”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 96, n. 24, pp. 10008–10019.
- SNYDER, R. G., CONTI, G., STRAUSS, H. L., et al., 1993, “Thermally induced mixing in partially microphase segregated binary n-alkane crystals”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 97, n. 28, pp. 7342–7350.
- TASSIN, N. G., RODRÍGUEZ REARTES, S. B., CISMONDI, M., 2019, “New correlations for prediction of high-pressure phase equilibria of n-alkane mixtures with the RKPR EoS: Back from the use of  $l_{ij}$  (Repulsive) interaction parameters”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 64, n. 5, pp. 2093–2109.
- TAVARES, F. W., PRAUSNITZ, J. M., 2004, “Analytic calculation of phase diagrams for solutions containing colloids or globular proteins”, *Colloid and Polymer Science*, v. 282, pp. 620–632.

- TWU, C. H., 1984, “An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal-tar liquids”, *Fluid phase equilibria*, v. 16, n. 2, pp. 137–150.
- VAN KONYNENBURG, P. H., SCOTT, R. L., 1980, “Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, v. 298, n. 1442, pp. 495–540.
- VON SOLMS, N., MICHELSEN, M. L., KONTOGEOGRIS, G. M., 2003, “Computational and physical performance of a modified PC-SAFT equation of state for highly asymmetric and associating mixtures”, *Industrial engineering chemistry research*, v. 42, n. 5, pp. 1098–1105.
- VON SOLMS, N., KOUSKOUMVEKAKI, I. A., MICHELSEN, M. L., et al., 2006, “Capabilities, limitations and challenges of a simplified PC-SAFT equation of state”, *Fluid phase equilibria*, v. 241, n. 1-2, pp. 344–353.
- WON, K. W., 1986, “Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibria: wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 30, pp. 265–279.
- XU, D. H., DANESH, A., TODD, A. C., 1992, “An accelerated successive substitution method for calculation of saturation pressure of multicomponent fluids”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 72, pp. 15–24.
- ZABALOY, M. S., 2008, “Cubic mixing rules”, *Industrial engineering chemistry research*, v. 47, n. 15, pp. 5063–5079.
- ZHANG, H., BONILLA-PETRICIOLET, A., RANGAIAH, G. P., 2011, “A review on global optimization methods for phase equilibrium modeling and calculations”, *The Open Thermodynamics Journal*, v. 5, n. 1.
- ZHU, Y., WEN, H., XU, Z., 2000, “Global stability analysis and phase equilibrium calculations at high pressures using the enhanced simulated annealing algorithm”, *Chemical Engineering Science*, v. 55, n. 17, pp. 3451–3459.
- ZIERVOGEL, R. G., POLING, B. E., 1983, “A simple method for constructing phase envelopes for multicomponent mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 11, n. 2, pp. 127–135.

# Apêndice A

## Dedução do Critério de Estabilidade da Distância do Plano Tangente à Energia de Gibbs

A pressão e temperatura fixadas, variações na energia de Gibbs são expressas por meio do potencial químico,  $\mu_i$ , e pela variação do número de mols dos componentes,  $n_i$ , conforme a Eq. A.1, em que  $N_C$  é o número de componentes.

$$dG = \sum_{i=1}^{N_C} \mu_i dn_i \quad (\text{A.1})$$

Discretizando a Eq. A.1, obtém-se a Eq. A.2 e, então, a Eq. A.3, em que  $G^0$  e  $n_i^0$  são relativos ao estado de referência.

$$\Delta G = \sum_{i=1}^{N_C} \mu_i \Delta n_i \quad (\text{A.2})$$

$$G - G^0 = \sum_{i=1}^{N_C} \mu_i (n_i - n_i^0) \quad (\text{A.3})$$

Como a energia de Gibbs e o número de mols são variáveis extensivas, é correto afirmar que, para um número nulo de mols, a energia de Gibbs também será nula. Assim, a Eq. A.3 se reduz à Eq. A.4.

$$G = \sum_{i=1}^{N_C} n_i \mu_i \quad (\text{A.4})$$

A equação geral para o plano tangente,  $z$ , a uma função  $F$  é dado pela Eq. A.5, em que  $x_0$  é a coordenada do ponto comum à função  $F$  e ao plano tangente.

$$z(x) - z(x_0) = \frac{\partial F}{\partial x} (x - x_0) \quad (\text{A.5})$$

Calculando o plano tangente à energia de Gibbs usando as definições apresentadas nas Eqs. A.4 e A.5, obtém-se a Eq. A.6. Nela,  $n^{ref}$  representa o ponto onde o plano tangente toca a curva da energia de Gibbs. Sabendo que o potencial químico representa a variação da energia de Gibbs conforme a variação do número de mols, a Eq. A.6 pode então ser representada por meio da Eq. A.7.

$$G^{tp}(\underline{n}) - G^{tp}(\underline{n}^{ref}) = \sum_{i=1}^{N_C} \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{\underline{n}^{ref}} (n_i - n_i^{ref}) \quad (\text{A.6})$$

$$G^{tp}(\underline{n}) - G^{tp}(\underline{n}^{ref}) = \sum_{i=1}^{N_C} \mu_i(\underline{n}^{ref}) (n_i - n_i^{ref}) \quad (\text{A.7})$$

Como a coordenada  $n^{ref}$  é comum à superfície e ao plano, então  $G^{tp}(n^{ref}) = G(n^{ref})$ . Com isso, aplicando a Eq. A.4 a  $n^{ref}$  e substituindo na Eq. A.7, é obtida a Eq. A.8, a qual representa a expressão para o cálculo do plano tangente à energia de Gibbs.

$$G^{tp}(\underline{n}) = \sum_{i=1}^{N_C} \mu_i(\underline{n}^{ref}) (n_i - n_i^{ref}) + \sum_{i=1}^{N_C} \mu_i(\underline{n}^{ref}) n_i^{ref} = \sum_{i=1}^{N_C} \mu_i(\underline{n}^{ref}) n_i \quad (\text{A.8})$$

Por fim, para calcular a distância do plano tangente à superfície da energia de Gibbs, diminui-se o plano tangente numa coordenada arbitrária  $\underline{n}$ , Eq. A.7, da energia de Gibbs, Eq. A.4, avaliada na mesma coordenada. obtendo-se com isso enfim a Eq. A.9.

$$TPD = G(\underline{n}) - G^{tp}(\underline{n}) = \sum_{i=1}^{N_C} n_i \mu_i(\underline{n}) - \sum_{i=1}^{N_C} n_i \mu_i(\underline{n}^{ref}) = \sum_{i=1}^{N_C} n_i (\mu_i(\underline{n}) - \mu_i(\underline{n}^{ref})) \quad (\text{A.9})$$

## Apêndice B

# Relação Entre Coeficiente de Fugacidade a Pressão Especificada e a Volume Especificado

O coeficiente de fugacidade de um componente em uma mistura consiste na derivada de uma energia residual ( $E^R$ ) com respeito ao número de mols deste componente (SMITH *et al.*, 2004), conforme a Eq. B.1, em que  $\Omega$  é o volume ou a pressão. As variáveis independentes do coeficiente de fugacidade são as mesmas da energia usada, ou seja, se a energia de Gibbs é usada como base, as variáveis são temperatura, pressão e número de mols.

$$\left. \frac{\partial E^R(T, \Omega, \underline{n})}{\partial n_i} \right|_{T, \underline{n}} = RT \ln \left( \hat{\phi}(T, \Omega, \underline{n}) \right) \quad (\text{B.1})$$

Em alguns casos, como no algoritmo apresentado na Seção 2.1.3, é necessário o coeficiente de fugacidade a dado volume em vez da pressão, os quais são iguais. Apesar disso, é normal a implementação ser realizada para o cálculo de  $\hat{\phi}_i(T, P, \underline{n})$  e, assim, é conveniente que seja possível obter a partir dele o coeficiente a dado volume,  $\hat{\phi}_i(T, V, \underline{n})$ . Na derivação do coeficiente de fugacidade em função da pressão, o fluido é levado de uma pressão  $P_0$ , na qual ele pode ser considerado gás ideal, até uma pressão arbitrária  $P$ . Deve-se notar porém que, nessa pressão, o volume do fluido real é  $V = nZRT/P$ , enquanto o volume do gás ideal é  $V^{gi} = nRT/P$  (O'CONNELL e HAILE, 2005). Da mesma forma, para o coeficiente de fugacidade a dado volume, o mesmo processo é realizado, porém, o limite superior de integração é um volume arbitrário  $V$  e o inferior é um volume  $V_0$  no qual o fluido pode ser considerado gás ideal. Como a integração é realizada com base no fluido real,  $V$  será o mesmo volume relativo à  $P$  definida como limite superior de integração para a dedução do coeficiente de fugacidade a dada pressão. Por outro lado, para o gás ideal, a pressão será  $P^{gi} = nRT/V$ . Assim, fica claro que as duas integrações resultam em valores

diferentes para o termo do gás ideal.

Assim, tendo em mente que a energia residual consiste na diferença entre a energia do fluido real e do fluido como gás ideal, para corrigir o coeficiente de fugacidade a dada pressão para o coeficiente a dado volume deve-se somar de volta o termo de referência de gás ideal variando-se a pressão e subtrair o termo de gás ideal variando-se o volume, como exibido na Eq. B.2.

$$RT \ln \left( \hat{\phi}(T, V, \underline{n}) \right) = RT \ln \left( \hat{\phi}(T, P, \underline{n}) \right) + \int_{P_0}^P \left. \frac{\partial \bar{G}_i^{gi}}{\partial P} \right|_{T, \underline{n}} dP - \int_{V_0}^V \left. \frac{\partial \bar{G}_i^{gi}}{\partial V} \right|_{T, \underline{n}} dV \quad (\text{B.2})$$

Os valores das derivadas da energia de Gibbs parcial molar do componente  $i$  ( $\bar{G}_i^{gi}$ ) com respeito à pressão e ao volume são expostas nas Eqs. B.3 e B.4.

$$\left. \frac{\partial \bar{G}_i^{gi}}{\partial P} \right|_{T, \underline{n}} = \bar{V}_i^{gi} \quad (\text{B.3})$$

$$\left. \frac{\partial \bar{G}_i^{gi}}{\partial V} \right|_{T, \underline{n}} = \bar{V}_i^{gi} \frac{\partial P}{\partial V} = \frac{RT}{P} \frac{\partial(nRT/V)}{\partial V} = -\frac{RT}{P} \frac{nRT}{V^2} = -\frac{RT}{P} \frac{P}{V} = -\frac{RT}{P} \quad (\text{B.4})$$

Substituindo as definições nas Eqs. B.3 e B.4 na Eq. B.2, obtém-se a Eq. B.5. O volume parcial molar do componente  $i$  ( $\bar{V}_i^{gi}$ ) é igual a  $RT/P$ , o que pode ser obtido simplesmente derivando a equação do gás ideal com respeito a  $n_i$ . Inserindo essa definição na Eq. B.5, chega-se à Eq. B.6, a qual, após realização das integrações, resulta na Eq. B.7.

$$RT \ln \left( \hat{\phi}(T, V, \underline{n}) \right) = RT \ln \left( \hat{\phi}(T, P, \underline{n}) \right) + \int_{P_0}^P \bar{V}_i^{gi} dP + \int_{V_0}^V \frac{RT}{V} dV \quad (\text{B.5})$$

$$RT \ln \left( \hat{\phi}(T, V, \underline{n}) \right) = RT \ln \left( \hat{\phi}(T, P, \underline{n}) \right) + \int_{P_0}^P \frac{RT}{P} dP + \int_{V_0}^V \frac{RT}{V} dV \quad (\text{B.6})$$

$$\begin{aligned} RT \ln \left( \hat{\phi}(T, V, \underline{n}) \right) &= RT \ln \left( \hat{\phi}(T, P, \underline{n}) \right) + RT \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) + RT \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) \\ &= RT \ln \left( \hat{\phi}(T, P, \underline{n}) \right) + RT \ln \left( \frac{PV}{P_0 V_0} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Por fim, como o produto  $PV$  representa uma condição de fluido real, o substituí-

mos  $nZRT$ . Por outro lado, produto  $P_0V_0$  é igual a  $nRT$ , pois representa condições de um gás ideal. Com isso, a relação para calcular o coeficiente de fugacidade a dado volume a partir do coeficiente a dada pressão é apresentada na Eq. B.8. (MICHELSEN e MOLLERUP, 2007)

$$RT \ln \left( \hat{\phi}(T, V, \underline{n}) \right) = RT \ln \left( \hat{\phi}(T, P, \underline{n}) \right) + RT \ln(Z) \quad (\text{B.8})$$

# Apêndice C

## Cálculo de propriedades a partir da energia de Helmholtz

Para o cálculo do ponto crítico com temperatura e volume como variáveis independentes, pode-se obter o coeficiente de fugacidade e sua derivada em relação ao número de mols com base nas expressões apresentadas por MICHELSEN e MOLLERUP (2007). O coeficiente de fugacidade de um componente em uma mistura é obtido por meio da Eq. C.1, em que  $A^R$  é a energia de Helmholtz residual. A derivada da energia de Helmholtz, por sua vez, é calculada a partir da Eq. C.2, em que os termos necessários a ela são obtidos através das Eqs. C.3 a C.10. As variáveis  $\delta_1$  e  $\delta_2$  são parâmetros da equação de estado cúbica empregada, tendo respectivamente os valores 1 e 0 para a equação de Soave-Redlich-Kwong e  $1 + \sqrt{2}$  e  $1 - \sqrt{2}$  para a equação de Peng-Robinson. Para facilitar a comparação com a fonte original, foram empregadas as mesmas nomenclaturas das variáveis.

$$\ln \left( \hat{\phi}_i(T, V, \underline{n}) \right) = \frac{\partial \left( \frac{A^R(T, V, \underline{n})}{RT} \right)}{\partial n_i} \quad (\text{C.1})$$

$$\frac{\partial \left( \frac{A^R}{RT} \right)}{\partial n_i} = F_n + F_B \left. \frac{\partial B}{\partial n_i} \right|_{T,V} + F_D \left. \frac{\partial D}{\partial n_i} \right|_{T,V} \quad (\text{C.2})$$

$$F_D = \frac{-f}{T} \quad (\text{C.3})$$

$$F_B = -N_{tot} g_B - \frac{D}{T} f_B \quad (\text{C.4})$$

$$g_B = \frac{-1}{V - B} \quad (\text{C.5})$$

$$f_V = \frac{-1}{R(V + \delta_1 B)(V + \delta_2 B)} \quad (\text{C.6})$$

$$f = \ln\left(\frac{V + \delta_1 B}{V + \delta_2 B}\right) \frac{1}{RB(\delta_1 - \delta_2)} \quad (\text{C.7})$$

$$F_n = -\ln\left(1 - \frac{B}{V}\right) \quad (\text{C.8})$$

$$B = N_{tot} b_{mix} \quad (\text{C.9})$$

$$D = N_{tot}^2 a_{mix} \quad (\text{C.10})$$

A derivada do coeficiente de fugacidade em relação ao número de mols é calculada através da Eq. C.11. Os termos em comum com a Eq. C.2 são novamente calculados a partir das Eqs. C.3 a C.10 e os demais termos são obtidos a partir das Eqs. C.12 a C.18. É importante ressaltar que no trabalho de MICHELSEN e MOLLERUP (2007), a Eq. C.18 apresenta erroneamente um sinal negativo à frente do primeiro termo do lado direito da equação.

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \left(\frac{A^R}{RT}\right)}{\partial n_i \partial n_j} = & -g_B \left( \left. \frac{\partial B}{\partial n_i} \right|_{T,V} + \left. \frac{\partial B}{\partial n_j} \right|_{T,V} \right) \\ & + F_{BD} \left( \left. \frac{\partial B}{\partial n_i} \right|_{T,V} \left. \frac{\partial D}{\partial n_j} \right|_{T,V} + \left. \frac{\partial B}{\partial n_j} \right|_{T,V} \left. \frac{\partial D}{\partial n_i} \right|_{T,V} \right) \\ & + F_B \left. \frac{\partial^2 B}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{T,V} + F_{BB} \left. \frac{\partial B}{\partial n_i} \right|_{T,V} \left. \frac{\partial B}{\partial n_j} \right|_{T,V} + F_D \left. \frac{\partial^2 D}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{T,V} \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

$$f_B = \frac{-(f + V f_V)}{B} \quad (\text{C.12})$$

$$F_{BD} = \frac{-f_B}{T} \quad (\text{C.13})$$

$$g_{BB} = \frac{1}{(V - B)^2} \quad (\text{C.14})$$

$$f_{VV} = \frac{1}{RB(\delta_1 - \delta_2)} \left[ \frac{1}{(V + \delta_2 B)^2} - \frac{1}{(V + \delta_1 B)^2} \right] \quad (\text{C.15})$$

$$f_{BV} = \frac{-(2f_V + V f_{VV})}{B} \quad (\text{C.16})$$

$$f_{BB} = \frac{-(2f_B + V f_{BV})}{B} \quad (\text{C.17})$$

$$F_{BB} = N_{tot} g_{BB} - \frac{D f_{BB}}{T} \quad (\text{C.18})$$

Como no presente trabalho foi usada apenas a regra de mistura quadrática para o covolume, conforme a Eq. 2.62, então as derivadas primeira e segunda da variável  $B$  em relação ao número de mols são obtidas utilizando-se respectivamente as Eqs. C.19 e C.20. Para o parâmetro energético, se for usada a RMQ, como na Eq. 2.61, então as derivadas primeira e segunda da variável  $D$  em relação ao número de mols são calculadas via Eqs. C.21 e C.22. Caso seja aplicada a RMC, conforme a Eq. 2.63, as derivadas de  $D$  em relação ao número de mols, Eqs. C.24 e C.25, são obtidas com base na Eq. C.23. Ela corresponde a uma adaptação da Eq. C.10 para a RMC levando em conta o somatório triplo em relação à composição da fase, o qual na RMQ era duplo.

$$\left. \frac{\partial B}{\partial n_i} \right|_{T,V} = \frac{1}{N_{tot}} \sum_{j=1}^{N_C} n_j (b_i + b_j) (1 - l_{ij}) - B \quad (\text{C.19})$$

$$\left. \frac{\partial^2 B}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{T,V} = \frac{1}{N_{tot}} \left[ (b_i + b_j) (1 - l_{ij}) - \left. \frac{\partial B}{\partial n_i} \right|_{T,V} - \left. \frac{\partial B}{\partial n_j} \right|_{T,V} \right] \quad (\text{C.20})$$

$$\left. \frac{\partial D}{\partial n_i} \right|_{T,V} = 2 \sum_{j=1}^{N_C} n_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{C.21})$$

$$\left. \frac{\partial^2 D}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{T,V} = 2 \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{C.22})$$

$$\frac{D}{N_{tot}} = N_{tot}^2 a_{mix} \quad (\text{C.23})$$

$$\left. \frac{\partial D}{\partial n_i} \right|_{T,V} = \frac{3 \sum_{j=1}^{N_C} \sum_{k=1}^{N_C} n_j n_k \sqrt[3]{a_i a_j a_k} (1 - k_{ijk}) - D}{N_{tot}} \quad (\text{C.24})$$

$$\left. \frac{\partial^2 D}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{T,V} = \frac{6 \sum_{k=1}^{N_C} n_k \sqrt[3]{a_i a_j a_k} (1 - k_{ijk}) - \left. \frac{\partial D}{\partial n_i} \right|_{T,V} - \left. \frac{\partial D}{\partial n_j} \right|_{T,V}}{N_{tot}} \quad (\text{C.25})$$